



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยาศาสตร์คุษฎีบัณฑิต (เทคโนโลยีชีวภาพ)

ปริญญา

เทคโนโลยีชีวภาพ

เทคโนโลยีชีวภาพ

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง สมบัติทางความร้อนของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์
ในระบบที่มีความชื้นแตกต่างกัน

Thermal Properties of Esterified Cassava Starches and Their Esterified Cassava
Maltodextrins in Various Moisture Systems

นามผู้วิจัย นางสาวภาวิณี ศิลาเกษ

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์กล้าณรงค์ ศรีรอด, Dr.Ing.)

กรรมการ

(รองศาสตราจารย์วิไล สันติโสภาสรี, Ph.D.)

กรรมการ

(อาจารย์เกื้อกุล ปิยะจอมขวัญ, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สุทธิพันธุ์ แก้วสมพงษ์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา วีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

สมบัติทางความร้อนของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์
และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ในระบบที่มีความชื้นแตกต่างกัน

Thermal Properties of Esterified Cassava Starches and Their Esterified Cassava Maltodextrins in
Various Moisture Systems

โดย

นางสาวภาวิณี ศีลาเกษ

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (เทคโนโลยีชีวภาพ)

พ.ศ. 2557

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาวิณี ศิลาเกษ 2557: สมบัติทางความร้อนของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ในระบบที่มีความชื้นแตกต่างกัน ปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (เทคโนโลยีชีวภาพ) สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวภาพ ภาควิชาเทคโนโลยีชีวภาพ ประชานกรรมการที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์กล้าณรงค์ ศรีรอด, Dr. Ing. 193 หน้า

เตรียมแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์โดยการทำปฏิกิริยากับแอซิดแอนไฮไดรด์ชนิดต่างๆ (1-4 และ 7% แอซิดิกแอนไฮไดรด์, 1-4% ซัลฟอนิกแอนไฮไดรด์และ 1-4% ออกเทนนิลซัลฟอนิกแอนไฮไดรด์) ได้แป้งแอซิด (AC), แป้งซัลฟอนิก (SC) และแป้งออกเทนนิลซัลฟอนิก (OSA) ที่มีระดับการแทนที่ (Degree of substitution, DS) เท่ากับ 0.010-0.069, 0.009-0.027 และ 0.006-0.024 ตามลำดับ นำแป้งเอสเทอร์ที่ได้มาวัดสมบัติความหนืดด้วยเครื่อง Rapid Visco Analyzer พบว่าแป้งซัลฟอนิกและแป้งออกเทนนิลซัลฟอนิกให้ค่าความหนืดสูงสุด (PV), ความหนืดของเจลแป้งขณะร้อน (HPV), ความหนืดของเจลแป้งขณะเย็น (CPV) และค่าการคืนตัว (SB) สูงกว่าแป้งมันสำปะหลัง และเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่ พบว่าอุณหภูมิเมื่อแป้งเริ่มสุกของแป้งเอสเทอร์ทุกชนิดจะมีค่าต่ำกว่าแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนเพื่อพิจารณาผลของหมู่แทนที่ในขณะที่มีปริมาณน้ำแตกต่างกัน โดยทำการศึกษาอุณหภูมิสภาพแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ของแป้งที่ความชื้นร้อยละ 13 มีค่าดังนี้ 93.5, 91.7 - 78.5, 75.7 - 93.7 และ 96.3 - 72.5°C สำหรับแป้งมันสำปะหลัง แป้งแอซิด แป้งซัลฟอนิกและแป้งออกเทนนิลซัลฟอนิกตามลำดับ และทำการศึกษาสมบัติการเกิดเจลในเซชันและการเกิดการคืนตัวของแป้งเอสเทอร์ที่มีระดับการแทนที่ประมาณ 0.020 ในสภาวะที่มีน้ำร้อยละ 50 และ 70 พบว่าทั้งสองสภาวะการคิดแป้งไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเจลในเซชันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P > 0.05$) แต่มีผลต่อการคืนตัวของแป้งเอสเทอร์เมื่อเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 21 วัน โดยที่สภาวะที่มีน้ำร้อยละ 70 แป้งออกเทนนิลซัลฟอนิกคืนตัวน้อยที่สุดเนื่องจากหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ใหญ่ทำให้เกิดการกีดขวางของโมเลกุลรองลงมาเป็นแป้งซัลฟอนิกและแอซิดตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดการคืนตัวในสภาวะที่มีน้ำร้อยละ 50 แต่ค่าร้อยละการคืนตัวจะสูงกว่า จากนั้นนำแป้งเอสเทอร์ไปลดขนาดโมเลกุลโดยย่อยด้วยเอนไซม์แอลฟา-อะมิเลส (สเปกไซม์ แอลที 300) ได้เป็นมอลโตเดกซ์ทรินแอซิด มอลโตเดกซ์ทรินซัลฟอนิกและมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัลฟอนิกซึ่งมีค่าสมมูลเดกซ์โทรสอยู่ระหว่าง 0.17-5.94 โดยพบว่าภายใต้สภาวะการย่อยเดียวกันและความเข้มข้นของเอนไซม์เท่ากัน แป้ง OSA จะถูกย่อยได้น้อยกว่าทำให้ได้ค่าสมมูลเดกซ์โทรส (Dextrose Equivalent) ต่ำกว่าแป้งเอสเทอร์ชนิดอื่นๆ จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง differential scanning calorimeter พบว่าเมื่อค่าสมมูลเดกซ์โทรสเพิ่มขึ้นค่าอุณหภูมิสภาพแก้ว (T_g) ของมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ (มีระดับการแทนที่ใกล้เคียงกัน คือประมาณ 0.020) เกือบทั้งหมดที่มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสสูงมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) ยกเว้นมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัลฟอนิกที่มีระดับการแทนที่ 0.024 ที่ค่า T_g ลดลง เมื่อค่าสมมูลเดกซ์โทรสต่ำ (DE = 0.62) แต่เมื่อค่าสมมูลเดกซ์โทรสเพิ่ม (DE = 4.16) ค่า T_g จะเพิ่มขึ้นและไม่แตกต่างกับแป้ง OSA อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P > 0.05$)

ลายมือชื่อนิติ

ลายมือชื่อประธานกรรมการ

Pawinee Silaket 2014: Thermal Properties of Esterified Cassava Starches and Their Esterified Cassava Maltodextrins in Various Moisture Systems. Doctor of Philosophy (Biotechnology), Major Field: Biotechnology, Department of Biotechnology. Thesis Advisor: Associate Professor Klanarong Sriroth, Dr .Ing. 193 pages.

Esterified cassava starches were prepared by reaction with various types of acid anhydride (1-4% and 7% dsb of acetic anhydride, 1-4% dsb succinic anhydride and octenyl succinic anhydride), yielding acetylated (AC), succinylated (SC) and octenyl succinylated (OSA) starches with different degrees of substitution (DS = 0.010-0.069, 0.009-0.027 and 0.006-0.024, respectively). The pasting properties were tested using a Rapid Visco Analyzer. SC and OSA starch had significantly higher peak viscosity (PV), hot paste viscosity (HPV), cool paste viscosity (CPV) and setback (SB), relative to the native starch. The gelatinization temperature of the esterified starches decreased significantly ($P < 0.05$) with increasing degree of substitution (DS). Their thermal properties at limited (13%), intermediate (50%) and excess (70%) water content were evaluated in order to elucidate the effect of substituent groups. Esterified cassava starches had glass transition temperature (T_g) values of 93.5, 91.7 - 78.5, 75.7 - 93.7 and 96.3 - 72.5°C for native, AC, SC and OSA, respectively. The gelatinization and retrogradation of AC, SC and OSA starches (DS $\approx$ 0.020) were evaluated in excess (70%w/w) and intermediate (50%w/w) water systems. In both systems, esterification at low DS did not cause dramatic change in onset temperatures. Starch retrogradation at 4°C, 21 days in excess water system was the lowest for OSA starch, followed by SC and AC. As a result of large substituting groups, chain rearrangement in OSA starch was suppressed. A similar trend was also observed in intermediate water system, but the degree of retrogradation was higher. The α -amylase enzyme (SPEZYME® LT 300) was used to produce the esterified cassava maltodextrins (acetylated cassava maltodextrins, succinylated cassava maltodextrins and octenyl succinylated cassava maltodextrin) by the hydrolysis process. The thermal properties of esterified cassava starches and esterified cassava maltodextrins were determined using a differential scanning calorimeter (DSC). The glass transition onset inflection point temperature (T_g) of esterified cassava maltodextrins at the same DS ($\approx$ 0.020) presented that the T_g of almost esterified cassava maltodextrins with high DE had decreased significantly ($P < 0.05$) with increasing dextrose equivalent (DE). However, the T_g of octenyl succinylated maltodextrin with low DE (0.6) decreased, but when DE increased (4.16), the T_g increased and was not significantly different from OSA starch ($P > 0.05$).

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.กมลารงค์ ศรีรอด ประธานกรรมการที่ปรึกษา ดร.เกื้อกูล ปิยะจอมขวัญ และรองศาสตราจารย์ ดร.วิไล สันติโสภาสรี กรรมการที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำในการทำงานวิจัยตลอดระยะเวลาที่ศึกษา และ รองศาสตราจารย์ สมบัติ ขอทวีวัฒนา ผู้แทนบัณฑิตวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำแนะนำที่มีประโยชน์ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยราชภัฏบุรีรัมย์ที่มอบทุนพัฒนาอาจารย์ เพื่อให้ข้าพเจ้ามีความรู้ที่กว้างขวางและนำความรู้ที่ได้ไปประยุกต์สอนนักศึกษาต่อไป ขอขอบคุณหน่วยปฏิบัติการเทคโนโลยีแปรรูปมันสำปะหลังและแป้งที่เอื้อเฟื้ออุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย

ขอขอบคุณดร.ปัทมา จาตกานนท์ และ Dr. Thierry Tran ที่ให้คำปรึกษาเกี่ยวกับเรื่อง DSC ขอขอบคุณคุณรุ่งทิพา วันสุขศรี และดร.สุณีย์ โชคนิรนาท ที่เอื้อเฟื้อและช่วยเหลือในการให้คำแนะนำที่ดีในการทำวิจัย ขอขอบคุณคุณชูเกียรติ กิจคุณาเสถียร และ คุณบุญทิพา นิลจันทร์ ที่ช่วยเป็นที่ปรึกษาที่ดีในการวางแผนการทดลอง และเป็นเพื่อนที่ดีเยี่ยมและคอยให้กำลังใจตลอดมา และขอขอบคุณพี่น้องหน่วยแป้งทุกท่านที่มีมิตรภาพที่ดีให้กันตลอด 10 ปี

สุดท้ายข้าพเจ้ากราบขอบพระคุณคุณพ่อคุณแม่ที่สนับสนุนในทุกด้าน ทั้งด้านการเงินและที่สำคัญคือกำลังใจ ในยามที่ข้าพเจ้าท้อแท้ก็ได้แรงใจจากท่านช่วยเป็นแรงผลักดันให้ผ่านพ้นช่วงที่ลำบากที่สุดมาได้ ขอขอบคุณดร.สาวตรี ศิลาเกษ น้องสาวของข้าพเจ้า ที่คอยช่วยเหลือ ผลักดัน และให้กำลังใจข้าพเจ้าตลอดมา ขอขอบคุณคุณสุริยะ กาวงษ์กลาง และน้องจันทร์เจ้าลูกสาวของข้าพเจ้า ที่เปรียบเหมือนกำลังใจอันยิ่งใหญ่ที่ทำให้ข้าพเจ้าพยายามเรียนให้สำเร็จ ประโยชน์อันเนื่องจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะพึงมีเพียงใด ขอมอบแด่ คุณพ่อ คุณแม่ พี่น้อง สามิ และลูก รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านที่ได้เมตตาอบรมสั่งสอนให้มีความรู้จนถึงปัจจุบัน

ภาวิณี ศิลาเกษ

กรกฎาคม 2557

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(6)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(9)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	5
การตรวจเอกสาร	6
อุปกรณ์และวิธีการ	77
อุปกรณ์	77
วิธีการ	79
ผลและวิจารณ์	89
สรุปและข้อเสนอแนะ	147
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	152
ภาคผนวก	169
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	193

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1	สรุปวิธีการดัดแปรแป้งแอชีเทดด้วยแอชีติกแอนไฮไดรด์ที่มีระดับการแทนที่ต่ำ 44
2	สรุปวิธีการดัดแปรแป้งซัคซิเนตด้วยซัคซินิกแอนไฮไดรด์ที่มีระดับการแทนที่ต่ำ 49
3	สรุปวิธีการดัดแปรแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตด้วยออกเทนนิล ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ที่มีระดับการแทนที่ต่ำ 57
4	ชนิดของมอลโตเดกซ์ทริน (สมมูลเดกซ์โทรสน้อยกว่า 10) ที่ผลิตในทางการค้าและการใช้ประโยชน์ 67
5	สมบัติการเกิดเจลลาติโนเซชันของแป้งเอสเทอร์ชนิดต่างๆซึ่งมีชนิดของแป้งแตกต่างกัน 70
6	สมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่มีชนิดของแป้งแตกต่างกัน 72
7	แสดงค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และค่าความร้อนจำเพาะ (ΔC_p) ของแป้งดัดแปรชนิดต่างๆ 75
8	แสดงร้อยละของหมู่แอชีทิล ระดับการแทนที่ และประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาของแป้งแอชีเทด 90
9	แสดงร้อยละของหมู่แทนที่ ระดับการแทนที่ และประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาของแป้งซัคซิเนต 93
10	แสดงร้อยละของหมู่แทนที่ ระดับการแทนที่ และประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาของแป้งออกเทนนิลซัคซิเนต 95
11	สรุปคุณสมบัติความหนืดจากแป้งมันสำปะหลังและแป้งแอชีเทดที่มีระดับการแทนที่แตกต่างกัน 98
12	สรุปคุณสมบัติความหนืดจากแป้งมันสำปะหลังและแป้งซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่แตกต่างกัน 99
13	สรุปคุณสมบัติความหนืดจากแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่แตกต่างกัน 100

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
14	เปรียบเทียบคุณสมบัติความหนืดจากแป้งแอชีเตท แป้งซักซิเนต และแป้งออกเทนนิล ซักซิเนตที่มีปริมาณหมู่แทนที่ 0.02	105
15	ค่าสมมูลเดกซ์โทรส (DE) ของมอลโตเดกซ์ทรินแอชีเตทที่ได้จากการย่อยแป้งมันสำปะหลังและแป้งแอชีเตท (ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก) เมื่อระดับการแทนที่แตกต่างกัน โดยการใช้เอนไซม์ SPECZYME® LT300 ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส	108
16	ค่าสมมูลเดกซ์โทรส (DE) ของ มอลโตเดกซ์ทรินซักซิเนตที่ได้จากการย่อยแป้งมันสำปะหลังและแป้งซักซิเนต (ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก) เมื่อระดับการแทนที่แตกต่างกัน โดยการใช้เอนไซม์ SPECZYME® LT300 ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส	111
17	ค่าสมมูลเดกซ์โทรส (DE) ของ มอลโตเดกซ์ทรินซักซิเนตที่ได้จากการย่อยแป้งมันสำปะหลังและแป้งซักซิเนต (ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก) เมื่อระดับการแทนที่แตกต่างกัน โดยการใช้เอนไซม์ SPECZYME® LT300 ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส	112
18	ค่าสมมูลเดกซ์โทรส (DE) ของมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่ได้จากการย่อยแป้งมันสำปะหลัง แป้งแอชีเตท แป้งซักซิเนต และแป้งออกเทนนิลซักซิเนต (ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก) เมื่อระดับการแทนที่ 0.010 โดยการใช้เอนไซม์ SPECZYME® LT300 ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส	113
19	ค่าสมมูลเดกซ์โทรส (DE) ของมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่ได้จากการย่อยแป้งมันสำปะหลัง แป้งแอชีเตท แป้งซักซิเนตและแป้งออกเทนนิลซักซิเนต (ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก) เมื่อระดับการแทนที่ 0.020 โดยการใช้เอนไซม์ SPECZYME® LT300 ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส	114
20	ค่าสมมูลเดกซ์โทรสที่ได้ของมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่มีสมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสูงซึ่งเตรียมได้จากแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆ	116
21	สมบัติการเกิดเจลลาติโนเซชันของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ ที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ที่ความเข้มข้นของน้ำแป้งร้อยละ 50	120

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
22	สมบัติการเกิดเจลในเซชันของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ ที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ที่ความเข้มข้นของน้ำแป้งร้อยละ 70	120
23	สมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งมันสำปะหลังและแป้งเอสเทอร์ ที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 หลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1, 3, 5, 7, 14 และ 21 วัน เมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC	124
24	สมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ ที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 70 หลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1, 3, 5, 7, 14 และ 21 วัน เมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC	126
25	สมบัติเจลในเซชัน สมบัติรีโทรเกรเดชันและค่าพลังงานที่ใช้สลายโครงสร้างผลึก (ΔH_R) ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์รีโทรเกรเดชันชนิดต่างๆที่มีระดับการแทนที่ 0.020 และหลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 วัน ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 และสถานะน้ำแป้งร้อยละ 70	130
26	ค่าพารามิเตอร์สำหรับการเกิดรีโทรเกรเดชันของเจลแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่มีระดับการแทนที่ประมาณ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 หลังเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 วัน จากการวิเคราะห์ด้วยสมการ Avrami	133
27	ค่าพารามิเตอร์สำหรับการเกิดรีโทรเกรเดชันของเจลแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่มีระดับการแทนที่ประมาณ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 70 หลังเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 วัน จากการวิเคราะห์ด้วยสมการ Avrami	134
28	อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วและค่าความจุความร้อนจำเพาะของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ	137

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
29	แสดงอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition) และค่าพลังงานเอนทาลปีของมอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งมันสำปะหลังและมอลโตเดกซ์ทรินแอซิเตด ที่ระดับการแทนที่ 0.020 และ 0.030 ที่สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสูง 142
30	แสดงอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition) และค่าพลังงานเอนทาลปีของมอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งมันสำปะหลังและมอลโตเดกซ์ทรินซัคซิเนต ที่ระดับการแทนที่ 0.020 และ 0.027 ที่สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสูง 143
31	แสดงอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition) และค่าพลังงานเอนทาลปีของมอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งมันสำปะหลังและมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตที่ระดับการแทนที่ 0.018 และ 0.024 ที่สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสูง 144
32	แสดงอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition) และค่าพลังงานเอนทาลปีของมอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งมันสำปะหลังและมอลโตเดกซ์ทรินแอซิเตด และซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ 0.020 และมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ 0.024 ที่สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสูง 145
ตารางผนวกที่	หน้า
1	ค่าโปรไฟล์การตั้งค่าของเครื่อง RVA 175
2	จำนวนมิลลิลิตรของสารละลาย B ที่ต้องใช้ผสมกับสารละลาย A เพื่อปรับค่า pH ให้ได้ตามที่ต้องการ 182
3	สารละลายน้ำตาลกลูโคสความเข้มข้น 0 -100 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร 188

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	ลักษณะการจัดเรียงตัวของผลึกในพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ	7
2	โครงสร้างของอะมิโลส (ถูกสรแสดงจุดเกิดกิ่งก้านซึ่งต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1-4)	8
3	โครงสร้างของอะมิโลเพกทิน (ถูกสรแสดงจุดเกิดกิ่งก้านซึ่งต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1-6)	8
4	ลักษณะโครงสร้างของอะมิโลเพกทินที่ประกอบด้วยส่วนผลึกและส่วนอสัณฐาน	8
5	ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเปลี่ยนสถานะของพอลิเมอร์	11
6	การเปลี่ยนแปลงสถานะของพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด	12
7	การเปลี่ยนแปลงสถานะของพอลิเมอร์ทั้งผลึกเมื่อได้รับความร้อนและลดอุณหภูมิ	13
8	หลักการของการวัดด้วยเครื่อง DSC	14
9	กราฟของเทคนิค DSC ที่ให้ค่า T_g และ T_m ของพอลิเมอร์	15
10	อุณหภูมิเจลาติไนเซชันของแป้งมันสำปะหลังที่มีอัตราส่วนของแป้งต่อน้ำเท่ากับ 0.28 ถึง 0.86	17
11	ระยะในการเกิดเจลาติไนเซชันของเม็ดแป้ง	18
12	กราฟที่ได้จากการวัดการเกิดเจลาติไนเซชันของแป้งคัดแปรด้วยเครื่อง DSC	19
13	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและอัตราการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation) และการโตของผลึก (propagation)	22
14	เทอร์โมแกรมจาก DSC ของแป้งสาลีที่มีปริมาณความชื้นแตกต่างกัน	32
15	ค่า T_g ของมอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งข้าวโพดที่มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสต่างกัน	33
16	ปฏิกิริยาระหว่างแป้งกับแอซิดิกแอนไฮไดรด์ได้เป็นแป้งแอซิท	40
17	แสดงสูตรโครงสร้างของแป้งซัคซิเนต	45

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
18	ปฏิกิริยาระหว่างแป้งกับซัคซินิกแอนไฮไดรด์ได้เป็นแป้งซัคซินेट	46
19	สูตรโครงสร้างของโมเลกุลแป้งออกเทนนิลซัคซินेट	52
20	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของออกเทนนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์กับแป้ง และ ปฏิกิริยาข้างเคียง	53
21	แผนผังขั้นตอนการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของแป้งเอสเทอร์และ มอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ชนิดต่างๆ	79
22	ผลของปริมาณของสารเคมีที่ใช้ในการดัดแปรแป้งต่อปริมาณหมู่แทนที่ ของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆ	91
23	อะมิโลแกรมของ (ก.) แป้งแอซีเตท (ข.) แป้งซัคซินेट และ (ค.) แป้งออก เทนนิลซัคซินेटเมื่อวัดด้วยเครื่อง Rapid Visco Analyzer	96
24	แสดงค่าสมมูลเดกซ์โตรสของมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์โดยใช้เอนไซม์ SPECZYME LT300 ย่อยเป็นเวลาต่างๆ	106
25	Gelatinization endotherms ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลัง เอสเทอร์ชนิดต่างๆ	118
26	Retrogradation endotherms ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลัง เอสเทอร์ชนิดต่างๆ ที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50	122
27	Retrogradation endotherms ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลัง เอสเทอร์ชนิดต่างๆ ที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 70	122
28	ค่าพลังงานที่ใช้สลายโครงสร้างผลึกแป้งรีโทรเกรด(ΔH_R)ของแป้งมัน สำปะหลัง และแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 และ ร้อยละ 70	129
29	ร้อยละการคืนตัว (Retrogradation) ของแป้งมันสำปะหลังและแป้ง มันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ในสถานะน้ำ แป้งร้อยละ 50 และ ร้อยละ 70	129

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
30	ผลของระยะเวลาการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 21 วันต่อการเกิดการคืนตัวแข็งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่มีระดับการแทนที่ประมาณ 0.020 ในสภาวะน้ำแป้งร้อยละ 50 (กราฟที่ได้คือค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยสมการ Avrami)	132
31	ผลของระยะเวลาการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 21 วันต่อการเกิดการคืนตัวแข็งมันสำปะหลัง และแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่มีระดับการแทนที่ประมาณ 0.020 ในสภาวะน้ำแป้งร้อยละ 70 (กราฟที่ได้คือค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยสมการ Avrami)	132
32	อุณหภูมิสภาพแก้วของมันสำปะหลังเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ ($DE=0$) สมมูลเดกซ์โทรสต่ำ ($DE<2$) และสมมูลเดกซ์โทรสสูง ($3<DE<6$)	146
ภาพผนวกที่		หน้า
1	ลักษณะกราฟความหนืดและค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Rapid Visco Analyzer (RVA)	171
2	กราฟมาตรฐานน้ำตาลกลูโคสโดยวิธีเนลสัน-ซาโมวาย (Nelson-Samoyai)	187
3	กราฟมาตรฐานน้ำตาลกลูโคสโดยวิธีฟีนอล-ซัลฟูริก (Phenol sulphuric)	189

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

AGU	=	anhydroglucose unit
T_g	=	glass transition temperature
T_m	=	crystalline melting temperature
T_d	=	decomposition temperature
T_C	=	crystallization temperature
T_G	=	gelatinization temperature
T_{OG}	=	onset temperature
T_{PG}	=	peak temperature
T_{CG}	=	conclusion temperature
ΔH_R	=	$\Delta H_{\text{melting of retrograde starch}}$
ΔH_G	=	$\Delta H_{\text{gelatinization of starch}}$
RE	=	reaction efficiency

สมบัติทางความร้อนของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ ในระบบที่มีความชื้นแตกต่างกัน

Thermal Properties of Esterified Cassava Starches and Their Esterified Cassava Maltodextrins in Various Moisture Systems

คำนำ

พอลิเมอร์ (polymer) คือ สารโมเลกุลใหญ่ (macromolecules) ที่ประกอบด้วยหน่วยซ้ำจำนวนมากโดยที่หน่วยซ้ำเชื่อมโยงกันด้วยพันธะโควาเลนต์ สามารถแบ่งประเภทของพอลิเมอร์ตามลักษณะโครงสร้างของผลึกเป็น 3 ชนิดได้แก่ พอลิเมอร์ผลึก (crystalline polymer) เป็นพอลิเมอร์ที่โมเลกุลมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ มีความเป็นผลึกอย่างสมบูรณ์ เช่น พอลิเอทิลีน (โครงสร้างที่เป็นเส้นตรง) พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเช่นนี้พบได้ยากมากในธรรมชาติ ชนิดที่สองคือ พอลิเมอร์อสัณฐาน (amorphous polymer) เป็นพอลิเมอร์ที่โมเลกุลมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ เช่น โพลีเอเทอร์ซัลโฟน (PES) และพอลิเมอร์ชนิดสุดท้ายคือ พอลิเมอร์กึ่งผลึก (semi crystalline polymer) เป็นพอลิเมอร์ที่มีทั้งส่วนที่เป็นผลึกมีระเบียบกับส่วนที่เป็นอสัณฐานไม่เป็นระเบียบยึดอยู่ติดกัน เช่น โพลีเอเทอร์อีเทอร์คีโตน (PEEK) เป็นต้น

แป้งประกอบด้วยพอลิเมอร์ 2 ชนิดคืออะมิโลสและอะมิโลเพกทิน อะมิโลสมีลักษณะเป็นสายตรงของน้ำตาลแอนไฮโดรกลูโคสที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1-4 ไกลโคซิดิกเพียงอย่างเดียว ส่วนอะมิโลเพกทินมีลักษณะเป็นกิ่งก้าน ส่วนที่เป็นเส้นตรงประกอบด้วยน้ำตาลแอนไฮโดรกลูโคสเรียงต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1-4 ไกลโคซิดิก ส่วนจุดแยกเป็นกิ่งก้านจะต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1-6 ไกลโคซิดิก โครงสร้างโมเลกุลบางส่วนของแป้งจะจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบเรียกว่าส่วนอสัณฐาน (amorphous region) สลับกับส่วนที่เป็นระเบียบคือส่วนผลึก (crystalline region) โดยส่วนอสัณฐานภายในประกอบไปด้วยอะมิโลสเป็นส่วนใหญ่และมีองค์ประกอบของอะมิโลเพกทินเป็นส่วนน้อย ในส่วนผลึกนั้นจะมีสายที่เป็นส่วนอสัณฐานคือส่วนที่เป็นกิ่งก้านของอะมิโลเพกทิน ส่วนผลึกจะมีองค์ประกอบหลักเป็นอะมิโลเพกทิน ส่วนผลึกในเม็ดแป้งเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการหลอม (melting) และกลายเป็นของเหลว อุณหภูมิ ณ จุดนี้เรียกว่าอุณหภูมิหลอม (melting temperature, T_m) โดยอุณหภูมิหลอมของแป้งจะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำในระบบ ใน

กรณีที่มีปริมาณน้ำต่ำอุณหภูมิหลอมของแป้งจะมีค่าสูงเกือบเท่าอุณหภูมิสลายตัว (decomposition temperature) ของแป้ง แต่ในกรณีที่มีปริมาณน้ำในระบบมาก น้ำจะเป็นสารพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) ที่ทำให้ค่าอุณหภูมิหลอมลดลง โดยในขั้นแรกน้ำจะแทรกเข้าไปในส่วน อัดแน่นในเม็ดแป้งทำให้เกิดการบวมของเม็ดแป้งและสร้างความเครียด (tension) ไปยังส่วนที่เป็นผลึก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของน้ำแป้งให้สูงขึ้น น้ำจะซึมผ่านไปถึงส่วนผลึกทำให้ส่วนผลึกในเม็ดแป้งเกิดการหลอมที่อุณหภูมิหนึ่ง อุณหภูมิที่เม็ดแป้งเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะนี้เรียกว่า อุณหภูมิการเกิดเจลาติไนเซชัน (gelatinization temperature, T_G) ทำให้โครงสร้างพอลิเมอร์ของแป้งอยู่ในสถานะที่เป็นของเหลว เมื่อลดอุณหภูมิลงอย่างช้าๆ จะเกิดการเรียงตัวของสายโซ่กลูแคนใหม่ทำให้เกิดเป็นผลึกเรียกขั้นตอนนี้ว่าการเกิดการคืนตัวของแป้ง (retrogradation) ในขณะที่พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างอัดแน่นจะไม่มีการเปลี่ยนสถานะแต่จะมีการขยับของโมเลกุลได้หากพอลิเมอร์นั้นอยู่ในสถานะแข็งคล้ายแก้ว เมื่อได้รับความร้อนจะเปลี่ยนสถานะเป็นยืดหยุ่นคล้ายยางเรียกอุณหภูมิ ณ จุดนี้ว่า อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g)

แป้งซึ่งเป็นพอลิเมอร์นี้จะมีสมบัติทางความร้อนและการเปลี่ยนสถานะแตกต่างกันเนื่องจากมีสมบัติโครงสร้างที่แตกต่างกัน โดยแป้งต่างชนิดกันจะมีปริมาณและโครงสร้างของอะมิโลสและอะมิโลเพกทินต่างกัน ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวในส่วนผลึกและอัดแน่นของเม็ดแป้ง (Fredriksson *et al.*, 1998) จึงทำให้แป้งมีสมบัติทางความร้อนได้แก่ การเกิดเจลาติไนเซชัน การเกิดการคืนตัวของแป้งและการเกิดสถานะคล้ายแก้วแตกต่างกันด้วย (Sasaki *et al.*, 2000) ซึ่งจะส่งผลต่อการนำแป้งไปใช้งาน นอกจากนี้สมบัติทางความร้อนของแป้งยังขึ้นกับปัจจัยภายนอกได้แก่สถานะในการให้ความร้อน (Garcia *et al.*, 1996) และปริมาณน้ำ (Perdomo *et al.*, 2009; Kawai *et al.*, 2011; Chang *et al.*, 2000) และปัจจัยภายในได้แก่ น้ำหนักโมเลกุล (Kawai *et al.*, 2011; Avaltroni *et al.*, 2004; Jeroen *et al.*, 1999) และโครงสร้างทางเคมีของแป้ง (Zhang *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2008; Jyothi *et al.*, 2006) เป็นต้น โดยสมบัติทางความร้อนของแป้งจะแตกต่างไปตามชนิดของแป้ง องค์ประกอบของอะมิโลสและอะมิโลเพกทินภายในโมเลกุลของแป้ง เนื่องจากมีความแตกต่างทางโครงสร้างภายในโมเลกุล ทำให้มีการเปลี่ยนสถานะและสมบัติทางความร้อนแตกต่างกัน โดยการเปลี่ยนสถานะโครงสร้างของแป้งจะมีผลต่อการใช้ประโยชน์ของแป้งในผลิตภัณฑ์ต่างๆ

แป้งสามารถดัดแปรเพื่อปรับเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีให้เหมาะสมกับการนำไปใช้ได้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม ซึ่งหนึ่งในวิธีการดัดแปรแป้งคือการดัดแปรทางเคมี การดัดแปรแป้งทาง

เคมีที่สำคัญประเภทหนึ่งคือการเติมหมู่แทนที่ลงไปแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลแป้งด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันและอีเทอร์ริฟิเคชัน การเติมหมู่แทนที่ลงไปโมเลกุลแป้งเป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของแป้งทำให้แป้งมีสมบัติทางความร้อนเปลี่ยนไป การทำเอสเทอร์ริฟิเคชันของแป้งด้วยแอนไฮไดรด์ของกรดจะได้แป้งเอสเทอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์ไปแทนที่ในหมู่ไฮดรอกซิลทำให้โมเลกุลอะมิโลสและโครงสร้างของเม็ดแป้งดังกล่าวเปลี่ยนแปลงไป มีผลให้เกิดการยับยั้งการคืนตัวของเม็ดแป้ง และทำให้แป้งมีความหนืดที่คงตัวแสดงลักษณะเป็นแป้งสตาบิไลซ์ (stabilized starch) แป้งเอสเทอร์ที่นิยมผลิตในทางการค้าและอนุญาตให้ใช้ในอาหาร ได้แก่ แป้งแอซีเทต (acetatylated starch) แป้งซักซิเนต (succinylated starch) และแป้งออกเทนนิลซักซิเนต (octenyl succinylated starch) โดยแป้งเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดนี้มีสมบัติคล้ายกันคือมีความหนืดใกล้เคียงหรือสูงขึ้นกว่าแป้งดิบและรักษาความหนืดได้ดี เจลแป้งเปียกมีลักษณะใส ยึดเกาะเป็นเนื้อเดียวกันและมีลักษณะอ่อนตัว มีความคงตัวต่อสภาวะการแช่แข็งและคืนตัวจึงเหมาะสำหรับการนำไปใช้ในผลิตภัณฑ์อาหารที่ต้องการแช่เย็นหรือแช่แข็ง นอกจากนี้อีกวิธีหนึ่งในการปรับเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของแป้งคือการใช้เอนไซม์ย่อยแป้งให้เป็นผลิตภัณฑ์มอลโตเดกซ์ทริน มอลโตเดกซ์ทรินจะเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแป้งที่ผ่านการเจลาติไนซ์แล้ว มอลโตเดกซ์ทรินจัดเป็นอนุพันธ์ของแป้งที่มีการใช้อย่างแพร่หลายโดยสามารถเตรียมมอลโตเดกซ์ทรินได้โดยการย่อยแป้งด้วยเอนไซม์แอลฟา-อะไมเลส (α -amylase) และมีการใช้กรดไฮโดรคลอริกร่วมด้วย เมื่อย่อยแล้วจะให้มอลโตเดกซ์ทรินที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันขึ้นอยู่กับกรรมวิธีในการย่อยและชนิดของแป้ง (Moore *et al.*, 2005) ดังนั้นเมื่อสมบัติโครงสร้างของมอลโตเดกซ์ทรินเปลี่ยนแปลงไปจะส่งผลต่อสมบัติทางความร้อน ได้แก่ อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วได้ อย่างไรก็ตาม การศึกษาสมบัติทางความร้อนของมอลโตเดกซ์ทรินที่มีหมู่แทนที่ในโครงสร้างน่าจะเป็นสิ่งสำคัญสำหรับการนำแป้งดัดแปรชนิดนี้มาใช้ประโยชน์

มีงานวิจัยมากมายที่ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติความร้อนของแป้งดัดแปรได้แก่ ชนิดของการดัดแปรแป้ง (Han and Bemiller, 2007) ร้อยละของหมู่แทนที่ (Degree of substitution) (Singh *et al.*, 2004; Santiago *et al.*, 2012; Olayinka *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2011; Bao *et al.*, 2003; Doungjai and Sanguansri, 2006) อัตราการให้ความร้อนและการลดอุณหภูมิน้ำแป้งรวมถึงปริมาณน้ำ (Garcia *et al.*, 1996) ปัจจุบันนี้การดัดแปรแป้งสามารถดัดแปรได้มากกว่า 1 วิธี เช่น แป้งสตาบิไลซ์พรีเจลาติไนซ์ (Albrecht *et al.*, 2007) สามารถนำมาใช้เป็นส่วนประกอบของน้ำสลัด มีการผลิตมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ (Eden *et al.*, 1992) เพื่อใช้เป็นผลิตภัณฑ์ remoistenable adhesive นอกจากนี้มีการผลิตมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซักซิเนต (Emily *et al.*, 1998) โดยถูกนำมาใช้

เป็นสารเคลือบ (encapsulating agent) ในการเอนแคปซูเลทสารให้กลิ่นรสในอุตสาหกรรมอาหาร และวิตามินในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางเพื่อกักเก็บและยืดอายุการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ จากการศึกษา สมบัติความร้อนของดัดแปรทั้งสองชนิดคือแป้งเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทริน โดยมีการศึกษาถึง ผลของการดัดแปรแป้งด้วยวิธีเอสเทอร์รีฟิเคชันและการย่อยแป้งพบว่า ระดับการแทนที่ของแป้ง เอสเทอร์ (Singh *et al.*, 2004; Santiago *et al.*, 2012); Olayinka *et al.*, 2011; Han and Bemiller., 2007; Zhang *et al.*, 2011; Doungjai and Sanguansri, 2006) และระดับการย่อยของมอลโตเดกซ์ ทริน (Avaltroni *et al.*, 2004) มีผลต่อสมบัติทางความร้อนของแป้งดัดแปรดังกล่าว อย่างไรก็ตาม ปัจจุบันมีการดัดแปรร่วมระหว่างการทำเอสเทอร์รีฟิเคชันและมอลโตเดกซ์ทรินเรียกว่า มอลโต เดกซ์ทรินเอสเทอร์ ซึ่งการเข้าใจสมบัติทางความร้อนของแป้งดัดแปรร่วมดังกล่าวจะมีประโยชน์ ในการนำแป้งไปใช้ในผลิตภัณฑ์ต่างๆ

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาวิธีการเตรียมแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์โดยศึกษาอิทธิพลของ หมู่แทนที่ของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ และศึกษาผลของปริมาณน้ำคือปริมาณน้ำในระบบร้อยละ 50 และ 70 ที่มีผลต่อสมบัติการเกิดเจลลิตในเซชันและสมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชันตามลำดับ ศึกษาสมบัติของหมู่แทนที่ได้แก่ ขนาดและระดับการแทนที่ของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่มีผล ต่อค่าอุณหภูมิสภาพแก้ว (T_g) จากนั้นเตรียมมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์จากแป้งมันสำปะหลังเอส เทอร์ (esterified cassava maltodextrins) ที่มีสมมูลเดกซ์โทรสแตกต่างกันเพื่อศึกษาผลของระดับ การแทนที่และระดับการย่อยต่อค่าอุณหภูมิสภาพแก้ว (T_g) ของมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ โดยนำ ผลการศึกษาที่ได้มาเลือกใช้แป้งเอสเทอร์ที่มีความคงตัวต่อการเก็บที่อุณหภูมิต่ำและมีช่วงอุณหภูมิ สภาวะคล้ายแก้วที่กว้าง ซึ่งทำให้ทราบถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงสภาพของผลิตภัณฑ์และ เป็นแนวทางในการกำหนดช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ได้ต่อไป

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่มีหมู่แทนที่และระดับการแทนที่ที่แตกต่างกัน และศึกษาการเตรียมมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์จากแป้งมันสำปะหลัง
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของหมู่แทนที่ของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ต่อสมบัติทางความร้อน คือ สมบัติการเกิดเจลลาติไนซ์เซชันและร้อยละการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ในระบบที่มีปริมาณน้ำแตกต่างกัน คือระบบที่มีน้ำมากเกินไป (excess water) และระบบที่มีน้ำจำกัด (intermediate water)
3. เพื่อศึกษาอิทธิพลของหมู่แทนที่ต่อสมบัติทางความร้อนของแป้งเอสเทอร์คือ ค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition) และค่าความร้อนจำเพาะ (heat capacity)
4. เพื่อศึกษาอิทธิพลของค่าสมมูลเดกซ์โทรสที่มีต่อสมบัติทางความร้อนของแป้งได้แก่ ค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition) และค่าความร้อนจำเพาะ (heat capacity) ของมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์จากแป้งมันสำปะหลัง

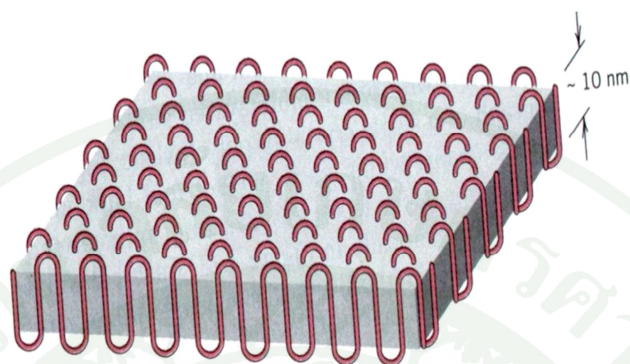
การตรวจเอกสาร

1. พอลิเมอร์

พอลิเมอร์ (polymer) คือ สารโมเลกุลใหญ่ (macromolecules) ที่ประกอบด้วยหน่วยซ้ำจำนวนมากโดยที่หน่วยซ้ำเชื่อมโยงกันด้วยพันธะโควาเลนต์ สามารถแบ่งชนิดของพอลิเมอร์ตามลักษณะโครงสร้างของผลึกในสารพอลิเมอร์ได้ 3 ลักษณะคือ พอลิเมอร์ผลึก (crystalline polymer) ที่ประกอบด้วยส่วนที่เป็นผลึกที่เกิดจากการพับตัวของสายโซ่แล้วเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ พอลิเมอร์อสัณฐาน (amorphous polymer) ที่สายโซ่พอลิเมอร์ไม่สามารถเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและพอลิเมอร์กึ่งผลึก (semi-crystalline polymer) ที่ประกอบด้วยส่วนที่เป็นผลึกที่เกิดจากการจัดเรียงตัวของสายโซ่อย่างเป็นระเบียบในบางบริเวณกับสารประกอบอสัณฐาน (amorphous) ที่สายโซ่พอลิเมอร์ไม่สามารถเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งปริมาณของผลึกนี้จะส่งผลต่อสมบัติอื่นๆ ของพอลิเมอร์ เช่น ความแข็งแรง ความเหนียว ความเปราะของพอลิเมอร์ เป็นต้น ลักษณะการจัดเรียงตัวของผลึกในพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ แสดงในภาพที่ 1

แป้งเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่ง เมื่อพิจารณาลักษณะโครงสร้างของเม็ดแป้งพบว่าแป้งเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (semi-crystalline polymer) ที่ประกอบด้วยน้ำตาลแอนไฮโดรกลูโคส (anhydroglucose units) ซึ่งเกิดจากการเรียงต่อกันของน้ำตาลกลูโคสโดยสูญเสีย น้ำ 1 โมเลกุล ต่อ 1 พันธะไกลโคซิดิกที่เกิดขึ้นระหว่างน้ำตาลกลูโคส 2 โมเลกุล (น้ำตาลกลูโคสที่สูญเสียจะเรียกว่า น้ำตาลแอนไฮโดรกลูโคส) โดยทั่วไปองค์ประกอบของแป้งมีอยู่ 2 ส่วนคืออะมิโลสและอะมิโลเพกทิน อะมิโลสมีลักษณะเป็นสายตรงของน้ำตาลแอนไฮโดรกลูโคสที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1-4 ไกลโคซิดิกเพียงอย่างเดียว (ภาพที่ 2) ประกอบด้วยน้ำตาลแอนไฮโดรกลูโคสประมาณ 200 – 2000 หน่วยอะมิโลสมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 10^5 ถึง 10^6 ส่วนอะมิโลเพกทินมีลักษณะเป็นกิ่งก้าน ส่วนที่เป็นเส้นตรงประกอบด้วยน้ำตาลแอนไฮโดรกลูโคส 25 – 30 หน่วยเรียงต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1-4 ไกลโคซิดิก ส่วนจุดแยกเป็นกิ่งก้านจะต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1-6 ไกลโคซิดิก (ภาพที่ 3) อะมิโลเพกทินโมเลกุลหนึ่งจะประกอบด้วยน้ำตาลแอนไฮโดรกลูโคสประมาณ 200,000 หน่วยขึ้นไป อะมิโลเพกทินจึงมีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่าอะมิโลสมาก อะมิโลเพกทินจะมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 10^7 ถึง 10^9 ขึ้นอยู่กับแหล่งของแป้ง แต่ส่วนใหญ่จะมากกว่า 10^8 ปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญจะสามารถเกิดขึ้นที่หมู่ไฮดรอกซิลอิสระที่คาร์บอนตำแหน่ง 2, 3 และ 6 ของหน่วยกลูโคสตลอดสายโมเลกุล ปริมาณสัดส่วนของอะมิโลสและอะมิโลเพกทินที่ประกอบอยู่ในแป้งของพืชแต่ละ

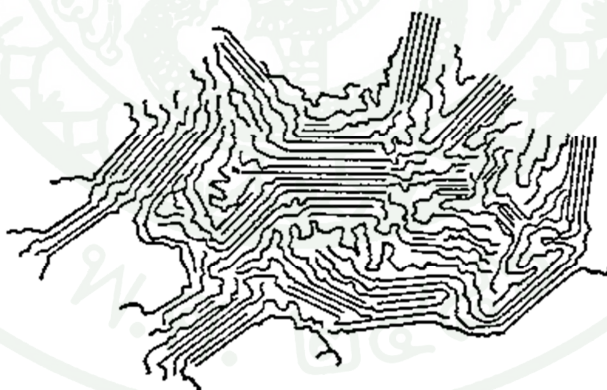
ละชนิดมีความแตกต่างกัน เช่นแป้งมันสำปะหลัง แป้งข้าวเจ้า แป้งมันฝรั่ง แป้งข้าวโพดข้าวเหนียว มีปริมาณอะมิโลสเท่ากับ 17, 17, 24 และ 19 ตามลำดับ (Knight, 1969)



ก. พอลิเมอร์ผลึก (crystalline polymer)



ข. พอลิเมอร์อสัณฐาน (amorphous polymer)



ค. พอลิเมอร์กึ่งผลึก (semi-crystalline polymer)

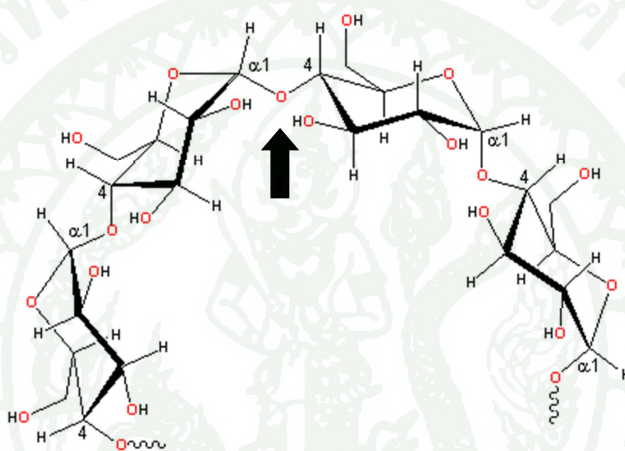
ภาพที่ 1 ลักษณะการจัดเรียงตัวของผลึกในพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ

ก. พอลิเมอร์ผลึก (crystalline polymer)

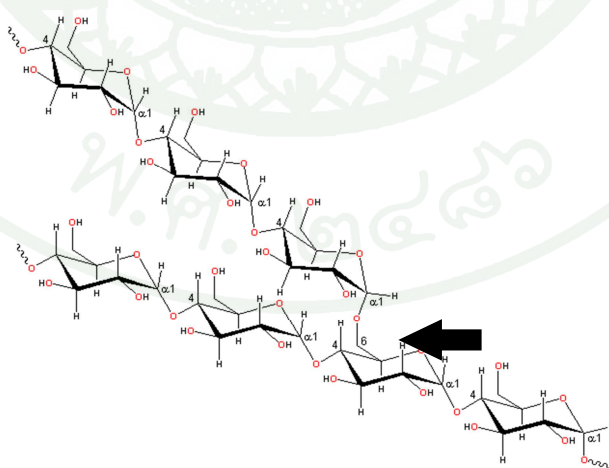
ข. พอลิเมอร์อสัณฐาน (amorphous polymer)

ค. พอลิเมอร์กึ่งผลึก (semi-crystalline polymer)

ขนาดโมเลกุลของอะมิโลเพกทินมีตั้งแต่ขนาดเล็กไปจนถึงขนาดใหญ่ โมเลกุลของอะมิโลเพกทินประกอบด้วยสายโซ่เชื่อมต่อกันในรูปของกลุ่มก้อนที่เรียกว่าคลัสเตอร์ (cluster) สายโซ่ในโมเลกุลของอะมิโลเพกทินสามารถแบ่งได้เป็น 3 ชนิดคือ สาย A, B และ C โดยสาย A (A-chain) เชื่อมต่อกับสายอื่นที่ตำแหน่งเดียวและไม่มีกิ่งเชื่อมต่อกับสายโซ่ชนิดนี้ (unbranched structure) ส่วนสาย B (B-chain) มีโครงสร้างแบบกิ่งเชื่อมต่อกับสายอื่นๆ 2 สายหรือมากกว่า และสาย C (C-chain) เป็นสายแกนซึ่งประกอบด้วยหน่วยรีดิวซ์ 1 หน่วย ในโมเลกุลอะมิโลเพกทินแต่ละหน่วยจะประกอบด้วยสาย C เพียง 1 สายเท่านั้น

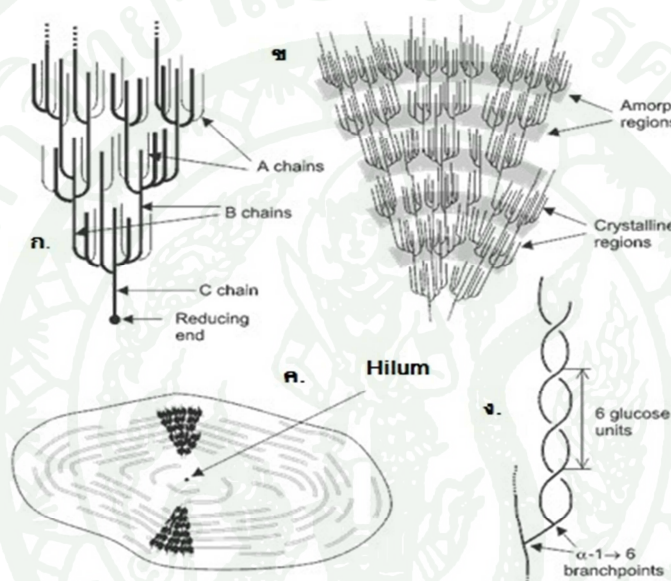


ภาพที่ 2 โครงสร้างของอะมิโลส (ลูกศรแสดงจุดเชื่อมต่อซึ่งต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1-4)



ภาพที่ 3 โครงสร้างของอะมิโลเพกทิน (ลูกศรแสดงจุดเกิดกิ่งก้านซึ่งต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1- 6)

Robin *et al.* (1974) ศึกษาโครงสร้างอย่างละเอียดของอะมิโลเพกทินจากมันฝรั่งโดยใช้เอนไซม์ที่ย่อยพันธะกิ่ง (debranching enzyme) และเบต้าอะมิเลส (β -amylase) แสดงโครงสร้างของอะมิโลเพกทิน ดังภาพที่ 4 โดยส่วนหนึ่งแสดงส่วนผลึก (crystalline region) ที่เกิดจากสายโซ่ที่เป็นเส้นตรงสั้นๆของอะมิโลเพกทินจัดเรียงตัวเป็นเกลียวคู่ด้วยพันธะไฮโดรเจนทำให้ได้โครงสร้างที่เป็นระเบียบเกิดขึ้น ในขณะที่ส่วนจะเป็นโครงสร้างบริเวณที่เป็นกิ่งเชื่อมต่อของสายโซ่กลูโคสซึ่งแสดงส่วนอสัณฐาน (amorphous region) ของแป้ง



ภาพที่ 4 ลักษณะโครงสร้างของอะมิโลเพกทินที่ประกอบด้วยส่วนผลึกและส่วนอสัณฐาน

- ก. โครงสร้างของอะมิโลเพกทินประกอบด้วยสาย A, B และ C
- ข. โครงสร้างอะมิโลเพกทินที่ประกอบด้วยส่วนผลึกและส่วนอสัณฐาน
- ค. ส่วนผลึกและส่วนอสัณฐานภายในเม็ดแป้ง
- ง. การเชื่อมต่อกันของกลูโคสด้วยพันธะแอลฟา -1-6 ไกลโคซิดิกภายในโมเลกุลอะมิโลเพกทิน

2. การเปลี่ยนแปลงสถานะของพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน (phase transition of polymer)

2.1 การเปลี่ยนแปลงสถานะของพอลิเมอร์

พอลิเมอร์สามารถเปลี่ยนสถานะได้เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดัน โดยมีการเปลี่ยนแปลงได้ 3 สถานะ คือ สถานะคล้ายแก้ว (glassy state) สถานะคล้ายยาง (rubbery state) สถานะหลอม (melting state) โดยจะมีอุณหภูมิหลักที่สำคัญที่เกี่ยวกับการเปลี่ยนสถานะอยู่ 2 อุณหภูมิคือ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) และอุณหภูมิการหลอมตัวของผลึก (crystalline melting temperature, T_m)

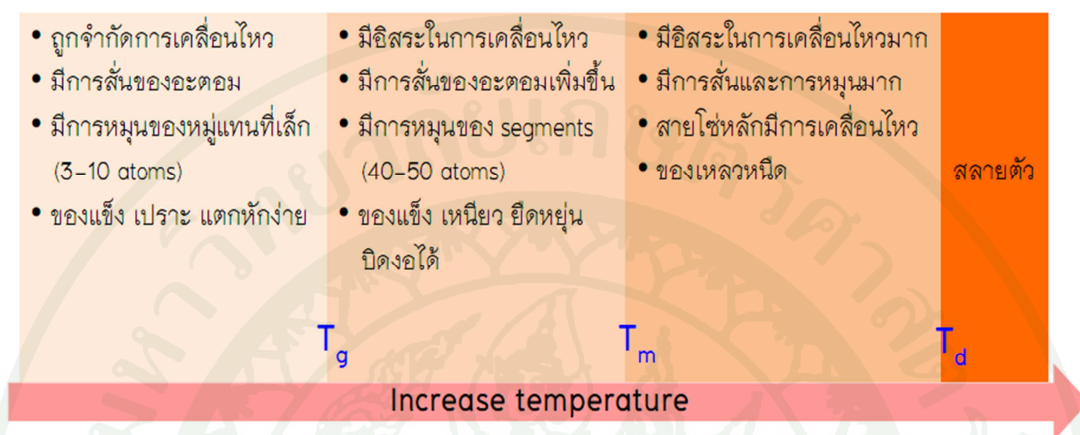
2.1.1 อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g)

อุณหภูมิที่พอลิเมอร์เปลี่ยนสถานะจากคล้ายแก้วเป็นสถานะคล้ายยางเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นหรือเปลี่ยนสถานะจากสถานะคล้ายยางเป็นสถานะคล้ายแก้วเมื่ออุณหภูมิลดลง การเปลี่ยนสถานะแบบนี้จะเกิดขึ้นกับโมเลกุลที่มีการเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบคือส่วนอสัณฐานของพอลิเมอร์ โมเลกุลของพอลิเมอร์ในสถานะคล้ายแก้วจะไม่มีการเคลื่อนไหวเนื่องจากมีพลังงานความร้อนที่ได้รับไม่เพียงพอ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้โมเลกุลมีพลังงานมากขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่พอลิเมอร์มีพลังงานเพียงพอในการขยับโมเลกุลโดยการหมุนของแกนหลักเท่านั้นโดยโมเลกุลจะยังไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านซึ่งกันและกันได้ อุณหภูมินี้คืออุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ส่วนที่อุณหภูมิที่สูงกว่าค่า T_g พอลิเมอร์จึงอยู่ในสถานะคล้ายยาง

2.1.2 อุณหภูมิการหลอมตัวของผลึก (T_m)

คืออุณหภูมิที่พอลิเมอร์มีการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลวหนืด เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากผลึกถูกหลอมหรือเปลี่ยนสถานะจากของเหลวหนืดไปเป็นของแข็ง เมื่อลดอุณหภูมิลง เนื่องจากเกิดผลึกขึ้น การเปลี่ยนสถานะนี้จะเกิดขึ้นในโมเลกุลที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบคือบริเวณผลึกของพอลิเมอร์โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่าค่า T_m ของพอลิเมอร์ พอลิเมอร์จะมีลักษณะแข็งแต่ไม่เปราะเนื่องจากมีผลึกอยู่ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นโมเลกุลของ

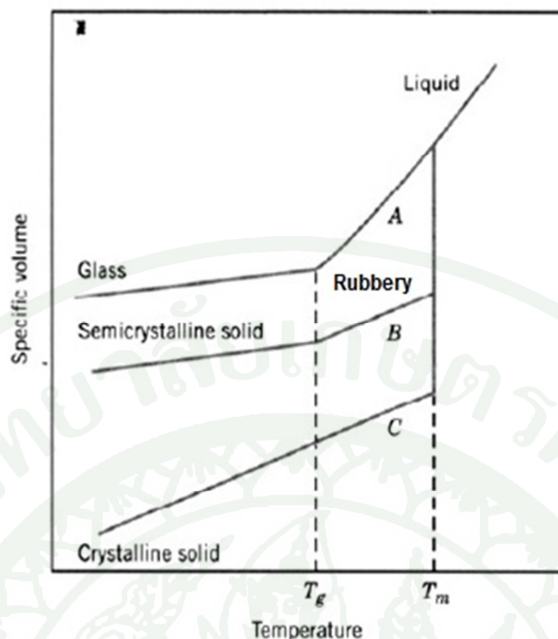
พอลิเมอร์ได้รับพลังงานมากขึ้นมีค่ามากกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลและความเป็นผลึกถูกทำลายลง อุณหภูมินี้คืออุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ ภาพที่ 5 เป็นผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเปลี่ยนสถานะของพอลิเมอร์



ภาพที่ 5 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเปลี่ยนสถานะของพอลิเมอร์ (T_g คือ อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว, T_m คือ อุณหภูมิหลอม และ T_d คืออุณหภูมิสลายตัว)

ที่มา: นิทัศน์ จิระอรุณ (2543)

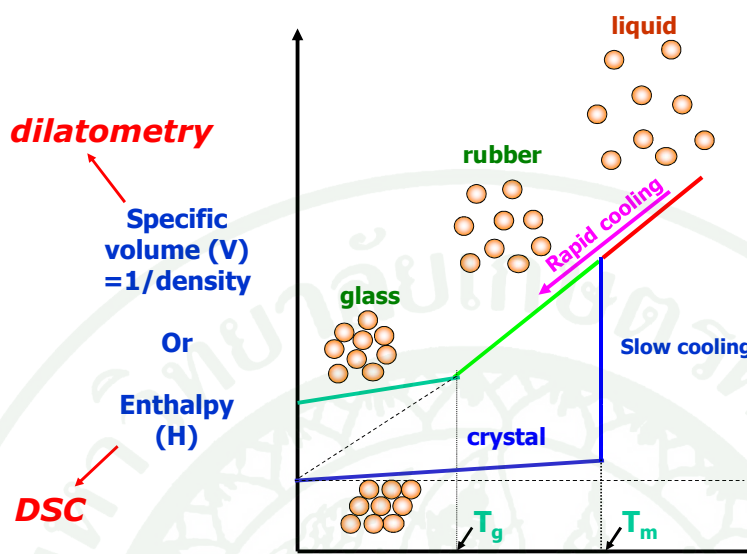
ในการเปลี่ยนสถานะของพอลิเมอร์ พอลิเมอร์อาจแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะทั้ง T_g และ T_m ขึ้นอยู่กับสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์นั้น ๆ ภาพที่ 6 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาตรจำเพาะ (specific volume) ของพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิดเมื่อได้รับความร้อน พอลิเมอร์ที่เป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน (กราฟเส้น A) จะมีการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเป็นสถานะคล้ายยางเท่านั้น เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจะไม่มีสถานะการหลอมตัวของผลึก เพราะพอลิเมอร์ชนิดนี้ไม่มีความเป็นผลึกอยู่เลยทำให้มีเฉพาะค่า T_g เท่านั้น หากเป็นพอลิเมอร์ผลึกอย่างสมบูรณ์ (กราฟเส้น C) คือมีระดับขึ้นความเป็นผลึกเท่ากับร้อยละ 100 ซึ่งพบได้ยากมากในธรรมชาติจะมีการเปลี่ยนสถานะจากสถานะของแข็งเป็นสถานะหลอมเท่านั้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิทำให้มีเฉพาะค่า T_m เท่านั้น สำหรับพอลิเมอร์กึ่งผลึก (กราฟเส้น B) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่พบในธรรมชาติทั่วไปที่มีทั้งบริเวณที่เป็น ออสัณฐานและผลึกจึงสามารถพบได้ทั้ง 3 สถานะคือ สถานะคล้ายแก้ว สถานะคล้ายยางและสถานะหลอม และมีทั้งค่า T_g และ T_m โดยค่า T_g เป็นการเปลี่ยนแปลงบริเวณอสัณฐานขณะที่ค่า T_m เป็นการเปลี่ยนสถานะบริเวณผลึก



ภาพที่ 6 การเปลี่ยนแปลงสถานะของพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด

ที่มา: ดัดแปลงจาก Tolstoguzov (2000)

โดยพอลิเมอร์ที่พบส่วนใหญ่จะเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก ภาพที่ 7 แสดงการเปลี่ยนแปลงสถานะของพอลิเมอร์กึ่งผลึกเมื่อให้ความร้อนและทำให้เย็นตัวลง ส่วนผลึกในพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการหลอม (melting) และกลายเป็นของเหลว เมื่อลดอุณหภูมิลงอย่างช้าๆ จะเกิดการเรียงตัวของสายโซ่ในโครงร่างผลึกใหม่เรียกขั้นตอนนี้ว่าการเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของผลึก (crystallization) ผลึกที่ได้จะมีลักษณะที่เหนียวและแข็ง ในส่วนอสัณฐานของพอลิเมอร์ที่มีสถานะแข็งคล้ายแก้วเมื่อได้รับความร้อนจะเปลี่ยนสถานะเป็นยืดหยุ่นคล้ายยางเมื่อให้ความร้อนเพิ่มขึ้นจะกลายเป็นของเหลว เมื่อลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วทำให้เปลี่ยนเป็นสถานะคล้ายแก้วอีกครั้ง



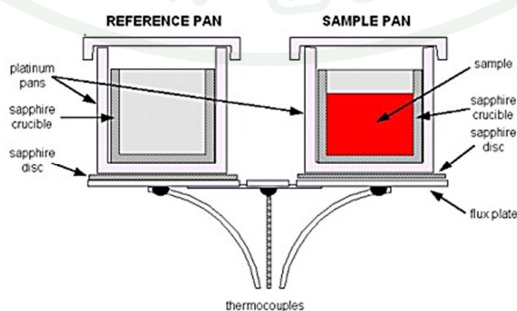
ภาพที่ 7 การเปลี่ยนแปลงสถานะของพอลิเมอร์ถึงผลึกเมื่อได้รับความร้อนและลดอุณหภูมิ

ที่มา: Farhat *et al.* (2001)

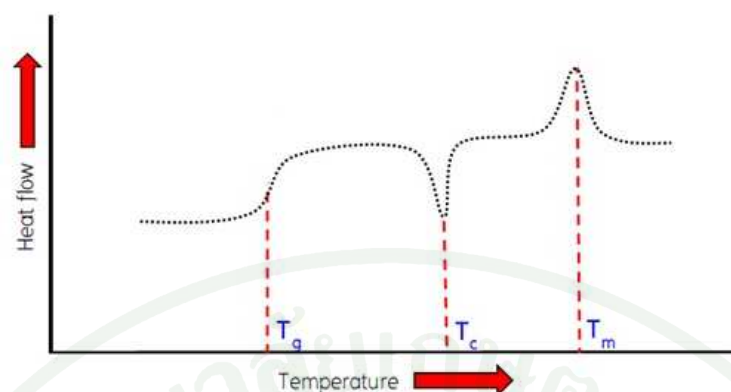
สมบัติทางกายภาพใด ๆ ที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิจะสามารถนำมาใช้ในการหาค่า T_g และ T_m ของพอลิเมอร์ได้ เช่นการเปลี่ยนแปลงปริมาตรจำเพาะ (specific volume) กับอุณหภูมิ โดยอาศัยหลักการที่ว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โมเลกุลของพอลิเมอร์จะได้รับพลังงานเพียงพอที่จะทำให้โมเลกุลสามารถขยับหรือเคลื่อนที่ได้จะส่งผลให้ปริมาตรของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น เพื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างโมเลกุลเพื่อให้โมเลกุลสามารถขยับหรือเคลื่อนที่ได้ สมบัติการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของพอลิเมอร์เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปนี้สามารถนำไปหาค่า T_g และ T_m ซึ่งถือว่าเป็นสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ได้ เครื่องมือที่ใช้ในการติดตามปริมาตรที่เปลี่ยนไปนี้เรียกว่าไดลาโตมิเตอร์ (dilatometer) โดยสังเกตการเปลี่ยนแปลงระดับความสูงของของเหลวที่มีพอลิเมอร์ที่บรรจุอยู่ โดยไม่มีการทำปฏิกิริยาใดๆต่อกัน นอกจากเทคนิคดังกล่าวแล้วยังมีเทคนิคที่ใช้ในการหาค่า T_g และ T_m ของพอลิเมอร์ที่สะดวกและรวดเร็วนิยมใช้กันอย่างมากในปัจจุบันคือการใช้เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณความร้อนเชิงผลต่าง (differential scanning calorimetry, DSC) เป็นเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal transition) ของพอลิเมอร์โดยวัดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (การดูดหรือคายพลังงาน) ของสารตัวอย่างและวัสดุเฉื่อยอ้างอิง (inert reference material)

เปรียบเทียบกับอุณหภูมิที่ให้กับสารทั้งสองในขณะนั้น ดังนั้น DSC จึงเป็นการวัดพลังงานความร้อนที่ให้เข้าไปหรือปล่อยออกมากับสารตัวอย่างเมื่อมีการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเป็นสภาวะยาง T_g เป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน

สำหรับเทคนิค DSC สารตัวอย่างและสารอ้างอิงจะถูกให้ความร้อนจากแหล่งพลังงานสองแหล่งที่แยกกัน หลักพื้นฐานของ DSC แสดงได้ในภาพที่ 8 วิธีการคือนำถาด 2 ถาด ถาดแรกเป็นถาดที่บรรจุสารตัวอย่าง (Sample Pan) ถาดที่สองเป็นถาดอ้างอิง (Reference Pan) ซึ่งเป็นถาดเปล่าไปวางอยู่บนอุปกรณ์ให้ความร้อน (Furnace) ชนิดเดียวกันซึ่งวางอยู่ข้าง ๆ กัน เมื่อเริ่มการทดลอง Furnace จะเริ่มให้ความร้อนแก่ถาดทั้งสองโดยเครื่อง DSC จะควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้คงที่ (เช่น 10 องศาเซลเซียส ต่อ 1 นาที) แต่ที่สำคัญที่สุดก็คือ เครื่อง DSC จะควบคุมให้ Furnace ทั้งสอง (Furnace ของ Sample Pan และของ Reference Pan) เพิ่มอุณหภูมิถาดทั้งสองที่วางแยกกันด้วยอัตราการเพิ่มความร้อนที่เท่ากันตลอดทั้งการทดลอง สาเหตุที่ความร้อนของถาดทั้งสองจะเพิ่มด้วยอัตราที่ไม่เท่ากัน คือในภาชนะที่ใส่ตัวอย่างมีตัวอย่างอยู่ข้างในจะเกิดการเปลี่ยนสถานะเมื่อมีการให้หรือคายพลังงาน ดังนั้น Furnace ที่อยู่ได้ภาชนะที่ใส่ตัวอย่างต้องทำงานแตกต่างจาก Furnace ที่อยู่ได้ภาชนะที่เป็นภาชนะอ้างอิงที่ไม่มีสารตัวอย่าง ในกรณีที่สารตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงสถานะโดยการดูดพลังงาน Furnace ที่อยู่ได้ภาชนะที่ใส่ตัวอย่างจะต้องให้ความร้อนมากกว่า การวัดความแตกต่างของปริมาณความร้อนจาก Furnace ทั้งสองนี้คือหลักการทำงานของเครื่อง DSC ทั้งนี้ค่าพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะของสารเรียกว่าค่าเอนทัลปี (ΔH) ทั้งในกรณีที่ปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic) หรือคายความร้อน (Exothermic) จะสามารถวิเคราะห์ค่าเอนทัลปีของกระบวนการจากพื้นที่ใต้กราฟ ภาพที่ 9 เป็นกราฟการวัดปริมาณการไหลของความร้อนที่ต้องให้แก่มอลิเมอร์เพื่อทำให้อุณหภูมิของมอลิเมอร์กับอุณหภูมิของสารอ้างอิงเท่ากันตลอดช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลอง



ภาพที่ 8 หลักการของการวัดด้วยเครื่อง DSC



ภาพที่ 9 กราฟของเทคนิค DSC ที่ให้ค่า T_g และ T_m ของพอลิเมอร์

T_g คือ อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature)

T_c คือ อุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization temperature)

T_m คือ อุณหภูมิหลอม (melting temperature)

ที่มา: นิตส์ จิระอรุณ (2543)

2.2 การเปลี่ยนแปลงสถานะของแป้งเมื่อได้รับความร้อน

แป้งเป็นพอลิเมอร์ชนิดกึ่งผลึกจึงมีรูปแบบการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายคลึงกับภาพที่ 7 กล่าวคือส่วนผลึกในเม็ดแป้งเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการหลอม (melting) และกลายเป็นของเหลวเรียกอุณหภูมินี้ว่าอุณหภูมิหลอม (melting temperature, T_m) และเมื่อลดอุณหภูมิลงอย่างช้าๆ จะเกิดการเรียงตัวของส่วนของอะมิโลเพกทินใหม่ทำให้เกิดเป็นผลึกเรียกขั้นตอนนี้ว่าการเกิดการคืนตัวของแป้ง (retrogradation) โดยสมบัติทางความร้อนของแป้งที่สำคัญได้แก่ สมบัติการเกิดเจลาตินในเซชัน สมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชัน

2.2.1 สมบัติการเกิดเจลาตินในเซชัน

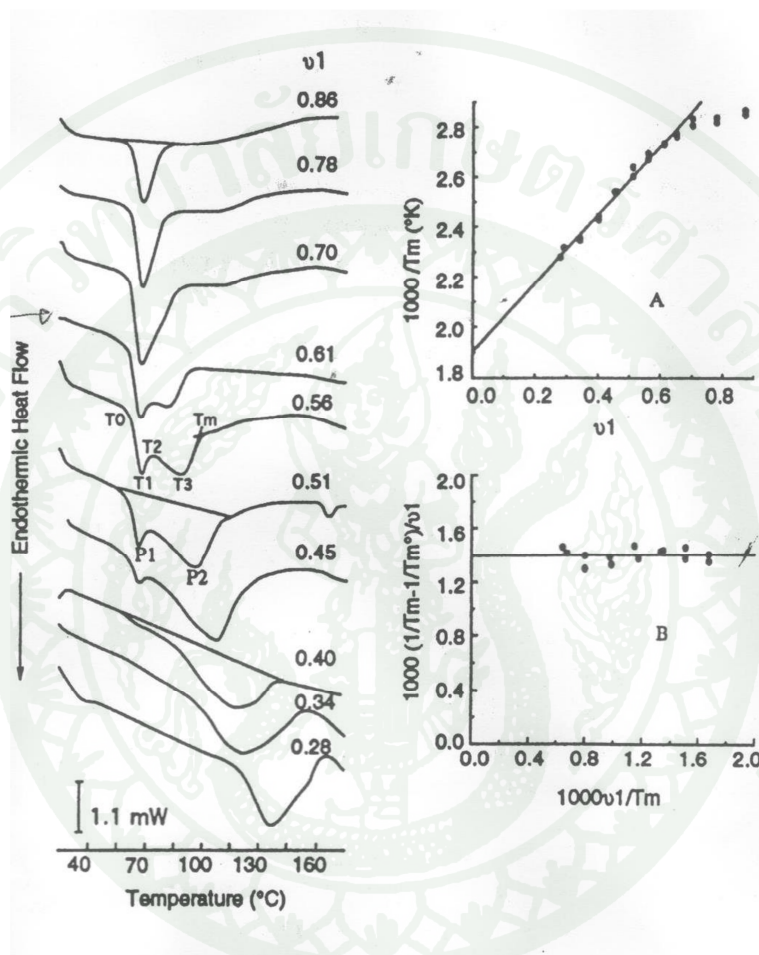
แป้งเป็นพอลิเมอร์ชนิดกึ่งผลึก เมื่อส่วนผลึกในเม็ดแป้งเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการหลอม (melting) และเปลี่ยนสถานะกลายเป็นของเหลวเรียกอุณหภูมิหลอม (T_m) ปกติแล้วค่า T_m ของแป้งจะมีค่าสูง ในกรณีที่มีปริมาณน้ำในระบบน้ำเป็นพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) ที่ทำให้ค่า T_m ลดลงโดยในขั้นแรกน้ำจะแทรกเข้าไปในส่วนออสชันฐานในเม็ดแป้งทำให้เกิดการบวม

ของเม็ดแป้ง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของน้ำแป้งให้สูงขึ้นน้ำจะซึมผ่านไปถึงส่วนผลึกทำให้ส่วนผลึกในเม็ดแป้งเกิดการหลอมที่อุณหภูมิหนึ่งเรียกอุณหภูมินี้ว่าอุณหภูมิเจลาติไนเซชัน (T_G) ภาพที่ 10 แสดงอุณหภูมิเจลาติไนเซชันของแป้งมันสำปะหลังที่มีเศษส่วนน้ำโดยปริมาตร (water volume fraction) เท่ากับ 0.28 ถึง 0.86 พบว่าเมื่อมีเศษส่วนน้ำโดยปริมาตรน้อยมากคือที่ 0.28 ค่า T_G มีค่าค่อนข้างสูงคือประมาณ 140 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มเศษส่วนน้ำโดยปริมาตรให้มากขึ้นจนเท่ากับ 0.86 ค่า T_G ของแป้งจะลดลงคือเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส (Garcia *et al.*, 2012)

การเกิดเจลาติไนเซชันเป็นการทำลายโครงสร้างผลึกภายในเม็ดแป้งโดยการให้ความร้อนแก่เม็ดแป้งในสถานะที่มีน้ำมากเกินไป โมเลกุลน้ำสามารถแพร่เข้าไปในส่วนอสัณฐาน (amorphous region) ของเม็ดแป้งก่อนทำให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโมเลกุลแป้งในส่วนอสัณฐานอ่อนแอลง (Kaletune and Breslauer, 2003) เม็ดแป้งเริ่มเกิดการพองตัว การพองตัวในส่วนอสัณฐานทำให้โครงสร้างผลึกเริ่มเกิดความเครียด (Teater and Morrison, 1990) แรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโมเลกุลในโครงสร้างผลึกอ่อนแอลง เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุลแป้งถูกทำลายน้ำจึงสามารถเข้าไปในส่วนผลึกได้ทำให้เม็ดแป้งเกิดการพองตัวขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งโครงสร้างผลึกของเม็ดแป้งสลายไปเกิดเป็นการพองตัวแบบผันกลับไม่ได้ เม็ดแป้งจะเริ่มเกิดการเจลาติไนเซชันหรือการสุกของแป้ง อุณหภูมิการเกิดเจลาติไนเซชัน เรียกว่า gelatinization temperature

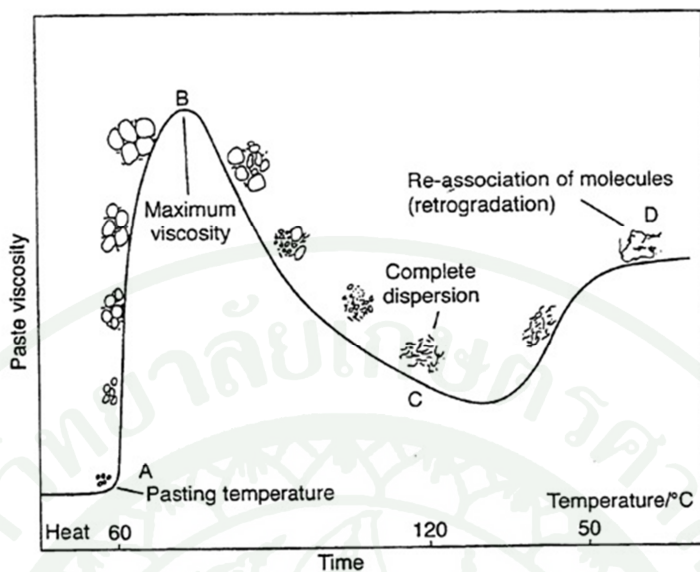
การเกิดปฏิกิริยากับน้ำของเม็ดแป้งสามารถแบ่งได้ 3 ระยะ (ภาพที่ 11) คือระยะแรกเม็ดแป้งจะดูดซึมน้ำเข้าได้อย่างจำกัดและเกิดการพองตัวแบบผันกลับได้ (reversible swelling) เนื่องจากร่างแหระหว่างไมเซลล์ (micells) ยึดเหนี่ยวได้จำกัดความหนืดของสารแขวนลอยจะไม่เพิ่มขึ้นเห็นได้ชัด เม็ดแป้งยังคงรักษารูปร่างและโครงสร้างที่เป็นระเบียบและความสามารถในการบดระนาบแสงโพลาไรซ์ได้ (birefringence) เมื่อใส่สารเคมีหรือเพิ่มอุณหภูมิให้สารละลายน้ำแป้งจนถึงอุณหภูมิวิกฤตจุดหนึ่งประมาณ 65 องศาเซลเซียส (ทั้งนี้อุณหภูมิที่แท้จริงขึ้นอยู่กับชนิดของแป้งและสถานะในการเกิดปฏิกิริยา) เม็ดแป้งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเข้าสู่ระยะที่ 2 คือเม็ดแป้งจะพองตัวอย่างรวดเร็ว ร่างแหระหว่างไมเซลล์ภายในเม็ดแป้งจะอ่อนแอ เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนถูกทำลาย เม็ดแป้งจะดูดซึมน้ำเข้ามามากและเกิดการพองตัวแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible swelling) เรียกว่าการเกิดเจลาติไนเซชัน (Gelatinization) เม็ดแป้งมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและเริ่มสูญเสียโครงสร้างที่เป็นระเบียบและความสามารถในการบดระนาบแสงโพลาไรซ์ ความหนืดของสารละลายน้ำแป้งจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแป้งที่ละลายได้จะเริ่มละลายออกมา เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิต่อไปอีกเม็ดแป้งจะเข้าสู่การเปลี่ยนแปลงระยะที่ 3 คือรูปร่างของเม็ดแป้งจะไม่

แน่นอนการละลายของแข็งจะเพิ่มขึ้นเมื่อแข็งจะเกิดการเจลาติไนเซชันอย่างสมบูรณ์ การเกิดเจลาติไนเซชันของแข็งจะทำให้หมู่ไฮดรอกซิลของแข็งสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ได้ดีขึ้นรวมทั้งพร้อมที่จะถูกย่อยด้วยเอนไซม์ต่างๆ ได้ดีขึ้น



ภาพที่ 10 อุณหภูมิเจลาติไนเซชันของแข็งมันสำปะหลังที่มีเศษส่วนน้ำโดยปริมาตร (water volume fraction) เท่ากับ 0.28 ถึง 0.86 (V_1 คือ volume fraction)

ที่มา: Garcia *et al.* (1996)



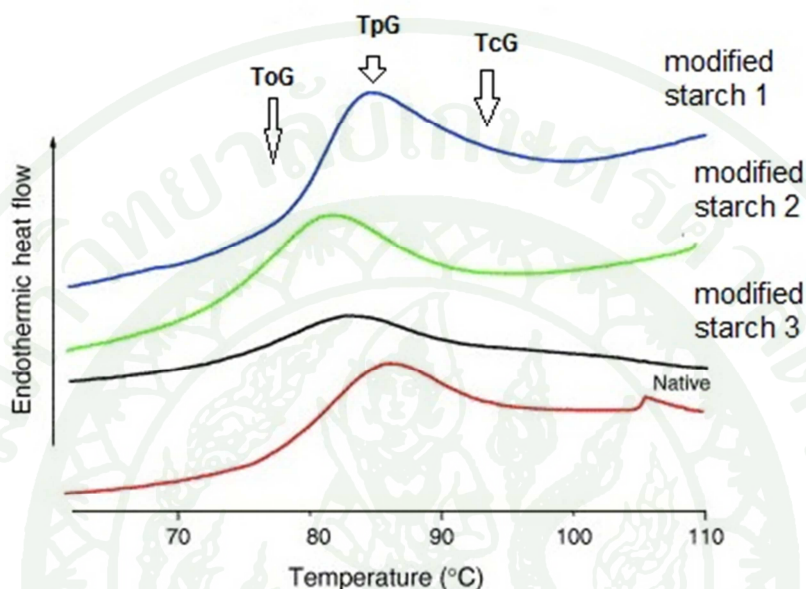
ภาพที่ 11 ระยะในการเกิดเจลาตินในเซชันของเม็คแป้ง

ที่มา: Sander (1996)

วิธีที่นิยมใช้ในการศึกษาการเกิดเจลาตินในเซชันคือการใช้เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) หลักการคือวัดพลังงานที่ตัวอย่างดูดเข้าไปเพื่อสลายโครงสร้างผลึกในเม็คแป้ง ค่าที่สามารถหาได้จากเส้นกราฟความร้อนได้จาก DSC แสดงได้ดังภาพที่ 12 คือค่าอุณหภูมิเริ่มการเกิดเจลาตินในเซชันของแป้ง (onset temperature, T_{OG}) อุณหภูมิที่ทำให้แป้งเกิดการเจลาตินในเซชันสูงสุด (peak temperature, T_{PG}) และอุณหภูมิสุดท้ายของการเกิดเจลาตินในเซชัน (conclusion temperature, T_{CG}) และพลังงานเอนทาลปีที่ใช้ในการสลายโครงสร้างผลึก (ΔH_G) โดย ΔH_G ใช้บ่งบอกถึงปริมาณหรือคุณภาพของผลึก (Ward *et al.*, 1994; Morrison and Azudin, 1987) ส่วนค่า T_{PG} และ T_{CG} บ่งบอกความเสถียร ความสมบูรณ์และขนาดของโครงสร้างผลึก (Morrison and Azudin, 1987; Tester and Morrison, 1990; Shi and Seib, 1992)

ในขณะที่แป้งเกิดการเปลี่ยนสถานะจะส่งผลให้สมบัติอื่นเปลี่ยนแปลงไปด้วย สมบัติที่เปลี่ยนเป็นหลักคือสมบัติวัฏภาคการไหล ความหนืดซึ่งเป็นสมบัติวัฏภาคการไหลที่ต้านทานการไหลของของเหลว ซึ่งในกรณีของแป้งนั้น ถ้านำแป้งดิบผสมกับน้ำโครงสร้างที่เป็นระเบียบของเม็คแป้งในธรรมชาติจะทำให้เม็คแป้งดูดซึมน้ำได้อย่างจำกัด แต่เมื่อให้ความร้อน เม็คแป้งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างทำให้พองตัวมากขึ้น เป็นผลให้ปริมาตรของเม็คแป้งใน

ของเหลวเพิ่มมากขึ้นพร้อมกับบางส่วนของโมเลกุลแป้งหลุดออกมาจากเม็ดแป้งจึงทำให้น้ำแป้งมีความต้านทานการไหลมากขึ้นกล่าวคือมีความหนืดมากขึ้น ซึ่งความหนืดที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากกระบวนการเกิดเจลในเซชันของแป้ง



ภาพที่ 12 กราฟที่ได้จากการวัดการเกิดเจลในเซชันของแป้งดัดแปรด้วยเครื่อง DSC

ความหนืดเป็นสมบัติที่สำคัญและเป็นประโยชน์มากสำหรับการใช้ประโยชน์แป้งโดยความหนืดของแป้งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของแป้ง เมื่อเม็ดแป้งได้รับความร้อนจะดูดซับน้ำขึ้น เกิดการเจลในเซชันและดูดซับน้ำมากขึ้นและพองตัวขยายใหญ่ขึ้น ขณะเดียวกันน้ำที่เหลืออยู่รอบ ๆ เหลือน้อยลงทำให้เม็ดแป้งเคลื่อนไหวได้ยากและในสภาวะที่มีการกวนภายใต้แรงเฉือน (Shear force) แป้งจะถูกเปลี่ยนเป็นแป้งเปียกมีผลทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นจนถึงจุดที่ความหนืดสูงสุด (peak viscosity) ซึ่งเป็นจุดที่เม็ดแป้งมีการพองตัวเต็มที่ การเพิ่มอุณหภูมิและการกวนต่อไปอีกจะมีผลทำให้โครงสร้างภายในแตกออกทำให้ความหนืดลดลง

การเปลี่ยนแปลงความหนืดเป็นสมบัติเฉพาะตัวและแตกต่างกันไปตามชนิดและสายพันธุ์แป้ง การตรวจวัดค่าจึงมีความสำคัญต่อการนำแป้งไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น ใช้เป็นสารให้ความข้นหนืดในอุตสาหกรรมอาหาร ใช้แป้งในขั้นตอนการเคลือบผิวหน้ากระดาษในอุตสาหกรรมกระดาษ เป็นต้น การเปลี่ยนแปลงความหนืดของแป้งมีเครื่องมือหลายชนิดที่ใช้ในการ

วัดความหนืดซึ่งมีแบบทั้งปรับอุณหภูมิไม่ได้ เช่นเครื่อง Brookfield viscometer และ Capillary viscometer ซึ่งจะวัดค่าที่อุณหภูมิหนึ่งเท่านั้น ส่วนเครื่องมือแบบปรับและควบคุมอุณหภูมิได้ เช่น เครื่องวัดความหนืดอย่างรวดเร็ว (Rapid Visco Analyzer ; RVA) มีความสำคัญในการศึกษาลักษณะการเปลี่ยนแปลงความหนืดของน้ำแป้งเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในระหว่างการให้ความร้อนและการทำให้เย็น ซึ่งสามารถทำนายพฤติกรรมเกิดการเกิดเจลในเซชันและการคืนตัว (retrogradation) ของแป้ง ลักษณะของกราฟความหนืดและค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่วัดด้วยเครื่อง RVA แสดงได้ในภาคผนวกข้อที่ 1

2.2.2 สมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชัน

เมื่อแป้งได้รับความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่เกิดเจลในเซชันแล้วและยังคงให้ความร้อนต่อไปจะทำให้เม็ดแป้งพองตัวเพิ่มขึ้นจนถึงจุดที่พองตัวเต็มที่และแตกออก โมเลกุลของแป้งจะละลายในสารละลายได้ เมื่อทิ้งไว้ให้เย็น โมเลกุลของแป้งที่อยู่ใกล้กันจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลเกิดเป็นร่างแหสามมิติ โครงสร้างใหม่นี้สามารถอุ้มน้ำและไม่มีการคูดน้ำเข้ามาอีก (ทำให้มีความต้านทานการไหลมากขึ้น) เกิดลักษณะเป็นเจลแป้ง (starch gel) คล้ายฟิล์มหรือผลึกเรียกปรากฏการณ์นี้ว่าการเกิดรีโทรเกรเดชัน (retrogradation) หรือการคืนตัว (setback) (Smith, 1979) โดยที่โมเลกุลของอะมิโลสจะเกิดการคืนตัวได้เร็วกว่าโมเลกุลของอะมิโลเพกทิน เมื่อลดอุณหภูมิให้ต่ำลงไปอีกลักษณะการเรียงตัวของโครงสร้างจะแน่นมากขึ้น โมเลกุลอิสระของน้ำที่อยู่ภายในจะถูกบีบออกมานอกเจลซึ่งเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า syneresis ปรากฏการณ์ทั้งสองนี้ทำให้เจลแป้งเปื่อยกมีลักษณะขาวขุ่นและความหนืดเพิ่มขึ้น การคืนตัวของแป้งขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการเช่น ชนิดและความเข้มข้นของแป้ง กระบวนการให้ความร้อน กระบวนการทำให้เย็น อุณหภูมิ ระยะเวลา ความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ปริมาณและขนาดของอะมิโลสและอะมิโลเพกทินและองค์ประกอบทางเคมีอื่นๆในแป้ง เป็นต้น

ลำดับขั้นตอนการเกิดรีโทรเกรเดชันของทั้งอะมิโลสและอะมิโลเพกทิน ประกอบด้วย (Putaux *et al.*, 2000)

- ขั้นตอนที่ 1 – สายโมเลกุลอะมิโลสหรืออะมิโลเพกทินเกิดอันตรกิริยา (interaction) กัน
- ขั้นตอนที่ 2 – สายโมเลกุลพันกันเป็นเกลียวคู่ (double helices)
- ขั้นตอนที่ 3 – รวมตัวกันจนมีลักษณะเป็นผลึก

ขั้นตอนที่ 4 – เกิดเป็นโครงร่างแห (network)

กระบวนการเกิดรีโทรเกรเดชั่นประกอบด้วย 3 กระบวนการ (Eerlingen *et al.*, 1993)

ก. การเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation) ในขั้นตอนนี้สายโมเลกุลแป้งเริ่มจับตัวกันเป็นนิวเคลียส (nuclei) เกิดขึ้นช่วงระหว่างอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และอุณหภูมิที่ผลึกสลาย (T_m) ขั้นตอนการเกิดนิวเคลียสผลึกของรีโทรเกรเดชั่นของอะมิโลเพคตินอยู่ระหว่างอุณหภูมิ -5 ถึงประมาณ 60 องศาเซลเซียส ส่วนขั้นตอนการเกิดนิวเคลียสผลึกของรีโทรเกรเดชั่นของอะมิโลสอยู่ระหว่างอุณหภูมิ -5 ถึง 150 องศาเซลเซียส จลนพลศาสตร์ (kinetic) ของแป้งในระหว่างการเกิดรีโทรเกรเดชั่นขึ้นกับอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิลดลงจาก T_m ถึง T_g อัตราการเกิดนิวเคลียสผลึกจะไม่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า T_m และที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g เนื่องจากระบบอยู่ในสถานะคล้ายแก้ว (glassy state) (ภาพที่ 13)

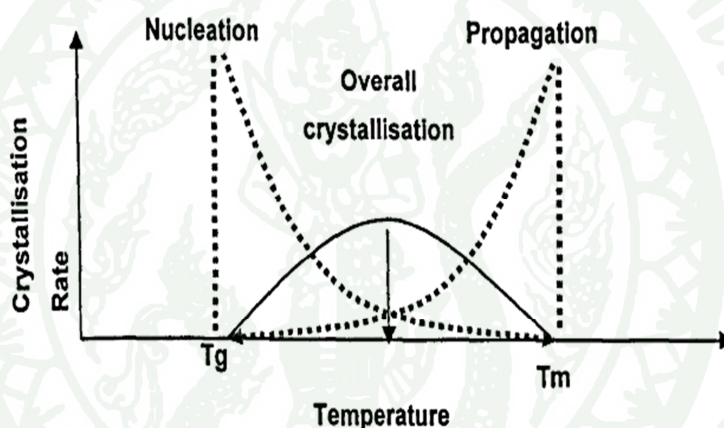
ข. การเติบโตของผลึก (propagation) เป็นขั้นตอนที่นิวเคลียสเติบโตและเพิ่มขนาด โดยช่วงอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการโตของผลึกเป็นช่วงอุณหภูมิเดียวกับการเกิดนิวเคลียสผลึก ($T_g < T < T_m$) การเติบโตของผลึกเพิ่มขึ้นในทิศทางตรงกันข้ามกับการเกิดนิวเคลียสผลึกโดยอัตราการเติบโตของผลึกเพิ่มแบบเลขชี้กำลัง (exponential) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก T_g ไปถึง T_m ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g จะไม่มีการเติบโตของผลึกเพราะโมเลกุลไม่สามารถเคลื่อนที่เข้าหากันได้

ค. ผลึกเจริญเต็มที่ (maturation) เป็นขั้นตอนที่ทำให้ผลึกที่เกิดขึ้นมีความสมบูรณ์และผลึกนั้นยังคงเติบโตต่อไปอัตราการเจริญเต็มที่ของผลึกขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

การตรวจสอบความสามารถในการเกิดรีโทรเกรเดชั่น (retrogradation) ของแป้งอาจจะประมาณได้จากค่าการคืนตัว (setback) ซึ่งเป็นค่าผลต่างระหว่างความหนืดสุดท้ายกับความหนืดสูงสุด (setback from peak) หรือค่าความหนืดสุดท้ายกับค่าความหนืดต่ำสุด (setback from trough) โดยเครื่อง Rapid Visco Analyzer (newport scientific, 1995) นอกจากนี้การเกิดรีโทรเกรเดชั่นของแป้งสามารถวัดด้วยเครื่อง DSC โดยนำแป้งดิบไปหาค่าพลังงาน (พลังงานเอนทัลปีของแป้งที่ใช้ในการสลายโครงร่างผลึกแป้งเริ่มต้น, ΔH_C) แล้วนำแป้งที่ผ่านการเจลาติไนเซชันนี้ไปบ่มไว้ในสภาวะที่กำหนดเพื่อให้เกิดรีโทรเกรเดชั่นโดยใช้อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เช่น -20, 4, 25 องศา

เซลล์เป็นเวลากัน ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการศึกษา (ตั้งแต่ 1 ถึง 21 วัน) (กล้าณรงค์, 2542) แล้วนำแป้งที่เกิดรีโทรเกรเดชั่นแล้วไปตรวจสอบการเปลี่ยนสถานะด้วยเครื่อง DSC อีกครั้ง บันทึกค่าพลังงานที่ใช้ (พลังงานเอนทาลปีที่ใช้ในการสลายโครงสร้างผลึกแป้งรีโทรเกรด, ΔH_R) ร้อยละการเกิดรีโทรเกรเดชั่นสามารถหาได้จากอัตราส่วนของพลังงานเอนทาลปีของแป้งที่ใช้ในการสลายโครงสร้างผลึกแป้งเริ่มต้นต่อพลังงานเอนทาลปีที่ใช้ในการสลายโครงสร้างผลึกแป้งรีโทรเกรด

$$\text{ร้อยละการคืนตัว} = \frac{\text{พลังงานเอนทาลปีในการสลายโครงสร้างผลึกแป้งเริ่มต้น}}{\text{พลังงานเอนทาลปีในการสลายโครงสร้างผลึกแป้งรีโทรเกรด}} \times 100$$



ภาพที่ 13 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและอัตราการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation) และการโตของผลึก (propagation)

ที่มา: Eerlingen *et al.* (1993)

การนำเทคนิคการวัดด้วยเครื่อง DSC มาประยุกต์ใช้ในการศึกษาสมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชั่นเป็นการวัดค่าพลังงานที่ตัวอย่างดูดเข้าไปเพื่อสลายโครงสร้างผลึกในเม็ดแป้ง ค่าที่อ่านได้ประกอบด้วยอุณหภูมิเริ่มสลายผลึก (T_{OR}) อุณหภูมิที่จุดสูงสุดของการสลายผลึก (T_{PR}) และอุณหภูมิสุดท้ายของการสลายผลึก (T_{CR}) รวมทั้งค่า ΔH_R ของการเกิดรีโทรเกรเดชั่น ซึ่งจะบ่งบอกถึงพลังงานที่ใช้ในการหลอมเหลวผลึกแป้งที่เกิดรีโทรเกรเดชั่น ซึ่งตัวอย่างที่เกิดรีโทรเกรเดชั่นสูงจะมีค่า ΔH_R สูงด้วยเช่นกัน (Chang and Liu, 1991) นอกจากนี้ยังพบว่าฟิสิกส์ที่ได้จากการดูคลื่นความร้อนของการเกิดรีโทรเกรเดชั่นต่างจากฟิสิกส์ของการเกิดเจลในเซชันด้วย โดยฟิสิกส์ของการสลาย

ผลึกที่เกิดจากรีโทรเกรเดชั่นมีลักษณะที่กว้างและเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าฟลิกที่ได้จากการเกิดเจลาติไนเซชันเนื่องจากโครงสร้างผลึกที่เกิดรีโทรเกรเดชั่นแตกต่างจากโครงสร้างผลึกที่มีอยู่ในแป้งดั้งเดิม โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นใหม่นี้มี ขนาด ความสมบูรณ์ ความแข็งแรงต่างกัน จึงทำให้ฟลิกมีลักษณะที่กว้างขึ้นและผลึกที่เกิดขึ้นมีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่เป็นระเบียบอยู่น้อยทำให้ความเสถียรของผลึกลดลงจึงทำให้สลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าผลึกที่เกิดจากการเจลาติไนเซชัน (Karin *et al.*, 2000)

นอกจากนี้การเกิดรีโทรเกรเดชั่นจะทำให้เกิดการแยกตัวของน้ำจากเจลแป้งเปียก (syneresis) ซึ่งจะสัมพันธ์กับคุณสมบัติความคงตัวต่อการแช่เยือกแข็ง (freeze-thaw stability) ของแป้ง โดยแป้งที่มีการเกิดรีโทรเกรเดชั่นได้ดีจะมีค่าความคงตัวต่อการแช่เยือกแข็งต่ำคือเกิด syneresis มาก ในขณะที่แป้งเกิดรีโทรเกรเดชั่นต่ำจะมีความคงตัวต่อการแช่เยือกแข็งสูงคือเกิด syneresis ต่ำ ดังนั้นการวัดความคงตัวต่อการคืนรูปจากการแช่เยือกแข็งจึงสามารถใช้ประเมินความสามารถในการเกิดรีโทรเกรเดชั่นของแป้งได้โดยทางอ้อม

การเกิดรีโทรเกรเดชั่นมีผลต่อคุณภาพ การยอมรับและอายุการเก็บรักษาของผลิตภัณฑ์โดยผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เมื่อเกิดรีโทรเกรเดชั่นทำให้คุณภาพของผลิตภัณฑ์และการยอมรับของผู้บริโภคต่ำลง (Collison, 1968) แต่อย่างไรก็ตามการเกิดรีโทรเกรเดชั่นเป็นสิ่งต้องการให้เกิดขึ้นในบางผลิตภัณฑ์โดยช่วยปรับปรุงโครงสร้าง สมบัติทางกล และลักษณะของเนื้อสัมผัส เช่น ผลิตภัณฑ์เส้นก๋วยเตี๋ยวญี่ปุ่น (harusame) จะใช้วิธีการคืนรูป-แช่เยือกแข็ง (freeze-thaw) เพื่อลดความเหนียวของผลิตภัณฑ์เพื่อให้เป็นที่ยอมรับของผู้บริโภค (Jankowski, 1992)

ในระหว่างการเกิดรีโทรเกรเดชั่นผลึกจะเกิดนิวเคลียสที่ระยะเวลาต่างกัน ระยะเวลาที่ต่างกันทำให้เกิดผลึก อัตราการเจริญของผลึก และความหนาแน่นของผลึกที่แตกต่างกัน จำนวนของผลึกที่เกิดขึ้นจะขึ้นกับระยะเวลาการเกิดรีโทรเกรเดชั่นของแป้ง การศึกษารูปแบบทางคณิตศาสตร์ โดยสมการ Avrami (สมการที่ 1) สามารถทำนายอัตราการเกิดรีโทรเกรเดชั่นของแป้งที่ขึ้นกับเวลาการเก็บได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง exponentially linear ($\ln$) กับเวลา (Farhat *et al.*, 2000; Farhat and Blanshard, 2001)

จากสมการ Avrami (Baik *et al.*, 1997)

$$\theta = \frac{Y_L - Y_t}{Y_L - Y_0} = \exp(-kt^n) \quad (1)$$

เมื่อ θ เป็นจำนวนของผลึกที่ได้จากการทดสอบ (เช่น XRD crystallinity index, NMR relaxation rates และ elastic modulus

Y_0 และ Y_L เป็นค่าผลึกที่ระยะเวลา 0 และที่ระยะเวลาที่ผลึกเกิดขึ้นมากที่สุดตามลำดับ

Y_t เป็นค่าของผลึกที่ระยะเวลาใดๆ

k เป็นอัตราค่าคงที่ (time^{-1})

n เป็นค่า Avrami exponent

จากสมการที่ 1 สามารถแปลงเป็นสมการที่ 2 ซึ่งสามารถคำนวณหาอัตราการเกิดรีโทรเกรเดชันได้โดยการหาค่าอัตราการเกิดรีโทรเกรเดชันขึ้นกับระยะเวลาการเก็บ สามารถคำนวณจากสมการที่ 2 โดยค่า Avrami exponent (n) ได้จากความชันของกราฟระหว่างค่า

$$\log \left\{ -\ln \frac{Y_L - Y_t}{Y_L - Y_0} \right\}$$

กับค่า $\log t$ และสามารถหาค่า k ซึ่งเป็นค่าแสดงถึงอัตราการเกิดผลึกหรือการเกิดรีโทรเกรเดชันของเจลแข็ง ถ้าค่า k มาก อัตราการเกิดผลึกหรือการเกิดรีโทรเกรเดชันมีค่ามากโดยค่า k คำนวณได้จากค่า $\log k$ ($\log k$ คือจุดตัดของสมการที่ 2)

$$\text{Log} \left\{ -\ln \left(\frac{Y_L - Y_t}{Y_L - Y_0} \right) \right\} = n \log t + \log k \quad (2)$$

$$Y = mX + C$$

โดยอัตราการเกิดการคืนตัว (Retrogradation) ในเจลแข็งสามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้สมการ Avrami (สมการที่ 2) ค่าคงที่ k จะแสดงถึงค่าคงที่ของอัตราการเกิดการคืนตัว ค่าคงที่

n หรือ Avrami exponent จะแสดงถึงลักษณะการโตของผลึกในเจลแป็งเปียก (1 ถึง 3 มิติ; 1 มิติ, $n=1$; 2 มิติ, $n=2$ และ 3 มิติ, $n=3$) ค่าคงที่ k และ n ที่ได้จากสมการสามารถนำมาคำนวณหาค่า half-time ($t_{1/2}$) ของการเกิดการคืบตัว หรือเวลาที่เจลแป็งรีโทรเกรดได้ร้อยละ 50 ของการเกิดรีโทรเกรเดชันสูงสุด (ดังสมการที่ 4)

$$\frac{\% R_{\infty} - \% R_t}{\% R_{\infty} - \% R_0} = \exp(-kt^n) \quad (3)$$

เมื่อ $\% R_{\infty}$ หมายถึง ร้อยละการเกิดรีโทรเกรเดชันสูงสุด

$\% R_t$ หมายถึง ร้อยละการเกิดรีโทรเกรเดชันที่เวลาใดๆ

$\% R_0$ หมายถึง ร้อยละการเกิดรีโทรเกรเดชันที่เวลาเริ่มต้น (0 วัน)

$$T_{1/2} = (-\ln 0.5/k)^{1/n} \quad (4)$$

3. ปัจจัยที่มีผลต่อค่าสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์

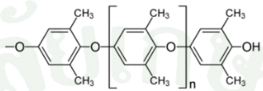
3.1 ปัจจัยที่มีผลต่อค่า T_g ของพอลิเมอร์โดยทั่วไป

เนื่องจาก T_g เป็นอุณหภูมิที่โมเลกุลของพอลิเมอร์ได้รับพลังงานเพียงพอที่จะขยับโมเลกุลโดยการหมุนของแกนหลัก (rotation of main chain) ดังนั้นปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อค่า T_g ของพอลิเมอร์ ปัจจัยที่สำคัญได้แก่

3.1.1 ความยืดหยุ่นของสายโซ่ (chain flexibility) (ปรีชา, 2546)

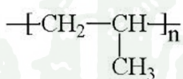
เป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดที่มีผลต่อค่า T_g ของพอลิเมอร์ซึ่งขึ้นอยู่กับความสามารถในการหมุนหรือบิดของแกนหลักของโมเลกุลพอลิเมอร์โดยถ้าแกนหลักมีความยืดหยุ่นมากจะทำให้โมเลกุลมีค่า T_g ต่ำ แต่ถ้าแกนหลักมีความยืดหยุ่นน้อยหรือมีความแข็งแรงมากจะทำให้โมเลกุลมีค่า T_g สูง ตัวอย่างเช่นพอลิเมอร์ที่มีแกนหลักของโมเลกุลเป็นแบบสมมาตร (symmetrical) ที่

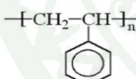
ประกอบด้วยอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันซึ่งมีพันธะที่หมุนได้ง่ายเช่น หมู่ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ โดยพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแกนหลักประกอบด้วยโครงสร้างดังกล่าวจะทำให้แกนหลักของโมเลกุลมีความยืดหยุ่นมากทำให้มีค่า T_g ต่ำได้แก่ พอลิเอทิลีนชนิดมีความหนาแน่นสูง ($(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$) มีค่า T_g เท่ากับ -80 องศาเซลเซียส แต่ถ้าแกนหลักของโมเลกุลประกอบด้วยอะตอมหรือฟังก์ชันที่มีพันธะซึ่งสามารถหมุนได้ยากจะทำให้แกนหลักของโมเลกุลมีความแข็งแรงมากหรือมีความยืดหยุ่นน้อย ทำให้มี

ค่า T_g สูง ได้แก่ พอลิฟีนิลีนออกไซด์  ที่มีค่า T_g เท่ากับ 83 องศาเซลเซียส

3.1.2 โครงสร้างอะตอมหรือหมู่แทนที่ (อินดาส, 2552)

เป็นปัจจัยสำคัญปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อค่า T_g ของพอลิเมอร์ที่โมเลกุลมีโครงสร้างแบบไม่สมมาตรที่มีโครงสร้างเป็น $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ เมื่อ R เป็นอะตอมหรือหมู่แทนที่ ตัวอย่างเช่นถ้าหมู่แทนที่ R มีขนาดใหญ่จะทำให้เกิดการกีดขวาง (steric effect) ต่อการหมุนในแกนหลักของโมเลกุล เช่น หมู่ R เป็น CH_3 หรือเป็นวงแหวน จะทำให้ค่า T_g ของพอลิเมอร์มีค่ามาก ยกตัวอย่าง

เช่น เปรียบเทียบระหว่าง พอลิพอฟิลีน  มีค่า T_g เท่ากับ -20 องศาเซลเซียส ในขณะที่

ที่ พอลิสไตรีน  มีค่า T_g เท่ากับ 100 องศาเซลเซียสและถ้าอะตอมหรือหมู่แทนที่ R สามารถสร้างพันธะทุติยภูมิเช่นพันธะไฮโดรเจนหรือพันธะไดโพลกับโมเลกุลข้างเคียงจะส่งผลให้การหมุนของแกนหลักในโมเลกุลทำได้ยากยิ่งขึ้น กรณีหมู่แทนที่ R เป็นหมู่ไฮดรอกซิล (OH) จะทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลส่งผลให้ค่า T_g ของพอลิเมอร์มีค่ามากเช่นกัน แต่มีในบางกรณีที่กรณีหมู่ R มีขนาดใหญ่ขึ้น แต่ค่า T_g ลดลง เนื่องมาจากผลของการกีดขวางของหมู่ใหญ่ที่จะทำให้เคลื่อนไหวยากกว่าการที่สายโซ่ในโมเลกุลถูกผลักให้อยู่ห่างกันยิ่งขึ้นเพราะความยาวของหมู่ R ที่มากขึ้นเป็นผลให้มีปริมาตรอิสระ (free volume) เพิ่ม การเคลื่อนไหวยากของสายโซ่โมเลกุลจึงมีอิสระเพิ่มขึ้น ค่า T_g จึงลดลง กรณีหมู่ข้างเคียงมีขนาดใหญ่ขึ้นแต่ค่า T_g ลดลงเนื่องจากเกิด self-plasticising effect เช่น พอลิอัลคิลอะไครเลต หมู่ข้างเคียงคือ $-\text{COOR}$ เมื่อหมู่ R มีขนาดใหญ่ขึ้น T_g จะลดลง

3.1.3 น้ำหนักโมเลกุล (Sperling, 1992)

น้ำหนักโมเลกุลหรือขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์ เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อค่า T_g ของพอลิเมอร์ ถึงแม้ว่าพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ จะมีค่า T_g ที่คงที่แต่พบว่าเมื่อน้ำหนักโมเลกุลลดลงค่า T_g ของพอลิเมอร์จะลดลงด้วยดังความสัมพันธ์ในสมการที่ 5

$$T_g = \frac{T_{g\infty} - K}{M} \quad (5)$$

เมื่อ $T_{g\infty}$ คือ T_g ของพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็นอนันต์

K คือ ค่าคงที่

M คือ น้ำหนักโมเลกุล

จากสมการที่ 5 พบว่าเมื่อน้ำหนักโมเลกุล (M) มีค่าลดลงจะทำให้ T_g มีค่าลดลงจาก $T_{g\infty}$ ขณะที่น้ำหนักโมเลกุลมีค่าสูง ๆ จะทำให้ค่า K/M มีค่าเข้าใกล้ศูนย์ ดังนั้น T_g จึงมีค่าเกือบคงที่เท่ากับ $T_{g\infty}$ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า เมื่อน้ำหนักโมเลกุลลดลงนั่นคือขนาดโมเลกุลลดลงทำให้จำนวนปลายสายโซ่ในโมเลกุลมีจำนวนมากขึ้นซึ่งที่ปลายสายโซ่ในโมเลกุลนี้จะต้องการใช้ปริมาตรมากกว่าแกนหลัก ดังนั้นการเพิ่มจำนวนปลายสายโซ่ (chain ends) จึงทำให้ปริมาตรของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นโมเลกุลจึงขยับได้ง่ายขึ้นทำให้ค่า T_g ของพอลิเมอร์ลดลง

3.1.4 โครงสร้างแบบมีกิ่งก้านหรือร่างแหของโมเลกุล (อโนดาส, 2552)

สำหรับพอลิเมอร์ที่โมเลกุลมีโครงสร้างแบบมีกิ่งก้านเมื่อพิจารณาถึงจำนวนกิ่งก้านบนแกนหลักที่มีไม่มากนักจะทำให้ค่า T_g มีค่าลดลง เนื่องจากมีจำนวนปลายสายโซ่ในโมเลกุลเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นหลักการเดียวกับผลของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีต่อค่า T_g และเมื่อพิจารณาถึงจำนวนกิ่งก้านบนแกนหลักที่มีจำนวนมากจะทำให้เกิดการกีดขวางต่อการหมุนของแกนหลัก ซึ่งทำให้ค่า T_g ของพอลิเมอร์มีค่ามากขึ้น สำหรับพอลิเมอร์ที่โมเลกุลเป็นแบบร่างแห การเชื่อมโยงข้ามจะทำให้ค่า T_g มีค่ามากขึ้นเนื่องจากโมเลกุลของพอลิเมอร์ถูกเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์ ทำให้ปริมาตรของพอลิเมอร์ลดลงและโมเลกุลขยับได้ยากขึ้น

พอลิเมอร์โดยทั่วไปจะมีปัจจัยที่ส่งผลต่อค่า T_g มากกว่าหนึ่งปัจจัยที่กล่าวมา โดยจะขึ้นอยู่กับปัจจัยใดจะส่งผลหรือมีความสำคัญมากกว่าปัจจัยอื่น ๆ ก็จะเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อค่า T_g ของพอลิเมอร์

3.2 ปัจจัยที่มีผลต่อค่า T_m ของพอลิเมอร์โดยทั่วไป

เนื่องจาก T_m เป็นอุณหภูมิผลึกที่พอลิเมอร์เกิดการหลอมเหลว ดังนั้นปัจจัยใดที่มีผลต่อความเสถียรและระดับชั้นความเป็นผลึก จะส่งผลต่อค่า T_m ของพอลิเมอร์ ปัจจัยที่สำคัญที่ส่งผลต่อค่า T_m ของพอลิเมอร์ได้แก่

3.2.1 โครงสร้างของแกนหลักของโมเลกุล

พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นเส้นตรงและมีโครงสร้างที่สมมาตรจะทำให้การเรียงตัวกันได้ดีและใกล้ชิดทำให้เกิดผลึกได้ดีทำให้มีค่า T_m มาก แต่ถ้าแกนหลักของโมเลกุลที่ประกอบด้วยหมู่แทนที่ที่มีการจัดเรียงตัวในแบบที่ทำให้การเรียงตัวและการใกล้ชิดกันของโมเลกุลทำได้ยากขึ้นจะทำให้เกิดผลึกได้ยากและทำให้ค่า T_m มีค่าต่ำ (Sperling, 1992)

3.2.2 โครงสร้างของอะตอมหรือหมู่แทนที่

สำหรับพอลิเมอร์ที่โมเลกุลมีโครงสร้างเป็นเชิงเส้น และมีโครงสร้างแบบไม่สมมาตร (linear asymmetrical polymer) ที่มีโครงสร้างเป็น $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ เมื่อ R เป็นอะตอมหรือหมู่แทนที่ ในกรณีที่อะตอมหรือหมู่แทนที่ R มีสภาพขั้วซึ่งสามารถเกิดพันธะทุติยภูมิได้แก่แรงดึงดูดไดโพลหรือพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้ จะทำให้เกิดผลึกที่มีความเสถียรมาก T_m จึงมีค่ามาก แต่ในกรณีที่อะตอมหรือหมู่แทนที่ R ไม่มีสภาพขั้ว T_m ของพอลิเมอร์จะมีค่ามากขึ้น เมื่อ R มีขนาดใหญ่ขึ้นและถ้า R เป็นหมู่อัลคิลที่มีโครงสร้างเป็นเชิงเส้น (linear alkyl group) T_m ของพอลิเมอร์จะลดลงเมื่อหมู่ R นี้มีความยาวของสายโซ่มากขึ้น เนื่องจากหมู่ R นี้จะทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้นโดยทำตัวเป็นพลาสติกไซเซอร์หรือตัวหล่อลื่นระหว่างโมเลกุล ทำให้ผลึกไม่เสถียร ค่า T_m จึงลดลง แต่ถ้าหมู่แทนที่ R มีโครงสร้างเป็นกิ่งก้านจะทำให้ T_m ของพอลิเมอร์มีค่ามากขึ้น (อินดาช, 2552)

3.2.3 โครงสร้างแบบมีกิ่งก้านหรือร่างแหของโมเลกุล

โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบกิ่งก้านหรือร่างแหจะทำให้การเรียงตัวของโมเลกุลไม่ดีและไม่ใกล้ชิดทำให้เกิดผลึกได้ยาก T_m ของพอลิเมอร์จึงลดลง (ปรีชา, 2546)

3.3 ปัจจัยที่มีผลต่อค่าสมบัติทางความร้อนของแป้ง

แป้งเป็นพอลิเมอร์ของน้ำตาลกลูโคส 2 ชนิดคือ อะมิโลสและอะมิโลเพกทิน อะมิโลสมีลักษณะเป็นสายตรงของน้ำตาลแอนไฮโดรกลูโคสที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1-4 ไกลโคซิดิก ส่วนอะมิโลเพกทินมีลักษณะเป็นกิ่งก้านส่วนที่เป็นเส้นตรงประกอบด้วยน้ำตาลแอนไฮโดรกลูโคสเรียงต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1-4 ไกลโคซิดิก ส่วนจุดแยกเป็นกิ่งก้านจะต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1-6 ไกลโคซิดิก สมบัติของแป้งจะแตกต่างกันไปตามชนิดของแป้ง องค์ประกอบของอะมิโลสและอะมิโลเพกทินภายในโมเลกุลของแป้ง เนื่องจากมีความแตกต่างทางโครงสร้างภายในโมเลกุลทำให้แป้งแต่ละชนิดมีสมบัติทางความร้อน ได้แก่ T_g (gelatinization temperature) ค่า T_g (glass transition temperature) และสมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชันแตกต่างกันซึ่งมีปัจจัยหลายประการที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลง ค่า T_g และค่า T_g ของแป้ง

3.3.1 ปัจจัยที่มีผลต่อค่าสมบัติการเกิดเจลลิตในเซชันของแป้ง

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดเจลลิตในเซชันของแป้ง ได้แก่ โครงสร้างของอะมิโลสและอะมิโลเพกทิน สัดส่วนของอะมิโลสและอะมิโลเพกทิน ปริมาณไขมันในเมล็ดแป้ง และปริมาณน้ำ ซึ่งในเรื่องของปริมาณน้ำเป็นปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดเจลลิตในเซชันของแป้งเป็นอย่างมาก โดยพบว่าการเกิดเจลลิตในเซชันของเมล็ดแป้งนั้นจะเกิดได้อย่างสมบูรณ์ในสถานะที่มีปริมาณน้ำสูงโดยพิกที่ได้จากเครื่อง DSC จะมีลักษณะเป็นพิกเดียว (single endotherm) เช่นงานวิจัยของ Lund (1984) ซึ่งวิเคราะห์การเกิดเจลลิตในเซชันด้วยเครื่อง DSC พบว่าที่อัตราส่วนแป้ง : น้ำ มากกว่า 1 : 2 พิกการดูดความร้อนจะเป็นพิกเดียว เช่นเดียวกับ Tester and Morrison (1990) พบว่ากราฟจากเครื่อง DSC มีลักษณะเป็นพิกเดียวเมื่อมีน้ำเป็นสัดส่วนปริมาตร (volume fraction) เท่ากับ 0.7 สอดคล้องกับ Donovan (1979) ศึกษาการเกิดเจลลิตในเซชันในระดับน้ำ สูง กลาง ต่ำ และพบว่าเมื่อเมล็ดแป้งอยู่ในสถานะที่มีน้ำมากพอที่ระดับน้ำปริมาณสูงก็มีสัดส่วนของปริมาตรน้ำมากกว่า 0.7 โครงสร้างผลึกจะถูกสลายได้หมดเกิดพิกเพียงพิกเดียว

มีผลการทดลองที่พบว่า การเกิดเจลลิตในเซชันในสภาวะที่มีน้ำปานกลาง พิกการดูดกลืนความร้อนมีลักษณะกว้างคล้ายมีพีกเล็กๆหลอมรวมกันอยู่ (shoulder peak) เช่นการทดลองของ Loud (1984) พบว่าอัตราส่วนของแป้ง : น้ำ เท่ากับ 1 : 1.5 พิกที่ได้มีขนาดเล็กและมีความกว้างคล้ายมีการเชื่อมต่อกันอยู่ Eerlingen *et al.* (1994) ศึกษาการเกิดเจลลิตในเซชันของแป้งข้าวโพดข้าวเหนียวที่อัตราส่วนแป้ง : น้ำ เท่ากับ 1 : 1 และวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC พบว่าพิกที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็น 2 ช่วง (biphasic peak) ซึ่งพิกนี้จะเคลื่อนที่ไปที่อุณหภูมิสูงขึ้นหากปริมาณน้ำลดลง นอกจากนี้แล้วปริมาณน้ำยังมีผลต่อการเกิดเจลลิตในเซชันของแป้ง กล่าวคือเมื่อปริมาณน้ำน้อยลงช่วงอุณหภูมิในการเกิดเจลลิตในเซชันจะเพิ่มสูงขึ้น (Fredriksson *et al.*, 1998) ในสภาวะที่มีปริมาณน้ำต่ำมากแป้งจะเกิดการเจลลิตในเซชันได้ไม่สมบูรณ์หรือไม่เกิดเจลลิตในเซชันโดยพิกการดูดกลืนความร้อนจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงมากและมีลักษณะเป็นพีกเดี่ยว Ghiasi *et al.* (1982) พบว่าระบบที่มีปริมาณน้ำต่ำกว่าร้อยละ 30 จะไม่เกิดการเจลลิตในเซชัน

3.3.2 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชั่น

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดรีโทรเกรเดชั่นของแป้งได้แก่ โครงสร้างของอะมิโลสและอะมิโลเพกทิน สัดส่วนของอะมิโลสและอะมิโลเพกทิน อุณหภูมิที่ใช้ในการเก็บรักษา ปริมาณไขมันในเมล็ดแป้งและปริมาณน้ำ มีหลายงานวิจัยที่แสดงให้เห็นว่าปริมาณน้ำในเจลแป้ง (starch gel) เป็นปัจจัยที่สำคัญมากต่อการเกิดรีโทรเกรเดชั่น โดยเจลแป้งที่มีปริมาณน้ำร้อยละ 50 สามารถเกิดรีโทรเกรเดชั่นได้มากที่สุด จากงานวิจัยของ Gumandson (1994) ศึกษาเจลแป้งที่มีปริมาณน้ำร้อยละ 10 – 80 พบว่าเจลแป้งเปียกร้อยละ 50-55 เกิดรีโทรเกรเดชั่นได้มากที่สุด นอกจากนี้ Liu and Thomson (1998) พบว่าเมื่อปริมาณน้ำในเจลแป้งสูงขึ้นค่าพลังงานในการสลายโครงสร้างผลึกในเจลแป้ง (ΔH_R) จะเพิ่มสูงขึ้นจนถึงค่าสูงสุดซึ่งแป้งแต่ละชนิดใช้พลังงานแตกต่างกันและค่าพลังงานดังกล่าวจะลดลงอีกครั้งเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น มีงานวิจัยหลายฉบับพบว่าเจลแป้งที่มีปริมาณน้ำต่ำมากจะไม่เกิดการรีโทรเกรเดชั่น เนื่องจากเจลดังกล่าวอยู่ในสภาวะคล้ายแก้ว (glassy state) ทำให้การรวมตัวกันใหม่ของโมเลกุลเกิดขึ้นได้น้อยและรีโทรเกรเดชั่นเกิดขึ้นได้มากขึ้นเมื่อปริมาณน้ำในเจลแป้งเพิ่มขึ้น การเกิดรีโทรเกรเดชั่นจึงเพิ่มขึ้นจนถึงปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดรีโทรเกรเดชั่นมากที่สุดและเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นอีกรีโทรเกรเดชั่นในครั้งนี้จะเกิดน้อยลง

3.3.3 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติสถานะคล้ายแก้วของแป้ง

ก. ปริมาณความชื้นของแป้ง

ปริมาณน้ำในแป้งมีผลอย่างมากกับค่า T_g ของแป้งอย่างมาก ซึ่งน้ำมีคุณสมบัติเป็นพลาสติกไซเซอร์โดยจะไปลดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์และเพิ่มปริมาตรอิสระ (free volume) ส่งผลทำให้ค่า T_g ของพอลิเมอร์ลดลงปริมาณความชื้นที่อยู่ในแป้งจึงมีผลโดยตรงต่อค่า T_g โดยเมื่อปริมาณความชื้นเพิ่มขึ้นมีผลทำให้ค่า T_g ลดลง ภาพที่ 14 เป็นเทอร์โมแกรมจากเครื่อง DSC ของแป้งสาลีที่มีความชื้นแตกต่างกัน โดยพบว่าเมื่อแป้งมีความชื้นสูงขึ้นค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และอุณหภูมิเจลาติไนเซชันเริ่มต้น (T_{OG}) จะมีค่าลดลงเนื่องจากน้ำเป็นพลาสติกไซเซอร์ทำให้ภายในโมเลกุลแป้งมีปริมาตรอิสระเพิ่มมากขึ้น ค่า T_g และค่า T_{OG} จึงลดลง (Zeleznaik and Hosney, 1987)

การทำนายผลของการเติมพลาสติกไซเซอร์ต่อค่า T_g ของแป้งมีความสำคัญมากเนื่องจากปริมาณความชื้นมีผลต่ออายุการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบหลักในผลิตภัณฑ์นั้น ๆ ด้วย ในกรณีที่มีแป้งมีความชื้น องค์ประกอบที่ 1 คือ แป้ง องค์ประกอบที่ 2 คือน้ำ การคำนวณจะใช้สมการที่พัฒนาโดย Couchman and Karasz. (1978) ดังสมการที่ 6

$$T_g = \frac{x_1 T_{g1} + \left(\frac{\Delta C_{p1}}{\Delta C_{p2}} \right) x_2 T_{g2}}{x_1 + \left(\frac{\Delta C_{p1}}{\Delta C_{p2}} \right) x_2} \quad (6)$$

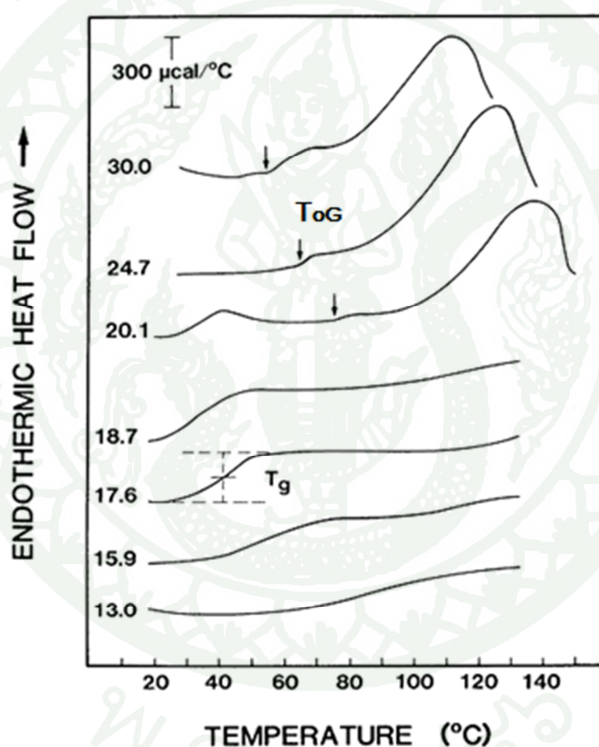
เมื่อ x_1 และ x_2 คือเศษส่วนน้ำหนัก (weight fraction) ขององค์ประกอบที่ 1 และ 2

T_{g1} และ T_{g2} คือ อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วขององค์ประกอบที่ 1 และ 2

ΔC_{p1} และ ΔC_{p2} คือค่าความจุความร้อนจำเพาะที่เปลี่ยนไประหว่าง Glassy กับ Rubbery state ขององค์ประกอบที่ 1 และ 2

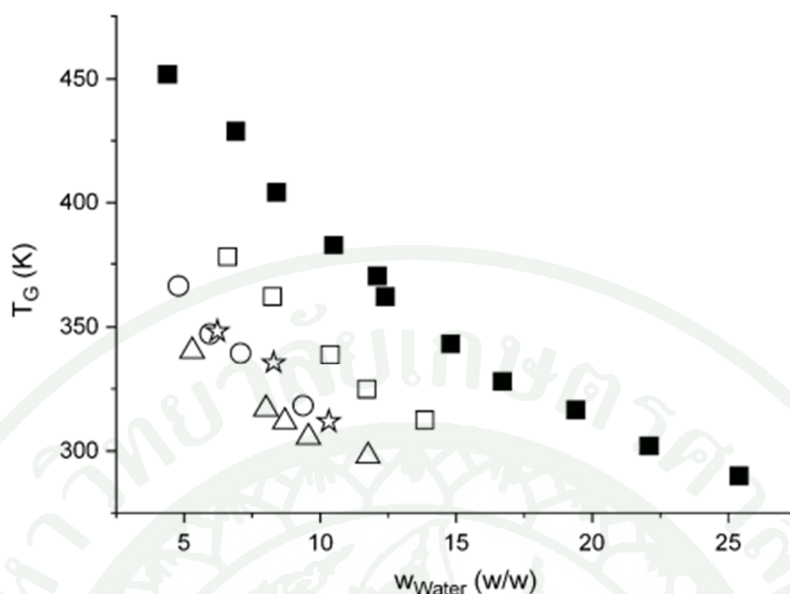
ข. น้ำหนักโมเลกุล

น้ำหนักโมเลกุลเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่า T_g เมื่อน้ำหนักโมเลกุลลด ขนาดโมเลกุลที่ลดลงทำให้จำนวนปลายสายโซ่ในโมเลกุลมีจำนวนมากขึ้นการเพิ่มจำนวนปลายสายโซ่ทำให้ปริมาตรเพิ่มขึ้นโมเลกุลยืดหยุ่นมากขึ้นทำให้ค่า T_g ของแป้งลดลง ภาพที่ 15 เป็นกราฟความสัมพันธ์ของปริมาณน้ำในมอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งข้าวโพดกับค่า T_g พบว่าเมื่อปริมาณน้ำเท่ากับค่าสมมูลเดกซ์โทรสต่ำ (DE เท่ากับ 2) มีค่า T_g สูงกว่าค่าสมมูลเดกซ์โทรสสูง (DE เท่ากับ 19) (Avaltroni *et al.*, 2004)



ภาพที่ 14 เทอร์โมแกรมจาก DSC ของแป้งสาลีที่มีปริมาณความชื้นแตกต่างกัน ลูกศรชี้ไปที่อุณหภูมิเจลาติไนเซชันเริ่มต้น (T_{OG}) ที่ปริมาณความชื้นร้อยละ 20.1, 24.7 และ 30 ส่วนอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) จะพบในตัวอย่างที่มีความชื้นร้อยละ 13, 15.9, 17.6, 18.7 และ 20.1

ที่มา: Zeleznak and Hosney (1987)



ภาพที่ 15

ค่า T_g ของมอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งข้าวโพดที่มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสต่างกัน
สี่เหลี่ยมทึบแสง คือ แป้งข้าวโพด

สี่เหลี่ยม คือ มอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งข้าวโพด DE เท่ากับ 2

วงกลม คือ มอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งข้าวโพด DE เท่ากับ 10

สามเหลี่ยม คือ มอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งข้าวโพด DE เท่ากับ 19

ดาว คือ มอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งข้าวโพดที่มี DE เท่ากับ 2-19 ผสมกัน

ที่มา: Avaltroni *et al.* (2004)

ก. โครงสร้างทางเคมีของแป้ง

แป้งสามารถดัดแปรเพื่อปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีให้เหมาะสมกับการนำไปใช้ได้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมซึ่งหนึ่งในวิธีการดัดแปรแป้งคือการดัดแปรทางเคมี เช่น การเติมหมู่แทนที่ได้แก่ แอซีทิล ซัคซินิล ลงไปแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลแป้งเพื่อให้แป้งมีสมบัติที่ดีขึ้นได้แก่ทำให้มีลักษณะของเนื้อสัมผัสที่ดีขึ้น การกินตัว และการสูญเสียน้ำหนักของแป้งเปียกลดลง นอกจากสมบัติทางกายภาพของแป้งดัดแปรจะเปลี่ยนแล้วสมบัติทางความร้อนของแป้งดัดแปรได้แก่ สมบัติเจลาติไนซ์เซชัน สมบัติรีโทรเกรเดชันและอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วของแป้งดัดแปรจะเปลี่ยนแปลงไปโดยสามารถวัดสมบัติเจลาติไนซ์เซชัน (T_{PG}) และพลังงานที่ใช้สลาย

โครงสร้างผลึก (ΔH_G) ของแป้งดัดแปรได้โดยใช้เครื่อง DSC เนื่องจากหมู่แทนที่ที่เข้ามาแทนที่ในโมเลกุลแป้งดัดแปรทำให้อุณหภูมิและพลังงานเอนทาลปีในการทำให้แป้งเกิดเจลละในเซชันลดลง และเมื่อค่าระดับการแทนที่เพิ่มขึ้นค่าอุณหภูมิและพลังงานเอนทาลปีที่ใช้ก็จะลดต่ำลง เนื่องจากหมู่แทนที่ที่เข้าไปแทนที่ทำให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลแป้งอ่อนแอลงมีผลทำให้แป้งเกิดการเจลละในเซชันได้ที่อุณหภูมิต่ำลง (Doungjai and Sanguansri, 2006) ส่วนสมบัติรีโทรเกรเดชันนั้นส่วนใหญ่ร้อยละการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งดัดแปรจะมีค่าต่ำกว่าแป้งดิบ เนื่องจากหมู่แทนที่ที่เข้ามาแทนที่ในโมเลกุลแป้งจะเป็นตัวขัดขวางการกลับมาเรียงตัวกันใหม่ของโมเลกุลแป้งที่อยู่ใกล้กันทำให้อุณหภูมิและพลังงานเอนทาลปีในการทำลายโครงสร้างผลึกของเจลแป้งดัดแปรลดลง (Singh *et al.*, 2004) สำหรับค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของแป้งดัดแปรนั้นมีปัจจัยหลายประการที่เข้ามาเกี่ยวข้องได้แก่ ปริมาณความชื้น น้ำหนักโมเลกุลของแป้งและลักษณะโครงสร้างทางโมเลกุลของแป้ง (Tolstoguzov, 2000) โดยปริมาณความชื้นมาจากการเติมพลาสติกไซเซอร์ลงไปคือน้ำทำให้เกิดปริมาตรอิสระเพิ่มขึ้นในโมเลกุลแป้งค่า T_g จึงมีค่าลดลงต่ำกว่าแป้งดิบ ส่วนน้ำหนักโมเลกุลของแป้งพบว่าเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของแป้งลดลงปริมาตรอิสระในโมเลกุลแป้งจะเพิ่มมากขึ้นการเคลื่อนตัวของโมเลกุลเกิดความยืดหยุ่นมากยิ่งขึ้นค่า T_g จึงมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับแป้งดิบ (Avaltroni *et al.*, 2004) ส่วนลักษณะโครงสร้างทางโมเลกุลของแป้งสำหรับแป้งดัดแปรนั้นการเติมหมู่แทนที่ที่มีแนวโน้มทำให้ค่า T_g ลดลงเนื่องจากเกิดปรากฏการณ์ self-plasticising effect ทำให้ปริมาตรอิสระ (free volume) เคลื่อนไหวภายในโมเลกุลแป้งมีมากขึ้นการเคลื่อนไหวของสายโซ่ในโมเลกุลแป้ง (molecular mobility) ดียิ่งขึ้น ค่า T_g จึงมีค่าลดลง (Sperling, 2006)

4. การดัดแปรแป้ง

แป้งดัดแปร (modified starch) ตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม มอก.1073-2535 หมายถึงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำแป้ง (starch) เช่น แป้งมันสำปะหลัง แป้งข้าวโพด แป้งมันฝรั่ง แป้งสาลี มาเปลี่ยนสมบัติทางเคมีและ/หรือทางฟิสิกส์จากเดิมด้วยความร้อน และ/หรือเอนไซม์ และ/หรือสารเคมีชนิดต่างๆ เพื่อให้เหมาะกับการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอาหารต่างๆ ซึ่งคุณลักษณะเกณฑ์ชี้บ่งต่างๆของแป้งดัดแปรแต่ละประเภทจะต้องเป็นไปตามข้อกำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (2535)

4.1 วัตถุประสงค์ในการดัดแปรแป้ง

เนื่องจากแป้งดิบได้มีการถูกใช้ในการเป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆมาตั้งแต่สมัยโบราณ ในผลิตภัณฑ์อาหารนั้นพบว่าแป้งดิบในธรรมชาติยังมีข้อจำกัดในการเป็นสารให้ความข้นหนืดและเนื้อสัมผัสที่ดีซึ่งไม่เป็นที่ต้องการต่อการใช้ในระดับอุตสาหกรรมเนื่องจากมีความต้านทานต่อความร้อน แรงเฉือนได้น้อยและมีช่วงความหนืดที่แคบ นอกจากนี้ยังเกิดการคิ่นตัวและเกิดการสูญเสียน้ำของเจลแป้งเปียก (Betancur *et al.*, 1997) หากสามารถเปลี่ยนแปลงสมบัติเหล่านี้ของแป้งจะสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมได้มากขึ้น ดังนั้นจึงมีการดัดแปรสมบัติบางประการของแป้งดิบเพื่อให้เหมาะสมต่อการใช้งานเช่น ทำให้มีลักษณะของเนื้อสัมผัสที่ดีขึ้น คงทนต่อสภาวะในการผลิตได้ดี การเกิดเจลาติไนเซชัน การคิ่นตัว และการสูญเสียน้ำของเจลแป้งเปียกลดลง มีความคงตัวในการคิ่นรูปจากการแช่เยือกแข็งเพิ่มขึ้น ลักษณะของเจลแป้งเปียกดีขึ้น มีสมบัติความเป็นกาวเพิ่มขึ้น มีสมบัติความไม่ชอบน้ำหรือความสามารถในการผสมกับตัวทำละลายอื่นๆเพิ่มขึ้น (กล้าณรงค์และเกื้อกุล, 2546)

4.2 วิธีการดัดแปรแป้ง

Be Miller (1997) ได้แบ่งการดัดแปรแป้งไว้ 3 กลุ่มดังนี้

4.2.1 การดัดแปรทางกายภาพ (Physical Modification)

ก. เจลาติไนเซชัน (gelatinization) เป็นการให้ความร้อนแก่แป้งจนผ่านขั้นตอนของเจลาติไนเซชัน แล้วทำให้แห้งทันที เช่น pregelatinized starch

ข. แป้งละลายน้ำเย็น (granular - cold - water - soluble - starch : GCWSS) เป็นการแปรรูปจนได้แป้งที่สามารถละลายได้ในน้ำเย็นโดยผ่านขั้นตอนการเกิดเจลาติไนเซชัน

ค. การลดขนาดเม็ดแป้งโดยทางกล การทำให้เม็ดแป้งแตกโดยทางกลโดยจะได้เม็ดแป้งที่มีขนาดเล็กกว่าปกติ

ง. annealing เป็นการให้ความร้อนในขณะที่เม็ดแป้งอยู่ในอุณหภูมิต่ำกว่าจุดเจลาติไนเซชัน

จ. การแปรรูปด้วยความร้อนชื้น (heat moisture treatment) เป็นการให้ความร้อนสูงกว่าจุดเจลาติไนเซชันแก่แป้งในขณะที่แป้งมีความชื้นต่ำ

4.2.2 การตัดแปรทางเทคโนโลยีชีวภาพ (Biotechnological Modification)

การเปลี่ยนแปลงสมบัติของแป้งโดยใช้การเปลี่ยนแปลงทางพันธุกรรม

ก. Waxy starch คือ แป้งที่มีอะมิโลสต่ำหรือไม่มีเลย

ข. High – amylase starch คือ แป้งที่มีอะมิโลสสูง

4.2.3 การตัดแปรทางเคมี (Chemical Modification)

ก. กระบวนการคอนเวอร์ชัน (conversion process)

เป็นการตัดแปรแป้งที่มีผลทำลายโมเลกุลแป้งให้มีขนาดเล็กลง ความแข็งแรงของเม็ดแป้งลดลงความสามารถในการพองตัวและความชื้นหนืดจะน้อยลงทำให้แป้งละลายได้ในความเข้มข้นที่สูงกว่าแป้งธรรมชาติ (Wurzburg, 1987) โดยวัตถุประสงค์หลักของการตัดแปรแป้งวิธีนี้เพื่อทำให้สามารถใช้แป้งได้มากขึ้น เพิ่มความสามารถในการละลายน้ำ ควบคุมความแข็งแรงของเจลแป้งเปียกและมีความหนืดในขณะร้อนลดลง โดยทั่วไปจะใช้แป้งได้ไม่เกินร้อยละ 6 เพราะจะให้ความหนืดสูงมากแต่ในผลิตภัณฑ์บางอย่างเช่น ลูกกวาดที่มีลักษณะเป็นกัมที่นุ่ม ต้องการแป้งที่มีความหนืดต่ำที่มีปริมาณของแข็งสูงๆ เพื่อให้เกิดโครงสร้างของเจลแป้งเปียกและการแข็งตัว จึงจำเป็นต้องใช้แป้งที่ตัดแปรด้วยวิธีการคอนเวอร์ชัน (Light, 1990)

กระบวนการคอนเวอร์ชัน แบ่งออกได้ 4 วิธีคือ

- การไฮโดรไลซ์ด้วยกรด (acid thinning) เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างแป้งกับกรดเกลือหรือกรดกำมะถันเจือจาง กรดจะตัดโมเลกุลของแป้งให้มีขนาดโมเลกุลเล็กลง

จนได้ความหนืดที่ต้องการได้ผลิตภัณฑ์แป้งย่อยด้วยกรด (acid – modified starch) หรือ thin – boiling starch

- เด็กซ์ทรินไนซ์เซชัน (dextrinization) เป็นการลดขนาดหรือเปลี่ยนการจับเกาะ (depolymerization หรือ transglycosylation) โดยใช้ความร้อน หรือ ความร้อนกับกรด เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่พันธะแอลฟา -1-4 และ repolymerization ในเม็ดแป้ง ผลิตภัณฑ์ที่ได้แบ่งเป็น 3 ชนิด คือ เด็กซ์ทรินขาว เด็กซ์ทรินเหลือง และบริทิชกัม ขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ในการผลิต ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา และ ค่าความเป็นกรด-ด่าง

- ออกซิเดชัน (oxidation) เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างแป้งกับสารออกซิไดซ์ เช่น โซเดียมไฮโปคลอไรท์ แคลเซียมไฮโปคลอไรท์ โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต เป็นต้น ในการทำปฏิกิริยาจะทำให้โครงสร้าง คุณสมบัติทางเคมีและขนาดโมเลกุลของแป้งเปลี่ยนแปลงไป ได้แป้งดัดแปรที่เรียกว่าแป้งออกซิไดซ์ (oxidized starch)

ก. การทำครอสลิง (cross linking)

การทำครอสลิงเป็นการดัดแปรโดยให้แป้งทำปฏิกิริยากับสารเคมี เช่น โซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต ฟอสฟอรัสออกซีคลอไรด์ แอซติกแอนไฮไดรด์ใช้ร่วมกับกรดแอซิฟิก อีพิคลอโรไฮดริน เป็นต้น ปฏิกิริยาครอสลิงเกิดที่หมู่ไฮดรอกซิลตั้งแต่ 2 หมู่ขึ้นไปในหน่วยแอนไฮโดรกลูโคสของแป้งกับสารเคมีทำให้เกิดพันธะโควาเลนต์เป็นสะพานเชื่อมระหว่างโมเลกุลแป้งทำให้โครงสร้างแป้งมีความแข็งแรงมากขึ้น อุณหภูมิในการเกิดเจลลิตในเซชันเพิ่มขึ้น ทนต่อ ความร้อน แรงเฉือน และความเป็นกรด เหมาะที่จะใช้ในอาหารที่มีความเป็นกรดสูง แป้งครอสลิงมีหลายชนิด เช่น ไดสตาร์ชอะดิเปต (distarch adipate) ไดสตาร์ชฟอสเฟต (distarch phosphate)

ข. ปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution)

ปฏิกิริยานี้จะเติมหมู่ฟังก์ชัน (functional groups) เข้าไปแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลของโมเลกุลแป้งทำให้แป้งมีคุณสมบัติเปลี่ยนแปลงไปเช่น อุณหภูมิในการเกิดเจลลิตในเซชัน ลดลง ความข้นหนืดสูงขึ้น ความใสเพิ่มขึ้น การเกิดการกั้นตัวและการแยกตัวของน้ำลดลง จับกับไขมันได้ดีขึ้น คงตัวต่อสภาพการละลายหลังการแช่เยือกแข็ง สารเคมีที่ใช้ทำปฏิกิริยามีหลายชนิด

ขึ้นกับหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการ แป้งดัดแปรที่ได้จะมีสมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์แตกต่างกันไปตามหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของแป้งซึ่งการแทนที่สารในโมเลกุลเดี่ยวของแป้ง (monostarch substitution) นี้เกิดทั้งปฏิกิริยาอีเทอร์รีฟิเคชันเช่น แป้งแคทไอออนิก (cationic starch) แป้งไฮดรอกซีเอทิล (hydroxyethyl starch) หรือปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน เช่น แป้งแอซิเตต (starch acetate) แป้งซัคซิเนต (starch succinate) แป้งออกเทนนิล ซัคซิเนต (starch octenyl succinate)

การแทนที่ของหมู่ฟังก์ชันภายในเม็ดแป้งจะแสดงค่าเป็นระดับการแทนที่ (Degree of Substitution ; DS) คือจำนวนหมู่ฟังก์ชันที่มาแทนที่หมู่ไฮดรอกซิล (OH) ต่อจำนวนหน่วยแอนไฮโดรกลูโคส (Anhydroglucose Unit ; AGU) ดังแสดงในสมการที่ (7) ทั้งนี้ในหนึ่งหน่วยของโมเลกุลกลูโคสมีหมู่ไฮดรอกซิลที่ถูกแทนที่ได้ 3 หมู่ คือ คาร์บอนตำแหน่งที่ 2, 3 และ 6 ถ้าหมู่ไฮดรอกซิลทั้ง 3 หมู่ถูกแทนที่จะมีค่าระดับการแทนที่เท่ากับ 1 ดังนั้นค่าระดับการแทนที่จะบ่งบอกถึงจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลที่ถูกแทนที่เท่านั้น แต่ไม่สามารถระบุถึงตำแหน่งที่ถูกแทนที่ได้ เนื่องจากระดับการแทนที่จะเป็นการแสดงค่าเฉลี่ยของทั้งกลุ่มโมเลกุล (กล้าณรงค์และเกื้อกูล, 2546)

โดยค่าระดับการแทนที่ (Degree of Substitution, DS) สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 7 มีสูตรดังนี้

$$DS = \frac{\text{โมลของหมู่ไฮดรอกซิลที่ถูกแทนที่}}{\text{โมลของแอนไฮโดรกลูโคส}} \quad (7)$$

5. แป้งดัดแปรแบบเอสเทอร์รีฟิเคชัน

5.1 แป้งแอซิเตต

แป้งแอซิเตตเป็นแป้งดัดแปรที่มีการใช้โดยทั่วไปได้จากปฏิกิริยาแอซิทิเลชัน (acetylation) ระหว่างแป้งกับสารเคมีที่มีหมู่แอซิทิลเช่น แอซิติกแอนไฮไดรด์ ไวนิลแอซิเตต หรือกรดแอซิติกหมู่แอซิทิลคือหมู่ $O=C-R$ ซึ่งมีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) มากกว่าจะเข้าแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลภายในโมเลกุลของแป้งทำให้ยับยั้งการรวมตัวกันของอะมิโลสและอะมิโลเพกทิน ทำให้แป้งสามารถต้านทานการคืนตัวหลังจากเกิดแป้งเปียกและทำให้เย็นลง โดยส่วนใหญ่แป้งแอซิ

เทศจะมีหมู่แทนที่ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2 ในการนำแป้งมาดัดแปรโดยมีวัตถุประสงค์เพื่อนำมาใช้ในอาหารเป็นสารให้ความข้นหนืดนั้น แป้งแอซิเตดจะจัดอยู่ในประเภทที่มีระดับการแทนที่ต่ำ (Low-DS starch acetate) คือมี DS ต่ำกว่า 0.2 ข้อดีของระดับการแทนที่ในระดับต่ำคือสามารถรักษาสภาพของเม็ดแป้งไว้ได้ตลอดการทำปฏิกิริยา และทำให้บริสุทธิ์โดยการล้างน้ำ แล้วแยกแป้งออกโดยการเหวี่ยงหรือการกรอง (Jarowenko, 1986) แป้งแอซิเตดมีสมบัติทำให้อุณหภูมิการเกิดเจลาคติในเซชันลดลงหรือใกล้เคียงกับแป้งที่ไม่ผ่านการดัดแปร มีความคงตัวต่อการกั้นตัวของแป้ง และแป้งจะมีความใสมากขึ้นและมีความคงตัวต่อสภาพการละลายหลังการแช่เยือกแข็ง (freeze – thaw stability) นอกจากนี้ แป้งแอซิเตดสามารถใช้เป็นสารเพิ่มความข้นหนืด (thickener) ในอาหารหลายๆชนิด รวมไปถึงอาหารแช่เย็นและอาหารแช่แข็ง เช่น พายผลไม้ น้ำเกรวี่ และน้ำสลัด (Shon and Yoo, 2006)

สารเคมีที่สามารถใช้ได้ในการดัดแปรแป้งเพื่ออุตสาหกรรมอาหารมี 2 ชนิดได้แก่ แอซิติกแอนไฮไดรด์และไวนิลแอซิเตด โดยในการผลิตแป้งแอซิเตดอนุญาตให้ใช้แอซิติกแอนไฮไดรด์ได้ โดยผลิตภัณฑ์สุดท้ายจะมีปริมาณหมู่แอซิติลได้สูงสุดร้อยละ 2.5 (โดยน้ำหนักแห้ง) หรือใช้ไวนิลแอซิเตดได้สูงสุดร้อยละ 7.5 โดยผลิตภัณฑ์สุดท้ายจะมีปริมาณหมู่แอซิติลสูงสุดร้อยละ 2.5 (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1988) ส่วนมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม มอก. 1073-2535 ได้ระบุเกณฑ์ที่กำหนดของแป้งแอซิเตดเช่นเดียวกับ FAO ว่า สารที่ใช้ทำปฏิกิริยา คือ แอซิติกแอนไฮไดรด์หรือไวนิลแอซิเตดไม่เกินร้อยละ 7.5 โดยมีเกณฑ์กำหนดหมู่แอซิติลไม่เกินร้อยละ 2.5 (สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม, 2535)

5.1.1 ปฏิกิริยาการเกิดแป้งแอซิเตด

ปฏิกิริยาแอซิติเลชันเกิดขึ้นระหว่างเม็ดแป้งหรือแป้งที่ผ่านการเจลาติไนซ์แล้วกับแอซิติกแอนไฮไดรด์โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในการควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างในระหว่างการผลิตปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งคือการเติมหมู่แทนที่ลงไปในโมเลกุลแป้ง คุณลักษณะของหมู่แทนที่นี้มีอิทธิพลต่อสมบัติของแป้ง (Fleche, 1995) หมู่แทนที่ของแป้งแอซิเตด คือหมู่แอซิติลซึ่งจะเกาะกับโมเลกุลของแป้งด้วยพันธะโคเวเลนต์ (Jarowenko, 1987) โดยระดับการแทนที่ (Degree of substitution; DS) มากที่สุดคือ 3 โมลของหมู่แอซิติลต่อ 1 โมลของหน่วยแอนไฮโดรกลูโคส เมื่อหมู่แอซิติลเข้าแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลอิสระทั้ง 3 หมู่ที่อยู่ในแต่ละหน่วย ค่า DS จะเท่ากับ 3 โดยการผลิตแป้งแอซิเตดที่มีระดับการแทนที่ต่ำโดยมีน้ำเป็นตัวกลางสามารถทำได้โดยเติมแอซิติกแอนไฮ

ค้างสามารถไฮโดรไลซ์หมู่แอซิติลให้หลุดออกจากโมเลกุลของแป้ง แล้วหมู่ไฮดรอกซิลจะกลับเข้าไปแทนที่ ดังสมการที่ 11 ซึ่งเรียกว่าการเกิดดีแอซิติลเลชัน (deacetylation) โดยแป้งอิเทอร์จะทนต่อการสลายตัวด้วย กรด เบส และสารออกซิไดส์อย่างอ่อนๆ ส่วนแป้งเอสเทอร์ เช่น แป้งแอซิติทจะเกิดการสลายตัวได้ง่าย โดยจะเกิดไฮโดรไลซิสด้วยค่าคงที่อัตราเร็วเช่น แป้งแอซิติทที่อยู่ในสภาพเป็นเม็ดแป้งที่มีหมู่แอซิติลร้อยละ 1.8 จะเกิดดีแอซิติลเลชันอย่างสมบูรณ์ในเวลา 4 ชั่วโมงที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 11 และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงไม่ควรนำแป้งแอซิติทไปใช้ในสภาวะที่เป็นด่างแก่เพราะเมื่อเกิดปฏิกิริยาดีแอซิติลเลชันแล้วแป้งจะกลับไปมีคุณสมบัติเหมือนแป้งที่ยังไม่ได้ผ่านการดัดแปร (Rutenberg and Solarek, 1984; Jarowenko, 1987)

5.1.2 วิธีการเตรียมแป้งแอซิติท

การเตรียมแป้งแอซิติทโดยหลักๆแล้วมี 3 วิธี ดังนี้

ก. การผลิตแป้งแอซิติทโดยไม่ใช้น้ำเป็นตัวกลาง (DS สูง)

แป้งทำปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิกแอนไฮไดรด์โดยใช้ไพริดีน (pyridin) เป็นตัวทำละลายสามารถผลิตแป้งแอซิติทที่มีระดับการแทนที่เท่ากับ 3 แต่สำหรับการผลิตในทางการค้าโดยใช้สารละลายนี้ยังมีปัญหาอยู่เนื่องจากไพริดีนมีราคาแพง มีกลิ่นไม่พึงประสงค์ ล้างออกจากผลิตภัณฑ์ได้ยาก และมีค่าใช้จ่ายในการกำจัดสูง (Tessler and Billmers, 1996)

ข. การผลิตแป้งแอซิติทโดยใช้น้ำเป็นตัวกลาง (DS ปานกลาง)

การผลิตแป้งแอซิติทที่มีระดับ DS ปานกลางสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ มีคุณสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) ในการผลิตปรับปรุงคุณสมบัติของแป้งด้วยแอซิดิกแอนไฮไดรด์ร้อยละ 40 ควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างให้อยู่ที่ 8.0 เมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 3 ปรับคุณสมบัติของแป้งหลายครั้งจะได้ระดับการแทนที่เพิ่มขึ้น

ก. การผลิตแป้งแอชีเทตโดยใช้น้ำเป็นตัวกลาง (DS ต่ำ)

เติมสารเคมีที่ใช้ในการดัดแปรแป้ง เช่นแอชีดิกแอนไฮไดรด์หรือไวนิลแอชีเตดลงในสารแขวนลอยของแป้ง ความเข้มข้นของแป้งที่ผสมกับน้ำอยู่ระหว่างร้อยละ 30-55 ขึ้นอยู่กับเทคนิคของการผสมเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในด้านของผลิตผล ในการทำปฏิริยามักใช้อุณหภูมิในช่วง 25-30 องศาเซลเซียส และควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างให้อยู่ที่ 7-11 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 หลังจากนั้นใช้กรดเจือจางปรับสารแขวนลอยให้มีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 5.5 -6.5 กรอง ล้างเกลือและผลพลอยได้ออก ทำให้แห้ง จะได้แป้งแอชีเทตที่มีหมู่แอชีทิลไม่เกินร้อยละ 5 มีระดับการแทนที่ต่ำกว่า 0.2 (Jarowenko, 1986) สรุปวิธีการดัดแปรแป้งแอชีเทตที่มีระดับการแทนที่ต่ำแสดงได้ในตารางที่ 1

5.1.3 คุณสมบัติของแป้งแอชีเทต

การเติมหมู่แอชีทิลเข้าไปในโมเลกุลของเม็ดแป้ง หมู่แทนที่นี้จะเข้าไปขัดขวางการยึดเกาะกันด้วยพันธะไฮโดรเจนในเม็ดแป้งจึงทำให้เม็ดแป้งอ่อนแอสามารถเจลาติไนเซชันได้ที่อุณหภูมิต่ำลง อุณหภูมิในการเกิดเจลาติไนเซชันลดลง เมื่อระดับการแทนที่สูงขึ้น (Rutenberg, 1980) ทั้งนี้การลดลงของอุณหภูมิการเกิดเจลาติไนเซชัน เนื่องจากปฏิริยาแอชีทิลจะเกิดขึ้นกับแป้งทุกชนิดและเมื่อให้ความร้อนแป้งแอชีเทตจะกระจายตัวได้ง่ายกว่าแป้งที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปร (Rutenberg and Solarek, 1984)

การเติมหมู่แอชีทิลจะทำให้อุณหภูมิในการเกิดเจลาติไนเซชันลดลงอย่างชัดเจน โดยที่แป้ง Yellow pea, แป้ง Cowpea และแป้ง Chickpea ที่ดัดแปรด้วยแอชีดิกแอนไฮไดรด์ที่ระดับการแทนที่ 0.066, 0.059 และ 0.057 จะมีอุณหภูมิในการเกิดเจลาติไนเซชันลดต่ำลงจาก 58.2, 70.5 และ 57.9 องศาเซลเซียส ไปเป็น 54.2, 65.5 และ 55.2 องศาเซลเซียส ตามลำดับและพบว่าค่าความหนืดสูงสุดของแป้ง Yellow pea มีค่าใกล้เคียงกับแป้งที่ไม่ผ่านการดัดแปรส่วนแป้ง Cowpea และแป้ง Chickpea มีค่าความหนืดสูงสุดลดต่ำลงกว่าแป้งที่ไม่ผ่านการดัดแปรเล็กน้อย (Huang *et al.*, 2007) ซึ่งตรงกันข้ามกับผลการวิจัยบางรายงานที่กล่าวว่าแป้งข้าวโพดที่มีอะมิโลสสูง แป้ง Jack bean และแป้งข้าวมีค่าความหนืดสูงสุดสูงกว่าแป้งที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปร (Betancur *et al.*, 1997; Gonzalez and Perez, 2002; Liu *et al.*, 1997) ผลการทดลองของค่าความหนืดสูงสุดที่มีการขัดแย้งกันนี้มีปัจจัยที่มีผลอย่างมากคือชนิดของแป้งและธรรมชาติของสารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิริยาแอ

ซิทธิเลชั่น (Huang *et al.*, 2007) หมู่แอซิดซึ่งให้โครงสร้างที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) จะทำให้เกิดการรบกวนทางโมเลกุล ระดับพลังงานของโครงสร้างต่ายซึ่งยึดเกาะด้วยพันธะไฮโดรเจนจะอ่อนลงมีผลให้แป้งละลายได้ง่ายขึ้นและเกิดริโทรเกรเดชั่นช้าลง (Fleche, 1995) นอกจากนี้การดัดแปรแป้งด้วยวิธีแอซิดเลชั่นมีผลต่อปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของแป้งซึ่งมีกลไก 3 ประการคือ การเกิดการขัดขวางทางโมเลกุล (Steric hindrance) ของหมู่แทนที่ที่ไปขัดขวางการเข้าใกล้กันของโมเลกุลแป้งในการเกิดพันธะไฮโดรเจน และการเปลี่ยนแปลงความเป็น Hydrophilicity ซึ่งเกี่ยวข้องกับความสามารถในการเกิดพันธะกับโมเลกุลของน้ำ และการมีหมู่แอซิดเข้ามาแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลทำให้ปริมาณของพันธะไฮโดรเจนลดลง โดยทั่วไปแล้วการดัดแปรแป้งด้วยวิธีแอซิดเลชั่นมีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มความคงตัวและการกระจายตัวของแป้ง (Jarowenko, 1987) แป้งแอซิดเทตที่ระดับการแทนที่ต่ำจะให้แป้งสุกที่คงตัวเนื่องจากหมู่แอซิดเพียงเล็กน้อยก็สามารถยับยั้งการเข้ายึดเกาะกันของทั้งโมเลกุลอะมิโลสและกิ่งก้านด้านนอกของอะมิโลเพกทินได้สมบัติของแป้งแอซิดเทตคือแป้งดัดแปรสามารถละลายได้มากขึ้น เมื่อระดับการแทนที่ของหมู่แอซิดเพิ่มขึ้น (Khalil *et al.*, 1995) มีอุณหภูมิการเกิดเจลต่ำในซัลดต่ำลง มีอัตราคืนตัวลดลง ความหนืดคงที่ที่อุณหภูมิต่ำทำให้ไม่เกิดการบีบตัวของน้ำออกมานอกเจล

5.1.4 การใช้ประโยชน์ของแป้งแอซิดเทต

แป้งแอซิดเทตที่ผ่านการทำให้สุกแล้ว (pregelatinized) มักใช้ในอาหารแห้งผสมน้ำเกรวี่ถึงสำเร็จรูปและไส้พายถึงสำเร็จรูป นอกจากนี้แป้งที่ดัดแปรด้วยวิธีครอสลิงร่วมกับแอซิดเลชั่นยังใช้ในอาหารกระป๋อง อาหารแช่เยือกแข็ง อาหารอบ อาหารแห้ง อาหารทารก ไส้พายผลไม้ ไส้พายครีมในกระป๋องหรือขวดแก้วเพื่อให้เก็บได้นานในสภาวะที่อุณหภูมิแปรปรวน ส่วนพายผลไม้แช่เยือกแข็ง พายถาดแช่เยือกแข็ง และน้ำเกรวี่ จะต้องรักษาความคงตัวภายใต้การเก็บที่อุณหภูมิต่ำ (Rutenberg and Solarek, 1984)

ตารางที่ 1 สรุปวิธีการดัดแปรแป้งแอซีเตดด้วยเอซิดิกแอนไฮไดรด์ที่มีระดับการแทนที่ต่ำ

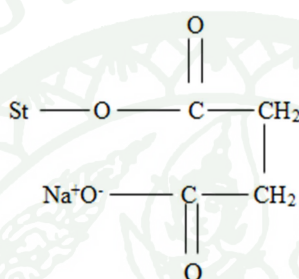
ชนิดของแป้ง	สภาวะการทำปฏิกิริยา						ร้อยละของ หมู่แอซิติล	ระดับการ แทนที่ (DS)	ประสิทธิภาพ ปฏิกิริยา (ร้อยละ)
	ร้อยละของ แป้ง (โดยน้ำหนัก)	เวลาและ อุณหภูมิ	pH	ร้อยละของสารเคมี (โดยน้ำหนักแป้ง)	การล้าง	อุณหภูมิ อบแห้ง (°C)			
แป้งข้าว ^a	40	ค่อยๆเติมจนหมด + 10 นาที / 30 °C	7.8-8.2	0 -10	น้ำกลั่น	40	0.64-2.71	0.025- 0.104	76.83 - 67.23
แป้งข้าวโพด ^b	40	ค่อยๆเติมจนหมด + 10 นาที / 25 °C	8.0	0-10	น้ำกลั่น	40	2.85	0.104	70.81
แป้งมันฝรั่ง ^b	40	ค่อยๆเติมจนหมด + 10 นาที / 25 °C	8.0	0-10	น้ำกลั่น	40	2.98-3.94	0.115- 0.154	97.85 - 73.93
แป้งข้าว ^c	42	เติม 1 หยดสลับกับ 3% NaOH 1 หยด / 25 นาที	8.0-8.4	6.3	น้ำกลั่น	45	0.67	0.03	25.99
แป้งข้าวเหนียว ^d	30	ค่อยๆเติมจนหมด + 10 นาที / 25 °C	8.0-8.4	10	น้ำกลั่น 2 รอบ,	40	4.22	0.165	104.70
แป้งข้าวบาเลย์ ^e			8.0-8.3	61	เอทิลแอลกอฮอล์		6.05	0.242	29.66
แป้งข้าวโพด ^c					95% 1 รอบ		3.95	0.155	19.37
Jack bean starch ^f	40	เติม 1 หยดสลับกับ 3% NaOH 1 หยด / 30 °C	8.0-8.5	5,10	น้ำกลั่น	60	1.4, 2.48	0.053, 0.096	67.63, 61.47

ที่มา: ^a Shon and Yoo (2006), ^b Singh *et al.*(2004), ^c Gonzalez and Perez (2002), ^d Liu *et al.*(1997), ^e Santiago *et al.*(2010), ^f Betancur *et al.* (1997)

5.2 แป้งซักชีเนต

Tsubiono (1987) ได้ให้รายละเอียดของแป้งซักชีเนตไว้ดังนี้

แป้งซักชีเนตได้จากการนำแป้งไปทำปฏิกิริยากับซักชีนิคแอนไฮไดรด์ได้แป้งดัดแปร ที่มีสูตรโครงสร้างดังภาพที่ 17



ภาพที่ 17 แสดงสูตรโครงสร้างของแป้งซักชีเนต

ที่มา: Tsubiano (1987)

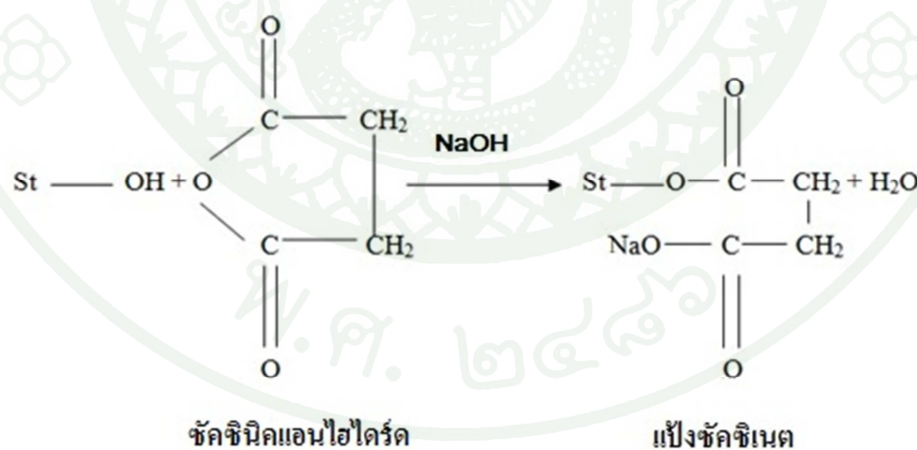
การเตรียมแป้งซักชีเนตในระดับการแทนที่สูงๆ ทำได้โดยใช้กรดแอซิดิกเข้มข้น โดยมีโซเดียมแอซิเตตร่วมด้วยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส ซักชีนิคแอนไฮไดรด์จะทำปฏิกิริยากับแป้งในรูปของเม็ดแป้งได้เช่นเดียวกับในรูปของแป้งสุกแต่ปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเกิดในรูปเม็ดแป้ง ถ้าใช้ซักชีนิคแอนไฮไดรด์เกินร้อยละ 3 แป้งจะเกิดการพองตัวจนถึงระดับที่ทำให้กรองได้ยากมากเนื่องจากคุณสมบัติที่ชอบน้ำมากของหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่อยู่ในรูปของเกลือแอลคาไลน์ซึ่งจะจับกับน้ำจำนวนมากเป็นเหตุทำให้เม็ดแป้งเกิดการพองตัวซึ่งองค์การอาหารและยาแห่งสหรัฐอเมริกาอนุญาตให้ใช้อนุพันธ์ของแป้งซักชีเนตในอาหารได้โดยกำหนดว่าปริมาณซักชีนิคแอนไฮไดรด์ที่ใช้ในการดัดแปรต้องไม่เกินร้อยละ 4 (Tsubiano, 1987)

แป้งซักชีเนตมีแนวโน้มที่จะพองตัวได้ในน้ำเย็นโดยเฉพาะที่ระดับการใช้ซักชีนิคแอนไฮไดรด์สูงๆ (ร้อยละ 3 ถึง 4) รวมทั้งมีอุณหภูมิในการเกิดเจลลิตในเซชันต่ำลงเมื่อเทียบกับแป้งที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปร หมู่ซักชีเนตซึ่งชอบน้ำจะทำให้แป้งซักชีเนตมีความข้นหนืดสูงมีความ

คงตัวต่ออุณหภูมิต่ำและการละลายหลังการแช่เยือกแข็ง ให้ความใส และมีคุณสมบัติการเกิดฟิล์มที่ดี ในอาหารจะใช้แป้งซัคซินเนตเป็นตัวยึดเกาะและให้ความข้นหนืดในผลิตภัณฑ์พวกซूप อาหารว่าง อาหารกระป๋อง อาหารแช่เย็นและแช่เยือกแข็ง

5.2.1 ปฏิกริยาการเกิดแป้งซัคซินเนต

ปฏิกริยาซัคซินิเลชันเป็นการทำให้แป้งมีสมบัติชอบน้ำ (hydrophillic) ซึ่งทำให้พันธะภายในเม็ดแป้งมีความอ่อนแอลง (Tuschhoff, 1987) โดยซัคซินิกแอนไฮไดรด์จะเข้าทำปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับแป้งได้เป็นสตาร์ชโซเดียมซัคซินเนตหรือแป้งซัคซินเนตและน้ำ แสดงในภาพที่ 18 โดยสามารถเตรียมแป้งซัคซินเนตที่มีระดับการแทนที่สูงได้โดยใช้ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ และมีไพรดีนเป็นตัวเร่งปฏิกริยา (Trubiano, 1987) ส่วนการเตรียมแป้งซัคซินเนตที่มีระดับการแทนที่ต่ำนั้น ทำได้โดยให้น้ำแป้งทำปฏิกริยากับซัคซินิกแอนไฮไดรด์ในภาวะที่เป็นด่างซึ่งต้องใช้เวลาในการทำปฏิกริยาค่อนข้างนาน (McIntire, 1950; Kovats, 1973; Tessier, 1976) ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกริยาจะสูงหรือต่ำนั้นขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยได้แก่ ความเข้มข้นของซัคซินิกแอนไฮไดรด์ เวลาในการทำปฏิกริยา ค่าความเป็นกรด-ด่างเป็นต้น (Jyothi *et al.*, 2005)



ภาพที่ 18 ปฏิกริยาระหว่างแป้งกับซัคซินิกแอนไฮไดรด์ได้เป็นแป้งซัคซินเนต

ที่มา: Fleche (1985)

5.2.2 วิธีการเตรียมแป้งซัคซิเนต

ปฏิกิริยาของซัคซินิคแอนไฮไดรด์ทำปฏิกิริยากับแป้งในรูปของ Half-ester โดยเทคนิคการเตรียมมีหลายวิธีส่วนใหญ่มักใช้ไฟรดินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แป้งซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ต่ำนั้นสามารถเตรียมได้โดยการรีฟลักซ์แป้งในสารละลายไฟรดินที่อุณหภูมิ 115 องศาเซลเซียสซึ่งไม่ต้องการเจลาติไนซ์แป้งก่อนทำปฏิกิริยา โดยสารเคมีที่ใช้ทำปฏิกิริยาก็คือซัคซินิคแอนไฮไดรด์ เวลาในการทำปฏิกิริยาอาจมากหรือน้อยก็ได้ (Rutenberg and Solarek, 1984) ส่วนวิธีการอื่นๆในการเตรียมแป้งซัคซิเนตคือทำการเจลาติไนซ์แป้งก่อนด้วยการให้ความร้อนแก่เม็ดแป้งด้วยสารละลายไฟรดินที่มีอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสหลังจากนั้นใช้ไฟรดินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อแป้งมีสภาวะที่เหมาะสมกับการเกิดปฏิกิริยาจะค่อยๆเติมซัคซินิคแอนไฮไดรด์ลงไปเพื่อทำปฏิกิริยาโดยปฏิกิริยาจะเกิดโดยสมบูรณ์ที่เวลา 5-10 นาที แต่สำหรับการผลิตทางการค้าสารละลายไฟรดินยังมีปัญหาอยู่มากเนื่องจากมีราคาแพง มีกลิ่นไม่พึงประสงค์ ล้างออกจากผลิตภัณฑ์ได้ยาก และมีค่าใช้จ่ายในการกำจัดสูง (Tessler and Billmers, 1996)

เพื่อเป็นการลดปัญหาเกี่ยวกับไฟรดินการเตรียมแป้งซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ต่ำ ในสภาวะที่มีน้ำเป็นตัวกลางจึงได้มีการพัฒนาขึ้นโดยใช้ความเข้มข้นของแป้งร้อยละประมาณ 35-40 ค่าความเป็นกรด-ด่างอยู่ที่ประมาณ 8.0-10.5 เวลาในการทำปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 1-3 ชั่วโมงส่วนอุณหภูมิที่นิยมใช้กันคืออุณหภูมิห้อง (ประมาณ 30 องศาเซลเซียส) (Jyothi *et al.*, 2005) ตารางที่ 2 เป็นสรุปวิธีการดัดแปรแป้งซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ต่ำ

5.2.3 คุณสมบัติของแป้งซัคซิเนต

การทำปฏิกิริยาซัคซินิเลชันเป็นการเพิ่มคุณสมบัติความชอบน้ำให้กับแป้ง เนื่องจากการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลแป้งด้วยหมู่ซัคซินิลทำให้พันธะภายในโมเลกุลแป้งมีความอ่อนแอลง (Tuschhoff, 1987) ยิ่งไปกว่านั้นแป้งซัคซิเนตจะทำให้คุณสมบัติในการพองตัวและการละลายในน้ำเย็นได้มากขึ้น ระดับการพองตัวและการละลายในน้ำของแป้งขึ้นอยู่กับชนิดของแป้ง และระดับของการแทนที่ (Rutenberg *et al.*, 1961) นอกจากนี้แล้วแป้งซัคซิเนตยังมีคุณสมบัติที่ได้อีกอีกเช่น ให้ความหนืดที่สูงโดยพบว่าแป้งมันสำปะหลังที่ดัดแปรด้วยซัคซินิคแอนไฮไดรด์ร่วมกับการใช้ไมโครเวฟที่มีระดับการแทนที่ 0.007 ถึง 0.051 นั้น เมื่อนำไปวัดความหนืดด้วยเครื่อง Rapid Visco Analyzer (RVA) พบว่าค่าความหนืดสูงสุด (peak viscosity) สูงกว่า

เป้่งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปรโดยมีค่าความหนืดสูงสุดอยู่ในช่วง 3,318.5 ถึง 5,970 mPa s ในขณะที่เป้่งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปรให้ค่าความหนืดสูงสุดเท่ากับ 2,880 mPa s เนื่องจาก หมู้ซัคซึเนตซึ่งเป็นหมู้แทนที่ซึ่งชอบน้ำ (hydrophillic) ทำให้สายโซ่ของเป้่งขยายตัวมากขึ้นทำให้ ความหนืดของเป้่งเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนั้นยังพบว่าค่าความหนืดสูงสุดของเป้่งแปรผันตรงกับ ระดับการแทนที่ สาเหตุน่าจะเกิดจากเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่พันธะไฮโดรเจนในโมเลกุลเป้่งจะ ถูกทำลายและถูกแทนที่ด้วยหมู้ซัคซึเนตซึ่งมีประจุลบ ส่งผลให้ค่าความหนืดของเจลเป้่งเปียก เพิ่มขึ้นและอุณหภูมิเกิดเจลาติไนซัลดต่ำลง นอกจากนี้ยังพบว่าค่า Breakdown ของเป้่งซัคซึเนตมัก มีค่าน้อยกว่าเป้่งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปรทำให้เจลเป้่งเปียกของเป้่งซัคซึเนตมีความคง ด้วมากกว่าเป้่งที่ไม่ผ่านการดัดแปร (Jyothi *et al.*, 2005) แต่มีบางรายงาน (Awokoya *et al.*, 2011) ได้ดัดแปรเป้่งฝือกซัคซึเนตด้วยซัคซึนิกแอนไฮไดรด์และพบว่าค่า Breakdown สูงกว่าเป้่งที่ไม่ ผ่านการดัดแปรโดยเป้่งที่ไม่ผ่านการดัดแปรมีค่า Breakdown เท่ากับ 67.75 RVU ในขณะที่เป้่ง ฝือกซัคซึเนตที่มีระดับการแทนที่เท่ากับ 0.04, 0.06 และ 0.11 มีค่า Breakdown เท่ากับ 72, 99 และ 131 RVU ตามลำดับ การเพิ่มขึ้นของค่า Breakdown นี้้อาจเกิดเนื่องจากในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ซัคซึนิกเลชัน เม็ดเป้่งบางส่วนเกิดการเสียดสภาพ ทำให้เม็ดเป้่งมีความแข็งแรงลดลง ค่า Breakdown จึงมีค่าสูงขึ้น

ตารางที่ 2 สรุปวิธีการดัดแปรแป้งซัคซินेटด้วยซัคซินิกแอนไฮไดรด์ที่มีระดับการแทนที่ต่ำ

ชนิดของแป้ง	สภาวะการทำปฏิกิริยา						ร้อยละของหมู่ซัคซินิล	ระดับการแทนที่ (DS)	ประสิทธิภาพปฏิกิริยา (ร้อยละ)
	ร้อยละของแป้ง (โดยน้ำหนัก)	เวลาและอุณหภูมิ	pH	ร้อยละของสารเคมี (โดยน้ำหนักแป้ง)	การล้าง	อุณหภูมิอบแห้ง (°C)			
แป้งมันสำปะหลัง ^a	86-100	3-7 นาที / 100 -140 (°C) (โดยใช้ไมโครเวฟร่วม)	-	3-5	1 ต่อ 1 (น้ำต่อ เอทานอล)	60	0.58-2.67	0.009-0.044	12.3-69.5
แป้งข้าวฟ่าง ^b	40	14 ชั่วโมง / อุณหภูมิห้อง	-	5	เอทานอล	40	2.00-3.10	0.016-0.025	41.81-64.80
แป้งมันสำปะหลัง ^c	40	1 – 3 ชั่วโมง / -	8.0-8.5 9.0-9.5 10-10.5	3 - 5	น้ำกลั่น	60	0.08-1.36	0.001-0.022	2.2-46.8
แป้งข้าวโพด ^d	แป้งต่อ ไพรีดินเท่ากับ (1 ต่อ 1)	2 -5 ชั่วโมง / 115 (°C)	-	3	-	-	1.08-2.04	0.016-0.033	36.72-69.37
แป้ง Amaranth ^d							1.00-2.00	0.016-0.033	25.75-51.50
แป้งถั่วพริ้ว ^e (Jack bean starch)	40	1, 3 ชั่วโมง / 20-30 (°C)	8.0 – 8.5 9.0 – 9.5	3, 4	น้ำกลั่น	60	0.92 -1.58	0.017 – 0.026	25.46-41.04

ที่มา: ^a Jyothi *et al.*(2005), ^bAdebawal *et al.* (2011), ^c Jyothi *et al.* (2005), ^d Bhandari and Singhal. (2002), ^e Betancur –Ancona *et al.* (2002)

Olayinka *et al.* (2011) ได้ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางความร้อนของแป้งข้าวฟ่างที่ทำปฏิกิริยาซัคซินิลชันด้วยซัคซินิกแอนไฮไดรด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักแป้งแห้ง พบว่าแป้งข้าวฟ่างที่ได้จากการทำปฏิกิริยาซัคซินิลชันมีค่าอุณหภูมิที่ทำให้แป้งสุก (pasting temperature) และค่า Breakdown ลดลงเมื่อเทียบกับแป้งข้าวฟ่างที่ไม่ผ่านการตัดแปรอาจอธิบายได้ว่ากระบวนการตัดแปรแป้งทางเคมีด้วยวิธีเอสเทอร์ฟิเคชันนั้นเป็นการลดความแข็งแรงภายในเม็ดแป้ง ทำให้แป้งตอบสนองต่อความร้อนและเกิดสูญเสียลักษณะการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ (birefringence) ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าแป้งที่ไม่ผ่านการตัดแปรและให้ค่าความหนืดสูงสุดมากกว่าแป้งที่ไม่ผ่านการตัดแปรอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$)

Jyothi *et al.* (2005) ทำการทดลองตัดแปรแป้งมันสำปะหลังด้วยซัคซินิกแอนไฮไดรด์ ร้อยละ 3-5 โดยน้ำหนักแป้งแห้ง พบว่าค่าความหนืดของแป้งมันสำปะหลังซัคซินิลชันมีค่าสูงกว่าความหนืดของแป้งที่ไม่ผ่านการตัดแปร นอกจากนี้ค่า Setback เป็นค่าที่บ่งชี้ถึงความยากง่ายในการคืนตัวของแป้งซึ่งผลจากการทดลองนี้ค่า Setback ของแป้งมันสำปะหลังซัคซินิลชันมีค่าลดลง เมื่อเทียบกับแป้งที่ไม่ผ่านการตัดแปรจึงอาจจะกล่าวได้ว่าการทำปฏิกิริยาซัคซินิลชันเป็นการทำให้แป้งลดการคืนตัว เกิดเนื่องจากแรงผลักทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในโมเลกุลแป้งทำให้เกิดการลดลงของการจัดเรียงตัวกันใหม่ของโมเลกุลในเจลแป้งเปียกทำให้ค่าความหนืดของแป้งลดลงค่า Setback จึงลดลง

จากงานวิจัยของ Betancur –Ancona *et al.* (2002) ซึ่งได้ทำการตัดแปรแป้งถั่วพว้า (Jack bean starch) โดยการใช้ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ร้อยละ 3 และ 4 โดยน้ำหนักแป้งแห้งพบว่าอุณหภูมิที่ทำให้แป้งเริ่มสุก (pasting temperature) ของแป้งถั่วพว้าซัคซินิลชันต่ำกว่าแป้งที่ไม่ผ่านการตัดแปรและอุณหภูมิจะลดลงมากขึ้นเมื่อหมู่ซัคซินิลเพิ่มขึ้น ซึ่งจากสมบัติข้อนี้ถือเป็นข้อได้เปรียบของแป้งซัคซินิลที่จะถูกนำมาใช้เป็นส่วนประกอบของสารให้ความข้นหนืดโดยจะเกิดเจลแป้งเปียกได้ที่อุณหภูมิต่ำนอกจากนี้ยังง่ายต่อการลดพลังงานที่ใช้ในการประกอบอาหารด้วย

5.2.4 การใช้ประโยชน์ของแป้งซัคซินิล

ด้วยสมบัติทางฟิสิกส์เคมีของแป้งซัคซินิลทำให้มีการใช้แป้งซัคซินิลไปประยุกต์ใช้ในด้านผลิตภัณฑ์อาหารและไม่ใช่ผลิตภัณฑ์อาหารอย่างกว้างขวางเนื่องจากสมบัติของ

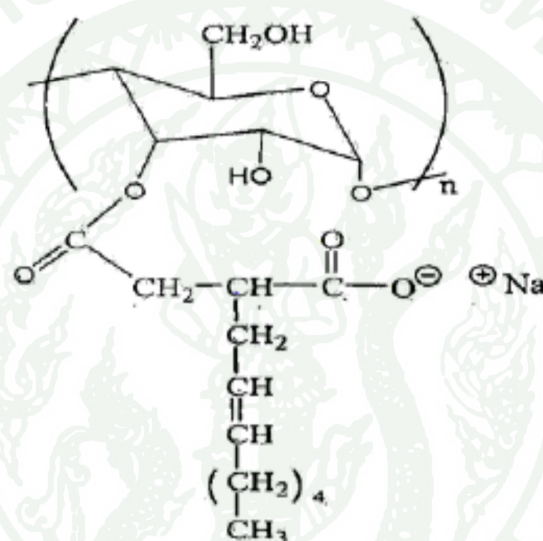
แป้งซัคซินเตคือให้ความหนืดสูง นอกจากนี้ยังพบว่าค่าการละลายน้ำและการพองตัวสูงกว่าแป้งที่ไม่ได้ผ่านการตัดแปรในอุตสาหกรรมที่ไม่ใช่ผลิตภัณฑ์อาหาร เช่น อุตสาหกรรมกระดาษจะใช้แป้งซัคซินเตเป็นสารเคลือบกระดาษเพื่อเพิ่มความหนาและให้ความแข็งแรงกับกระดาษ และใช้เป็นสารยึดเกาะในองค์ประกอบของสารเคลือบ (Homa *et al.*, 1994) และด้วยสมบัติที่มีความหนืดสูงและสามารถรักษาความหนืดสูงได้เป็นเวลานานในอุตสาหกรรมการยางจึงใช้แป้งซัคซินเตช่วยเพิ่มความเหนียวของยาง นอกจากนี้ในอุตสาหกรรมยาด้วยสมบัติการเป็นฟิล์มที่ดี ทำให้แป้งซัคซินเตถูกใช้ในการเป็นสารแตกตัว (disintegrant) ในการผลิตยาเม็ด (Jyothi *et al.*, 2005) ส่วนการใช้แป้งซัคซินเตในผลิตภัณฑ์อาหารนั้นเนื่องจากแป้งซัคซินเตให้ความหนืดที่สูงกว่าแป้งที่ไม่ผ่านการตัดแปรจึงใช้เป็นสารเพิ่มความข้นหนืดในผลิตภัณฑ์อาหารจำพวกซุปรต่างๆ และจากการที่มีสมบัติที่ดีต่อความคงตัวต่ออุณหภูมิต่ำและการละลายหลังการแช่เยือกแข็ง ทำให้นิยมใช้แป้งซัคซินเตเป็นส่วนประกอบของผลิตภัณฑ์อาหารแช่เย็นและแช่เยือกแข็ง (Bhandari and Singhal, 2002)

5.3 แป้งออกเทนนิลซัคซินเต

การตัดแปรแป้งด้วยออกเทนนิลซัคซินนิคแอนไฮไดรด์ (OSA) นั้น Caldwell and Wurzburg (1953) ได้ค้นพบวิธีการตัดแปรและจดสิทธิบัตร โดยแป้งจะถูกตัดแปรโดยวิธีเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยสารละลายออกเทนนิลซัคซินนิคแอนไฮไดรด์ในสภาวะที่มีตัวกลางเป็นน้ำและมีค่า pH ของสารละลายน้ำแป้งเป็นด่าง ซึ่งองค์การอาหารและยาแห่งสหรัฐอเมริกาอนุญาตให้ใช้แป้งออกเทนนิลซัคซินเตในอาหารได้ในปี ค.ศ. 1972 ซึ่งจะต้องใช้สารออกเทนนิลซัคซินนิคแอนไฮไดรด์ไม่เกินร้อยละ 3 หรือเมื่อวัดระดับการแทนที่จะต้องมีระดับการแทนที่เท่ากับหรือไม่เกิน 0.02 (Song *et al.*, 2006)

แป้งออกเทนนิลซัคซินเตมีสมบัติเป็นอิมัลซิฟลายเออร์ที่ดี เนื่องจากมีด้านหนึ่งของโมเลกุลแป้งเป็นส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) ส่วนปลายอีกด้านหนึ่งเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) สูตรโครงสร้างของโมเลกุลแป้งออกเทนนิลซัคซินเตแสดงได้ในภาพที่ 19 เนื่องจากในโครงสร้างของแป้งออกเทนนิลซัคซินเตมีสายของคาร์บอนที่เป็นอัลคีน 8 ตัวเรียงต่อกันจึงมักใช้ข้อดีของสมบัติดังกล่าวในการเป็นสารอิมัลซิฟลายเออร์ระหว่างน้ำกับน้ำมันและผสมแป้งตัดแปรชนิดนี้เป็นองค์ประกอบของแคปซูลที่ค่อยๆ ปลดปล่อยกลิ่นออกมาตามเวลา (flavour encapsulation) แป้งออกเทนนิลซัคซินเตมีสมบัติที่ดีกว่าแป้งที่ไม่ผ่านการตัดแปร คือในสภาวะที่เป็นของเหลวจะให้ความหนืดที่สูงและมีอุณหภูมิที่แป้งเริ่มสุกต่ำกว่าแป้งที่ไม่ผ่านการตัดแปรมี

ความใสของเจลแป้งและมีแนวโน้มที่จะเกิดการคืนตัวของแป้งน้อยกว่าแป้งที่ไม่ผ่านการตัดแปรร (Bao *et al.*, 2003) นอกจากนี้จะใช้แป้งชนิดนี้เป็นตัวอิมัลซิฟลายเออร์ระหว่างน้ำกับน้ำมันในผลิตภัณฑ์อาหารเช่น เครื่องดื่มและน้ำสลัดยังสามารถนำแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตไปใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตด้านอุตสาหกรรมยาและอุตสาหกรรมอื่นๆ เช่น การผลิตโลชั่นทาผิว เนื่องจากข้อดีที่มีสมบัติด้านหนึ่งชอบน้ำอีกด้านหนึ่งไม่ชอบน้ำ (amphiphilic nature) (Shogren *et al.*, 2000)



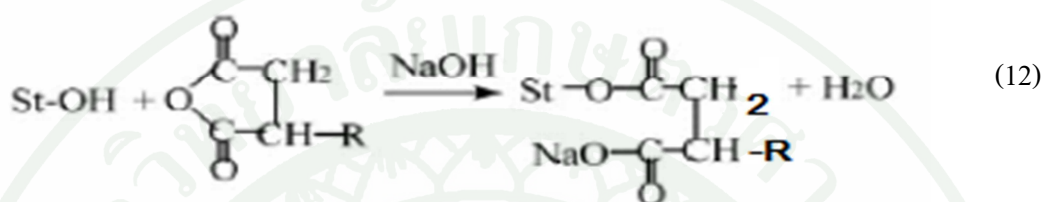
ภาพที่ 19 สูตรโครงสร้างของโมเลกุลแป้งออกเทนนิลซัคซิเนต

ที่มา: Shogren *et al.* (2000)

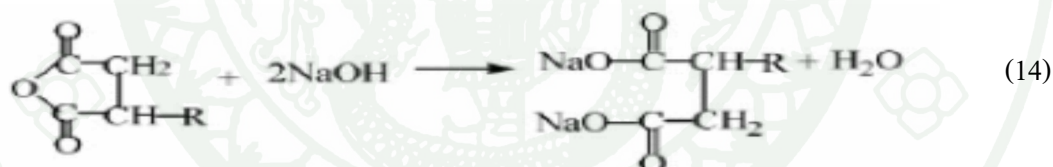
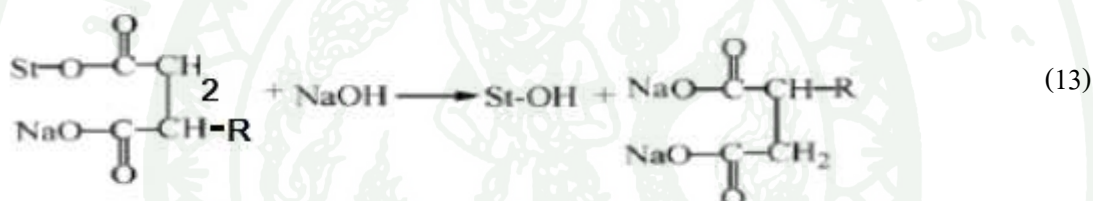
5.3.1 ปฏิกริยาการเกิดแป้งออกเทนนิลซัคซิเนต

แป้งออกเทนนิลซัคซิเนตเป็นการตัดแปรรแป้งโดยวิธีเอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยสารเคมีออกเทนนิลซัคซิณิคแอนไฮไดรด์ โดยเป็นการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ตำแหน่งคาร์บอน 2, 3 และ 6 บนหน่วยกลูโคสในโมเลกุลแป้งด้วยหมู่ออกเทนนิลซัคซิณิล (-COCH₂-CH₂-CH=CH-(CH₂)₄-CH₂COOH) โดยการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ 12 ในภาพที่ 20 ในการเกิดปฏิกิริยานั้นแป้งจะกระจายตัวในตัวกลางที่เป็นน้ำและปรับค่า pH ให้เป็นด่างเพื่อพร้อมในการ

ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับออกเทนนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์ (Song *et al.*, 2006) ซึ่งโซเดียมไฮดรอกไซด์จะเพิ่มความเป็นประจุให้กับหมู่ไฮดรอกซิลและเพื่อให้แป้งพองตัวเพื่อพร้อมในการทำปฏิกิริยา แต่โซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) ได้ (Hui *et al.*, 2009) ดังแสดงในสมการที่ 13 และ 14 ในภาพที่ 20



แป้งออกเทนนิล ซัคซิเนต



ภาพที่ 20 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของออกเทนนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์กับแป้งและปฏิกิริยาข้างเคียง

ที่มา: Song *et al.* (2006)

5.3.2 วิธีการเตรียมแป้งออกเทนนิลซัคซินेट

แป้งออกเทนนิลซัคซินेटเตรียมได้โดยทำปฏิกิริยากับแป้งด้วยสารเคมีออกเทนนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์ (Rutenberg and Solarek, 1984) ซึ่งวิธีการที่ใช้ในการเตรียมแป้งชนิดนี้ได้รับการจดสิทธิบัตรโดย Caldwell and Wurgburg, 1953 ต่อมา Joen *et al.* (1999) ได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการผลิตแป้งออกเทนนิลซัคซินेटได้แก่ความเข้มข้นของสารละลายน้ำแป้ง ค่า pH ของสารละลายน้ำแป้ง อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาโดยพบว่าค่าความเข้มข้นของสารละลายน้ำแป้งที่เหมาะสมอยู่ในช่วงร้อยละ 35-45 (โดยน้ำหนักแป้งแห้ง) โดยจะให้ประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด แต่หากเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายน้ำแป้งมากเกินไปร้อยละ 45 จนไปถึงร้อยละ 65 พบว่าค่าประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันจะลดลงและเป็นสิ่งสำคัญที่จะต้องทราบว่าในการทำปฏิกิริยาระหว่างแป้งกับออกเทนนิลซัคซินेटนั้นเกิดปฏิกิริยาที่มีการแข่งขันกันอยู่ 2 ปฏิกิริยาคือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (esterification) ดังนั้นการเพิ่มความเข้มข้นของแป้งจะทำให้มีน้ำในระบบลดลงมีผลทำให้สัดส่วนของแป้งกับออกเทนนิลซัคซินेटเพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดการไฮโดรไลซิสของออกเทนนิลซัคซินेटเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาจึงลดลง

ค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมที่ทำให้ค่าประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาสูงสุดอยู่ที่ 8.5-9.0 โดยหากค่า pH ของสารละลายน้ำแป้งมากกว่า 9.0 จะเกิดการไฮโดรไลซิสของออกเทนนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์ แต่หากค่า pH ของสารละลายน้ำแป้งน้อยกว่า 8.5 จะไม่เกิดการกระตุ้นหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลแป้งให้พร้อมที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับออกเทนนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์ สำหรับความเข้มข้นของออกเทนนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์ที่เหมาะสมนั้นจากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นจากร้อยละ 5 เป็นร้อยละ 30 (โดยน้ำหนักแป้งแห้ง) พบว่าประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาลดลงจากร้อยละ 80 ไปเป็นร้อยละ 18 เนื่องจากเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของออกเทนนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์ให้สูงขึ้นจะทำให้ยากต่อการกวน เนื่องจากสารละลายน้ำแป้งจะมีความหนืดสูงขึ้น นอกจากนี้พบว่าเมื่อระดับการแทนที่ของแป้งมากกว่า 0.035 จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากการเกิด steric inhibition อีกด้วย

ส่วนอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาพบว่าประสิทธิภาพของปฏิกิริยาจะเกิดสูงสุด เมื่ออุณหภูมิของสารละลายน้ำแป้งอยู่ในช่วง 18 -23 องศาเซลเซียสโดยมีประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาประมาณร้อยละ 63 แต่หากเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้อยู่ในช่วง 28-30

องศาเซลเซียสประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเหลือเพียงร้อยละ 55 และเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 30 - 45 องศาเซลเซียสประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาแทบไม่มีการเปลี่ยนแปลงคือจะเท่ากับประมาณร้อยละ 53 โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะเป็นการเพิ่มการละลายของออกเทนนิลซัคซินิคแอนไฮไดรด์ในน้ำ ซึ่งจะทำให้เกิดการไฮโดรไลซิสได้มากขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้สูงขึ้นก็จะเป็นการเพิ่มอัตราการแพร่ของออกเทนนิลซัคซินิคแอนไฮไดรด์ขณะเข้าทำปฏิกิริยากับเม็ดแป้งได้มากขึ้นด้วย โดยเม็ดแป้งจะเกิดการบวมมากขึ้นทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเพิ่มมากขึ้น เพราะเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงๆ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเกิดมากกว่าปฏิกิริยาอื่นๆ ทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง (Bhosale and Singhal, 2006) สำหรับระยะเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ระหว่างแป้งกับออกเทนนิลซัคซินิคแอนไฮไดรด์คือ 6- 24 ชั่วโมงซึ่งหากระยะเวลาในการทำปฏิกิริยายาวนานเกิน 48 ชั่วโมงจะทำให้ออกเทนนิลซัคซินิคแอนไฮไดรด์สลายไปเนื่องจากปฏิกิริยาดีเอสเทอร์ริฟิเคชันและปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและเกิดเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงแทน

เมื่อออกเทนนิลซัคซินิคแอนไฮไดรด์ทำปฏิกิริยากับแป้งแล้ว หมู่ออกเทนนิลซัคซินิคจะอยู่บริเวณพื้นผิวของเม็ดแป้ง (Shogren *et al.*, 2000) การเข้าไปของหมู่มิชอบน้ำ (hydrophobic) ของออกเทนนิลซัคซินิคที่มีระดับการแทนที่ต่ำ (0.01 - 0.1) จะนำเอาคุณลักษณะที่ไม่ชอบน้ำให้กับแป้งโดยไม่ทำลายสมบัติการละลายน้ำของแป้ง ดังนั้นการนำแป้งออกเทนนิลซัคซินิคไปใช้ในทางอุตสาหกรรมอาหารและอื่นๆ มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องละลายแป้งออกเทนนิลซัคซินิคลงในส่วนผสมที่มีตัวทำละลายและน้ำอยู่ร่วมกัน เช่น เอทิลแอลกอฮอล์ หรือใช้การดีผสมแป้งกับน้ำร้อนด้วยความเร็วรอบของใบกวนสูงเพื่อช่วยให้แป้งกระจายตัวได้ดี (Rutenberg, 1980) สรุปวิธีการดัดแปรแป้งออกเทนนิลซัคซินิคที่มีระดับการแทนที่ต่ำแสดงได้ในตารางที่ 3

5.3.3 คุณสมบัติของแป้งออกเทนนิลซัคซินิค

จากงานวิจัยของ Tuangporn and Saiyavit. (2008) โดยดัดแปรแป้งข้าวด้วยออกเทนนิลซัคซินิคพบว่าเมื่อเติมหมู่ออกเทนนิลซัคซินิคลงไป แป้งข้าวจะมีสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไป คือ อุณหภูมิที่ทำให้แป้งสุกลดต่ำลง (pasting temperature) ความหนืดสุดท้ายของเจลแป้งเปียก (final viscosity) สูงขึ้นและการเติมหมู่ออกเทนนิลซัคซินิคจะช่วยลดการเกิดการคืนตัวแป้งข้าวเนื่องจากการเกิด steric effect ซึ่งเป็นผลมาจากหมู่มิชอบน้ำที่ติดหมู่ออกเทนนิลซัคซินิคโดยไปขัดขวาง

การเรียงจัดตัวใหม่ของแป้งเมื่อเย็นตัวลง ผลงานวิจัยของ Bhaosale and Singhal. (2007) คัดแปรแป้งข้าวโพดข้าวเหนียวและแป้ง Amaranth ด้วยออกเทนนิลซัคซิเนต พบว่าแป้งข้าวโพดข้าวเหนียวและแป้ง Amaranth มีค่าอุณหภูมิที่ทำให้แป้งสุก (pasting temperature) ต่ำกว่าแป้งที่ไม่ได้ผ่านการคัดแปร และค่าอุณหภูมิจะลดต่ำลงมากขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของออกเทนนิลซัคซิเนต นอกจากนี้ค่าความหนืดสูงสุด (peak viscosity) ของแป้งคัดแปรทั้งสองชนิดก็มีค่าสูงกว่าแป้งที่ไม่ผ่านการคัดแปรและเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของออกเทนนิลซัคซิเนต ค่า peak viscosity มีค่าสูงขึ้นตามลำดับ ซึ่งค่าความหนืดที่สูงขึ้นนี้เองสามารถนำแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตมาใช้เป็นสารให้ความข้นหนืด (thickener) ได้โดยใช้แป้งออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ต่ำมาใช้แทนแป้งที่ไม่ผ่านการคัดแปรได้ การที่แป้ง OSA มีค่าความหนืดสูงขึ้นกว่าแป้งที่ไม่ผ่านการคัดแปรนั้นเกิดจากเมื่อคัดแปรแป้งแล้วทำให้แป้งมีกำลังการพองตัวสูงมากและหนืดแทนที่ OSA ที่เข้ามาแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลแป้งนั้นมีการจัดเรียงตัวใหม่เนื่องจากผลของ steric hindrance ที่เกิดจากการผลักกันของขั้วลบดังนั้นจึงทำให้ความสามารถในการอุ้มน้ำของเม็ดแป้งเพิ่มขึ้นและเป็นสาเหตุที่ทำให้แป้งพองตัวได้มากขึ้น นอกจากนี้พบว่าแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ต่ำสามารถต้านทานการย่อยโดยเอนไซม์แอลฟา-อะมิเลส, อะมิโลกลูโคซิเดส และพอลิแซ็กคาไรเดสได้ โดยอัตราการถูกย่อยจะลดลงเมื่อระดับการแทนที่เพิ่มสูงขึ้น (Vishwanathan, 1999)

5.3.4 การใช้ประโยชน์ของแป้งออกเทนนิลซัคซิเนต

จากสมบัติของแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีสองด้าน (ด้านหนึ่งชอบน้ำคือด้านของหน่วยกลูโคสของแป้ง) ส่วนอีกด้านไม่ชอบน้ำ (คือด้านที่มีหมู่ออกเทนนิลซัคซิเนต) จึงสามารถนำแป้งชนิดนี้ไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมการทำกาว อุตสาหกรรมยา อุตสาหกรรมการทำโลชั่นและแป้งทาผิว ส่วนในอุตสาหกรรมอาหารนั้นมีการใช้แป้งออกเทนนิลซัคซิเนตอย่างแพร่หลาย เช่น ใช้ผสมลงในอาหารเพื่อให้รักษากลิ่นและวิตามินในอาหารให้คงที่และเดิมเพื่อเป็นสารให้ความข้นหนืดในเครื่องดื่ม (Shogren *et al.*, 2000) และเนื่องจากสมบัติการเป็นอิมัลซิฟลายเออร์ที่ดีของแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตจึงสามารถใช้ทดแทนน้ำมันในน้ำสลัดเพื่อลดปริมาณไขมัน และใช้ทดแทนเนยในการทำไอศกรีมโดยไม่ทำให้สมบัติทางกายภาพและรสชาติของผลิตภัณฑ์เปลี่ยนไป ยิ่งไปกว่านั้นแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตยังใช้เป็น dietary fibers เนื่องจากสมบัติการต้านทานการย่อยของเอนไซม์ (Han and BeMiller, 2007)

ตารางที่ 3 สรุปวิธีการดัดแปรแป้งออกเทนิลซัคซินเตด้วยออกเทนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์ที่มีระดับการแทนที่ต่ำ

ชนิดของแป้ง	สภาวะการทำปฏิกิริยา						ร้อยละของ หมู่ออก เทนนิลซัค ซินิด	ระดับการแทนที่ (DS)	ประสิทธิภาพ ปฏิกิริยา (ร้อยละ)
	ร้อยละของแป้ง (โดยน้ำหนัก)	เวลาและอุณหภูมิ	pH	ร้อยละของสารเคมี (โดยน้ำหนักแป้ง)	การล้าง	อุณหภูมิ อบแห้ง (°C)			
แป้งข้าวโพด ^a	23	เติม OSA ให้หมดภายใน 2 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้ทำปฏิกิริยา 8-40 ชั่วโมง/ 25-45 °C	7-9	3	น้ำกลั่น	45	2.05-3.10	0.016-0.025	70.06-105.94
แป้งข้าว ^b	40%	เติม OSA ให้หมดภายใน 2 ชั่วโมง แล้วปรับ pH เป็น 6.0/ 25 °C	เตรียม สารละลาย ย 1% Na ₂ CO ₃ 1500 มล.ก่อน ผสมแป้ง	3	-	40	2.05	0.016	70.06
แป้งมันฝรั่ง ^c	20-40	เติม OSA ให้หมดภายใน 2 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้ทำปฏิกิริยา 2-6 ชั่วโมง/ 25-45 °C	7.0-9.5	1.5-10.0	น้ำกลั่น 2 รอบ, เอทิลแอลกอฮอล์ 70% 1 รอบ	45	1.20-4.95	0.010-0.038	80.82-54.21

ตารางที่ 3 (ต่อ)

ชนิดของแป้ง	สภาวะการทำปฏิกิริยา						ร้อยละของ	ระดับการแทนที่ (DS)	ประสิทธิภาพปฏิกิริยา (ร้อยละ)
	ร้อยละของแป้ง (โดยน้ำหนัก)	เวลาและอุณหภูมิ	pH	ร้อยละของสารเคมี (โดยน้ำหนักแป้ง)	การล้าง	อุณหภูมิอบแห้ง (°C)	หมู่ออกเทนนิลซัคซินิล		
แป้ง Early Indica ^d	35	เติม OSA ให้หมดภายใน 2 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้ทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง / 35 °C	8.5	3	น้ำกลั่น 2 รอบ	40	1.55-2.17	0.0124-0.0188	53.4-81.0
แป้งข้าวโพดอะไมโลสสูง ^e		เติม OSA ให้หมดภายใน 2 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้ทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง / 35 °C	8.0	1.5, 3.0, 6.0, 10.0	เอทิลแอลกอฮอล์ 70% 2 รอบ		1.20-4.98	0.009-0.040	76.6-52.0
แป้งข้าวโพด ^f	40	เติม OSA ให้หมดภายใน 2 ชั่วโมง ปล่อยให้ทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง /-	8.5	4	น้ำกลั่น 3 รอบ ,เอทิลแอลกอฮอล์ 95% 1 รอบ	37	2.85	0.022	73.76
แป้งข้าวโพดข้าวเหนียว ^g	40	90 นาที / 25 °C	7.5	3	กรองและล้างด้วยน้ำกลั่น 1 ครั้ง	35	2.42	0.0191	80.5

ตารางที่ 3 (ต่อ)

ชนิดของแป้ง	สภาวะการทำปฏิกิริยา						ร้อยละของ	ระดับการแทนที่ (DS)	ประสิทธิภาพปฏิกิริยา (ร้อยละ)
	ร้อยละของแป้ง (โดยน้ำหนัก)	เวลาและอุณหภูมิ	pH	ร้อยละของสารเคมี (โดยน้ำหนักแป้ง)	การล้าง	อุณหภูมิอบแห้ง (°C)	หมู่ออกเทนนิลซัคซินิล		
แป้งข้าว Early Indica ^h	30	เติม OSA ให้หมดภายใน 2 ชั่วโมง ปั่นให้ทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง / 35 °C	8.5	5	น้ำกลั่น 2 รอบ เอทิลแอลกอฮอล์ 70% 2 รอบ	40	2.96	0.024	62.8

ที่มา: ^a Abdollahzadeh *et al.* (2008), ^b Tuangporn and Saiyavit. (2008), ^c Hui *et al.* (2009), ^d Song *et al.* (2006), ^e Zhang *et al.* (2011), ^f Huang *et al.* (2010),

^g Bai and Shi. (2011), ^h He *et al.* (2006)

6. มอลโตเดกซ์ทริน

การใช้เอนไซม์มาย่อยแป้งซึ่งเป็นวิธีการหนึ่งที่ทำให้แป้งดิบมีสมบัติที่แตกต่างจากเดิม และเป็นการเพิ่มการใช้ประโยชน์ของแป้งให้กว้างขวางยิ่งขึ้น มอลโตเดกซ์ทรินจัดเป็นอนุพันธ์ของแป้งที่มีการใช้อย่างแพร่หลาย ประเทศไทยมีการใช้แป้งมันสำปะหลังเป็นวัตถุดิบในการผลิตมอลโตเดกซ์ทรินเป็นเวลานานแล้ว โดยสามารถเตรียมมอลโตเดกซ์ทรินได้โดยใช้เอนไซม์แอลฟา – อะมิเลส (α - amylase) และมีการใช้กรดไฮโดรคลอริกร่วมด้วยเมื่อย่อยแล้วจะให้มอลโตเดกซ์ทรินที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันขึ้นอยู่กับกรรมวิธีในการย่อยและชนิดของแป้ง (Moore *et al.*, 2005)

มอลโตเดกซ์ทรินเป็นพอลิเมอร์ของน้ำตาลประกอบด้วยหน่วยของกลูโคสมาต่อกันด้วยพันธะแอลฟา 1-4 กลูโคซิดิกและมีค่าสมมูลเดกซ์โทรส (DE) น้อยกว่า 20 สมบัติทางกายภาพ เช่น ความหวานและความหนืดขึ้นกับค่าสมมูลเดกซ์โทรส แต่มอลโตเดกซ์ทรินที่มีสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากันไม่สามารถกล่าวได้ว่าจะมีลักษณะทางฟิสิกส์และเคมีเหมือนกันเพียงแต่มีกิจกรรมของการรีดักชันอยู่เท่ากันเท่านั้น คุณสมบัติทางฟิสิกส์เช่น ความหนืด ไม่จำเป็นต้องเท่ากัน ขึ้นอยู่กับสถานะการย่อยนั้นให้ผลิตภัณฑ์อย่างไร (Moore *et al.*, 2005)

6.1 สมมูลเดกซ์โทรส

DE ย่อมาจาก Dextrose Equivalent หมายถึงร้อยละโดยน้ำหนักของน้ำตาลกลูโคสที่มีอยู่ในตัวอย่างเมื่อใช้วิธีการตรวจโดยวิธีรีดักชัน (reduction) ในการบัญญัติศัพท์ภาษาไทยกำหนดให้เรียก DE ว่า สมมูลเดกซ์โทรส (มอก. 268-2521) ในอุตสาหกรรมน้ำเชื่อมกลูโคสนิยมใช้วิธีรีดักชันเป็นตัวตรวจวัดความสามารถในการย่อย เนื่องจากน้ำตาลกลูโคสมีความสามารถในการทำปฏิกิริยารีดักชันได้ที่คาร์บอนตัวที่ 1 ซึ่งเป็นหมู่แอลดีไฮด์ ในทางเคมีเรียกน้ำตาลพวกนี้ว่าน้ำตาลรีดิวซิง และสารที่เปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดที่สุดคือ สารละลายคอปเปอร์ (copper, Cu) โดยเฉพาะเกลือคอปเปอร์ซัลเฟต (Copper sulfate, CuSO_4) ซึ่งจะเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงิน (Cu^{++}) เป็นสีแดง (Cu^+) เมื่อถูกน้ำตาลกลูโคสรีดิวซ์ (กลั่นกรองและเก็ฏฐ, 2546) สูตรการคำนวณค่าสมมูลเดกซ์โทรสมิหลายวิธี แต่วิธีที่ใช้สำหรับงานวิจัยนี้คือสมการที่ 15

$$DE = \frac{\text{ปริมาณน้ำตาลกลูโคสที่วัดได้ (reducing sugar)}}{(\text{ปริมาณน้ำตาลทั้งหมด} \times 0.9)} \times 100 \quad (15)$$

6.2 การผลิตมอลโตเดกซ์ทริน

การผลิตมอลโตเดกซ์ทรินมีอยู่ 2 แบบ คือ แบบขั้นตอนเดียว และแบบสองขั้นตอน (กล้าณรงค์และเกื้อกุล, 2546)

6.2.1 การผลิตแบบขั้นตอนเดียว

วิธีแรกเรียกว่า Single stage process โดยจะทำให้แป้งสุก (ใช้ความเข้มข้นแป้งร้อยละ 30) ร่วมกับการใช้กรดหรือเอนไซม์ที่อุณหภูมิสูงๆ (เช่น การย่อยแป้งข้าวโพดโดยใช้กรดที่อุณหภูมิมากกว่า 105 องศาเซลเซียสหรือใช้เอนไซม์อะมิเลส (82-105 องศาเซลเซียส) แล้วหยุดปฏิกิริยาโดยการปรับ pH ให้ความร้อน ทำการกรองกับสารช่วยกรอง ปรับกลีโคไลคาร์บอน (ผงถ่าน) แล้วกรองอีกครั้งหนึ่งจากนั้นต้มระเหยให้มีความเข้มข้นสูงขึ้นแล้วทำแห้งโดยเครื่องทำแห้งแบบพ่นผง (spray dryer) บริษัทที่ผลิตมอลโตเดกซ์ทรินแบบ single stage process คือ บริษัท A.E. Staley ซึ่งมีชื่อทางการค้าคือ Lo-Dex

6.2.2 การผลิตแบบสองขั้นตอน

วิธีที่สองเรียกว่า dual - stage process นั้นเริ่มต้นด้วยการย่อยแป้งด้วยน้ำย่อยอะมิเลสที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียสและหยุดปฏิกิริยาด้วยความร้อน 110 -180 องศาเซลเซียส ขนาดของ DE ได้ประมาณ 2-5 จากนั้นใช้น้ำย่อยอะมิเลสอีกครั้ง จนได้ DE 5-20 จึงหยุดปฏิกิริยาโดยการปรับ pH หรือความร้อนจากนั้นกรองกับสารช่วยกรอง ปรับกลีโคไลคาร์บอน แล้วกรอง ต้มระเหยให้มีความเข้มข้นสูงขึ้นและทำแห้งโดยเครื่องทำแห้งแบบพ่นผง (spray dryer) หลังจากนั้นแป้งจะถูกทำให้เกิดการเจลาไดไนซ์อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 110 - 180 องศาเซลเซียส โดยใช้ jet-cooking ตัวอย่างของมอลโตเดกซ์ทรินที่ใช้วิธีนี้ได้แก่ มอลตริน (Maltrin) (ตารางที่ 4) หลังจากนั้นจึงจะทำเป็นผงด้วยการใช้เครื่องพ่นฝอยแบบแห้ง (spray dried) (Roller and Jones, 1996)

6.3 ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเตรียมมอลโตเดกซ์ทริน

จากงานวิจัยของ Marchal *et al.* (1999) ได้สรุปไว้ดังนี้

6.3.1 เอนไซม์

สิ่งที่สำคัญที่สุดในการเตรียมมอลโตเดกซ์ทรินคือเอนไซม์ที่ใช้ในการย่อยแป้ง ซึ่งมีเอนไซม์ที่ใช้อย่างแพร่หลายคือ แอลฟา-อะมิเลส (α -amylase) เอนไซม์ชนิดนี้ย่อยพันธะ $\alpha(1\rightarrow4)$ ในโมเลกุลแป้ง เอนไซม์แอลฟา-อะมิเลส เรียกว่าเป็น เอนไซม์ย่อยภายใน (endoenzyme) ซึ่งจะทำหน้าที่ตัดพันธะที่อยู่ภายในโมเลกุลแป้ง และเอนไซม์อีกประเภทหนึ่งที่ทำงานภายนอกโมเลกุลแป้ง แล้วค่อยๆตัดพันธะจากนอกเข้ามาใน โดยเริ่มจากปลายของอะมิโลสหรืออะมิโลเพกทิน (ปลายด้าน non-reducing end) คือเอนไซม์กลูโคอะมิเลส (glucoamylase) ซึ่งเป็นเอนไซม์ที่ตัดพันธะ $\alpha(1\rightarrow4)$ และพันธะ $\alpha(1\rightarrow6)$ จะได้เป็นน้ำตาลกลูโคส

6.3.2 ชนิดของแป้ง

แป้งที่มีแหล่งกำเนิดต่างชนิดกันเช่น แป้งมันฝรั่ง แป้งข้าวโพด แป้งมันสำปะหลัง เป็นต้นจะมีปริมาณอะมิโลสและอะมิโลเพกทิน การกระจายตัวของความยาวสายโซ่ (chain-length distribution) น้ำหนักโมเลกุลและองค์ประกอบอื่นๆที่แตกต่างกัน นอกจากนี้แป้งแต่ละชนิดมีองค์ประกอบเช่น ไขมัน โปรตีน เถ้าในปริมาณที่แตกต่างกันซึ่งต้องอาศัยกระบวนการหลังการผลิต (downstream processing) ในการแยกสิ่งเจือปนเหล่านี้ออกไป ซึ่งชนิดของแป้งและองค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในแป้งล้วนมีผลต่อการย่อยโดยใช้เอนไซม์ทั้งสิ้น

6.3.3 ความเข้มข้นของแป้ง

ในอุตสาหกรรมการย่อยแป้งโดยใช้เอนไซม์นั้น มักใช้ความเข้มข้นของแป้งสูงสุดได้ที่ร้อยละ 40 (w/w) ซึ่งความเข้มข้นดังกล่าวสามารถใช้เอนไซม์ในปริมาณที่ต่ำมากคือประมาณร้อยละ 1 (w/w) โดยเปลี่ยนแป้งเป็นน้ำตาลกลูโคสได้เกือบร้อยละ 100 แต่หากใช้ความเข้มข้นของแป้งที่สูงเกินร้อยละ 40 ไปแล้วนั้นปริมาณกลูโคสสูงสุดที่ได้จะลดลง ในระดับ

อุตสาหกรรมส่วนใหญ่จึงใช้ความเข้มข้นของแป้งที่ร้อยละ 30-32 (w/w) ซึ่งจะได้ปริมาณกลูโคสสูงสุดที่ร้อยละ 94

6.3.4 อุณหภูมิ

งานวิจัยของ Dobрева *et al.* (1994) และ Ramesh and Lonsane (1984) ได้รายงานว่าอุณหภูมิในการย่อยมีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยเมื่อใช้อุณหภูมิในการย่อยแตกต่างกันพบว่าองค์ประกอบของน้ำตาลที่ได้จากการย่อยมีความแตกต่างกันซึ่งผลของอุณหภูมิจะมีต่อองค์ประกอบของน้ำตาลที่ได้อย่างชัดเจน ในแป้งมันฝรั่งที่มีอะมิโลเพคตินสูงเมื่อทำการย่อยด้วยเอนไซม์แอลฟา-อะมิเลสที่สกัดจากเชื้อ *B. amyloliquefaciens*, *B. licheniformis* และ *B. stearothermophilus* นั้นค่าสมมูลเดกซ์โตรสในมอลโตเดกซ์ทรินที่ย่อยโดยเอนไซม์แอลฟา-อะมิเลสลดลง เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการย่อยสูงขึ้น

6.4 มอลโตเดกซ์ทรินสมมูลเดกซ์โตรสต่ำและการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

อุตสาหกรรมมอลโตเดกซ์ทรินได้ขยายตัวอย่างรวดเร็วในช่วง 20 ปีที่ผ่านมา มีการนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมหลายประเภทโดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมอาหารและยา โดยผลิตภัณฑ์ผงปรุงรสเป็นอุตสาหกรรมที่มีการนำมอลโตเดกซ์ทรินมาใช้ประโยชน์มากที่สุด ซึ่งมอลโตเดกซ์ทรินทำหน้าที่เป็นตัวจับสารปรุงรสที่อยู่ในรูปน้ำมันและช่วยให้การทำแห้งมีประสิทธิภาพดีขึ้น ส่วนผลิตภัณฑ์ Bulking agent จะมีการนำมอลโตเดกซ์ทรินมาใช้เป็นอันดับสองเนื่องจากคุณสมบัติที่ช่วยเพิ่มความหนืดของผลิตภัณฑ์ที่ใช้ได้แก่ เครื่องดื่มผง, ซอสสำเร็จรูป หรือใช้มอลโตเดกซ์ทรินเป็นสารช่วยพาใน yeast extract, malt extract นอกจากนี้แล้วยังใช้มอลโตเดกซ์ทรินเป็นสารเคลือบในอาหาร โดยเคลือบในอาหารที่เป็นกรดกับส่วนประกอบอื่นๆในอาหารทำให้มีอายุการเก็บยาวนานขึ้น ในด้านการแพทย์ มอลโตเดกซ์ทรินใช้ในการเคลือบยาเม็ดโดยทำหน้าที่เป็นสารช่วยยึดเกาะ (binder) ในการผลิตยาเม็ดที่ใช้เคี้ยวที่ต้านออกแข็งแต่ต้านในนุ่ม (Valentine, 1987) โดยสมบัติทางเคมีของมอลโตเดกซ์ทรินที่มีค่าสมมูลเดกซ์โตรสอยู่ระหว่าง 0 -100 จะส่งผลไปยังสมบัติทางกายภาพ เช่นเมื่อค่าสมมูลเดกซ์โตรสเพิ่มขึ้น การให้สีน้ำตาล, จุดเยือกแข็ง, ความหวาน, การดูดความชื้นและคุณสมบัติในการถนอมอาหารจะมีค่าเพิ่มขึ้น ในทางตรงข้าม การทำให้ข้นหนืด คุณสมบัติเป็นตัวจับ (binding) ความหนืดและการป้องกันการตกผลึกน้ำแข็งจะมีค่าลดลง Alexander (1992) ได้กล่าวไว้ว่าอย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาค่าสมมูลเดกซ์โตรสที่แคบลงคืออยู่

ในช่วง 0 - 20 แล้วจะพบว่ามอลโตเดกซ์ทรินที่มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสอยู่ในช่วงนี้จะมีสมบัติที่แตกต่างกันเล็กน้อย และมักมีการใช้มอลโตเดกซ์ทรินชนิดนี้เป็นสารตัวพาในน้ำตาลเทียมและสารเพิ่มความข้นหนืดแก่อาหาร ข้อดีคือในขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการผลิตจะใช้วิธีพ่นฝอยแบบแห้ง (spray dried) ซึ่งถึงแม้จะใช้ความร้อนสูงก็ไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงกับผลิตภัณฑ์

มอลโตเดกซ์ทรินถูกนำมาใช้ในเชิงการค้ามากมาย ผลิตภัณฑ์ประเภทหนึ่งที่ถูกพัฒนามาใช้ในอุตสาหกรรมอาหารคือ สารทดแทนไขมันในอาหารที่ได้จากมอลโตเดกซ์ทริน เช่น ผลิตภัณฑ์เบเกอรี่ น้ำสลัด ซึ่งเม็ดแป้งดิบจะมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0.5-175 ไมโครเมตรและมีรูปร่างที่แตกต่างกัน เช่น กลม คล้ายไข่มิโรยตัด กลมค่อนข้างรี เป็นต้น (Zobel, 1992) ซึ่งเม็ดแป้งที่มีลักษณะกลมและมีขนาดใกล้เคียงกับเม็ดไขมัน (0.1-3 ไมโครเมตร) นั้นจะสามารถนำไปใช้เป็นสารทดแทนไขมันในอาหารได้ถึงแม้จะไม่ได้ผ่านการตัดแปรใดๆ จากหลักการนี้จึงมีการพัฒนากระบวนการผลิตโดยบริษัท A.E. Staley จำกัดโดยการย่อยแป้งให้มีขนาดเล็กลงโดยใช้กรดและแรงเฉือนร่วมด้วยและได้ผลิตภัณฑ์ที่ชื่อว่า Stellar (Harris and Day, 1993) ซึ่งมีสมบัติคล้ายไขมันสามารถนำไปใช้ทดแทนไขมันในอาหารได้ พบว่ามอลโตเดกซ์ทรินที่นำมาใช้เป็นสารทดแทนไขมันในอาหารโดยส่วนใหญ่แล้วจะสูญเสียโครงสร้างของเม็ดแป้งและสามารถละลายได้ทั้งหมดในน้ำ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าแป้งจากพืชหัวมีความเหมาะสมที่จะนำไปผลิตเป็นมอลโตเดกซ์ทรินสมมูลต่ำเพื่อทำเป็นสารทดแทนไขมันดีกว่าแป้งที่มาจากแหล่งอื่นๆ โดยมีมอลโตเดกซ์ทรินที่ได้จะมีลักษณะนุ่มนวลให้ความรู้สึกเมื่อรับประทานที่ดี (mouth feel) เจลของมอลโตเดกซ์ทรินจะสามารถละลายได้ทันทีในปากเมื่อรับประทานซึ่งมีลักษณะเหมือนทานครีมจากไขมัน

สำหรับคุณค่าทางอาหารและความเป็นพิษของมอลโตเดกซ์ทรินสมมูลเดกซ์โทรสต่ำ นั้นพบว่ามอลโตเดกซ์ทรินสมมูลเดกซ์โทรสต่ำไม่มีความเป็นพิษและสามารถนำมาใช้ในการควบคุมน้ำหนักได้โดยเมื่อคิดจากน้ำหนักแล้วมอลโตเดกซ์ทรินจะให้พลังงาน 4 กิโลแคลอรีต่อกรัม อย่างไรก็ตามในการประยุกต์ใช้เป็นสารทดแทนไขมันในอาหารนั้นจะใช้มอลโตเดกซ์ทรินในรูปเจลโดยมีอัตราส่วนของน้ำต่อมอลโตเดกซ์ทรินประมาณ 3 ต่อ 1 ดังนั้นแคลอรีจะถูกลดลงไปเหลือประมาณ 1 กิโลแคลอรีต่อกรัม ในการทดลองในหนู (Harris, 1994) เมื่อให้หนูกินมอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งมันฝรั่ง (Avebe's Paselli SA2) ทดแทนการกินไขมันพบว่าปริมาณไขมันสะสมในร่างกายหนูลดลงซึ่งเป็นวิธีที่ดีในการลดปริมาณไขมันในร่างกาย องค์การอาหารและยาสหรัฐอเมริกา (FDA, 1992) ได้บัญญัติใน Code of Federal Regulations ตอนที่ 21 ส่วน 184.4444 โดยอนุญาตให้ใช้มอลโตเดกซ์ทรินในอาหารได้โดยจัดอยู่ในส่วนของอนุพันธ์ของแป้ง ประเภท

แป้งคัดแปรหรือมอลโตเดกซ์ทรินตัวอย่างเช่น มอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งข้าวโพดชื่อทางการค้า Stellar ของบริษัท A.E. Stalay จำกัดและมอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งมันสำปะหลังชื่อทางการค้า Sta-Slim 150 และ Sta-Slim 151ของบริษัทเดียวกันนั้นถูกคิดค้นากเป็นให้เป็นกลุ่มแป้งคัดแปรในอาหารส่วนมอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งมันฝรั่งชื่อ Avebe's Paselli SA2 ถูกคิดค้นากว่าเป็นกลุ่มมอลโตเดกซ์ทริน

ในอดีตนั้นมอลโตเดกซ์ทรินถูกใช้มากในการเป็นสารช่วยพาในเครื่องดื่มผง สารให้ความข้นหนืดกับผลิตภัณฑ์จนกระทั่งในปีค.ศ. 1976 นั้นมีการค้นพบและจดสิทธิบัตรจากนักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันตะวันออกว่ามอลโตเดกซ์ทรินที่มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสต่ำคือมีค่าสมมูลเดกซ์โทรสระหว่าง 5 ถึง 8 นั้น สามารถนำมาใช้เป็นสารทดแทนไขมันในอาหารได้ (Richter *et al.*, 1976) หลังจากนั้นมาผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยแป้งซึ่งมีสมมูลเดกซ์โทรสน้อยกว่า 10 มักถูกนำมาใช้เป็นสารทดแทนไขมันในผลิตภัณฑ์อาหารโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันตะวันออกดังกล่าวได้นำมอลโตเดกซ์ทรินสมมูลเดกซ์โทรสต่ำซึ่งเตรียมได้จากแป้งมันฝรั่งมาใช้เป็นสารทดแทนไขมันในผลิตภัณฑ์อาหาร เช่น น้ำสลัดและไอศกรีม เป็นต้น 10 ปีต่อมาจึงมีการพัฒนากระบวนการผลิตที่ใช้ในทางการค้าเพื่อผลิตมอลโตเดกซ์ทรินสมมูลเดกซ์โทรสต่ำในการใช้เป็นสารทดแทนไขมันในอาหารดังแสดงได้ในตารางที่ 4 จากงานวิจัยของ Mc Pherson and Seib. (1997) พบว่ามอลโตเดกซ์ทรินที่มีสมมูลเดกซ์โทรส 2-3 สามารถเตรียมได้โดยย่อยแป้งด้วยเอนไซม์แอลฟา-อะมิเลสและสามารถใช้เป็นสารทดแทนไขมันในอาหาร เป็นที่ทราบกันดีว่าสมบัติทางกายภาพของมอลโตเดกซ์ทรินสมมูลต่ำที่ได้จะมีลักษณะคล้ายสมบัติทางกายภาพของแป้งที่นำมาผลิตสมบัติดังกล่าวเช่น การเกิดการคืนตัวของอะมิโลเพกทินอาจเพิ่มขึ้นโดยพิจารณาจากค่า set back ที่สูงขึ้นในระหว่างการเก็บน้ำสลัดที่มีมอลโตเดกซ์ทรินเป็นสารทดแทนไขมันในอาหาร (Biliaderis, 1992) ปัจจุบันนี้มีผู้สนใจผลิตมอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งเอสเทอร์มาใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆโดยเอาข้อดีของแป้งเอสเทอร์ได้แก่ การเกิดรีโทรเกรเดชันต่ำแม้เก็บไว้ในอุณหภูมิต่ำเป็นระยะเวลานาน การมีสมบัติเป็นอิมัลซิฟลายเออร์ (แป้งออกเทนนิลซัคซินेट) การมีสมบัติความหนืดที่คงตัวเพื่อมาผลิตเป็นมอลโตเดกซ์ทรินที่มีสมบัติการนำไปใช้กว้างขวางขึ้น ได้มีการจดสิทธิบัตรโดย Eden *et al.* (1999) โดยผลิตมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่มีสมมูลเดกซ์โทรสอยู่ระหว่าง 5 - 19 จากแป้งซัคซินेट ออกเทนนิลซัคซินेटและแอซีเทต (ที่มีระดับการแทนที่ระหว่าง 0.01 - 0.50) เพื่อผลิตผลิตภัณฑ์ remoistenable adhesive ทำให้มอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่ได้มีสมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชันต่ำและมีความหนืดที่คงตัวแม้เก็บไว้เป็นระยะเวลานาน นอกจากนี้มีการผลิตมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซินेट (Emily *et al.*, 1998) โดยถูกนำมาใช้เป็นสารเคลือบ

(encapsulating agent) ในการเอนแคปซูเลทสารให้กลิ่นรสในอุตสาหกรรมอาหารและวิตามินในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางเพื่อกักเก็บและยืดอายุการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์



ตารางที่ 4 ชนิดของมอลโตเดกซ์ทริน (สมมูลเดกซ์โตรสน้อยกว่า 10) ที่ผลิตในทางการค้าและการใช้ประโยชน์

ชื่อทางการค้า	ชื่อทางเคมี/ประกอบด้วย	บริษัทที่ผลิต	ความเข้มข้นที่นำมาใช้	ประยุกต์ใช้กับผลิตภัณฑ์
Maltrin M040	ข้าวโพดมอลโตเดกซ์ทริน DE 4	Grain Processing Corporation, IA, USA	สามารถละลายในน้ำร้อนได้	น้ำสลัด, มاکารีน
C*Pur 01906	มันฝรั่งมอลโตเดกซ์ทริน (ใช้เอนไซม์) DE 2-5, DE 3-7	Cerestar SA/NV, Brussels, Belgium	ใช้ร้อยละ 1-2 ในน้ำสลัด	น้ำสลัด, ซอส, ไอศกรีม, เนย
C*Pur 019R7			ใช้ร้อยละ 3-10 ในมามารีน	
N-Oil	N-Oil และ Instant N-Oil คือ มัน สำปะหลังมอลโตเดกซ์ทริน ส่วน Instant N-Oil 2 คือ มันสำปะหลังมอลโต เดกซ์ทรินที่ละลายได้ทันที	National Starch&Chemical Company, Food Product Division, NJ, USA	มักใช้ที่ความเข้มข้นร้อยละ 25 เพื่อให้มีสภาพเป็นของแข็งกึ่ง เหลว(เจต)	ลูกกวาด, ซุป, ของ หวานแช่แข็ง, น้ำสลัด, โยเกิร์ต, พุดดิ้ง
Instant N-Oil				
Instant N-Oil 2				
Lycadex 100	มันฝรั่งมอลโตเดกซ์ทริน DE <5 (ใช้เอนไซม์ย่อย)	Roquette, Lille Cedex, France	เกิดเจตที่ร้อยละ 25	น้ำสลัด, สเปรด, ผลิตภัณฑ์ เบเกอรี่, ไอศกรีม

ตารางที่ 4 (ต่อ)

ชื่อทางการค้า	ชื่อทางเคมี/ประกอบด้วย	บริษัทที่ผลิต	ความเข้มข้นที่นำมาใช้	ประยุกต์ใช้กับผลิตภัณฑ์
Lycadex 200	ข้าวโพดมอลโตเดกซ์ทริน DE <5	Roquette, Lille Cedex, France	เกิดเจลที่ร้อยละ 10-20	น้ำสลัด,สเปรด, ผลิตภัณฑ์ เบเกอรี่, ไอศกรีม
Paselli SA2	มันฝรั่งมอลโตเดกซ์ทริน DE 2 (ใช้เอนไซม์ย่อย)	Avebe America Inc., NJ, USA	ความเข้มข้นต่ำสุดที่จะเกิดเจล เท่ากับร้อยละ 20	น้ำสลัด,ของหวาน, Toppings cake, เนย
Paselli Excel			สามารถละลายได้ในน้ำเย็น	

หมายเหตุ: DE – สัมมูลเดกซ์โทรส

ที่มา: Roller and Jones. (1996)

7. สมบัติทางความร้อนของแป้งเอสเทอร์

7.1 สมบัติการเกิดเจลลิตในเซชันของแป้งเอสเทอร์

การเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของแป้งกับหมู่เอสเทอร์ของแอนไฮไดรด์ของกรดทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในสายโซ่ของโมเลกุลแป้งด้วยการนำหมู่แทนที่เข้ามาในสายโซ่โมเลกุลของแป้งมีผลให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลแป้งลดลง สามารถศึกษาสมบัติสมบัติการเกิดเจลลิตในเซชันของแป้งเอสเทอร์ได้โดยใช้เครื่อง DSC ซึ่งสามารถวิเคราะห์อุณหภูมิในการเกิดเจลลิตในเซชัน (T_{pg}) และพลังงานที่ใช้สลายโครงสร้างผลึก (ΔH_G) เนื่องจากหมู่แทนที่ที่เข้ามาแทนที่ในโมเลกุลแป้งเอสเทอร์ทำให้อุณหภูมิและพลังงานเอนทาลปีในการทำให้แป้งเกิดเจลลิตในเซชันลดลง และเมื่อค่าระดับการแทนที่เพิ่มขึ้นค่าอุณหภูมิและพลังงานเอนทาลปีที่ใช้ก็จะลดต่ำลง เนื่องจากหมู่แทนที่ที่เข้าไปแทนที่ทำให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลแป้งอ่อนแอลงมีผลทำให้แป้งเกิดการเจลลิตในเซชันได้ที่อุณหภูมิต่ำลง ตารางที่ 5 แสดงค่าอุณหภูมิในการเกิดเจลลิตในเซชันของแป้งเอสเทอร์ชนิดต่างๆ

7.2 สมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งเอสเทอร์

สามารถศึกษาสมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งเอสเทอร์ได้โดยใช้เครื่อง DSC ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ถึงสมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชันโดยส่วนใหญ่ร้อยละการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งเอสเทอร์จะมีค่าต่ำกว่าแป้งดิบ (แป้งที่ไม่ผ่านการดัดแปร) เนื่องจากหมู่แทนที่ที่เข้ามาแทนที่ในโมเลกุลแป้งทำให้อุณหภูมิและพลังงานเอนทาลปีในการทำลายโครงสร้างผลึกของเจลแป้งเอสเทอร์ลดลง สำหรับการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งที่ผ่านการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 7 วันจะเห็นว่าโอกาสที่โมเลกุลของแป้งเอสเทอร์จะกลับมาเรียงตัวกันใหม่มีค่อนข้างน้อย เนื่องจากหมู่แทนที่ในแป้งเอสเทอร์จะเป็นตัวขัดขวางการกลับมาเรียงตัวกันใหม่ของโมเลกุลแป้งที่อยู่ใกล้กัน จึงทำให้อัตราของการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งเอสเทอร์มีน้อยกว่าแป้งที่ไม่ผ่านการดัดแปร ตารางที่ 6 แสดงค่าอุณหภูมิในการเกิดเจลลิตในเซชันและการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งเอสเทอร์ชนิดต่างๆ ได้แก่ แป้งแอซิเตด แป้งซักซิเนตและแป้งออกเทนนิลซักซิเนตซึ่งมีชนิดของแป้งที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 5 สมบัติการเกิดเจลในเซชันของแป้งเอสเทอร์ชนิดต่างๆ ซึ่งมีชนิดของแป้งแตกต่างกัน

ชนิดของแป้ง	ปริมาณน้ำ (ร้อยละ)	ชนิดของแป้ง เอสเทอร์	ระดับการ แทนที่ (DS)	แป้งที่ไม่ผ่านการดัดแปร (native)				แป้งเอสเทอร์			
				T_{OG} (°C)	T_{PG} (°C)	T_{CG} (°C)	ΔH (J/g)	T_{OG} (°C)	T_{PG} (°C)	T_{CG} (°C)	ΔH (J/g)
แป้งมันฝรั่ง ^a	NA	แอซิเตด	0.154	59.22	63.25	68.35	13.25	56.38	60.73	65.64	11.81
แป้งข้าวโพด ^a	NA	แอซิเตด	0.104	70.12	73.85	78.20	10.92	66.41	71.05	75.85	8.52
แป้งสาลี ^b	70	แอซิเตด	0.155	64.82	70.71	80.32	9.66	57.38	63.31	71.87	4.54
แป้งบาเลย์ ^b	70	แอซิเตด	0.242	58.48	62.42	71.57	9.95	49.10	55.88	64.55	3.75
แป้งข้าวเหนียว ^c	75	แอซิเตด	0.165	62.9	72.8	84.3	13.6	59.6	67.3	76.9	8.5
แป้งข้าวโพดข้าว เหนียว ^d	NA	แอซิเตด	0.081	67.5	72.3	NA	15.6	63.5	68.5	NA	14.8
แป้งถั่วพรี ^e	NA	แอซิเตด	0.43	76	86	95	19	72	82	93	21
Red sorghum ^f	75	ซัคซิเนต	0.016	69.28	72.56	74.92	1.275	69.42	72.42	74.01	1.15
White sorghum ^f	75	ซัคซิเนต	0.025	68.86	71.71	79.63	1.953	69.11	70.11	74.12	1.049
แป้งข้าวโพดข้าว เหนียว ^h	80	ซัคซิเนต	0.06	69.3	74.9	87.9	19.2	61.7	68.8	81.9	11.2
แป้งข้าวโพดข้าว เหนียว ^h	80	ออกเทนนิล ซัคซิเนต	0.023	69.3	74.9	87.9	19.2	67.5	72.8	82.3	15.4

ตารางที่ 5 (ต่อ)

ชนิดของแป้ง	ปริมาณน้ำ (ร้อยละ)	ชนิดของแป้ง เอสเทอร์	ระดับการ แทนที่ (DS)	แป้งที่ไม่ผ่านการดัดแปร (native)				แป้งเอสเทอร์			
				T_{OG} (°C)	T_{PG} (°C)	T_{CG} (°C)	ΔH (J/g)	T_{OG} (°C)	T_{PG} (°C)	T_{CG} (°C)	ΔH (J/g)
High-amylose maize starches ⁱ	70	ออกเทนนิล	0.040	72.5	77.8	96.4	8.0	59.0	72.9	84.7	3.0
		ซัคซินेट	0.009	72.5	77.8	96.4	8.0	68.3	75.9	90.0	5.4
แป้งข้าว ^l	86	ออกเทนนิล	0.018	61.0	75.2	82.2	11.4	55.5	64.9	73.9	8.5
แป้งสาลี ^l	86	ซัคซินेट	0.0225	57.4	62.8	70.4	10.8	58.0	63.3	70.8	11.2
แป้งมันฝรั่ง ^l	NA	NA	0.0171	60.0	65.7	73.5	17.2	62.1	67.2	74.2	16.6
แป้งข้าว ^m	70	ออกเทนนิล	0.0137	73.45	77.77	83.52	15.07	68.68	73.93	80.59	12.23
แป้งมันสำปะหลัง ^m	70	ออกเทนนิล	0.0128	63.68	68.36	79.83	14.30	59.71	65.56	79.69	13.65

หมายเหตุ: T_{OG} – อุณหภูมิเริ่มต้นเจลาคีไนซ์, T_{PG} – อุณหภูมิเจลาคีไนซ์, T_{CG} – อุณหภูมิเจลาคีไนซ์สุดท้าย, ΔH_g – พลังงานเอนทัลปี, NA – ไม่มีข้อมูล

ที่มา: ^aSingh *et al.* (2004), ^bSantiago *et al.* (2012), ^cLiu *et al.* (1997), ^dWang *et al.* (2002), ^eLawal and Adebawale. (2005), ^fOlayinka *et al.* (2011)

^hHan and Bemiller. (2007), ⁱZhang *et al.* (2011) ^jZhang *et al.* (2011) ^kBhosal and Singhal. (2007) ^lBao *et al.* (2003) ^mDoungjai and Sanguansri. (2006)

ตารางที่ 6 สมบัติการเกิดรีโทรเกรดชันของแป้งเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่มีชนิดของแป้งแตกต่างกัน

ชนิดของแป้ง	ชนิดของแป้งเอสเทอร์	ระดับการแทนที่ (DS)	เวลาการเก็บรักษา เจลแป้งเปียกที่ 4 องศาเซลเซียส	แป้งที่ไม่ผ่านการดัดแปร(native) ร้อยละของการเกิดการคืนตัว (Syneresis ,%)	แป้งเอสเทอร์ ร้อยละของการเกิดการคืนตัว (Syneresis ,%)
แป้งมันฝรั่ง ^a	แอซิเทต	0.120	24 ชั่วโมง	10.4	NA
			48 ชั่วโมง	11.0	NA
			72 ชั่วโมง	12.1	NA
			120 ชั่วโมง	13.2	0.4
แป้งข้าวโพด ^a	แอซิเทต	0.104	24 ชั่วโมง	7.1	NA
			48 ชั่วโมง	7.6	NA
			72 ชั่วโมง	8.0	NA
			120 ชั่วโมง	8.4	0.5
แป้งถั่วพว้า ^b	แอซิเทต	0.43	2 วัน	14	20
			7 วัน	47	41

หมายเหตุ: T_{OG} – อุณหภูมิเริ่มต้นเจลาติไนซ์, T_{PG} – อุณหภูมิเจลาติไนซ์, T_{CG} – อุณหภูมิเจลาติไนซ์สุดท้าย, ΔH_G – พลังงานเอนทัลปี, NA – ไม่มีข้อมูล

ที่มา: ^aSingh *et al.* (2004), ^bLawal and Adebawale. (2005)

7.3 สมบัติการเกิดสภาวะคล้ายแก้ว (T_g) ของแป้งดัดแปร

ปัจจัยที่สำคัญอย่างยิ่งต่อค่าอุณหภูมิสภาวะคล้ายแก้ว (T_g) ของแป้งดัดแปร คือ ปริมาณความชื้น น้ำหนักโมเลกุลของแป้งและลักษณะโครงสร้างทางโมเลกุลของแป้ง (Tolstoguzov, 2000) โดยปริมาณความชื้นที่สูงทำให้มีปัจจัยของการเติมพลาสติกไซเซอร์ลงไปคือ น้ำเกิดปริมาตรอิสระ (free volume) เพิ่มขึ้นในโมเลกุลแป้งค่า T_g จึงมีค่าลดลงต่ำกว่าแป้งชนิดเดียวกันที่มีความชื้นต่ำกว่า ส่วนน้ำหนักโมเลกุลของแป้งพบว่าเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของแป้งลดลง ปริมาตรอิสระในโมเลกุลแป้งจะเพิ่มมากขึ้นการเคลื่อนตัวภายในโมเลกุลเกิดความยืดหยุ่นมากยิ่งขึ้นค่า T_g มีค่าลดลง Avaltroni *et al.* (2004) สำหรับลักษณะโครงสร้างทางโมเลกุลของแป้งนั้นมีรายงานการศึกษาน้อยมาก สำหรับแป้งดัดแปรนั้นการเติมหมู่ข้างเคียง (side group) มีแนวโน้มทำให้ค่า T_g ลดลง จากงานวิจัยของ Tran *et al.* (2007) พบว่าแป้งแอซีเทตมันสำปะหลัง (AC1) ที่มีระดับการแทนที่ 0.020-0.024 และแป้งแอซีเทตมันสำปะหลัง (AC2) ที่มีระดับการแทนที่ 0.046-0.053 มีค่า T_g เท่ากับ 91.18 และ 89.36 องศาเซลเซียสตามลำดับซึ่งต่ำกว่าค่า T_g ของแป้งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปร (ค่า T_g เท่ากับ 94.44 องศาเซลเซียส) ส่วนค่า ΔC_p ของทั้งสองตัวอย่างไม่แตกต่างจากแป้งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปร ตารางที่ 7 แสดงค่าอุณหภูมิสภาวะคล้ายแก้ว (T_g) และค่าความร้อนจำเพาะ (ΔC_p) ของแป้งดัดแปรชนิดต่าง ๆ

การดัดแปรแป้งนั้นจะทำให้ได้แป้งดัดแปรที่มีสมบัติแตกต่างไปจากแป้งดิบ การดัดแปรแป้งทางเคมีได้แก่ การทำปฏิกิริยาการแทนที่และการย่อยแป้งโดยการใช้เอนไซม์จะทำให้แป้งมีโครงสร้างทางเคมีเปลี่ยนไปเนื่องจากหมู่แทนที่ที่ทำปฏิกิริยาแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลของแป้ง ส่วนการย่อยแป้งด้วยเอนไซม์จะได้เป็นมอลโตเดกซ์ทรินซึ่งทำให้แป้งมีน้ำหนักโมเลกุลลดลงซึ่งมีผลต่อสมบัติทางความร้อนของแป้งดัดแปร จากการตรวจสอบพบว่ามีแป้งแอซีเทตมันสำปะหลังที่ศึกษาสมบัติการเกิดเจลลิตีในเซชันและรีโทรเกรเดชัน ส่วนมอลโตเดกซ์ทรินจะศึกษาสมบัติสภาวะคล้ายแก้วเป็นส่วนใหญ่ ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการดัดแปรร่วมระหว่างการดัดแปรแป้งด้วยวิธีเอสเทอร์ริฟิเคชันและการย่อยแป้งด้วยเอนไซม์ โดยศึกษาผลที่มีต่อสมบัติสภาวะคล้ายแก้ว สมบัติการเกิดเจลลิตีในเซชันและสมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งดัดแปร วิธีการดัดแปรร่วมทำได้โดยการเติมหมู่แทนที่ชนิดต่างๆ ได้แก่ แอซิทิล ซัลฟิเนตและออกเทนนิลซัลฟิเนตลงในแป้งมันสำปะหลังด้วยวิธีเอสเทอร์ริฟิเคชันหลังจากนั้นใช้เอนไซม์แอลฟา-อะมิเลสย่อยแป้งเอสเทอร์ดังกล่าวเพื่อลดขนาดโมเลกุลแป้งจะได้เป็นผลิตภัณฑ์มอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ ดังนั้นการศึกษสมบัติเจลลิตีในเซชันรีโทรเกรเดชันและสภาวะคล้ายแก้วของแป้งเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทริน

เอสเทอร์เพื่อเป็นข้อมูลเบื้องต้นเพื่อออกแบบวิธีการผลิตรวมถึงการใช้อุณหภูมิและเวลาในการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์เพื่อสามารถทำนายอายุการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ดังกล่าวได้อย่างแม่นยำ



ตารางที่ 7 แสดงค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และค่าความร้อนจำเพาะ (ΔC_p) ของแป้งตัดแปรชนิดต่างๆ

ชนิดของแป้ง	ชนิดของแป้งตัดแปร	วิธีการตัดแปร	น้ำหนักโมเลกุล	ความชื้นแป้ง (ร้อยละ)	แป้งที่ไม่ผ่านการตัดแปร			แป้งตัดแปร		
					Onset T_g (°C)	T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)	Onset T_g (°C)	T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)
แป้งมันสำปะหลัง ^a	แอซิเทต (DS 0.018)	เอสเทอร์ฟิเคชัน	NA	12	90.6	94.4	0.082	86.8	91.2	0.083
แป้งมันสำปะหลัง ^a	แอซิเทต (DS 0.050)	เอสเทอร์ฟิเคชัน	NA	12	90.6	94.4	0.082	83.8	89.0	0.087
แป้งข้าวโพด ^b	Heat-moisture	Heat-moisture	NA	15	40.5	52.3	0.018	40.2	47.7	0.058
แป้งมันฝรั่ง ^b	Heat-moisture	Heat-moisture	NA	15	68.2	77.7	0.007	65.7	73.6	0.046
แป้งข้าวโพด ^c	คลอสลิง	อัตราส่วน STMP ต่อ STPP เท่ากับ 4	NA	15	50.4	57.4	0.291	56.8	63.2	0.239
แป้งข้าวโพด ^c	คลอสลิง	อัตราส่วน STMP ต่อ STPP เท่ากับ 8	NA	15	50.4	57.4	0.291	53.5	60.7	0.217

ตารางที่ 7 (ต่อ)

ชนิดของแป้ง	ชนิดของแป้งตัดแปร	วิธีการตัดแปร	น้ำหนักโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	ความชื้นแป้ง (ร้อยละ)	แป้งที่ไม่ผ่านการตัดแปร			แป้งตัดแปร		
					Onset T_g (°C)	T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)	Onset T_g (°C)	T_g (K)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)
แป้งข้าวโพด ^d	มอลโตเดกซ์ทริน DE=2	ย่อยด้วยเอนไซม์	155000	NA	NA	NA	NA	NA	453	0.400
	มอลโตเดกซ์ทริน DE=10		15000	NA	NA	NA	NA	NA	486	0.444
	มอลโตเดกซ์ทริน DE=19		9000	NA	NA	NA	NA	NA	392	0.466

หมายเหตุ onset T_g -อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วเริ่มต้น, T_g - อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว, ΔC_p - ค่าความร้อนจำเพาะ, STMP – Sodium trimetaphosphate, STPP – sodium tripolyphosphate, NA - ไม่มีข้อมูล

ที่มา: ^aTran et al. (2007)), ^bLin et al. (2001), ^cChung et al. (2004), ^dAvaltroni et al. (2004)

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. วัตถุดิบ

แป้งมันสำปะหลังที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นแป้งมันสำปะหลังทางการค้าจากบริษัท สวงวนวงษ์ อุตสาหกรรม จำกัด จังหวัดนครราชสีมา

2. เอนไซม์

เอนไซม์สเปกไซม์ เอลที 300 (SPEZYME LT 300) E.C. 3.2.1.1 จาก *Bacillus amyloliquefaciens* (SPEZYME LT 300, Genencor International, USA)

3. สารเคมี

- 3.1 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide)
- 3.2 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid)
- 3.3 ซิลเวอร์ไนเตรท (Silver nitrate)
- 3.4 แอซติกแอนไฮไดรด์ (Acetic anhydride, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$)
- 3.5 ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ (Succinic anhydride, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3)$)
- 3.6 ออกเทนนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์ (Octenyl succinic anhydride, $(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3)$)

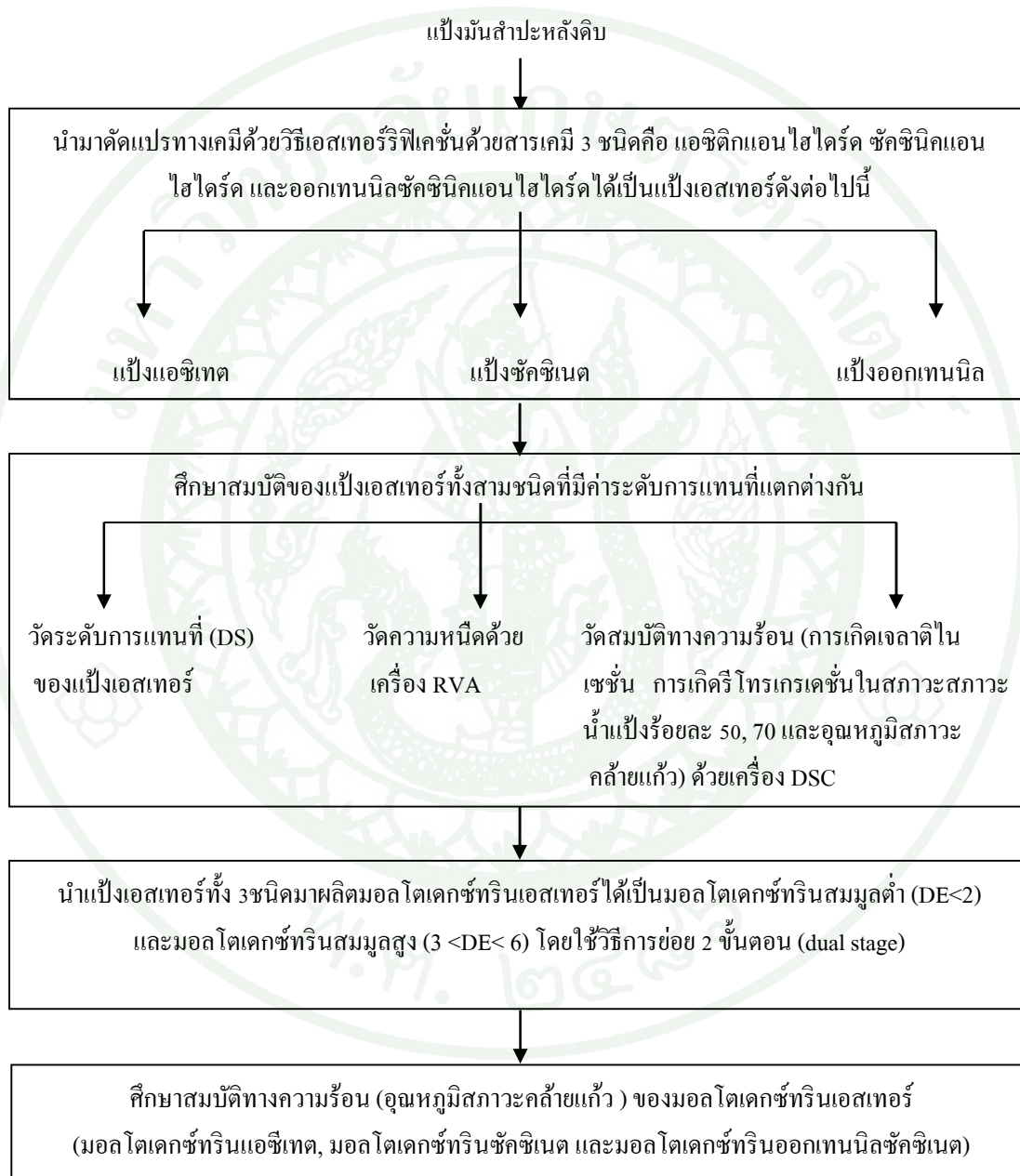
4. เครื่องมือ

- 4.1 เครื่อง Differential Scanning Colorimeter (DSC 7, PERKIN ELMER, USA)
- 4.2 เครื่องวัดความหนืดแป้ง (Rapid Visco Analyzer, RVA, Australia)
- 4.3 เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Genesys 5, USA)
- 4.4 เครื่องวัด pH (pH meter, Horiba F-23, Japan)

- 4.5 มอเตอร์สำหรับกวน (Stirring motor, IKA Labortechnik, Germany)
- 4.6 ตู้อบไฟฟ้าแบบควบคุมอุณหภูมิ (Hot air oven, UM500, Germany)
- 4.7 เครื่องควบคุม pH (pH controller, Mettler-Toledo 2100e, Germany)
- 4.8 ปั๊มเติมสาร (Electronic metering pump, Plusatrom C Plus, USA)
- 4.9 เครื่องกวน (Hot plate magnetic stirrer, Snijders analysers 34532, Holland)
- 4.10 เครื่องบดแป้ง (Laboratory mill, Perten 3100, Sweden)
- 4.11 เครื่อง freeze dried
- 4.12 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิพร้อมเครื่องเขย่า (Shaker waterbath, Polyscience, USA)
- 4.13 เครื่องบดอาหาร (Moulinex, Blend'n Mix, France)
- 4.14 เครื่องแก้วชนิดต่างๆที่จำเป็นในการวิเคราะห์

วิธีการ

1. ขั้นตอนการทดลอง



ภาพที่ 21 แผนผังขั้นตอนการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของแป้งเอสเทอร์และมอดโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ชนิดต่างๆ

2. การเตรียมแป้งเอสเทอร์ชนิดต่างๆ

2.1 การเตรียมแป้งแอซิติท (ดัดแปลงจากวิธีของ Wurzburg, 1964)

นำแป้งมันสำปะหลังมาตัดแปร โดยวิธีแอซิติทเลชันด้วยแอซิดิกแอนไฮไดรด์ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสโดยใช้แอซิดิกแอนไฮไดรด์ร้อยละ 1, 2, 3, 4 และ 7 (โดยน้ำหนักต่อน้ำหนักแป้งแห้ง) และควบคุม pH ให้ในช่วง 8.0 – 8.5 การตัดแปรแป้งมันสำปะหลังด้วยวิธีแอซิติทเลชันดัดแปลงจากวิธีของ Wurzburg (1964) โดยชั่งแป้ง 1,000 กรัมโดยน้ำหนักแห้ง เติมน้ำกลั่นลงไปให้ได้น้ำแป้งเข้มข้นร้อยละ 40 (โดยน้ำหนักต่อน้ำหนัก) (ภาคผนวก ข้อ 2) กวนให้เข้ากันควบคุมอุณหภูมิที่ 25 องศาเซลเซียส กวนน้ำแป้งด้วยอัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที ปรับ pH ของน้ำแป้งให้อยู่ในช่วง 8.0-8.5 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 3 ให้ค่า pH อยู่ในช่วงดังกล่าวเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นเติมแอซิดิกแอนไฮไดรด์ลงในน้ำแป้งอย่างช้าๆ (ร้อยละ 1, 2, 3, 4 และ 7 โดยน้ำหนักต่อน้ำหนักแป้งแห้ง) ควบคุมค่า pH ให้ในช่วง 8.0 – 8.5 หลังจากเติมแอซิดิกแอนไฮไดรด์แล้ว กวนน้ำแป้งต่อไปอีก 10 นาทีแล้วปรับ pH เป็น 6.5 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ นำน้ำแป้งไปกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างแป้งโดยเติมน้ำกลั่นประมาณ 3-4 เท่าของน้ำหนักแป้งกวนให้เข้ากันแล้วกรอง ทำการล้างเช่นนี้จนกระทั่งทดสอบน้ำที่ผ่านการกรองแล้วว่าไม่เกิดปฏิกิริยากับซิลเวอร์ไนเตรดเข้มข้น 0.1 นอร์มอล นำแป้งไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง บดแป้งให้ละเอียดแล้วร่อนแป้งด้วยตะแกรงขนาด 106 ไมโครเมตรบรรจุในถุงพลาสติก เก็บในภาชนะปิดสนิทที่อุณหภูมิห้องสำหรับวิเคราะห์สมบัติการแทนที่ ได้แก่ หมู่แอซิติท (Smith, 1967) (ภาคผนวกข้อ 3) และคำนวณค่าระดับการแทนที่และประสิทธิภาพของปฏิกิริยา (ภาคผนวกข้อ 4) วิเคราะห์ความหนืดด้วยเครื่องวัดความหนืดแป้งอย่างรวดเร็ว (Rapid Visco Analyzer; RVA) (Newport Scientific, 1995) (ภาคผนวกข้อ 5) และวัดสมบัติทางความร้อน ได้แก่ วิเคราะห์สมบัติการเกิดเจลในโซลเซชัน สมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชันและสมบัติสถานะคล้ายแก้วของแป้งด้วยเครื่อง Differential Scanning Colorimeter (DSC) ตามวิธีในภาคผนวก ข้อ 6 และข้อ 15 ตามลำดับ

2.2 การเตรียมแป้งซัคซินेट (ดัดแปลงจากวิธีของ Phillips *et al.*, 2000)

การเตรียมแป้งซัคซินेटดัดแปลงจากวิธีของ Phillips *et al.* (2000) กล่าวคือ เตรียมแป้ง 1,000 กรัมโดยน้ำหนักแห้งเติมน้ำกลั่นลงไปให้ได้น้ำแป้งเข้มข้นร้อยละ 40 (โดยน้ำหนักต่อ

น้ำหนัก) ควบคุมอุณหภูมิที่ 25 องศาเซลเซียส กวนน้ำแป้งด้วยอัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที ปรับ pH ของน้ำแป้งให้อยู่ในช่วง 9.0 -9.5 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 3 ให้ค่า pH อยู่ในช่วงดังกล่าวเป็นเวลา 30 นาที ค่อย ๆ เติมซัคซินิคแอนไฮไดรด์อย่างช้าๆ (ร้อยละ 1, 2, 3 และ 4 โดยน้ำหนักต่อน้ำหนักแป้งแห้ง) ควบคุมค่า pH ให้อยู่ในช่วง 9.0 -9.5 ตลอดการทำปฏิกิริยา หลังจากเติมซัคซินิคแอนไฮไดรด์แล้วจึงเริ่มจับเวลาในการทำปฏิกิริยาโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 120 นาที เมื่อครบเวลาแล้วจึงแล้วปรับ pH เป็น 6.5 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ขั้นตอนการล้างแป้งและการกรองแป้งทำเหมือนวิธีเตรียมแป้งแอชีเทคที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น นำแป้งไปวัดสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ หมู่ซัคซินิล (Whistler and Paschall, 1967) (ภาคผนวกข้อ 7) และคำนวณค่าระดับการแทนที่และประสิทธิภาพของปฏิกิริยา (ภาคผนวกข้อ 8) ตรวจสอบบทความหนืดด้วยเครื่องวัดความหนืดแป้งอย่างรวดเร็ว Rapid Visco Analyzer (Newport Scientific, 1995)) (ภาคผนวกข้อ 5) และวิเคราะห์สมบัติการเกิดเจลลาติไนซ์เซชัน การเกิดรีโทรเกรเดชันและสมบัติสภาวะคล้ายแก้วของแป้งด้วยเครื่อง Differential Scanning Colorimeter (DSC) ตามวิธีในภาคผนวก ข้อ 6 และข้อ 15 ตามลำดับ

2.3 การเตรียมแป้งออกเทนนิลซัคซินेट (ดัดแปลงจากวิธีของ Song *et al.*, 2006)

ดัดแปลงจากวิธีของ Song *et al.* (2006) วิธีการคือชั่งแป้ง 1,000 กรัมโดยน้ำหนักแห้ง เติมน้ำกลั่นลงไปให้น้ำแป้งเข้มข้นร้อยละ 35 (โดยน้ำหนักต่อน้ำหนัก) ควบคุมอุณหภูมิที่ 35 องศาเซลเซียส กวนน้ำแป้งด้วยอัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที ปรับ pH ของน้ำแป้งให้อยู่ในช่วง 8.0-8.5 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 3 ให้ค่า pH อยู่ในช่วงดังกล่าวเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นเติมสารละลายออกเทนนิลซัคซินิคแอนไฮไดรด์ลงในน้ำแป้งอย่างช้าๆ (ร้อยละ 1, 2, 3 และ 4 โดยน้ำหนักต่อน้ำหนักแป้งแห้ง) หลังจากเติมสารละลายออกเทนนิล ซัคซินิคแอนไฮไดรด์แล้ว จึงเริ่มจับเวลาในการทำปฏิกิริยาโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 180 นาที เมื่อครบเวลาแล้วจึงแล้วปรับ pH เป็น 6.5 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ขั้นตอนการล้างแป้งและการกรองแป้งทำเหมือนวิธีเตรียมแป้งแอชีเทคและแป้งซัคซินेटที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น นำแป้งไปวิเคราะห์หมู่ออกเทนนิล ซัคซินेट (FAO,1997) (ภาคผนวกข้อ 9) คำนวณค่าระดับการแทนที่และประสิทธิภาพของปฏิกิริยา (ภาคผนวกข้อ 10) ตรวจสอบบทความหนืดด้วยเครื่องวัดความหนืดแป้งอย่างรวดเร็ว Rapid Visco Analyzer (Newport Scientific, 1995)) (ภาคผนวกข้อ 5) และวิเคราะห์สมบัติการเกิดเจลลาติไนซ์เซชัน การเกิดรีโทรเกรเดชันและสมบัติสภาวะคล้ายแก้วของแป้งด้วยเครื่อง Differential Scanning Colorimeter (DSC) ตามวิธีในภาคผนวก ข้อ 6 และข้อ 15 ตามลำดับ

3. การเตรียมมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์จากแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์

3.1 ศึกษาผลของชนิดและระดับการแทนที่ของหมู่แทนที่ในแป้งเอสเทอร์ชนิดต่างๆต่อการเตรียมมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์

เตรียมน้ำแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิด (ได้แก่ แป้งแอซีเทต แป้งซัลซิเนต และแป้งออกเทนนิลซัลซิเนตที่มีระดับการแทนที่แตกต่างกัน) โดยใช้ความเข้มข้นของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักในสารละลายบัฟเฟอร์ทริส-มาเลอิต (Tris-maleate Buffer) pH7.0 (ภาคผนวก ข้อ 11) ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ ทำการย่อยโดยใช้เอนไซม์ SPECZYME LT 300 (ภาคผนวก ข้อ 12) ความเข้มข้นร้อยละ 0.004 (ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง) ใช้ระยะเวลาในการย่อยประมาณ 8 นาทีเพื่อให้ได้เอสเทอร์มอลโตเดกซ์ทรินโดยมีค่าสมมูลเดกซ์โทรสไม่เกิน 2 หลังจากนั้นจะทำการย่อยในครั้งที่สองต่อไป

ในการย่อยครั้งที่สองนี้ จะย้ายภาชนะที่มีเอสเทอร์มอลโตเดกซ์ทรินที่มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสไม่เกิน 2 ลงในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิโดยควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 75 องศาเซลเซียส โดยใช้มอเตอร์กวนสารละลายเอสเทอร์มอลโตเดกซ์ทรินด้วยอัตราเร็ว 150 รอบต่อนาที จากนั้นใช้เอนไซม์ SPECZYME LT 300 ความเข้มข้นร้อยละ 0.06 (ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง) โดยใช้เวลาในการย่อย 10, 20, 30, 60 และ 120 นาที เพื่อให้ได้มอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสอยู่ในช่วงมากกว่า 2 แต่น้อยกว่า 19 เมื่อครบกำหนดเวลาในการย่อยในแต่ละช่วงเวลา เก็บตัวอย่างครั้งละ 5 มิลลิลิตร นำตัวอย่างมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์แต่ละช่วงเวลาที่ได้มาต้มในน้ำเดือดเป็นเวลา 20 นาทีเพื่อหยุดปฏิกิริยาการย่อย จากนั้นนำตัวอย่างมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นด้วยวิธีเนลสัน-ซาโมจาย (Nelson Samogyi method) (Miller, 1959) (ภาคผนวก ข้อ 13) และปริมาณคาร์โบไฮเดรตทั้งหมดด้วยวิธีฟีนอล-ซัลฟูริก (Phenol sulfuric method) (Dubois *et al.*, 1956) (ภาคผนวก ข้อ 14) เพื่อคำนวณหาค่าสมมูลเดกซ์โทรส (Dextrose Equivalent) และนำมาพลอตกราฟหาความสัมพันธ์ระหว่างชนิดและระดับการแทนที่ของแป้งเอสเทอร์ชนิดต่างๆต่อค่าสมมูลเดกซ์โทรสที่ได้เมื่อใช้เวลาในการย่อยแตกต่างกัน

3.2 การเตรียมมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์สมมูลเดกซ์โทรสต่ำจากแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์

เตรียมน้ำแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิด (ได้แก่ แป้งแอชีเทต แป้งซักซิเนต และแป้งออกเทนนิลซักซิเนตที่มีระดับการแทนที่แตกต่างกัน) โดยใช้ความเข้มข้นของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ตลอดจนชนิดและความเข้มข้นของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้เหมือนกับการทดลองตอนที่ 3.1 จากนั้นย่อยด้วยเอนไซม์ SPECZYME LT 300 ความเข้มข้นร้อยละ 0.004 (ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง) ใช้ระยะเวลาในการย่อยประมาณ 8 นาทีจะได้มอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์โดยมีค่าสมมูลเดกซ์โทรสไม่เกิน 2 (สมมูลเดกซ์โทรสต่ำ) นำมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่ได้มาต้มในน้ำเดือดเป็นเวลา 20 นาทีเพื่อหยุดปฏิกิริยาการย่อย จากนั้นเก็บตัวอย่างมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่ได้ 5 มิลลิลิตร ไปวิเคราะห์หาปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นด้วยวิธีเนลสัน-ซาโมจาย (Nelson Samogyi method) (Miller, 1959) (ภาคผนวก ข้อ 13) และหาปริมาณคาร์โบไฮเดรตทั้งหมดด้วยวิธีฟีนอล-ซัลฟูริก (Phenol sulfuric method) (Dubois *et al.*, 1956) (ภาคผนวก ข้อ 14) เพื่อคำนวณหาค่าสมมูลเดกซ์โทรส (Dextrose Equivalent) นำเอสเทอร์มอลโตเดกซ์ทรินสมมูลเดกซ์โทรสต่ำที่เตรียมได้คือมอลโตเดกซ์ทรินแอชีเทต มอลโตเดกซ์ทรินซักซิเนตและมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซักซิเนตมาทำแห้งโดยเครื่องทำแห้งแบบใช้ความเย็น (Freeze - drier) บดมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์สมมูลเดกซ์โทรสต่ำชนิดต่างๆ ให้ละเอียดด้วยเครื่องบดอาหาร ร่อนแป้งด้วยตะแกรงบรรจุในถุงพลาสติกพอลิเอทิลีน เก็บในภาชนะปิดสนิทที่อุณหภูมิห้องเพื่อเตรียมสำหรับวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

3.3 การเตรียมมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์สมมูลเดกซ์โทรสสูงจากแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์

ขั้นตอนการเตรียมน้ำแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดตลอดจนความเข้มข้นของน้ำแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ ชนิดและความเข้มข้นของสารละลายบัฟเฟอร์รวมถึงขั้นตอนในการย่อยขั้นแรกเพื่อให้ได้มอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์สมมูลเดกซ์โทรสต่ำจะใช้วิธีการเหมือนการทดลองในข้อ 3.1 จากนั้นนำมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์สมมูลต่ำที่ได้มาต้มในน้ำเดือดเป็นเวลา 20 นาทีเพื่อหยุดปฏิกิริยาการย่อย ในการย่อยครั้งที่สองนี้ทำการย้ายภาชนะที่มีมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์สมมูลเดกซ์โทรสต่ำลงในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิโดยควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 75 องศาเซลเซียส โดยใช้มอเตอร์กวนสารละลายมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ด้วยอัตราเร็ว 150 รอบต่อนาที หลังจาก

นั้นจะใช้เอนไซม์ SPECZYME LT 300 ความเข้มข้นร้อยละ 0.06 (ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง) โดยใช้เวลาในการย่อย 10 นาที เพื่อให้ได้เอสเทอร์มอลโตเดกซ์ทรินที่มีค่าสมมูลเดกซ์โตรสอยู่ในช่วงมากกว่า 3 แต่น้อยกว่า 6 (สมมูลเดกซ์โตรสสูง) นำมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่ได้มาต้มในน้ำเดือดเป็นเวลา 20 นาที เพื่อหยุดปฏิกิริยาการย่อย จากนั้นเก็บตัวอย่างมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์สมมูลเดกซ์โตรสสูงที่ได้ 5 มิลลิลิตรไปวิเคราะห์หาปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นด้วยวิธีเนลสัน-ซาโมจาย (Nelson Samogyi method) (Miller, 1959) (ภาคผนวก ข้อ 13) และหาปริมาณคาร์โบไฮเดรตทั้งหมดด้วยวิธีฟีนอล-ซัลฟูริก (Phenol sulfuric method) (Dubois *et al.*, 1956) (ภาคผนวก ข้อ 14) เพื่อคำนวณหาค่าสมมูลเดกซ์โตรส (Dextrose Equivalent) นำมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์สมมูลเดกซ์โตรสสูงที่เตรียมได้คือ มอลโตเดกซ์ทรินแอซิเทต มอลโตเดกซ์ทรินซักซิเนตและมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซักซิเนตมาทำแห้งโดยเครื่องทำแห้งแบบใช้ความเย็น (Freeze - drier) บดมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ชนิดต่างๆให้ละเอียดด้วยเครื่องบดอาหาร ร่อนแป้งด้วยตะแกรงบรรจุในถุงพลาสติกพอลิเอทิลีน เก็บในภาชนะปิดสนิทที่อุณหภูมิห้องเพื่อเตรียมสำหรับวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

4. การวิเคราะห์สมบัติทางเคมี-ฟิสิกส์ของแป้งเอสเทอร์ที่เตรียมได้

4.1 ปริมาณหมู่แอซิทิล (Acetyl group) (ภาคผนวก ข้อ 3)

วิเคราะห์ปริมาณหมู่แอซิทิลตามวิธีของ Smith (1967) โดยชั่งแป้งแอซิเทต 5 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตรเขย่าให้เข้ากัน หยดฟีนอล์ฟทาลีน 2-3 หยด นำไปไทเทรตด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มอลจนได้จุดยุติสีชมพู เดิมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.45 นอร์มอล 25 มิลลิลิตรปิดปากขวดเขย่าด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 30 นาที และนำไปไทเทรตด้วยสารละลายกรดซัลฟูริก 0.2 นอร์มอลจนสีชมพูหายไป

4.2 ปริมาณหมู่ซักซินิล (Succinyl group) (ภาคผนวก ข้อ 7)

การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ซักซินิล วิเคราะห์ตามวิธีของ Whistler and Paschall (1967) ดังนี้ชั่งแป้งซักซิเนต 5 กรัมละลายในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน หยดฟีนอล์ฟทาลีน 2-3 หยดนำไปไทเทรตด้วยด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มอลจนได้จุดยุติสีชมพู เดิมสารละลาย

โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.45 นอร์มอล 25 มิลลิลิตรปิดปากขวด เขย่าด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมงและนำไปไตเตรทด้วยสารละลายกรดซัลฟริก 0.2 นอร์มอล จนสีชมพูหายไป

4.3 ปริมาณหมู่ออกเทนนิลซัคซินิล (Octeny succinate group) (ภาคผนวก ข้อ 9)

การวิเคราะห์ระดับการแทนที่ดัดแปลงจากวิธีของ The Joint FDA /WHO 1997 (FAO, 1997) ดังรายละเอียดต่อไปนี้ ซึ่งแป้งออกเทนนิลซัคซินิลมาทำให้กระจายตัวในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2.5 นอร์มอล จากนั้นกวนให้เป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที เติมน้ำไอโซโพรพานอลเข้มข้นร้อยละ 90 ปริมาณ 100 มิลลิลิตรและกวนต่อไปอีก 10 นาที กรองและล้างแป้งด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งเมื่อใช้สารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเข้มข้นร้อยละ 0.1 นอร์มอล ทดสอบกับน้ำที่ใช้ล้างที่ผ่านการกรองใสไม่เกิดตะกอนขุ่น จากนั้นล้างตัวอย่างครั้งสุดท้ายด้วยไอโซโพรพานอลเข้มข้นร้อยละ 90 นำเข้าอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และชั่งตัวอย่าง 1.0 กรัม เติมน้ำ 100 มิลลิลิตร นำไปต้มจนกระทั่งสารละลายใสและทำการไตเตรทขณะร้อนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มอล

4.4 ความหนืดของแป้งเอสเทอร์ (ภาคผนวก ข้อ 5)

การวิเคราะห์ความหนืดของแป้งเอสเทอร์ด้วยเครื่องวัดความหนืดแบบรวดเร็ว (Rapid Visco Analyser, RVA model 3-D (Newport Scientific, Warriewood, Australia) ตามวิธีของ Newport scientific (1995) โดยนำแป้งเอสเทอร์ที่ผ่านการดัดแปรวิเคราะห์ค่าความชื้นจากนั้นชั่งน้ำหนักแป้งตัวอย่าง 3.00 กรัม (ความชื้นแป้งร้อยละ 14) ใส่ลงในถ้วยอะลูมิเนียมตัวอย่าง เติมน้ำกลั่นจนครบ 28 มิลลิลิตรใช้แกนกวนแป้งให้กระจายตัวแล้วตั้งสถานะในการทำงานของเครื่อง RVA โดย อุณหภูมิเริ่มต้น 50 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1.0 นาทีและเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 95 องศาเซลเซียสโดยมีอัตราการให้ความร้อนที่ 12 องศาต่อนาที และควบคุมอุณหภูมิที่ 95 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2.5 นาที และลดอุณหภูมิ ลงเป็น 50 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการลดความร้อนที่ 12 องศาเซลเซียสต่อนาทีและควบคุมอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 นาทีซึ่งรวมระยะเวลาทั้งหมด 13.0 นาที เครื่องจะแสดงผลการวัดค่าความหนืดเป็นหน่วยของเครื่องมือ (RVU) และบันทึกค่าความหนืดเริ่มต้น (pasting viscosity) ค่าความหนืดสูงสุด (peak viscosity) ค่าความหนืดสุดท้าย (final viscosity) ค่าความหนืดของแป้งขณะร้อน (hot paste viscosity) ค่าความหนืดของแป้งขณะเย็น (cold paste viscosity) ค่า breakdown (คำนวณจากค่าความหนืดสูงสุด (peak

viscosity) ลบค่าความหนืดต่ำสุด (trough)) และค่า setback from trough (คิดจากค่าความหนืดสุดท้าย (final viscosity) ลบจากค่าความหนืดต่ำสุด (trough))

4.5 การวิเคราะห์สมบัติความร้อนแป้งเอสเทอร์ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC 7 Perkin Elmer, USA)

4.5.1 การวิเคราะห์สมบัติการเกิดเจลในเซชัน (ภาคผนวกข้อ 6)

ทำการวิเคราะห์สมบัติการเกิดเจลในเซชันและรีโทรเกรเดชันที่สภาวะน้ำแป้งร้อยละ 50 และ 70 ตามวิธีของ Sriroth *et al.* (1999) โดยเตรียมน้ำแป้งเข้มข้นร้อยละ 50 (โดยน้ำหนักแห้ง) (Intermediate water content) และน้ำแป้งเข้มข้นร้อยละ 70 (โดยน้ำหนักแห้ง) (Excess water content) ใส่ใน Stainless steel pan สำหรับบรรจุตัวอย่างแป้งเอสเทอร์ เก็บตัวอย่างไว้ข้ามคืน ทำการวิเคราะห์สมบัติการเกิดเจลในเซชันของตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิ -40 ถึง 120 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ตรวจวัดค่าอุณหภูมิที่จุดเริ่มต้น (onset temperature; T_{OG}) อุณหภูมิที่จุดสูงสุด (peak temperature; T_{PG}) และอุณหภูมิที่จุดสิ้นสุด (conclusion temperature; T_{CG}) ของการเกิดเจลในเซชัน และพลังงานเอนทัลปีที่ใช้ในการสลายโครงสร้างผลึกของแป้ง (enthalpy of gelatinization; ΔH_G)

4.5.2 การวิเคราะห์สมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชัน (ภาคผนวกข้อ 6)

ทำการวิเคราะห์ตามวิธีของ Sriroth *et al.* (1999) โดยนำตัวอย่างแป้งเอสเทอร์ที่ผ่านการเกิดเจลในเซชันแล้ว (จากข้อ 4.5) ไปเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1, 3, 5, 7, 14 และ 21 วัน แล้วจึงนำตัวอย่างแป้งเอสเทอร์มาตรวจวัดสมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชันโดยทำการวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ -40 ถึง 120 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ตรวจวัดค่าอุณหภูมิที่จุดเริ่มต้น (onset temperature; T_{OR}) อุณหภูมิที่จุดสูงสุด (peak temperature; T_{PR}) และอุณหภูมิที่จุดสิ้นสุด (conclusion temperature; T_{CR}) ของการเกิดเจลในเซชัน และค่าพลังงานที่ใช้สลายโครงสร้างผลึกแป้งรีโทรเกรด (enthalpy of melting retrograded starch; ΔH_R)

4.5.3 การวิเคราะห์สมบัติสภาวะคล้ายแก้ว (ภาคผนวกข้อ 15)

ทำการวิเคราะห์ตามวิธีของ Tran *et al.* (2007) โดยนำตัวอย่างน้ำแป้งเอสเทอร์ มาเจลาตินในซที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียสในน้ำที่มากพอเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำ สารละลายน้ำแป้งมาเทลงในถาดและอบในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบเวลานำตัวอย่างแป้งเอสเทอร์ที่แห้งแล้ว มาบดและร่อนให้มีขนาด 106 ไมโครเมตร นำแป้งที่ได้มาบดด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์อิ่มตัว (saturated sodium chloride) ความเข้มข้น 6 โมลาร์ เพื่อให้แป้งเอสเทอร์มีความชื้นใกล้เคียงร้อยละ 14 (โดยน้ำหนักแป้งแห้ง) หลังจากนั้นชั่ง ตัวอย่างแป้งเอสเทอร์ปริมาณ 30 -35 มิลลิกรัม ใส่ในภาชนะบรรจุขนาดใหญ่ แล้วนำตัวอย่างมา ตรวจวัดค่าอุณหภูมิสภาวะคล้ายแก้ว (glass transition temperature; T_g) โดยทำการวิเคราะห์ในช่วง อุณหภูมิ -10 ถึง 135 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ตรวจวัด ค่าอุณหภูมิสภาวะคล้ายแก้วในรูปของ inflection point และตรวจวัดค่าความร้อนจำเพาะ (specific heat; ΔC_p) เมื่อได้ผลค่าอุณหภูมิสภาวะคล้ายแก้วแล้ว ใช้สมการของ Couchman and Karasz. (1978) เพื่อคำนวณค่า T_g เมื่อความชื้นของตัวอย่างทั้งหมดเท่ากับร้อยละ 13 (ภาคผนวกที่ 16)

5. การวิเคราะห์สมบัติทางเคมี-ฟิสิกส์ของเอสเทอร์มอลโตเดกซ์ทรินที่เตรียมได้

5.1 ค่าสมมูลเดกซ์โตรส (DE)

วิเคราะห์ระดับการย่อยจากการเพิ่มขึ้นของน้ำตาลรีดิวซ์ (reducing sugar) (ภาคผนวกข้อ 12) โดยผลของน้ำตาลรีดิวซ์ที่วัดได้จะนำไปเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานกลูโคส (Miller, 1959) หาค่าด้วยค่าปริมาณคาร์โบไฮเดรตทั้งหมด (total carbohydrate) (ภาคผนวกข้อ 14) และนำมาคำนวณค่า DE โดยแสดงค่าเป็นร้อยละของการย่อย มีสูตรการคำนวณดังนี้ (สมการที่ 15)

$$DE = \frac{\text{น้ำตาลรีดิวซ์ (แสดงในรูปของกลูโคส)}}{(\text{ปริมาณน้ำตาลทั้งหมด} \times 0.9)} \times 100 \quad (15)$$

5.2 การวิเคราะห์ค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วของเอสเทอร์มอลโตเดกซ์ทรินด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC 7 Perkin Elmer, USA) (ภาคผนวกข้อ 15)

นำผงมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่ได้มาบ่มด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์อิ่มตัว (saturated sodium chloride) ความเข้มข้น 6 โมลาร์ เพื่อทำให้มอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์มีความชื้นใกล้เคียงกับร้อยละ 14 (โดยน้ำหนักแห้ง) หลังจากนั้นชั่งตัวอย่างเอสเทอร์มอลโตเดกซ์ทรินปริมาณ 30 -35 มิลลิกรัม ใส่ในภาชนะบรรจุขนาดใหญ่ แล้วนำตัวอย่างมาตรวจวัดค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition; T_g) โดยทำการวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ -10 ถึง 135 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ตรวจวัดค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition; T_g) ในรูปของ inflection point และตรวจวัดค่าความจุความร้อนจำเพาะ (specific heat; ΔC_p)

6. การวิเคราะห์ผลการทดลองทางสถิติ

วิเคราะห์ผลการทดลองด้วยวิธีวิเคราะห์ความแปรปรวน (Analysis of Variance, ANOVA) เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยด้วยวิธี Duncan New's Multiple Range Test (DMRT) ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

7. สถานที่ทำการวิจัย

หน่วยปฏิบัติการเทคโนโลยีแปรรูปมันสำปะหลังและแป้ง สถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลิตผลทางการเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

8. ระยะเวลาทำการวิจัย

ระหว่างเดือนกุมภาพันธ์ 2549 ถึงเดือนตุลาคม 2553

ผลและวิจารณ์

1. ผลของร้อยละของหมู่แทนที่ ระดับการแทนที่และร้อยละของประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆ

ตารางที่ 8, 9, 10 แสดงร้อยละของหมู่แทนที่ ระดับการแทนที่และประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาของแป้งเอสเทอร์ได้แก่ แป้งแอซีเตต แป้งซัคซิเนตและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตตามลำดับ นำค่าระดับการแทนที่ในแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่าง ๆ มาสร้างกราฟความสัมพันธ์กับปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการดัดแปรแป้งแสดงได้ในภาพที่ 22

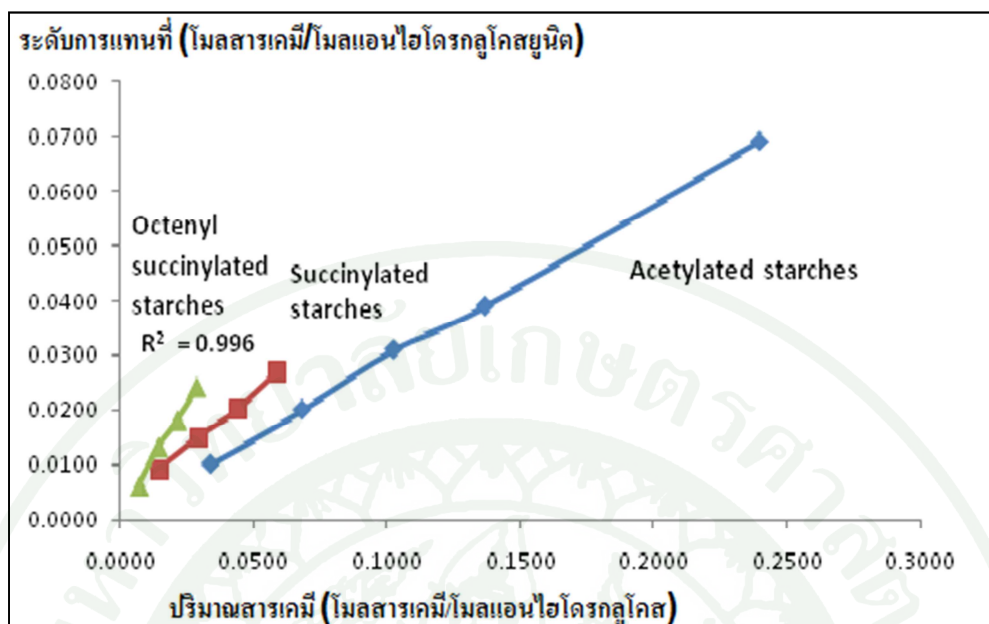
ปริมาณหมู่แอซิติล ระดับการแทนที่และประสิทธิภาพของการทำปฏิกิริยาแอซิติเลชันแสดงได้ดังตารางที่ 8 โดยปริมาณแอซิดิกแอนไฮไดรด์ที่ใส่ลงไปมีค่าระหว่าง 0.03 - 0.24 โมลต่อโมลแอนไฮไดรด์กลูโคส ร้อยละของหมู่แอซิติลจะอยู่ในช่วง 0.26 – 1.78 ส่วนระดับการแทนที่จะอยู่ในช่วง 0.010 - 0.069 ซึ่งพบว่าเมื่อปริมาณแอซิดิกแอนไฮไดรด์เพิ่มขึ้นปริมาณหมู่แอซิติลและระดับการแทนที่จะเพิ่มขึ้น ($P < 0.05$) และเมื่อนำค่าระดับการแทนที่ของหมู่แอซิติลในแป้งแอซีเตตมาสร้างกราฟความสัมพันธ์กับปริมาณโมลของแอซิดิกแอนไฮไดรด์ที่ใช้ในการดัดแปรแป้งจะได้ภาพที่ 22 ซึ่งพบว่าปริมาณหมู่แอซิติลจะแปรผันโดยตรงกับแอซิดิกแอนไฮไดรด์ที่เติมลงไปดังสมการ $y = 0.286x + 0.0005$ โดยมีค่า regression coefficient (r^2) เท่ากับ 0.999 ซึ่งสนับสนุนผลการศึกษาของ (Nieto, 1993) ซึ่งได้กล่าวไว้ว่าปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเกิดหมู่แอซิติลและประสิทธิภาพของการทำปฏิกิริยาคือค่าความเป็นกรด-ด่างของปฏิกิริยา ปริมาณของแอซิดิกแอนไฮไดรด์ที่เข้าทำปฏิกิริยาแอซิติเลชัน และสอดคล้องกับผลการทดลองของเอกพันธ์ (2538) ที่ได้ทำการทดลองดัดแปรแป้งมันสำปะหลัง แป้งข้าวเจ้าและแป้งข้าวเหนียวโดยวิธีแอซิติเลชัน โดยพบว่าปริมาณหมู่แอซิติลของแป้งดัดแปรทั้งสามชนิดจะแปรผันตรงกับปริมาณแอซิดิกแอนไฮไดรด์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเช่นเดียวกัน

ตารางที่ 8 แสดงร้อยละของหมู่เอซิติล ระดับการแทนที่และประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาของแป้งแอชีเตด

ปริมาณเอซิติลแอนไฮไดรด์ที่ทำปฏิกิริยา (ร้อยละต่อน้ำหนักแป้งแห้ง)	ปริมาณเอซิติลแอนไฮไดรด์ (mol reagent/mol AGU)	หมู่เอซิติล (ร้อยละ)	ระดับการแทนที่ (DS)	ประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยา (ร้อยละ)
1	0.03	0.26 ± 0.01^c	0.010 ± 0.001^c	60.71 ± 3.30^{ns}
2	0.06	0.54 ± 0.01^d	0.020 ± 0.000^d	64.04 ± 0.06^{ns}
3	0.10	0.81 ± 0.01^c	0.031 ± 0.001^c	64.85 ± 1.67^{ns}
4	0.13	1.01 ± 0.01^b	0.039 ± 0.001^b	60.95 ± 0.56^{ns}
7	0.24	1.78 ± 0.01^a	0.069 ± 0.001^a	62.30 ± 0.45^{ns}

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละคอลัมน์มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

ns – ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95



ภาพที่ 22 ผลของปริมาณของสารเคมีที่ใช้ในการดัดแปรแป้งต่อปริมาณหมู่แทนที่ของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆ

จากการทดลองนี้พบว่าร้อยละของประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 60.71 – 64.85 ซึ่งค่าร้อยละของประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาของแอซิดิกแอนไฮไดรด์ที่ได้นี้สอดคล้องกับที่ Jarowenko (1986) ได้กล่าวเอาไว้ว่าการดัดแปรแป้งโดยการทำแอซิติลเลชันด้วยแอซิดิกแอนไฮไดรด์ที่มีระดับการแทนที่ต่ำจะได้ร้อยละของประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาประมาณ 70 เนื่องจากในกระบวนการดัดแปรแป้งนั้นจะมีการสูญเสียแอซิดิกแอนไฮไดรด์บางส่วนจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส นอกจากนี้ปริมาณหมู่แอซิติลที่ได้จากการทดลองนี้มีค่าใกล้เคียงกับที่ได้จากการทดลองของ Betancur – Ancona *et al.* (1997) ซึ่งดัดแปรแป้งถั่วพุ่ม (Jack bean) โดยวิธีแอซิติลเลชันและใช้แอซิดิกแอนไฮไดรด์ร้อยละ 5 และร้อยละ 10 (ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง) โดยใช้ค่าเป็นกรด-ด่าง 8.0 – 8.5 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาทีได้ปริมาณหมู่แอซิติลร้อยละ 1.40 และ 2.48 ตามลำดับ และประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาร้อยละ 67.63 และ 61.47 ตามลำดับ โดยแป้งมันสำปะหลังที่ดัดแปรด้วยวิธีแอซิติลเลชันที่มีร้อยละของหมู่แอซิติลไม่เกิน 2.5 นี้เป็นแป้งที่อนุญาตให้นำไปใช้ในอาหารได้ตามมาตรฐานของกระทรวงอุตสาหกรรมโดยอนุญาตให้ใช้แอซิดิกแอนไฮไดรด์และไวนิลแอซิติลไม่เกินร้อยละ 7.5 และมีร้อยละของหมู่แอซิติลน้อยกว่า 2.5 (กระทรวงอุตสาหกรรม, 2535)

ในตารางที่ 9 แสดงร้อยละของหมู่ซัคซินิล ระดับการแทนที่ และประสิทธิภาพของการทำปฏิกิริยาซัคซินิลเลชันของแป้งซัคซินเนตพบว่าโดยปริมาณซัคซินิกแอนไฮไดรด์ที่ใส่ลงไปมีค่าระหว่าง 0.014 - 0.058 โมลต่อโมลแอนไฮโดรกลูโคส มีปริมาณร้อยละของหมู่ซัคซินิลระหว่าง 0.56 - 1.66 และมีค่าระดับการแทนที่ในช่วง 0.009 - 0.027 ส่วนประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาอยู่ที่ร้อยละ 42.13 - 55.94 ซึ่งเมื่อใช้ปริมาณซัคซินิกแอนไฮไดรด์ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ปริมาณหมู่แอซิดและระดับการแทนที่จะเพิ่มขึ้น ($P < 0.05$) ภาพที่ 22 พบว่าปริมาณหมู่ซัคซินิลจะแปรผันโดยตรงกับซัคซินิกแอนไฮไดรด์ที่เติมลงไปดังสมการ $y = 0.401x + 0.003$ โดยที่ค่า regression coefficient (r^2) เท่ากับ 0.996 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Betancur – Ancona *et al.* (2000) ซึ่งได้ตัดแปรแป้งถั่วพว้าโดยวิธีซัคซินิลเลชันกล่าวว่าเมื่อเพิ่มปริมาณซัคซินิกแอนไฮไดรด์จะมีผลโดยตรงกับการเพิ่มของร้อยละหมู่ซัคซินิลมากที่สุด ส่วนค่าความเป็นกรด-ด่างเป็นปัจจัยที่มีอิทธิพลที่สุดต่อค่าประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์กับแป้งถั่วพว้า เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการทำปฏิกิริยาพบว่าร้อยละของการทำปฏิกิริยาจากการทดลองนั้นได้ค่าสูงกว่าจากงานวิจัยของ Jyothi (2005) ซึ่งได้ทำการทดลองตัดแปรแป้งมันสำปะหลังโดยใช้ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ร้อยละ 4 ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง ค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 9.0 - 9.5 เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมงได้แป้งซัคซินเนตที่มีหมู่ซัคซินิลร้อยละ 0.67 มีระดับการแทนที่เท่ากับ 0.011 และมีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาเพียงร้อยละ 17.5

นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองของ (Betancur – Ancona *et al.*, 2000) ซึ่งทำการตัดแปรแป้งถั่วพว้าโดยใช้ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ร้อยละ 3 และ 4 ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 30 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ค่าความเป็นกรด-ด่างอยู่ระหว่าง 9.0 – 9.5 พบว่าได้หมู่ซัคซินิลเท่ากับร้อยละ 0.92 และ 0.98 และระดับการแทนที่เท่ากับ 0.014 และ 0.017 โดยมีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 31.16 และ 25.46 ตามลำดับตามลำดับ โดยแป้งมันสำปะหลังที่ตัดแปรด้วยวิธีซัคซินิลเลชันสามารถใช้ปริมาณซัคซินิกแอนไฮไดรด์ในการตัดแปรแป้งได้ถึงร้อยละ 4 ซึ่งเป็นแป้งตัดแปรที่อนุญาตให้นำไปใช้ในอาหารได้ตามมาตรฐานขององค์การอาหารและยาของสหรัฐอเมริกา (Trubiano, 1986)

ตารางที่ 9 แสดงร้อยละของหมู่แทนที่ ระดับการแทนที่และประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาของแป้งซัคซินेट

ปริมาณ ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ ที่ทำปฏิกิริยา (ร้อยละต่อน้ำหนักแป้งแห้ง)	ปริมาณ ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ (mol reagent/mol AGU)	หมู่ซัคซินิล (ร้อยละ)	ระดับการแทนที่ (DS)	ประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยา (ร้อยละ)
1	0.014	0.56 ± 0.02^d	0.009 ± 0.000^d	55.94 ± 1.69^a
2	0.03	0.92 ± 0.01^c	0.015 ± 0.00^c	46.50 ± 0.09^b
3	0.044	1.24 ± 0.01^b	0.020 ± 0.001^b	42.13 ± 2.63^b
4	0.058	1.66 ± 0.11^a	0.027 ± 0.002^a	42.84 ± 1.24^b

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละคอลัมน์มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

ร้อยละของหมู่ออกเทนนิลซัคซินิค ระดับการแทนที่ และประสิทธิภาพของการทำปฏิกิริยาของแป้งออกเทนนิลซัคซินิคแสดงได้ในตารางที่ 10 พบว่าปริมาณออกเทนนิลซัคซินิคแอนไฮไดรด์ที่ใส่ลงไปมีค่าระหว่าง 0.007 - 0.028 โมลต่อโมลแอนไฮโดรกลูโคส โดยร้อยละของหมู่ออกเทนนิลซัคซินิคจะอยู่ในช่วง 0.83 - 2.94 ระดับการแทนที่จะอยู่ในช่วง 0.006 - 0.024 ส่วนประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาอยู่ที่ร้อยละ 76.83-83.81 และพบว่าปริมาณหมู่ออกเทนนิลซัคซินิคจะแปรผันโดยตรงกับปริมาณออกเทนนิลซัคซินิคแอนไฮไดรด์ที่เติมลงไป ได้สมการ $y = 0.818x + 0.0005$ โดยมีค่า regression coefficient (r^2) เท่ากับ 0.996 (ภาพที่ 22) สอดคล้องกับงานวิจัยของนพภรณ์ (2550) ที่กล่าวว่าเมื่อเพิ่มปริมาณออกเทนนิลซัคซินิคจะทำให้เพิ่มอัตราการซึมผ่านของหมู่ออกเทนนิลซัคซินิค เข้าไปในโมเลกุลของแป้งทำให้ระดับการแทนที่ของหมู่ออกเทนนิลซัคซินิคมีค่าสูงขึ้น

ค่าระดับการแทนที่จากการทดลองมีความใกล้เคียงกับผลการทดลองของ Song *et al.* (2006) ที่ทำการดัดแปรแป้งข้าวเจ้าด้วยออกเทนนิลซัคซินิคแอนไฮไดรด์ร้อยละ 3 (ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง) ค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 8.5 ความเข้มข้นของแป้งข้าวเจ้าร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก และเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมงพบว่าได้ระดับการแทนที่ประมาณ 0.018 นอกจากนี้พบว่าปริมาณหมู่ออกเทนนิลซัคซินิคที่ได้จากการทดลองมีความใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Park *et al.* (2004) ซึ่งใช้ออกเทนนิลซัคซินิคแอนไฮไดรด์ร้อยละ 1, 1.5, 2.0 และ 2.5 กรัมต่อน้ำหนักแป้งแห้งพบว่าระดับการแทนที่เท่ากับ 0.0063, 0.0095, 0.0125 และ 0.0158 ตามลำดับ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Bai (2006) ซึ่งได้ทำการดัดแปรแป้งข้าวโพดข้าวเหนียวโดยใช้ออกเทนนิลซัคซินิคแอนไฮไดรด์ร้อยละ 3 ต่อน้ำหนักแป้งแห้งและเปรียบเทียบการวัดปริมาณหมู่ออกเทนนิลซัคซินิคที่ได้โดยวิธีไตเตรทกับการวัดโดยใช้ Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy พบว่าระดับการแทนที่เท่ากับ 0.0187 ± 0.001 และ 0.0187 ± 0.002 ตามลำดับ

แป้งมันสำปะหลังที่ดัดแปรด้วยออกเทนนิลซัคซินิคแอนไฮไดรด์ ใช้ปริมาณออกเทนนิลซัคซินิคแอนไฮไดรด์ได้สูงสุดเท่ากับร้อยละ 3 (ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง) นี้จัดเป็นแป้งที่มีระดับการแทนที่ต่ำ (ระดับแทนที่ (DS) น้อยกว่า 0.2) ซึ่งเป็นแป้งที่อนุญาตให้นำไปใช้ในอาหารได้ตามมาตรฐานของกระทรวงอุตสาหกรรม (กระทรวงอุตสาหกรรม, 2535) และตามมาตรฐานขององค์การอาหารและยาของสหรัฐอเมริกา (Trubiano, 1986)

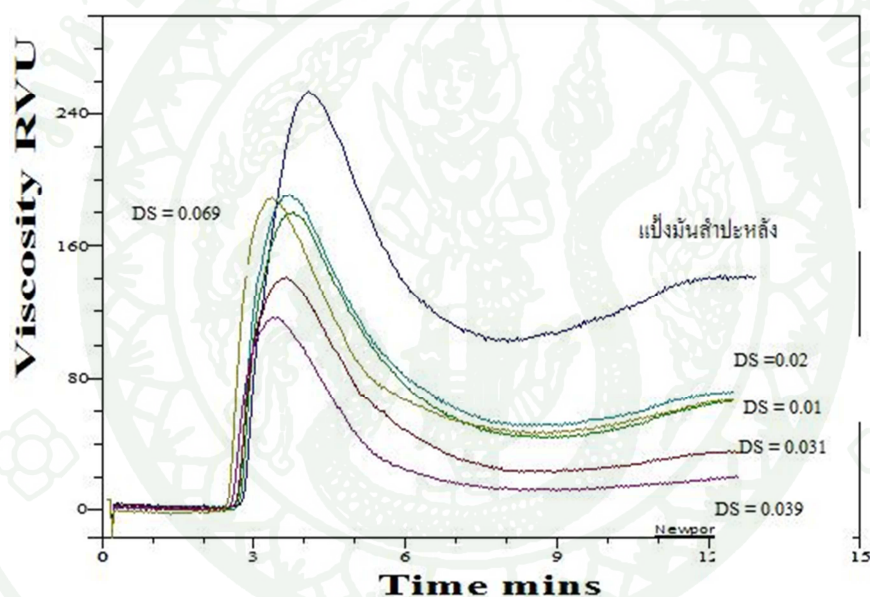
ตารางที่ 10 แสดงร้อยละหมู่แทนที่ ระดับการแทนที่ และประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาของแป้งออกเทนนิลซัคซินेट

ปริมาณ ออกเทนนิล ซัคซินิกแอนไฮ ไดรด์ที่ทำปฏิกิริยา (ร้อยละต่อน้ำหนักแป้งแห้ง)	ปริมาณ ออกเทนนิลซัคซินิก แอนไฮไดรด์ (mol reagent/mol AGU)	หมู่ออกเทนนิลซัคซินิล (ร้อยละ)	ระดับการแทนที่ (DS)	ประสิทธิภาพในการทำ ปฏิกิริยา (ร้อยละ)
1	0.007	0.83 ± 0.01^d	0.006 ± 0.000^d	83.81 ± 0.34^a
2	0.014	1.65 ± 0.02^c	0.013 ± 0.000^c	83.29 ± 1.30^a
3	0.021	2.26 ± 0.07^b	0.018 ± 0.001^b	78.13 ± 1.30^a
4	0.028	2.94 ± 0.04^a	0.024 ± 0.001^a	76.83 ± 0.80^b

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละคอลัมน์นี้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

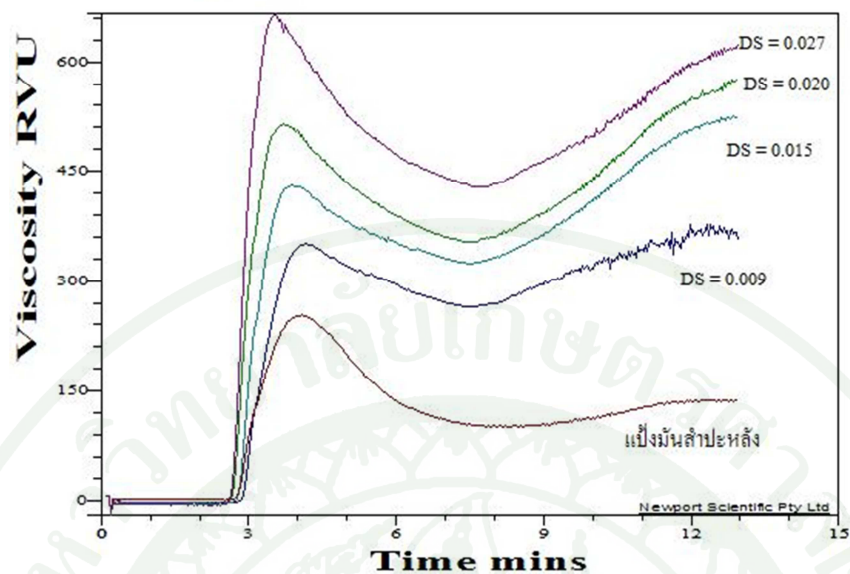
2. ผลการวัดความหนืดของแป้งแอซีเตท แป้งซัคซิเนต และแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ที่แตกต่างกัน ด้วยเครื่อง Rapid Visco Analyzer

เมื่อนำแป้งแอซีเตท แป้งซัคซิเนตและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตซึ่งมีระดับการแทนที่แตกต่างกันไปศึกษาสมบัติการเปลี่ยนแปลงความหนืดด้วยเครื่อง Rapid Visco Analyzer (RVA) อะมิโลแกรมของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังดัดแปรชนิดต่างๆ แสดงได้ดังภาพที่ 23 และตารางที่ 11, 12, 13 แสดงคุณสมบัติความหนืดจากแป้งมันสำปะหลังและแป้งเอสเทอร์ได้แก่ แป้งแอซีเตท แป้งซัคซิเนตและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ที่แตกต่างกัน

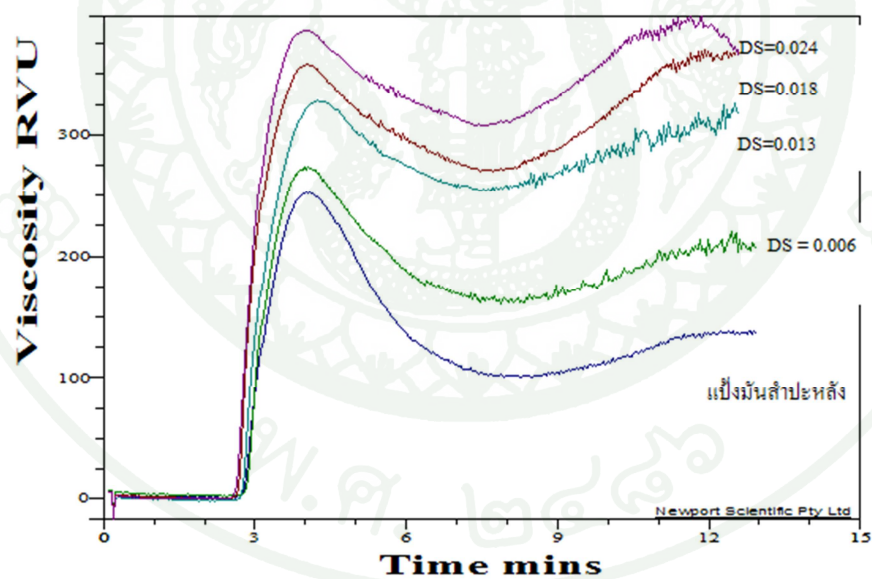


ก. แป้งแอซีเตท

ภาพที่ 23 อะมิโลแกรมของ (ก.) แป้งแอซีเตท (ข.) แป้งซัคซิเนต และ (ค.) แป้งออกเทนนิลซัคซิเนตเมื่อวัดด้วยเครื่อง Rapid Visco Analyzer



จ. แป้งซัคซิเนต



ค. แป้งออกเทนนิลซัคซิเนต

ภาพที่ 23 (ต่อ)

ตารางที่ 11 สรุปคุณสมบัติความหนืดจากแป้งมันสำปะหลังและแป้งแอซีเตทที่มีระดับการแทนที่แตกต่างกัน

ชนิดของแป้ง	PT (°C)	PV (RVU)	HPV (RVU)	CPV (RVU)	BD (RVU)	SB (RVU)
แป้งมันสำปะหลัง	70.43±0.04 ^a	253.54±0.5 ^a	104.14±1.18 ^a	134.00±1.94 ^a	150.90±0.35 ^a	34.80±1.06 ^a
DS 0.010	69.4±0.32 ^b	180.00±0.35 ^d	49.92±1.41 ^c	67.30±0.24 ^c	137.0±1.77 ^c	24.10±1.18 ^b
DS0.020	68.77±0.04 ^c	190.87±0.41 ^b	55.58±1.18 ^b	69.10±0.18 ^b	135.60±0.94 ^b	22.10±0.35 ^c
DS0.031	68.65±0.28 ^c	141.67±0.71 ^c	25.83±2.00 ^d	33.70±1.71 ^d	122.00±2.53 ^d	13.50±0.12 ^d
DS0.039	67.67±0.04 ^d	117.00±0.24 ^f	14.42±0.82 ^e	18.30±0.18 ^c	103.70±0.47 ^e	7.40±0.53 ^e
DS0.069	66.30±0.28 ^e	188.12±1.47 ^c	49.21±1.36 ^c	67.80±0.24 ^c	143.10±0.82 ^b	21.8±0.41 ^{bc}

หมายเหตุ: PT = Pasting temperature, PV = Peak viscosity, HPV = Hot paste viscosity, CPV = Cold paste viscosity, BD = Break down, SB = Set back

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

ตารางที่ 12 สรุปคุณสมบัติความหนืดจากแป้งมันสำปะหลังและแป้งข้าวจ้าวที่มีระดับการแทนที่แตกต่างกัน

ชนิดของแป้ง	PT (°C)	PV (RVU)	HPV (RVU)	CPV (RVU)	BD (RVU)	SB (RVU)
แป้งมันสำปะหลัง	70.43±0.04 ^b	253.54±0.5 ^c	104.14±1.18 ^c	134.00±1.94 ^c	150.90±0.35 ^b	34.80±1.06 ^d
DS0.009	70.93±0.25 ^a	356.67±9.07 ^d	276.42±16.5 ^d	374.67±27.81 ^d	80.50±7.78 ^d	98.50±10.96 ^c
DS0.015	69.45±0.28 ^c	427.92±2.71 ^c	317.96±8.31 ^c	514.42±15.91 ^c	110.83±6.01 ^c	197.33±7.19 ^b
DS0.020	68.45±0.07 ^d	514.42±0.24 ^b	353.63±1.00 ^b	572.33±0 ^b	161.08±1.18 ^b	219.00±1.41 ^a
DS0.027	67.80±0 ^c	664.38±5.83 ^a	429.58±2.24 ^a	626.08±15.14 ^a	236.21±3.83 ^a	197.92±13.1 ^{ab}

หมายเหตุ: PT = Pasting temperature, PV = Peak viscosity, HPV = Hot paste viscosity, CPV = Cold paste viscosity, BD = Break down, SB = Set back

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

ตารางที่ 13 สรุปคุณสมบัติความหนืดจากแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกเทนนิลซ์ชนิดที่มีระดับการแทนที่แตกต่างกัน

ชนิดของแป้ง	PT (°C)	PV (RVU)	HPV (RVU)	CPV (RVU)	BD (RVU)	SB (RVU)
แป้งมันสำปะหลัง	70.43±0.04 ^a	253.54±0.5 ^c	104.14±1.18 ^c	134.00±1.94 ^d	150.90±0.35 ^c	34.80±1.06 ^c
DS0.006	70.38±0.04 ^a	267.92±8.1 ^d	159.33±8.60 ^d	200.63±6.89 ^c	113.08±0.82 ^c	45.79±0.41 ^c
DS0.013	70.0±0.49 ^a	329.04±1.3 ^c	266.54±7.01 ^c	317.04±26.81 ^b	71.96±3.59 ^b	59.96±21.92 ^b
DS0.018	69.83±0.04 ^b	357.08±1.30 ^b	286.25±20.74 ^{ab}	383.71±19.15 ^a	72.58±21.68 ^{ab}	99.21±1.24 ^a
DS0.024	68.23±0.25 ^b	385.58±0.82 ^a	307.88±0.29 ^a	366.46±1.36 ^{ab}	78.58±0.47 ^a	59.46±1.00 ^{bc}

หมายเหตุ: PT = Pasting temperature, PV = Peak viscosity, HPV = Hot paste viscosity, CPV = Cold paste viscosity, BD = Break down, SB = Set back

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

จากภาพที่ 23 และตารางที่ 11, 12 และ 13 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิเริ่มเกิดความหนืดของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์เกือบทุกชนิดจะต่ำกว่าแป้งมันสำปะหลังเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่ ยกเว้น แป้งซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ 0.009 และแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ 0.006 ซึ่งมีระดับการแทนที่ที่ต่ำมากจึงทำให้อุณหภูมิเริ่มเกิดความหนืดใกล้เคียงกับแป้งมันสำปะหลัง การลดลงของอุณหภูมิเริ่มเกิดความหนืด เมื่อเปรียบเทียบกับแป้งมันสำปะหลัง เป็นผลมาจากการที่หมู่แทนที่เข้าไปแทนที่ในโมเลกุลของแป้งโดยเฉพาะในส่วนออสถันฐานของเม็ดแป้งทำให้การยึดเกาะกันมีความแข็งแรงลดลง เนื่องจากหมู่แทนที่ดังกล่าวเข้าไปขัดขวางการยึดเกาะกันด้วยพันธะไฮโดรเจนในบริเวณออสถันฐาน (Rutenberg, 1980) ส่งผลให้บริเวณออสถันฐานของเม็ดแป้งมีความแข็งแรงลดลง ดังนั้นเมื่อให้ความร้อนแก่แป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ได้แก่ แป้งแอซิเตท แป้งซัคซิเนตและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตแล้วจะเกิดการพองตัวได้เร็วกว่าแป้งมันสำปะหลัง (Rutenberg and Solarek, 1984) การที่แป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์มีอุณหภูมิเริ่มเกิดความหนืดต่ำกว่าแป้งมันสำปะหลังนั้นสามารถนำคุณสมบัติข้อนี้ไปใช้เป็นสารให้ความข้นหนืด (thickening agent) ซึ่งต้องการอุณหภูมิที่ทำให้เกิดเจลแป้งเปียกต่ำกว่า นอกจากนี้ข้อดีของการต้องการอุณหภูมิต่ำในการทำให้สุกของแป้งเอสเทอร์ ยังช่วยในการลดค่าใช้จ่ายด้านพลังงานในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์อีกด้วย (Betancur – Ancona *et al.*, 1997)

นอกจากนี้ตารางที่ 11, 12 และ 13 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่ ความหนืดสูงสุดของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์จะสูงกว่าแป้งมันสำปะหลังยกเว้นแป้งแอซิเตทที่ความหนืดสูงสุดจะต่ำลงเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่ ซึ่งผลการทดลองที่ได้นี้ค่อนข้างขัดแย้งกับรายงานส่วนใหญ่ที่พบว่าแป้งเอสเทอร์ที่ใช้สารเคมีในการทำปฏิกิริยา คือ แอซิติกแอนไฮไดรด์ โดยการเติมหมู่แอซิติลที่มีระดับการแทนที่ต่ำจะมีความหนืดของแป้ง (ระหว่างที่ให้ความร้อน) สูงกว่าแป้งที่ไม่ผ่านการดัดแปร (Hoover and Sosulski, 1985; Agboola *et al.*, 1991; Gonzalez and Perez, 2002) แม้ว่าจะมีบางรายงานวิจัยที่รายงานว่าแป้งแอซิเตทอาจมีสมบัติความหนืดลดลงเล็กน้อยหรือไม่มีความหนืดเปลี่ยนแปลง (Huang *et al.*, 2007; เอกพันธ์, 2538; Liu *et al.*, 1997) การลดลงของความหนืดสูงสุดเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่อาจอธิบายได้จากหมู่แอซิติลที่เติมลงไปโดยหมู่แอซิติลเป็นหมู่ที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) (Fleche, 1985) ทำให้โมเลกุลของน้ำแทรกเข้าไปได้น้อยลง เมื่อเพิ่มระดับการแทนที่ ดังนั้นการพองตัวและความหนืดสูงสุดจึงลดลงด้วย

ส่วนการเพิ่มขึ้นของความหนืดสูงสุดเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่ของแป้งซัคซิเนตนั้นสามารถอธิบายได้ว่าการเพิ่มขึ้นของค่าความหนืดสูงสุดนั้น เกิดเนื่องจากการลดลงของพันธะที่ใช้

ในการจับตัวกันของเม็ดแป้งที่เกิดเนื่องจากปฏิกิริยาซัคซินเลชันมีผลให้มีการดูดน้ำเข้าภายในเม็ดแป้งมากขึ้น จึงทำให้เกิดการพองตัวเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความหนืดสูงสุดสูงกว่าแป้งดิบ (Jyothi *et al.*, 2005) สอดคล้องกับงานวิจัยของ (Betancur – Ancona *et al.*, 2002) ที่พบว่าการทำปฏิกิริยาซัคซินเลชันของแป้งมันสำปะหลังจะให้ความหนืดสูงสุดเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มร้อยละของหมู่ซัคซินิลที่เข้าทำปฏิกิริยา

สำหรับแป้งออกเทนนิลซัคซินเนตนั้นเป็นไปในทิศทางเดียวกับแป้งซัคซินเนตกล่าวคือ ระดับการแทนที่ของแป้งออกเทนนิลซัคซินเนตจะแปรผันตรงกับความหนืดสูงสุด ส่วนเหตุผลที่ทำให้ความหนืดสูงสุดเพิ่มขึ้นนั้นอาจมี 3 ปัจจัยเข้ามาเกี่ยวข้องคือ การบวมตัวอย่างมากของเม็ดแป้ง (Bao *et al.*, 2003; Shogren *et al.*, 2000) ปฏิกิริยาไฮโดรโฟบิก (Ortega-Ojeda *et al.*, 2005; Park *et al.*, 2004; Thomas and Atwell, 1999) และการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างอะมิโลสและออกเทนนิลซัคซินเนต (Ortega-Ojeda *et al.*, 2005) ในเรื่องของ การบวมตัวของเม็ดแป้งได้อธิบายถึงการแทนที่ของออกเทนนิลซัคซินเนตในโมเลกุลของแป้งที่มีปลายด้านหนึ่งของแป้งชอบน้ำ (hydrophillic) ทำให้มีการดูดน้ำเข้าภายในเม็ดแป้งมากขึ้น ผลตรงนี้ทำให้มีการอุ้มน้ำไว้ในเม็ดแป้งเพิ่มขึ้นการพองตัวจึงเพิ่มมากขึ้นทำให้ความหนืดสูงสุดเพิ่มขึ้น ส่วนการเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรโฟบิกนั้นจะทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็นร่างแหทำให้แป้งสามารถพองตัวได้มากขึ้นซึ่งมักจะพบปฏิกิริยานี้ได้เสมอในการตัดแปรพอลิเมอร์ที่เป็นไฮโดรโฟบิกเช่นการตัดแปรไฮโดรโฟบิกเซลลูโลส การตัดแปรไฮโดรโฟบิกโพลีอะครีลาไมด์และข้อสุดท้ายอะมิโลสสามารถฟอร์มตัวเป็นร่างแหที่แน่นหนาขึ้น ซึ่งเกิดจากระหว่างอะมิโลสและออกเทนนิลซัคซินเนตโดยรวมกับอะมิโลเพคตินที่อยู่ใกล้เคียง ทำให้ความหนืดสูงสุดเพิ่มขึ้นได้ (Ortega – Ojeda *et al.*, 2005)

จากตารางที่ 11 จะเห็นได้ว่าแป้งแอซีเตทมีค่า breakdown ต่ำกว่าแป้งมันสำปะหลัง ซึ่งโดยปกติแล้วค่าความหนืด Breakdown คือความแตกต่างระหว่างความหนืดสูงสุดและความหนืดต่ำสุด (ในระหว่างการให้ความร้อน) ค่า Breakdown ที่สูงบ่งบอกถึงการที่เม็ดแป้งถูกทำลายหรือความทนทานต่อแรงเฉือนได้น้อยในระหว่างการให้ความร้อน ส่วนค่าความหนืด set back บ่งชี้ถึงความยากง่ายในการเกิด retrogradation หรือการคืนตัวของแป้งที่เกิดจากอะมิโลสเป็นหลัก จากการทดลองพบว่าแป้งแอซีเตททุกระดับการแทนที่มีค่า Set back และค่า Breakdown ต่ำกว่าแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) แสดงให้เห็นว่าแป้งแอซีเตทนั้นมีการคืนตัวต่ำกว่าแป้งมันสำปะหลัง ดังนั้นในอุตสาหกรรมอาหารจึงมักนำแป้งแอซีเตทไปใช้แทนแป้งดิบ เนื่องจากมีการคืนตัวของแป้งหลังได้รับความร้อนน้อยกว่าแป้งดิบ นอกจากนี้แป้งแอซีเตทยังมีราคาเหมาะสม

กับคุณสมบัติการใช้ประโยชน์ จึงสามารถแข่งขันกับสารชนิดอื่นที่มีคุณสมบัติคล้ายกันได้ เช่น กัมหรืออนุพันธ์ชนิดอื่นของสตาร์ชได้ (Kruger and Rurenberg, 1967)

จากตารางที่ 12 เมื่อพิจารณาค่า Set back และค่า Break down ของแป้งซักชีเนต พบว่าจากการทดลองนี้แป้งซักชีเนตทุกระดับการแทนที่มีค่า Set back สูงกว่าแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) ส่วนค่า Breakdown นั้นพบว่าที่ระดับการแทนที่ 0.009 กับ 0.015 นั้นมีค่าต่ำกว่าแป้งมันสำปะหลัง ($P < 0.05$) และเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่เป็น 0.020 และ 0.027 แล้วจะมีค่า Break down เท่ากับและสูงกว่าแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) แสดงว่าที่ระดับการแทนที่สูงเกินกว่า 0.02 แป้งซักชีเนตจะมีความทนต่อแรงเฉือนที่อุณหภูมิสูงได้น้อยลง

ตารางที่ 13 แสดงค่า Set back และค่า Break down ของแป้งออกเทนนิลซักชีเนตซึ่งพบว่ามีค่า Breakdown ของแป้งออกเทนนิลซักชีเนตทุกระดับการแทนที่มีค่าต่ำกว่าแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) แสดงให้เห็นว่าแป้งออกเทนนิลซักชีเนตนั้นมีความทนทานต่อแรงเฉือนที่อุณหภูมิสูงได้มากกว่าแป้งมันสำปะหลัง ส่วนค่า Set back ของแป้งออกเทนนิลซักชีเนตทุกระดับการแทนที่มีค่าสูงกว่าแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$)

3. ผลของการเปรียบเทียบคุณสมบัติความหนืดของแป้งแอชีเตท แป้งซักชีเนต และแป้งออกเทนนิล ซักชีเนตที่มีระดับการแทนที่เท่ากับ 0.020

จากตารางที่ 14 พบว่าอุณหภูมิเริ่มเกิดความหนืดของแป้งคัดแปรทั้ง 3 ชนิดเมื่อมีระดับการแทนที่ (DS) เท่ากับ 0.020 มีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) โดยแป้งซักชีเนตมีค่าอุณหภูมิเริ่มเกิดความหนืดต่ำที่สุดคือ 68.45 องศาเซลเซียส รองลงมาคือแป้งแอชีเตทและแป้งออกเทนนิลซักชีเนตที่มีค่าใกล้เคียงกันคือ 68.77 และ 69.83 องศาเซลเซียสตามลำดับ ส่วนแป้งมันสำปะหลังมีอุณหภูมิเริ่มเกิดความหนืดเท่ากับ 70.43 องศาเซลเซียสแสดงให้เห็นว่าแป้งเอสเทอร์ที่มีระดับการแทนที่เท่ากันคือ 0.020 แต่หมู่แทนที่ของแป้งเอสเทอร์แต่ละชนิดมีโครงสร้างแตกต่างกันทำให้แป้งเอสเทอร์ที่ได้มีสมบัติความหนืดแตกต่างกัน แป้งแอชีเตทมีลักษณะโครงสร้างที่ไม่ชอบน้ำ (เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างของแป้งดิบ) ทำให้น้ำแทรกผ่านเข้าไปในโมเลกุลของแป้งได้น้อยลง การพองตัวและความหนืดสูงสุดจึงลดลงด้วย แป้งซักชีเนตมีโครงสร้างที่เป็นประจุลบ ผลให้มีการดูดน้ำเข้าภายในเม็ดแป้งมากขึ้นจึงทำให้เกิดการพองตัวเพิ่มขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าและทำให้ค่าความหนืดสูงสุดสูงกว่าแป้งดิบ ส่วนแป้งออกเทน

นิลซัคซิเนตมีลักษณะโครงสร้างเป็นประจุลบและโครงสร้างที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ถึงแม้การมีประจุลบมีผลให้มีการดูดน้ำเข้าไปในเม็ดแป้งมากขึ้น แต่เนื่องจากโครงสร้างส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะผลักโมเลกุลของน้ำที่อยู่รอบ ๆ เม็ดแป้งออกไปทำให้มีน้ำแทรกเข้าไปในเม็ดแป้งลดลง จึงทำให้มีความหนืดสูงสุดต่ำกว่าแป้งซัคซิเนต อย่างไรก็ตามการมีหมู่แทนที่ที่แตกต่างกันของแป้งเอสเทอร์ ถึงแม้จะมีระดับการแทนที่เท่ากันอาจทำให้แป้งเอสเทอร์นั้นๆมีสมบัติทางเคมี-ฟิสิกส์แตกต่างกันได้



ตารางที่ 14 เปรียบเทียบคุณสมบัติความหนืดจากแป้งแอชีเตท แป้งซัคซิเนตและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีปริมาณหมู่แทนที่ 0.02

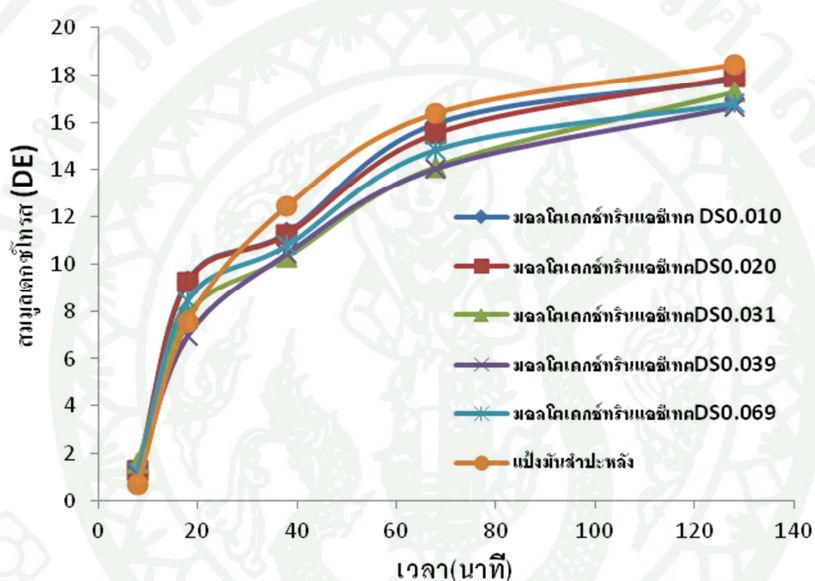
ชนิดของแป้ง	PT(°C)	PV(RVU)	HPV(RVU)	CPV(RVU)	BD(RVU)	SB(RVU)
แป้งมันสำปะหลัง	70.43±0.04 ^a	253.54±0.5 ^c	104.14±1.1 ^c	134.00±1.9 ^c	150.90±0.35 ^a	34.80±1.0 ^c
แป้งแอชีเตท DS 0.020	68.77±0.04 ^c	190.87±0.41 ^d	55.58±1.18 ^d	69.10±0.18 ^d	135.60±0.94 ^{ab}	22.10±0.35 ^d
แป้งซัคซิเนต DS 0.020	68.45±0.07 ^b	514.42±0.24 ^a	353.63±1.00 ^a	572.33±0 ^a	161.08±1.18 ^b	219.00±1.41 ^b
แป้งออกเทนนิล ซัคซิเนต DS 0.018	69.83±0.04 ^c	357.08±1.30 ^b	286.25±20.74 ^b	383.71±19.15 ^b	72.58±21.68 ^c	99.21±1.24 ^a

หมายเหตุ: PT = Pasting temperature, PV = Peak viscosity, HPV = Hot paste viscosity, CPV = Cold paste viscosity, BD = Break down, SB = Set back

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($p<0.05$)

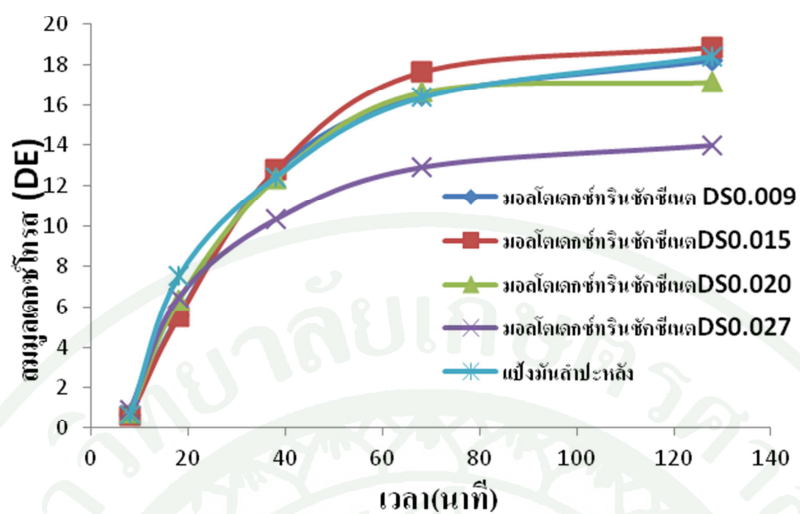
4. ผลของขนาดและระดับการแทนที่ของหมู่แทนที่ในแป้งเอสเทอร์ชนิดต่างๆต่อการเตรียมมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์

ผลการทดลองย่อยแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่ระดับการแทนที่ต่างๆทั้ง 3 ชนิดเพื่อเป็นมอลโตเดกซ์ทรินแอซีเตท มอลโตเดกซ์ทรินซัคซิเนตและมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตเปรียบเทียบกับมอลโตเดกซ์ทรินมันสำปะหลัง แสดงได้ในภาพที่ 24 และ ตารางที่ 15, 16, 17

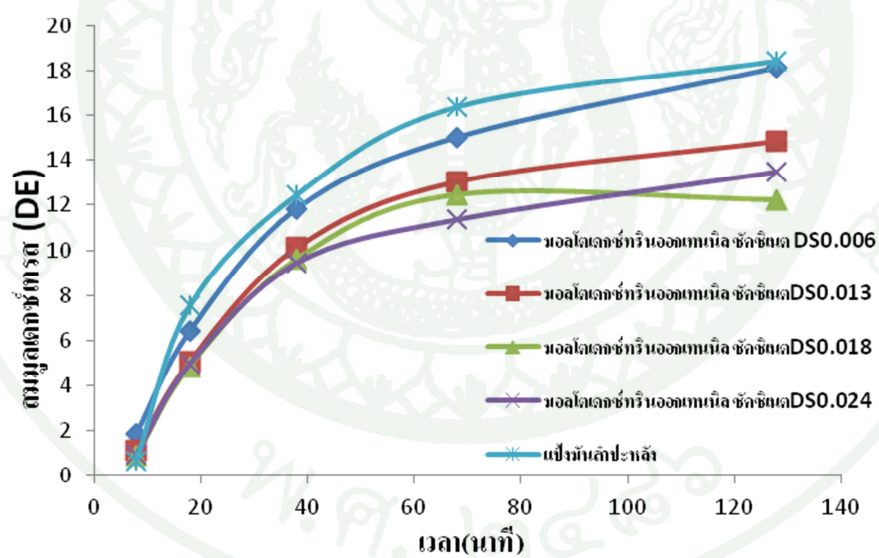


ก. มอลโตเดกซ์ทรินแอซีเตท (Acetylated maltodextrin)

ภาพที่ 24 แสดงค่าสมมูลเดกซ์โทรสของมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์โดยใช้เอนไซม์ SPECZYME LT300 ย่อยเป็นเวลาต่างๆ โดย ก. แอซีเตท, ข. ซัคซิเนต และค. ออกเทนนิลซัคซิเนต



ข. มอลโตเดกซ์ทรินซัคซิเนต (Succinylated maltodextrin)



ค. มอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนต (Octenyl succinylated maltodextrin)

ภาพที่ 24 (ต่อ)

ตารางที่ 15 ค่าสมมูลเดกซ์โทรส (DE) ของมอลโตเดกซ์ทรินแอชีเทตที่ได้จากการย่อยแป้งมันสำปะหลังและแป้งแอชีเทต (ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก) เมื่อระดับการแทนที่แตกต่างกันโดยใช้เอนไซม์ SPECZYME® LT300 ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส

ชนิด	การย่อยครั้งแรก	การย่อยครั้งที่สอง			
มอลโตเดกซ์ทรินแอชีเทต	เวลาในการย่อย (นาท)	เวลาในการย่อย(นาท)			
ระดับการแทนที่	8	10	30	60	120
	สมมูลเดกซ์โทรส*				
แป้งมันสำปะหลัง	0.68±0.01 ^{c,E}	7.53±0.22 ^{c,D}	12.44±0.56 ^{a,C}	16.37±0.16 ^{a,B}	18.43±0.25 ^{a,A}
0.010	1.15±0.13 ^{b,E}	9.29±0.13 ^{a,D}	11.33±0.09 ^{b,C}	15.95±0.09 ^{b,B}	17.81±0.30 ^{b,A}
0.020	1.29±0.06 ^{b,E}	9.23±0.11 ^{ab,D}	11.26±0.30 ^{b,C}	15.53±0.08 ^{c,B}	17.91±0.18 ^{b,A}
0.031	1.59±0.12 ^{a,E}	7.84±0.11 ^{d,D}	10.29±0.15 ^{c,C}	14.12±0.01 ^{c,B}	17.26±0.22 ^{cd,A}
0.039	1.15±0.11 ^{b,E}	6.95±0.60 ^{c,D}	10.44±0.23 ^{c,C}	14.05±0.08 ^{c,B}	16.63±0.40 ^{d,A}
0.069	1.25±0.04 ^{b,E}	8.46±0.44 ^{b,D}	10.80±0.25 ^{bc,C}	14.86±0.16 ^{d,B}	16.82±0.19 ^{d,A}

หมายเหตุ: * สมมูลเดกซ์โทรสเป็นค่าเฉลี่ยจากการการย่อยแป้งแอชีเทต 2 ซ้ำ ± ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละแถวและคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

โดยตัวอักษรพิมพ์ใหญ่มีความสัมพันธ์ในแต่ละแถว, ตัวอักษรพิมพ์เล็กมีความสัมพันธ์ในแต่ละคอลัมน์

จากภาพที่ 24 และตารางที่ 15, 16, 17 เมื่อใช้เอนไซม์ SPECZYME LT 300 ความเข้มข้นร้อยละ 0.004 (ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง) ย่อยแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดคือแป้งแอชีเทต แป้งซัคซิเนตและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตซึ่งเป็นการย่อยครั้งแรก (First step hydrolysis) ใช้เวลาในการย่อยประมาณ 8 นาที่ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส จะได้ค่าสมมูล

เดกซ์โทรสที่ใกล้เคียงกันคือ $DE < 2$ หลังจากนั้นได้ทำลายกิจกรรมของเอนไซม์โดยการให้ความร้อนที่ 95 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาทีและนำไปย่อยครั้งที่สอง (Second step hydrolysis) โดยใช้เอนไซม์ชนิดเดียวกันแต่ความเข้มข้นร้อยละ 0.06 (ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง) และใช้อุณหภูมิในการย่อย 75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาทีพบว่าอัตราการย่อยแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดจะเป็นไปอย่างรวดเร็วในช่วงแรกของการย่อยในครั้งที่สองคือประมาณ 30 นาทีแรก หลังจากนั้นอัตราการย่อยจะค่อย ๆ ลดลงตามลำดับ เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 24 แล้วจะเห็นได้ว่าปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการย่อยของเอนไซม์ SPECZYME LT 300 คือ ขนาดและระดับการแทนที่ของแป้งเอสเทอร์ และเวลาที่ใช้ในการย่อย

จากตารางที่ 15, 16 และ 17 พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาการย่อยแป้งคัดแปรทั้ง 3 ชนิดคือ แป้งแอชีเทต แป้งซัคซิเนตและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตทุกระดับการแทนที่ค่าสมมูลเดกซ์โทรสจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) และเมื่อพิจารณาที่เวลาในการย่อยที่เท่ากัน แป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดดังกล่าวที่มีระดับการแทนที่ที่เพิ่มขึ้นค่าสมมูลเดกซ์โทรสมีแนวโน้มลดลงโดยเวลาในการย่อยครั้งที่ 2 เท่ากับ 120 นาที มอลโตเดกซ์ทรินแอชีเทตที่มีระดับการแทนที่ 0.069 มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับ 16.82 ลดลงจากแป้งที่ไม่ผ่านการคัดแปร ($DS = 0$) ร้อยละ 8.73 ส่วนมอลโตเดกซ์ทรินซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ 0.027 มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับ 13.98 ลดลงจากแป้งที่ไม่ผ่านการคัดแปรร้อยละ 24.14 และมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตที่ระดับการแทนที่ 0.024 มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับ 13.48 ลดลงจากแป้งที่ไม่ผ่านการคัดแปร ร้อยละ 24.15 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Biliaderis (1982) ซึ่งได้ทำการคัดแปรแป้งจากถั่ว smooth pea โดยวิธีแอชีเทชันแป้งคัดแปรที่ได้มีระดับการแทนที่เท่ากับ 0 - 0.06 ซึ่งพบว่าจะถูกย่อยด้วยเอนไซม์แอลฟา-อะมิเลสได้ยากขึ้นโดยมีการย่อยลดลงเท่ากับร้อยละ 6 เมื่อเทียบกับแป้งที่ไม่ได้ผ่านการคัดแปรและจากผลการทดลองของ Viswanathan (1999) ที่ได้คัดแปรแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตจากแป้งข้าวโพดข้าวเหนียวพบว่าแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่เท่ากับ 0.11 จะมีความคงตัวต่อการย่อยด้วยเอนไซม์แอลฟา-อะมิเลสได้สูงกว่าแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่เท่ากับ 0.07 และ 0.03 ตามลำดับ

ส่วนสาเหตุที่ทำให้เมื่อเพิ่มระดับการแทนที่ของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์แล้วทำให้ค่าสมมูลเดกซ์โทรสมีค่าลดลงเกิดเนื่องจากหมู่แทนที่ที่อยู่ในโมเลกุลของแป้งเอสเทอร์ชนิดต่างๆ เข้าไปขัดขวางการทำงานของเอนไซม์ SPECZYME LT 300 ซึ่งตัดพันธะ 1,4 α -D-glucosyl linkages แบบสุ่มภายในโมเลกุลของแป้ง ส่วนบริเวณที่เหลือจากการย่อยเป็นส่วนกิ่งก้านที่เรียกว่า แอลฟา-

ลิมิตเดกซ์ทริน (α -Limit- dextrin) (Colonna *et al.*, 1992) ซึ่งทำให้เอนไซม์เข้าถึงพันธะกลูโคซิดิกได้ยากขึ้น (steric hindrance) และเมื่อใช้ระยะเวลาในการย่อยนานขึ้นอัตราเร็วในการย่อยจะค่อย ๆ ลดลงจนกระทั่งเริ่มคงที่ (Hoover and Sosulski, 1985) ซึ่งเมื่อพิจารณาจากระยะเวลาในการย่อยที่นานขึ้นเช่นที่เวลาในการย่อย 60 และ 120 นาที ที่ระดับการแทนที่สูงที่สุดของแป้งมันสำปะหลัง เอสเทอร์แต่ละชนิดนั้นจะมีค่าสมมูลเดกซ์โทรสน้อยกว่าระดับการแทนที่ต่ำๆ อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$)

จากตารางที่ 18 และ 19 เป็นการเปรียบเทียบค่าสมมูลเดกซ์โทรสของมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่ได้จากแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆ ที่มีระดับการแทนที่ใกล้เคียงกัน คือ 0.010 และ 0.020 เมื่อพิจารณาถึงระดับการแทนที่ของมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิด เมื่อใช้ระยะเวลาการย่อยครั้งที่ 2 เท่ากับ 60 นาที และ 120 นาทีพบว่าค่าสมมูลเดกซ์โทรสของมอลโตเดกซ์ทรินแอชีเทด มอลโตเดกซ์ทรินซัคซิเนตและแป้งมันสำปะหลังไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) จากผลการทดลองนี้บ่งชี้ว่าเมื่อถึงแม้จะมีการเพิ่มระดับการแทนที่จาก 0.010 ไปเป็น 0.020 แล้วก็ตามแต่ก็ยังเป็นระดับการแทนที่ในระดับที่ต่ำมาก นอกจากนี้หมู่มะแทนที่ได้แก่ หมู่อเอชทีลและหมู่อซัคซินิลมีค่าน้ำหนักโมเลกุลที่ค่อนข้างต่ำเท่ากับ 43 และ 100 ตามลำดับโดยหมู่มะแทนที่นี้จะเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของคาร์บอนที่ 2, 3 และ 6 (Shogren *et al.*, 2000)

จากผลการทดลองดังกล่าวเมื่อพิจารณาค่าสมมูลเดกซ์โทรสของมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตที่ระดับการแทนที่ 0.010 และ 0.020 เมื่อใช้ระยะเวลาในการย่อย 60 และ 120 นาที แล้วจะพบว่ามีค่าแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P > 0.05$) กับแป้งมันสำปะหลัง มอลโตเดกซ์ทรินแอชีเทดและมอลโตเดกซ์ทรินซัคซิเนตโดยพบว่ามอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนต มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสลดลงอย่างมากเมื่อใช้ระยะเวลาในการย่อยเท่ากันเช่นที่ระยะเวลาการย่อย 120 นาทีมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ 0.020 จะมีค่าสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับ 14.23 ในขณะที่ค่าสมมูลเดกซ์โทรสของมันสำปะหลัง มอลโตเดกซ์ทรินแอชีเทด และมอลโตเดกซ์ทรินซัคซิเนตมีค่าเท่ากับ 18.43 , 17.91 และ 17.16 ตามลำดับ จากผลการทดลองนี้ บ่งชี้ได้ว่าขนาดของหมู่อเอสเทอร์ที่เข้าทำปฏิกิริยาแทนที่ในโมเลกุลของแป้งมีอิทธิพลต่อการย่อยด้วยเอนไซม์ SPECZYME LT 300 โดยแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตถูกย่อยโดยเอนไซม์ SPECZYME LT 300 ได้ยากกว่าแป้งชนิดอื่นๆ สาเหตุน่าจะเกิดจากหมู่ออกเทนนิลซัคซิณิลมีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างใหญ่คือ 209 ทำให้หมู่มะแทนที่ดังกล่าวเกิดการกีดขวางเนื่องจากขนาดของโมเลกุล (steric hindrance) โดยเข้าไปขัดขวางการย่อยโดยเอนไซม์ SPECZYME LT 300 ที่ไปตัดพันธะ α -1,4

ระหว่างโมเลกุลของน้ำตาลทำให้แป้งออกเทนนิลซัคซินเดถูกย่อยโดยเอนไซม์นี้ได้ซ้ำจึงทำให้มีสมบัติเป็นแป้งที่ถูกย่อยด้วยเอนไซม์ได้ซ้ำ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Han and BeMiller (2004) ใช้เอนไซม์ย่อยแป้งออกเทนนิลซัคซินเดเอนไฮโดรไรโอละ 3 เป็นเวลา 120 นาทีพบว่าค่าร้อยละการย่อยลดลงเหลือ 77.9 เมื่อเทียบกับแป้งที่ไม่ผ่านการคัดแปรมีค่าร้อยละการย่อยเท่ากับ 100 แสดงว่าแป้งออกเทนนิลซัคซินเดที่มีระดับการแทนที่ที่สูงนั้นมีความคงตัวต่อการย่อยด้วยเอนไซม์ ดังนั้นแป้งออกเทนนิลซัคซินเดจึงมีสมบัติเป็นแป้งที่ไม่สามารถถูกย่อยด้วยเอนไซม์โดยมีประโยชน์เทียบเท่ากับเส้นใยอาหารซึ่งมีผลต่อระบบขับถ่ายและระบบหมุนเวียนเลือด (กล้าณรงค์และเกื้อกูล, 2543)

ตารางที่ 16 ค่าสมมูลเดกซ์โทรส (DE) ของมอลโตเดกซ์ทรินแอซีเทตที่ได้จากการย่อยแป้งมันสำปะหลังและแป้งซัคซินเด (ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก) เมื่อระดับการแทนที่แตกต่างกันโดยใช้เอนไซม์ SPECZYME® LT300 ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส

ชนิด	การย่อยครั้งแรก	การย่อยครั้งที่สอง			
มอลโตเดกซ์ทรินซัคซินเด	เวลาในการย่อย (นาที)	เวลาในการย่อย (นาที)			
ระดับการแทนที่	8	10	30	60	120
	สมมูลเดกซ์โทรส*				
แป้งมันสำปะหลัง	0.68±0.01 ^{a,E}	7.53±0.22 ^{ab,D}	12.44±0.56 ^{a,C}	16.37±0.16 ^{a,B}	18.43±0.25 ^{a,A}
0.009	0.65±0.18 ^{a,E}	5.58±0.31 ^{c,D}	12.71±0.69 ^{a,C}	16.45±0.46 ^{a,B}	18.25±0.56 ^{ab,A}
0.015	0.61±0.13 ^{a,E}	5.51±0.17 ^{a,D}	12.78±0.33 ^{a,C}	17.65±0.10 ^{a,B}	18.89±0.04 ^{a,A}
0.020	0.74±0.06 ^{a,E}	6.34±0.20 ^{bc,D}	12.36±1.64 ^{a,C}	16.63±1.38 ^{a,B}	17.16±0.97 ^{b,A}
0.027	0.91±0.09 ^{a,E}	6.46±0.51 ^{bc,D}	10.30±1.50 ^{a,C}	12.89±1.16 ^{b,B}	13.98±0.59 ^{c,A}

หมายเหตุ: * สมมูลเดกซ์โทรสเป็นค่าเฉลี่ยจากการการย่อยแป้งซัคซินเด 2 ซ้ำ ± ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละแถวและคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 9 ($P < 0.05$)

โดยตัวอักษรพิมพ์ใหญ่มีความสัมพันธ์ในแต่ละแถว, ตัวอักษรพิมพ์เล็กมีความสัมพันธ์ในแต่ละคอลัมน์

ตารางที่ 17 ค่าสมมูลเดกซ์โทรส (DE) ของมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตที่ได้จากการย่อยแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนต (ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก) เมื่อระดับการแทนที่แตกต่างกัน โดยการใช้เอนไซม์ SPECZYME® LT300 ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส

ชนิด	การย่อยครั้งแรก	การย่อยครั้งที่สอง			
มอลโตเดกซ์ทริน ออกเทนนิล ซัคซิเนต	เวลาในการ ย่อย (นาทีก)	เวลาในการย่อย(นาทีก)			
ระดับการแทนที่	8	10	30	60	120
	สมมูลเดกซ์โทรส*				
แป้งมันสำปะหลัง	0.68±0.01 ^{d,E}	7.53±0.22 ^{a,D}	12.44±0.57 ^{a,C}	16.37±0.16 ^{a,B}	18.43±0.25 ^{a,A}
0.006	1.86±0.15 ^{a,E}	6.40±0.09 ^{b,D}	11.83±0.87 ^{b,C}	15.02±0.46 ^{b,B}	18.15±0.07 ^{a,A}
0.013	1.13±0.09 ^{b,E}	5.06±0.16 ^{c,D}	10.09±0.70 ^{c,C}	13.02±0.19 ^{c,B}	14.83±0.17 ^{b,A}
0.018	0.87±0.01 ^{cd,E}	4.85±0.38 ^{c,D}	9.60±0.17 ^{c,C}	12.47±0.70 ^{c,B}	14.23±0.02 ^{c,A}
0.024	0.93±0.10 ^{bc,E}	4.94±0.29 ^{c,D}	9.42±0.30 ^{c,C}	11.35±0.30 ^{d,B}	13.48±0.37 ^{d,A}

หมายเหตุ: * สมมูลเดกซ์โทรสเป็นค่าเฉลี่ยจากการการย่อยแป้งออกเทนนิลซัคซิเนต 2 ซ้ำ ± ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละแถวและคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

โดยตัวอักษรพิมพ์ใหญ่มีความสัมพันธ์ในแต่ละแถว, ตัวอักษรพิมพ์เล็กมีความสัมพันธ์ในแต่ละคอลัมน์

ตารางที่ 18 ค่าสมมูลเดกซ์โทรส (DE) ของมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่ได้จากการย่อยแป้งมันสำปะหลัง แป้งแอชีเทต แป้งซักซิเนต และแป้งออกเทนนิลซักซิเนต (ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก) เมื่อระดับการแทนที่ 0.010 โดยการใช้เอนไซม์ SPECZYME® LT300 ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส

ชนิด	การย่อยครั้งแรก	การย่อยครั้งที่สอง			
มอลโตเดกซ์ทริน เอสเทอร์	เวลาในการย่อย(นาทีก)	เวลาในการย่อย(นาทีก)			
ระดับการแทนที่	8	10	30	60	120
	สมมูลเดกซ์โทรส*				
มอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ DS 0.010					
แป้งมันสำปะหลัง	0.68±0.01 ^{b,E}	7.53±0.22 ^{b,D}	12.44±0.57 ^{a,C}	16.37±0.16 ^{a,B}	18.43±0.25 ^{a,A}
แอชีเทต DS 0.010	1.15±0.13 ^{a,E}	9.29±0.13 ^{a,D}	11.33±0.09 ^{ab,C}	15.95±0.09 ^{a,B}	17.81±0.30 ^{a,A}
ซักซิเนต DS 0.009	0.65±0.18 ^{b,E}	5.58±0.31 ^{c,D}	12.71±0.69 ^{a,C}	16.45±0.46 ^{a, B}	18.25±0.57 ^{a,A}
ออกเทนนิลซัก ซิเนต DS 0.013	1.13±0.09 ^{a,E}	5.06±0.16 ^{c,D}	10.09±0.70 ^{b,C}	13.02±0.19 ^{b,B}	14.83±0.17 ^{b,A}

หมายเหตุ: * สมมูลเดกซ์โทรสเป็นค่าเฉลี่ยจากการการย่อยแป้งเอสเทอร์ 2 ซ้ำ ± ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละแถวและคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

โดยตัวอักษรพิมพ์ใหญ่มีความสัมพันธ์ในแต่ละแถว, ตัวอักษรพิมพ์เล็กมีความสัมพันธ์ในแต่ละคอลัมน์

ตารางที่ 19 ค่าสมมูลเดกซ์โทรส (DE) ของมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่ได้จากการย่อยแป้งมันสำปะหลัง แป้งแอชีเทต แป้งซักซิเนตและแป้งออกเทนนิลซักซิเนต (ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก) เมื่อระดับการแทนที่ 0.020 โดยการใช้เอนไซม์ SPECZYME® LT300 ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส

ชนิดของแป้ง	การย่อยครั้งแรก	การย่อยครั้งที่สอง			
เอสเทอร์มอลโตเดกซ์ทริน	เวลาในการย่อย(นาท)	เวลาในการย่อย(นาท)			
ระดับการแทนที่	8	10	30	60	120
	สมมูลเดกซ์โทรส*				
มอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ DS 0.020					
แป้งมันสำปะหลัง	0.68±0.01 ^{c,E}	7.53±0.22 ^{b,D}	12.44±0.56 ^{a,C}	16.37±0.16 ^{a,B}	18.43±0.25 ^{a,A}
แอซีเทต DS 0.020	1.29±0.06 ^{a,E}	9.23±0.11 ^{a,D}	11.26±0.30 ^{b,C}	15.53±0.080 ^{a,B}	17.91±0.18 ^{a,A}
ซักซิเนต DS 0.020	0.74±0.06 ^{ab,E}	6.34±0.20 ^{c,D}	12.36±1.64 ^{a,C}	16.63±1.38 ^{a,B}	17.16±0.97 ^{a,A}
ออกเทนนิลซักซิเนต DS 0.018	0.87±0.01 ^{b,E}	4.85±0.38 ^{d,D}	9.60±0.17 ^{c,C}	12.47±0.70 ^{b,B}	14.23±0.02 ^{b,A}

หมายเหตุ: * สมมูลเดกซ์โทรสเป็นค่าเฉลี่ยจากการการย่อยแป้งเอสเทอร์ 2 ซ้ำ ± ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละแถวและคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

โดยตัวอักษรพิมพ์ใหญ่มีความสัมพันธ์ในแต่ละแถว, ตัวอักษรพิมพ์เล็กมีความสัมพันธ์ในแต่ละคอลัมน์

5. การเตรียมมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์จากแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่มีสมมูลเดกซ์โทรสและระดับการแทนที่ใกล้เคียงกัน

จากผลการทดลองข้อ 4. เมื่อได้รูปแบบการย่อยของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่เวลาต่างๆ แล้วจึงเตรียมมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสใกล้เคียงกันจากแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่มีระดับการแทนที่ใกล้เคียงกัน โดยในการทดลองนี้จะเตรียมมอลโตเดกซ์ทรินที่มีสมมูลเดกซ์โทรสต่ำ (สมมูลเดกซ์โทรสอยู่ในช่วงน้อยกว่า 2) และสมมูลเดกซ์โทรสสูง (สมมูลเดกซ์โทรสที่มีค่าอยู่ระหว่าง 3 และ 6) ส่วนระดับการแทนที่ (DS) ของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์เท่ากับ 0.020 ถึง 0.030

ผลการทดลองเตรียมมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์จากแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆ คือแป้งแอชีเทด แป้งซัคซิเนตและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนต โดยแบ่งเป็นมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่มีระดับการแทนที่ต่ำและมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่มีระดับการแทนที่สูง ส่วนค่าสมมูลเดกซ์โทรสแบ่งเป็นค่าสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ (คือแป้งที่ไม่ผ่านการย่อย) สมมูลเดกซ์โทรสต่ำ (DE น้อยกว่า 2) และค่าสมมูลเดกซ์โทรสสูง (DE อยู่ระหว่าง 3 และ 6) สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 20

ตารางที่ 20 ค่าสมมูลเดช์โทรสที่ได้ของมอลโตเดคซ์ทรินเอสเทอร์ที่มีสมมูลเดช์โทรสต่ำและสูงซึ่งเตรียมได้จากแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆ

ชนิด (มอลโตเดคซ์ ทรินเอสเทอร์)	ค่าระดับการแทนที่ (DS)	แป้งที่ไม่ถูกย่อย DE =0	มอลโตเดคซ์ทรินที่มีระดับ การแทนที่ต่ำ DE < 2	มอลโตเดคซ์ทรินที่มี ระดับการแทนที่สูง 3 < DE < 6
		DE	สมมูลเดช์โทรส*	สมมูลเดช์โทรส*
แป้งมันสำปะหลัง		0	0.26 ± 0.19	5.94 ± 0.07
มอลโตเดคซ์ทริน แอชีเทด	0.020	0	1.01 ± 0.28	5.62 ± 0.36
	0.030	0	0.17 ± 0.08	3.37 ± 0.26
มอลโตเดคซ์ทริน ซักซิเนต	0.020	0	1.92 ± 0.16	5.82 ± 0.07
	0.027	0	0.62 ± 0.22	5.48 ± 0.21
มอลโตเดคซ์ทริน ออกเทนนิลซักซิเนต	0.018	0	0.20 ± 0.01	3.37 ± 0.11
	0.023	0	0.62 ± 0.21	4.16 ± 0.05

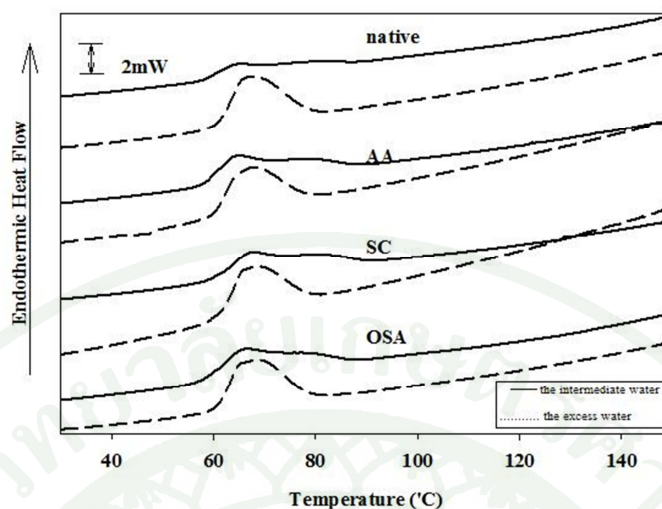
หมายเหตุ: * สมมูลเดช์โทรสเป็นค่าเฉลี่ยจากการการย่อยแป้งเอสเทอร์ 2 ซ้ำ ± ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

6. สมบัติเชิงความร้อนของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์

6.1 สมบัติการเกิดเจลาคีโนเซชันของแป้งมันสำปะหลัง แป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่มีระดับการแทนที่ 0.02 ที่ความเข้มข้นของน้ำแป้งร้อยละ 50 และ 70

คือค่าอุณหภูมิเริ่มเกิดเจลาคีโน (onset temperature: T_{OG}) อุณหภูมิการเกิดเจลาคีโนสูงสุด (peak temperature: T_{PG}) และอุณหภูมิสุดท้ายของการเกิดเจลาคีโน (conclusion temperature: T_{CG}) และพลังงานเอนทัลปีที่ใช้ในการสลายโครงสร้างผลึก (enthalpy: ΔH_G) ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่มีระดับการแทนที่ใกล้เคียงกันได้แก่ แป้งแอชีเทต และแป้งซัคซิเนตมีระดับการแทนที่เท่ากับ 0.020 ส่วนแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตมีระดับการแทนที่ 0.018 และค่าพลังงานเอนทัลปีที่ใช้ในการสลายโครงสร้างผลึกในสภาวะน้ำแป้งร้อยละ 50 (Intermediate water) และสภาวะน้ำแป้งร้อยละ 70 (excess water) แสดงในภาพที่ 25

ลักษณะของกราฟการดูดกลืนความร้อนจากภาพที่ 25 แสดงให้เห็นว่าปริมาณน้ำมีผลต่อลักษณะของเส้นกราฟการดูดกลืนความร้อนคือที่ระดับปริมาณน้ำร้อยละ 50 พิกของการเกิดเจลาคีโนในเซชันมีลักษณะที่กว้างมากเหมือนกับมีพีก 2 พิกเชื่อมติดกันอยู่มีลักษณะเหมือนพีกที่มีไหล่ (shoulder peak) แบบไม่สมมาตรกัน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Eerlingen *et al.* (1994); Fredricksson *et al.* (1998); Lund (1984) ซึ่งได้ให้เหตุผลไว้ว่าที่พีกมีลักษณะเช่นนี้เนื่องจากในระบบที่มีปริมาณน้ำเริ่มต้นระดับปานกลาง (intermediate water) คือร้อยละ 50 น้ำจะเข้าไปทำให้ส่วนอสัณฐานพองตัวก่อนทำให้เหลือน้ำที่ใช้ในการสลายส่วนโครงสร้างผลึกน้อยลงไป จึงต้องใช้พลังงานและอุณหภูมิในการสลายโครงสร้างผลึกมากขึ้น ทำให้เกิดลักษณะพีกที่มีไหล่ของกราฟดูดกลืนความร้อนอย่างชัดเจนโดยพีกที่สองจะเคลื่อนไปทางอุณหภูมิที่สูงขึ้น จะเห็นได้ว่ากราฟจากการดูดกลืนความร้อนที่ระดับปริมาณน้ำร้อยละ 50 เกิดพีกที่มีลักษณะกว้างไปทางอุณหภูมิสูงมากกว่ากราฟการดูดกลืนความร้อนที่มีปริมาณน้ำร้อยละ 70 ส่วนที่ปริมาณน้ำร้อยละ 70 (excess water) พีกมีลักษณะเป็นพีกเดี่ยว (single endotherm) เพราะปริมาณน้ำมีมากเกินไปในการเกิดเจลาคีโนในเซชัน (Lelievre, 1992; Lund, 1984)



ภาพที่ 25 Gelatinization endotherms ของแป้งมันสำปะหลัง (NA) และแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆ ได้แก่ แป้งแอซีเทต (AA) แป้งซัคซิเนต (SC) และแป้งออกเทนนิลซัคซิเนต (OSA) ที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ในสภาวะน้ำแป้งร้อยละ 50 และร้อยละ 70

เมื่อคำนวณพื้นที่ของพีคจะได้พลังงานเอนทัลปีที่ใช้ในการสลายโครงสร้างผลึกแป้งเอสเทอร์ที่มีระดับการแทนที่เท่ากันคือ 0.020 เมื่อมีปริมาณน้ำร้อยละ 50 และ 70 ตามลำดับ แสดงได้ในตารางที่ 21 และ 22 เห็นได้ว่าปริมาณน้ำมีผลต่อพลังงานเอนทัลปีที่ใช้ในการสลายโครงสร้างผลึก (ΔH_G) ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิด กล่าวคือพลังงานเอนทัลปีที่ใช้ในการสลายโครงสร้างผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 50 เป็นร้อยละ 70 โดยพลังงานที่ใช้สลายโครงสร้างผลึกที่ระดับปริมาณน้ำร้อยละ 70 ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดเท่ากับ 18.69, 17.56, 18.54 และ 18.86 จูลต่อกรัมแป้ง (โดยน้ำหนักแห้ง) ส่วนที่ระดับปริมาณน้ำร้อยละ 50 แป้งมันสำปะหลังและแป้งเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดใช้พลังงานเอนทัลปีที่ใช้ในการสลายโครงสร้างผลึกเท่ากับ 17.68, 15.80, 16.36 และ 15.70 จูลต่อกรัมแป้ง (โดยน้ำหนักแห้ง) ตามลำดับ จึงสามารถวิเคราะห์ได้ว่าแป้งมันสำปะหลังและแป้งเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิด สามารถเกิดเจลาคติในน้ำได้อย่างสมบูรณ์ที่ระดับปริมาณน้ำร้อยละ 70 โดยพิจารณาจากลักษณะฟิสิกการดูดกลืนความร้อนและค่าพลังงานที่ใช้ใช้ในการสลายโครงสร้างผลึก (ΔH_G) (Donovan, 1979)

จากการวิเคราะห์ค่าอุณหภูมิเริ่มเกิดเจลในโซ (onset temperature: T_{OG}) อุณหภูมิที่ทำให้แป้งเกิดเจลในโซสูงสุด (peak temperature: T_{PG}) และอุณหภูมิสุดท้ายของการเกิดเจลในโซ (conclusion temperature: T_{CG}) พบว่าระดับปริมาณน้ำร้อยละ 50 และ 70 ไม่มีผลต่อค่า T_{OG} ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิด อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองพบว่าค่า T_{OG} ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 50 เป็นร้อยละ 70 ส่วนค่าอุณหภูมิที่ทำให้แป้งเกิดเจลในโซสูงสุด (T_{PG}) ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดมีแนวโน้มคงที่หรือเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำจากร้อยละ 50 เป็น 70 แสดงว่าปริมาณน้ำร้อยละ 50 เป็นขั้นต่ำมีปริมาณเพียงพอต่อการเกิดเจลในโซชั้นได้ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Iturriaya *et al.* (2004) ที่พบว่าค่า T_{PG} คงที่เมื่อระบบมีปริมาณน้ำตั้งแต่ร้อยละ 50 เป็นขั้นต่ำ ส่วนค่าอุณหภูมิสุดท้ายของการเกิดเจลในโซชั้น (T_{CG}) ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดมีค่ามากที่สุดที่ปริมาณน้ำปานกลางคือร้อยละ 50

ผลของหมู่แทนที่ของแป้งเอสเทอร์ที่มีต่อค่าสมบัติการเกิดเจลในโซชั้นพบว่าไม่มี ความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติระหว่างแป้งมันสำปะหลังและแป้งเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดที่ ปริมาณน้ำร้อยละ 50 และ 70 เนื่องจากในการทดลองนี้เป็นการดัดแปรแป้งที่มีระดับการแทนที่ ก่อนข้างต่ำคือประมาณ 0.020 ทำให้อาจไม่เห็นผลการลดลงของค่า T_{OG} , T_{PG} , T_{CG} และค่า ΔH_G เท่าใดนัก สอดคล้องกับงานวิจัยของ Singh *et al.* (2007) ที่ได้กล่าวว่าแป้งแอซีเตดที่มีระดับการ แทนที่ที่สูง ๆ จึงจะเห็นการลดลงของสมบัติการเกิดเจลในโซชั้นและพลังงานเอนทาลปี แสดงให้ เห็นว่าการดัดแปรแป้งด้วยวิธีเอสเทอร์ฟิเคชันทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในส่วนอสังฐานเป็นส่วน ใหญ่ (Seow and Thevamalar, 1993) การวัดค่าอุณหภูมิการเกิดเจลในโซชั้น เป็นการวัดอุณหภูมิ ในส่วนของโครงสร้างผลึกของเม็ดแป้งทำให้ปัจจัยจากหมู่แทนที่มีผลต่อสมบัติการเกิดเจลใน โซชั้นค่อนข้างน้อย จึงทำให้ค่า T_{OG} , T_{PG} , T_{CG} และค่า ΔH_G ของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์มีค่าไม่ แตกต่างจากแป้งเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P > 0.05$)

ตารางที่ 21 สมบัติการเกิดเจลในเซชันของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ที่ความเข้มข้นของน้ำแป้งร้อยละ 50

ตัวอย่างแป้ง	Onset temperature (T_{OG} , °C)	Peak temperature (T_{PG} , °C)	Conclusion temperature (T_{CG} , °C)	$T_c - T_o$ (°C)	พลังงานเอนทาลปี (ΔH_G , J/g)
แป้งมันสำปะหลัง	59.10±0.275 ^{ns}	66.63±0.190 ^{ns}	81.13±0.028	22.02±0.304	17.68±0.473 ^{ns}
แป้งแอชีเทด	58.03±0.120 ^{ns}	64.83±0.233 ^{ns}	79.44±0.445	21.41±0.325	15.80±0.378 ^{ns}
แป้งซักซิเนต	58.62±0.261 ^{ns}	66.16±0.233 ^{ns}	88.55±0.791	29.92±0.530	16.36±0.312 ^{ns}
แป้งออกเทนนิล ซักซิเนต	60.71±0.424 ^{ns}	67.91±0.586 ^{ns}	90.94±0.014	30.23±0.438	15.70±0.344 ^{ns}

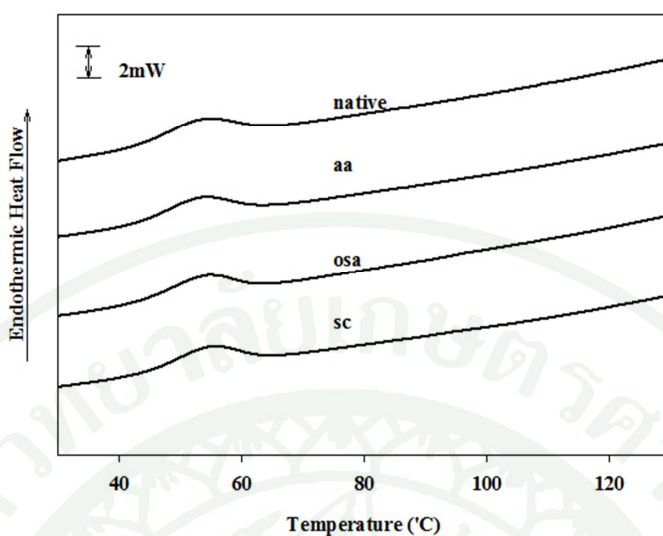
ตารางที่ 22 สมบัติการเกิดเจลในเซชันของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ที่ความเข้มข้นของน้ำแป้งร้อยละ 70

ตัวอย่างแป้ง	Onset temperature (T_{OG} , °C)	Peak temperature (T_{PG} , °C) ^{ns}	Conclusion temperature (T_{CG} , °C)	$T_c - T_o$ (°C)	พลังงานเอนทาลปี (ΔH_G , J/g)
แป้งมันสำปะหลัง	60.92±0.219 ^{ns}	66.58±0.120 ^{ns}	79.20±0.226	18.27±0.007	18.69±0.245 ^{ns}
แป้งแอชีเทด	60.14±0.014 ^{ns}	67.50±0.707 ^{ns}	78.89±0.565	18.75±0.579	17.56±1.144 ^{ns}
แป้งซักซิเนต	60.79±0.091 ^{ns}	68.00±0.240 ^{ns}	78.93±0.226	18.13±0.134	18.54±0.158 ^{ns}
แป้งออกเทนนิล ซักซิเนต	61.32±0.063 ^{ns}	67.25±1.301 ^{ns}	79.33±0.254	18.00±0.318	18.86±0.344 ^{ns}

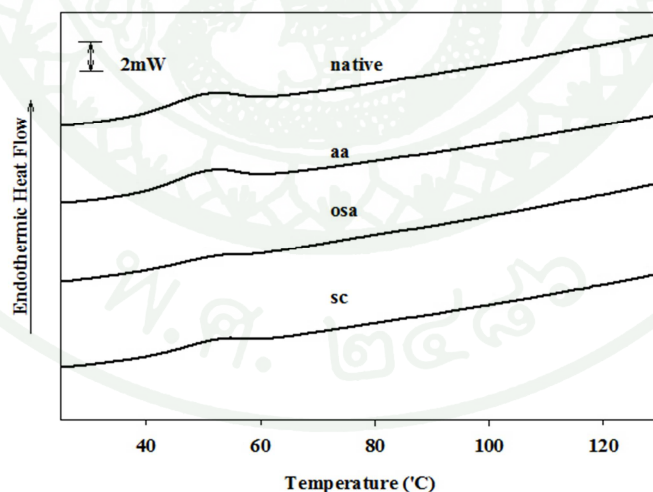
ns – ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

6.2 สมบัติการเกิดการคืบตัวของเป้่งมันสำปะหลัง เป้่งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่มีระดับการแทนที่ 0.02 ที่ความเข้มข้นของน้ำเป้่งร้อยละ 50 และ 70

จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนของเป้่งรีโทรเกรดได้แก่ค่าพลังงานที่ใช้สลายโครงสร้างผลึกเป้่งรีโทรเกรด (ΔH_R) ค่าอุณหภูมิเริ่มสลายผลึกเป้่งรีโทรเกรด (onset temperature: T_{OR}) อุณหภูมิที่จุดสูงสุด (peak temperature: T_{PR}) และค่าอุณหภูมิสุดท้ายของการสลายโครงสร้างผลึกเป้่งรีโทรเกรด (conclusion temperature: T_{CG}) ผลการทดลองแสดงได้ในภาพที่ 26 และ 27 เห็นได้ว่าเส้นกราฟการดูดกลืนความร้อนของการสลายโครงสร้างผลึกที่เกิดจากรีโทรเกรดชั้นของอะมิโลเพกทินมีลักษณะและช่วงอุณหภูมิในการเกิดพีคแตกต่างจากเส้นกราฟการดูดกลืนความร้อนของการเกิดเจลาติไนเซชันของเม็ดเป้่ง เนื่องจากโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นจากการเกิดรีโทรเกรดชั้นของอะมิโลเพกทินแตกต่างจากโครงสร้างผลึกที่มีอยู่ในเป้่งดั้งเดิม (Karim *et al.*, 2000) โดยพีคที่เกิดจากการสลายโครงสร้างผลึกที่เกิดจากรีโทรเกรดชั้นของอะมิโลเพกทินชั้นมีลักษณะที่กว้างกว่าพีคที่เกิดจากการเจลาติไนเซชันอาจเป็นเพราะผลึกที่เกิดขึ้นใหม่มีความสมบูรณ์ ความแข็งแรงความเป็นเนื้อเดียวกันและขนาดแตกต่างกันจึงทำให้พีคมีลักษณะกว้างมากขึ้น (Liu and Thompson, 1998) และเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจากผลึกที่เกิดขึ้นใหม่มีโครงสร้างผลึกที่เกิดจากการเรียงตัวกันของโมเลกุลที่เป็นระเบียบน้อยกว่าทำให้ความเป็นผลึกลดลง ไม่แข็งแรงและมีความเสถียรลดลงจึงทำให้สลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า (Ward *et al.*, 1994; Sasaki *et al.*, 2000) ปริมาณน้ำมีผลต่อลักษณะการเกิดของเส้นกราฟการดูดความร้อนของการสลายโครงสร้างผลึกที่เกิดจากรีโทรเกรดชั้น โดยปริมาณน้ำร้อยละ 50 เส้นกราฟการดูดกลืนความร้อนปรากฏพิคอย่างชัดเจน เมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 70 เส้นกราฟการดูดกลืนความร้อนมีลักษณะราบเรียบไม่ปรากฏพิคอย่างชัดเจน การศึกษาผลของปริมาณน้ำต่อการเกิดรีโทรเกรดชั้นของอะมิโลเพกทินแสดงได้ในตารางที่ 23 และ 24 พบว่าปริมาณน้ำมีผลต่อค่าพลังงานของการสลายโครงสร้างผลึกของเป้่งรีโทรเกรด (ΔH_R) คือที่ปริมาณน้ำร้อยละ 50 มีค่า ΔH_R สูงกว่า ΔH_R ที่ปริมาณน้ำร้อยละ 70



ภาพที่ 26 Retrogradation endotherms ของแป้งมันสำปะหลัง (native) และแป้งมันสำปะหลัง เอสเทอร์ชนิดต่างๆ ได้แก่ แป้งแอซีเทต (aa) แป้งซัคซิเนต (sc) และแป้งออกเทนนิล ซัคซิเนต (osa) ที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 หลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 วัน



ภาพที่ 27 Retrogradation endotherms ของแป้งมันสำปะหลัง (native และแป้งมันสำปะหลัง เอสเทอร์ชนิดต่างๆ ได้แก่ แป้งแอซีเทต (aa) แป้งซัคซิเนต (sc) และแป้งออกเทนนิล ซัคซิเนต (osa) ที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 70 หลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 วัน

จากผลการทดลองสามารถแบ่งช่วงปริมาณน้ำที่มีผลต่อการเกิดริโทเกรเดชั่นของอะมิโลเพคตินของเจลแป้งได้ 2 ช่วง ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Liu and Thompson (1998) พบว่าช่วงที่ 1 ปริมาณน้ำร้อยละ 50 เป็นช่วงที่เกิดริโทเกรเดชั่นได้มากที่สุดอาจเนื่องมาจากเมื่อระบบมีน้ำมากค่าอุณหภูมิสภาพแก้ว (T_g) ของระบบลดต่ำลงทำให้โมเลกุลของแป้งเคลื่อนที่เข้าหากันได้ดียิ่งขึ้นการเกิดริโทเกรเดชั่นจึงเกิดขึ้นมาก และช่วงที่ 2 เมื่อเพิ่มปริมาณน้ำให้มีมากขึ้นคือประมาณร้อยละ 70 การเกิดริโทเกรเดชั่นจะลดลง อาจเพราะความเข้มข้นของโมเลกุลอะมิโลเพคตินที่จะรวมตัวกันในระบบได้ถูกทำให้เจือจางลงโดยน้ำ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Longton and Legry (1981) ซึ่งพบว่าเจลแป้งเปียกไม่เกิดริโทเกรเดชั่นในระบบที่มีน้ำน้อยกว่าร้อยละ 10 หรือมากกว่าร้อยละ 80 เมื่อเก็บที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 23 สมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชั่นของแป้งมันสำปะหลังและแป้งเอสเทอร์ที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 หลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1, 3, 5, 7, 14 และ 21 วัน เมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC

Sample	T _{OR} (°C)	Range (T _{CR} -T _{OR})(°C)	ΔH_R (J/g)	ร้อยละการคืนตัว Retrogradation (%)
Native				
1 days	44.44±0.374	21.57±0.3252	4.52±0.36	25.61±2.728 ^{ns}
3 days	42.04±1.965	25.46±5.034	5.97±1.367	33.89±8.641 ^{ns}
5 days	40.40±0.268	26.69±3.917	6.55±0.070	39.82±4.524 ^{ns}
7 days	42.35±0.756	22.30±0.452	7.02±0.435	39.76±3.527 ^{ns}
14 days	41.82±0.395	22.14±0.007	7.11±0.668	40.28±4.861 ^{ns}
21 days	42.49±0.735	21.57±0.424	7.05±0.719	39.99±5.141 ^{ns}
Acetylated starches				
1 days	44.74±1.081	22.46±2.397	4.09±1.418	26.00±9.599 ^{ns}
3 days	39.51±2.481	27.48±6.257	5.94±0.175	37.67±2.011 ^{ns}
5 days	40.45±0.035	23.39±0.332	6.55±0.070	41.52±1.437 ^{ns}
7 days	42.19±0.275	21.77±0.120	6.34±0.168	40.19±2.027 ^{ns}
14 days	42.05±0.148	21.16±0.311	6.35±0.098	40.22±0.341 ^{ns}
21 days	42.74±0.318	20.25±0.162	6.29±0.091	39.82±1.530 ^{ns}
Succinylated starches				
1 days	48.03±0.162	20.44±1.520	0.78±0.123 ^b	5.00±0.893 ^c
3 days	42.51±1.951	21.95±1.463	5.81±0.463 ^a	37.00±2.142 ^b
5 days	42.49±0.834	22.42±0.820	5.93±0.073 ^a	37.81±0.361 ^b
7 days	44.19±0.593	20.73±0.098	6.26±0.411 ^a	39.89±1.745 ^{ab}
14 days	43.81±0.537	20.10±0.431	6.57±0.288 ^a	41.88±0.918 ^a
21 days	44.23±0.544	19.50±0.332	6.23±0.343 ^a	39.69±1.318 ^{ab}

ตารางที่ 23 (ต่อ)

Sample	T_{OR} (°C)	Range ($T_{CR}-T_{OR}$)(°C)	ΔH_R (J/g)	ร้อยละการคืนตัว Retrogradation (%)
Octenyl succinylated starches				
1 days	44.21±3.811	20.085±3.938	0.43±0.065 ^c	2.62±0.347 ^c
3 days	41.54±2.199	24.11±0.883	4.23±1.284 ^b	25.82±7.351 ^b
5 days	41.45±0.183	25.09±4.631	3.70±0.772 ^b	22.60±4.289 ^b
7 days	43.23±0.028	20.49±0.063	4.78±0.523 ^{ab}	29.20±2.643 ^{ab}
14 days	42.48±0.296	20.59±0.106	5.94±0.045 ^a	36.33±0.413 ^a
21 days	43.21±0.487	19.55±0.289	5.84±0.149 ^a	35.69±0.230 ^a

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

ns – ไม่มีความแตกต่างทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

ΔH_R คือ ค่าพลังงานที่ใช้สลายโครงสร้างผลึกผลึกแป้งรีโทรเกรด

T_{OR} คือ ค่าอุณหภูมิเริ่มสลายโครงสร้างผลึกผลึกแป้งรีโทรเกรด

$T_{CR}-T_{OR}$ คือ ช่วงความแตกต่างของอุณหภูมิสุดท้ายของการสลายโครงสร้างผลึกผลึกแป้งรีโทรเกรด (T_{CG}) กับ ค่าอุณหภูมิเริ่มสลายโครงสร้างผลึกผลึกแป้งรีโทรเกรด (T_{OR})

$$\text{ร้อยละการคืนตัว} = \frac{\text{พลังงานเอนทาลปีในการสลายโครงสร้างผลึกแป้งเริ่มต้น}}{\text{พลังงานเอนทาลปีในการสลายโครงสร้างผลึกแป้งรีโทรเกรด}} \times 100$$

ตารางที่ 24 สมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ในสภาวะน้ำแป้งร้อยละ 70 หลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1, 3, 5, 7, 14 และ 21 วัน เมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC

Sample	T _{OR} (°C)	Range (T _{CR} -T _{OR})(°C)	ΔH_R (J/g)	ร้อยละการคืนตัว Retrogradation (%)
Native				
1 days	43.63±0.452	18.59±5.473	0.33±0.065 ^d	1.78±0.375 ^d
3 days	43.73±2.001	19.44±0.947	1.87±0.020 ^c	10.00±0.259 ^c
5 days	37.82±6.109	25.02±9.362	3.42±0.131 ^b	18.35±0.944 ^b
7 days	39.00±7.318	23.41±9.489	4.18±0.443 ^{ab}	22.41±2.666 ^{ab}
14 days	39.21±5.812	20.88±4.815	5.06±0.366 ^a	27.13±2.315 ^a
21 days	40.43±4.497	19.76±3.754	5.03±0.672 ^a	26.94±3.951 ^a
Acetylated starches				
1 days	43.76±0.445	20.29±1.548	0.38±0.207 ^d	2.22±1.323 ^d
3 days	44.36±0.968	21.39±4.617	1.23±0.173 ^{cd}	7.09±1.447 ^{cd}
5 days	38.15±3.153	24.44±1.803	2.26±0.646 ^{bc}	13.01±4.526 ^{bc}
7 days	40.74±2.319	20.63±3.698	2.90±0.708 ^b	16.69±5.120 ^b
14 days	40.12±1.385	19.80±0.961	4.36±0.371 ^a	24.97±3.743 ^a
21 days	40.04±2.015	19.71±1.032	5.03±0.672 ^a	26.94±3.951 ^a
Succinylated starches				
1 days	50.59±0.403	15.175±1.251	0.13±0.028 ^e	0.71±0.166 ^e
3 days	44.76±6.731	19.65±4.087	0.98±0.364 ^d	5.19±1.835 ^d
5 days	41.49±1.385	24.04±0.183	1.49±0.003 ^c	7.93±0.126 ^c
7 days	43.57±1.187	23.60±4.723	2.12±0.000 ^b	11.28±0.205 ^b
14 days	42.12±1.470	18.64±1.244	3.73±0.030 ^a	19.82±0.200 ^a
21 days	42.43±1.313	18.34±1.562	4.10±0.050 ^a	21.78±0.663 ^a

ตารางที่ 24 (ต่อ)

Sample	T_{OR} (°C)	Range ($T_{CR}-T_{OR}$)(°C)	ΔH_R (J/g)	ร้อยละการคืนตัว Retrogradation (%)
Octenyl succinylated starches				
1 days	40.71±0.028	20.69±8.032	0.14±0.080	0.76±0.428 ^d
3 days	42.83±1.442	21.81±1.83	0.24±0.268	1.29±0.133 ^d
5 days	42.13±0.304	26.47±0.155	0.09±0.041	0.50±0.216 ^{cd}
7 days	42.05±0.212	21.39±6.844	0.37±0.100	2.01±0.558 ^{abc}
14 days	42.24±1.251	18.01±0.332	0.88±0.514	4.79±2.813 ^{ab}
21 days	42.78±1.986	17.54±0.608	1.05±0.460	5.69±2.531 ^a

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$), ns – ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

ΔH_R คือ ค่าพลังงานที่ใช้สลายโครงสร้างผลึกผลึกแป้งรีโทรเกรด

T_{OR} คือ ค่าอุณหภูมิเริ่มสลายโครงสร้างผลึกผลึกแป้งรีโทรเกรด

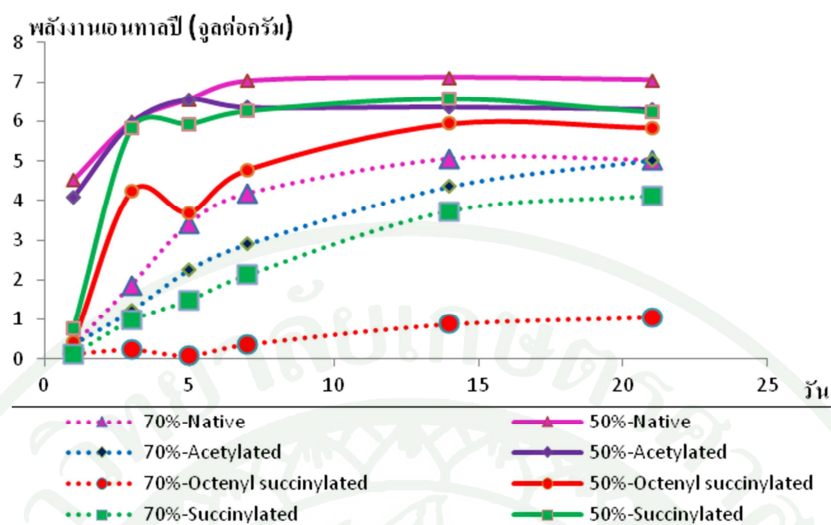
$T_{CR}-T_{OR}$ คือ ช่วงความแตกต่างของอุณหภูมิสุดท้ายของการสลายโครงสร้างผลึกผลึกแป้งรีโทรเกรด (T_{CG}) กับ ค่าอุณหภูมิเริ่มสลายโครงสร้างผลึกผลึกแป้งรีโทรเกรด (T_{OR})

ร้อยละการคืนตัว =
$$\frac{\text{พลังงานเอนทาลปีในการสลายโครงสร้างผลึกแป้งเริ่มต้น}}{\text{พลังงานเอนทาลปีในการสลายโครงสร้างผลึกแป้งรีโทรเกรด}} \times 100$$

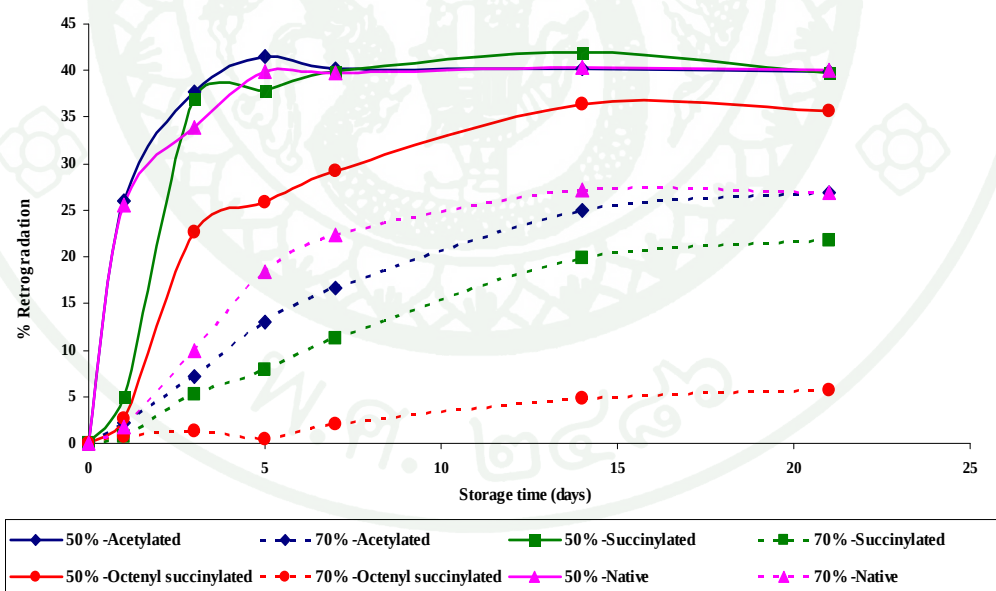
เมื่อพิจารณาสมบัติการคืนตัวของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆ ได้แก่ แป้งแอซีเตด แป้งซัคซิเนตและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตที่สภาวะน้ำแป้งร้อยละ 50 และ 70 พบว่าในแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตจะปรากฏฟิสิกของการหลอมละลายโครงสร้างผลึกของโมเลกุลอะมิโลเพกทินที่น้อยมาก เนื่องจากหมู่ออกเทนนิลซัคซิไนลในแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตสามารถทำหน้าที่ในการขัดขวางการกลับมาจัดเรียงตัวกันของโมเลกุลของแป้งได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในตารางที่ 23 และ 24 และภาพที่ 28 พบว่าที่สภาวะเจลแป้งเปียกที่มีปริมาณน้ำร้อยละ

ละ 50 หลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 21 วัน ค่าพลังงานความร้อนที่ใช้ในการทำลายโครงสร้างผลึกของเจลแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทุกชนิดมีค่าไม่แตกต่างจากแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P > 0.05$) คือมีค่าเท่ากับ 7.05, 6.29, 6.23 และ 5.84 จูลต่อกรัมของแป้งมันสำปะหลัง แป้งแอซิเตด แป้งซัคซิเนตและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตตามลำดับ ส่วนแป้งที่สภาวะแป้งรีโทรเกรดร้อยละ 70 หลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 วัน ค่าพลังงานความร้อนที่ใช้ในการทำลายโครงสร้างผลึกของแป้งรีโทรเกรดออกเทนนิลซัคซิเนต มีค่าน้อยกว่าแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) โดยแป้งมันสำปะหลังมีค่าพลังงานความร้อนที่ใช้ในการทำลายโครงสร้างผลึกเท่ากับ 5.03 จูลต่อกรัม และแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตมีค่าเท่ากับ 1.05 จูลต่อกรัมตามลำดับ ซึ่งค่าพลังงานที่ใช้สลายโครงสร้างผลึกแป้งรีโทรเกรด (ΔH_R) ซึ่งวิเคราะห์จากเครื่อง DSC เป็นค่าที่แสดงระดับของการกลับมาจัดเรียงตัวกันใหม่ของโมเลกุลอะมิโลเพกทินในตัวอย่างแป้ง ซึ่งจากผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ Doungjai and Sanguansri (2006) ที่พบว่าค่าพลังงานความร้อนของแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตมีค่าต่ำกว่าแป้งดิบ บ่งชี้ว่าแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตมีหมู่ออกเทนนิลซัคซิไนด์ซึ่งมีลักษณะเป็นหมู่ใหญ่เข้ามาแทนหมู่ไฮดรอกซิลภายในโมเลกุลแป้งโดยหมู่ออกเทนนิลซัคซิไนด์นั้นจะอยู่บริเวณกิ่งของอะมิโลเพกทินเป็นส่วนใหญ่ (Shogren *et al.*, 2000) และทำหน้าที่ในการขัดขวางการกลับมาจัดเรียงตัวกันใหม่ของอะมิโลสและอะมิโลเพกทินทำให้แป้งมีสมบัติมีความคงตัวต่อการเก็บรักษาที่อุณหภูมิต่ำ (Wurzburg, 1995)

จากตารางที่ 25 และภาพที่ 29 ที่สภาวะเจลแป้งที่มีปริมาณน้ำร้อยละ 50 ร้อยละการคืนตัวของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ แป้งแอซิเตด แป้งซัคซิเนต และแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตนั้นไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P > 0.05$) โดยมีค่าร้อยละการคืนตัวเท่ากับ 39.99, 39.83, 36.69 และ 35.69 ตามลำดับ ส่วนที่สภาวะเจลแป้งเปียกที่มีปริมาณน้ำร้อยละ 70 ค่าร้อยละการคืนตัวของเจลแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตมีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 2 ชนิด ได้แก่ แป้งแอซิเตดและแป้งซัคซิเนต ($P < 0.05$) กล่าวคือแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตมีค่าร้อยละการคืนตัวเท่ากับ 5.70 ในขณะที่แป้งมันสำปะหลัง แป้งแอซิเตดและแป้งซัคซิเนตมีค่าร้อยละการคืนตัวเท่ากับ 26.95, 27.79 และ 21.78 ตามลำดับ จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงว่าขนาดของหมู่เอสเทอร์ที่เข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของแป้งมีผลต่อการยับยั้งการคืนตัวของแป้งได้มากกว่าอิทธิพลของประจุหมู่เอสเทอร์เนื่องจากเกิดการกีดขวางของขนาดโมเลกุล (steric hindrance) (Liu *et al.*, 1997) ของหมู่



ภาพที่ 28 ค่าพลังงานที่ใช้สลายโครงสร้างผลึกแป้งรีโทรเกรด (ΔH_r) ของแป้งมันสำปะหลัง และแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 และ ร้อยละ 70 หลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 วัน



ภาพที่ 29 ร้อยละการคืนตัว (Retrogradation) ของแป้งมันสำปะหลัง และแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดที่มีระดับการแทนที่ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 และ ร้อยละ 70 หลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 วัน

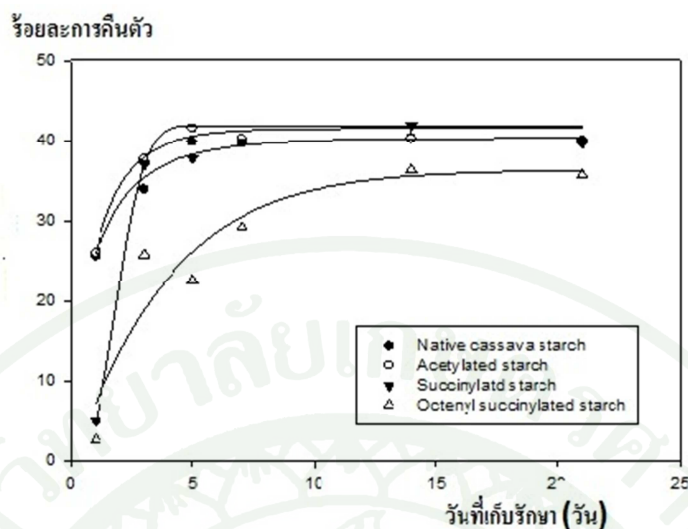
ตารางที่ 25 สมบัติเจลาติโนเซชัน สมบัติรีโทรเกรเดชันและค่าพลังงานที่ใช้สลายโครงสร้างผลึก (ΔH_R) ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์รีโทรเกรเดชันชนิดต่างๆที่มีระดับการแทนที่ 0.020 และหลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 วัน ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 และสถานะน้ำแป้งร้อยละ 70

ชนิดของแป้ง (ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 และ 70)	First run of esterified starch			Second run of retrograded esterified starch*			
	T_{OG} (°C)	$T_{CG} - T_{OG}$ (°C)	ΔH_G (J/g)	T_{OR} (°C)	$T_{CR} - T_{OR}$ (°C)	ΔH_R (J/g)	ร้อยละการคืนตัว
แป้งมันสำปะหลัง							
สถานะน้ำแป้งร้อยละ 50	59.10±0.28	22.02±0.30	17.68±0.47	42.49±0.74	21.57±0.42	7.05±0.72	39.99±5.14
สถานะน้ำแป้งร้อยละ 70	60.92±0.22	18.27±0.01	18.69±0.25	40.43±4.50	19.76±3.75	5.031±0.67	26.94±3.95
แป้งแอชีเทต							
สถานะน้ำแป้งร้อยละ 50	58.03±0.12	21.41±0.33	15.80±0.38	42.74±0.32	20.25±0.16	6.29±0.09	39.82±1.53
สถานะน้ำแป้งร้อยละ 70	60.14±0.01	18.75±0.58	17.56±1.14	40.04±2.02	19.71±1.03	5.03±0.67	26.94±3.95
แป้งซัคซินेट							
สถานะน้ำแป้งร้อยละ 50	60.71±0.42	30.23±0.44	15.70±0.34	44.23±0.54	19.50±0.33	6.23±0.34	39.69±1.32
สถานะน้ำแป้งร้อยละ 70	61.32±0.06	18.00±0.32	18.86±0.34	42.43±1.31	18.34±1.56	4.107±0.05	21.78±0.66
แป้งออกเทนนิลซัคซินेट							
สถานะน้ำแป้งร้อยละ 50	58.62±0.26	29.92±0.53	16.36±0.31	43.21±0.49	19.55±0.29	5.84±0.15	35.69±0.23
สถานะน้ำแป้งร้อยละ 70	60.79±0.09	18.13±0.13	18.54±0.16	42.78±1.99	17.54±0.61	1.05±0.46	5.69±2.53

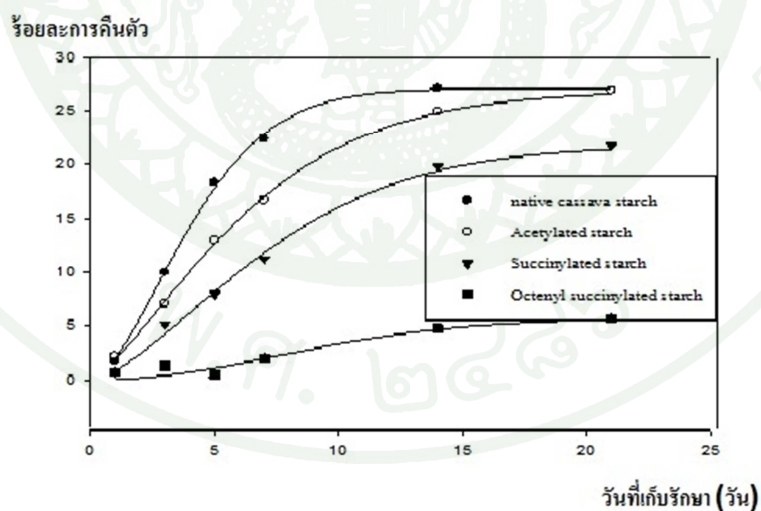
*การเกิดรีโทรเกรเดชันทำโดยเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 วัน

การศึกษาสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของการเกิดรีโทรเกรดชันของแป้งรีโทรเกรดที่ได้โดยใช้สมการของ Avrami (Avrami, 1941) จากผลของระยะเวลาการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 21 วันต่อการเกิดการคืนตัวของแป้งมันสำปะหลัง และแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 และ ร้อยละ 70 พบว่าค่าคงที่ k จะแสดงถึงค่าคงที่ของอัตราการเกิดการคืนตัว ค่าคงที่ n หรือ Avrami exponent จะแสดงถึงลักษณะการโตของผลึกในแป้งรีโทรเกรด ค่าคงที่ k และ n ที่ได้จากสมการสามารถนำมาคำนวณหาค่า half-time ($t_{1/2}$) ของการเกิดการคืนตัวหรือเวลาที่เจลแป้งเปียกรีโทรเกรดได้ร้อยละ 50 ของการเกิดรีโทรเกรดชันสูงสุด

ภาพที่ 30 และ 31 แสดงกราฟของระยะเวลาการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 21 วันต่อการอัตราการคืนตัวของเจลแป้งเปียกมันสำปะหลังและเจลแป้งเปียกมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิด ที่มีปริมาณน้ำร้อยละ 50 และ 70 ตามลำดับ เมื่อคำนวณด้วยสมการ Avrami พบว่าเมื่อปริมาณน้ำในเจลแป้งมันสำปะหลังและเจลแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์เท่ากับระดับร้อยละ 50 อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของระบบลดลง เนื่องจากปริมาตรอิสระ (free volume) ในระบบเพิ่มขึ้นทำให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่เข้าจับกันได้ดีทำให้เกิดรีโทรเกรดชันได้มาก สอดคล้องกับงานวิจัยของ Kim *et al.* (1997) ทดลองเก็บแป้งข้าว 2 พันธุ์ที่มีปริมาณน้ำร้อยละ 10 และ 50 เมื่อเก็บไว้เป็นเวลา 3 วัน พบว่าที่ปริมาณน้ำร้อยละ 50 ของแป้งทั้ง 2 สายพันธุ์เกิดการรีโทรเกรดชันสูงสุดเปรียบเทียบกับผลการทดลองนี้ที่ปริมาณน้ำร้อยละ 70 การเกิดรีโทรเกรดชันจะลดลง อาจเพราะความเข้มข้นของโมเลกุลอะมิโนเพคตินที่รวมตัวกันในระบบได้ถูกทำให้เจือจางลงโดยน้ำ (Liu and Thompson, 1998)



ภาพที่ 30 ผลของระยะเวลาการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 21 วันต่อการเกิดการคินตัวแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่มีระดับการแทนที่ประมาณ 0.020 ในสภาวะน้ำแข็งร้อยละ 50 (กราฟที่ได้คือค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยสมการ Avrami)



ภาพที่ 31 ผลของระยะเวลาการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 21 วันต่อการเกิดการคินตัวแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่มีระดับการแทนที่ประมาณ 0.020 ในสภาวะน้ำแข็งร้อยละ 70 (เส้นกราฟแสดงค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยสมการ Avrami)

จากการวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ในการเกิดรีโทรเกรเดชั่นของแป้งมันสำปะหลัง และแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่มีระดับการแทนที่ประมาณ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 และ 70 ด้วยสมการ Avrami แสดงได้ในตารางที่ 26 และ 27 ซึ่งพบว่าในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 และ 70 เจลแป้งเปียกมันสำปะหลังจะรีโทรเกรดได้ร้อยละ 50 ($t_{1/2}$) ภายในเวลา 0.61 และ 4.8 วันตามลำดับ เมื่อเพิ่มหมู่แทนที่มีขนาดใหญ่มากขึ้นคือ หมู่แอซิติล หมู่ซัคซินิล และหมู่ออกเทนนิลซัคซินิลตามลำดับ เจลแป้งเอสเทอร์ดังกล่าวมีแนวโน้มที่จะเกิดรีโทรเกรเดชั่นได้ช้าลง กล่าวคือที่สถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 เจลแป้งเปียกแอซิติล เจลแป้งเปียกซัคซินิลและเจลแป้งเปียกออกเทนนิลซัคซินิลจะรีโทรเกรดได้ร้อยละ 50 ภายในระยะเวลา 0.66, 1.99 และ 2.89 วันตามลำดับ ส่วนสถานะน้ำแป้งร้อยละ 70 เจลแป้งเปียกแอซิติล เจลแป้งเปียกซัคซินิลและเจลแป้งเปียกออกเทนนิลซัคซินิลจะรีโทรเกรดได้ร้อยละ 50 ภายในระยะเวลา 5.46, 6.70 และ 9.21 วันตามลำดับ โดยค่าคงที่ของอัตราการเกิดรีโทรเกรเดชั่น (k) มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มขนาดของหมู่แทนที่

ตารางที่ 26 ค่าพารามิเตอร์ในการเกิดรีโทรเกรเดชั่นของเจลแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่มีระดับการแทนที่ประมาณ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 หลังเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 วัน จากการวิเคราะห์ด้วยสมการ Avrami

ชนิดของแป้ง	%Maximum retrogradation	Avrami exponent (n)	Rate constant (k , day ⁻¹)	Half-time ($t_{1/2}$, days)	Coefficient of determination (r^2)
แป้งมันสำปะหลัง	40.28	0.69	0.98	0.61	0.996
แป้งแอซิติล	40.22	0.83	0.98	0.66	0.995
แป้งซัคซินิล	41.88	2.55	0.12	1.99	0.987
แป้งออกเทนนิลซัคซินิล	36.33	1.08	0.22	2.89	0.935

ตารางที่ 27 ค่าพารามิเตอร์ในการเกิดรีโทรเกรเดชันของเจลแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่มีระดับการแทนที่ประมาณ 0.020 ในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 70 หลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 วัน จากการวิเคราะห์ ด้วยสมการ Avrami

ชนิดของแป้ง	%Maximum retrogradation	Avrami exponent (n)	Rate constant (k, day ⁻¹)	Half-time (t _{1/2} , days)	Coefficient of determination (r ²)
แป้งมันสำปะหลัง	27.13	1.63	0.07	4.08	0.999
แป้งแอซีเทต	26.94	1.35	0.07	5.46	0.999
แป้งซัคซิเนต	21.78	1.50	0.04	6.70	0.996
แป้งออกเทนนิลซัคซิเนต	5.69	2.01	0.008	9.21	0.944

จากการวิเคราะห์ด้วยสมการ Avrami นี้ สามารถวิเคราะห์ได้ว่าเมื่อตัดแปรงแป้งด้วยวิธีเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยแอนไฮไดรด์ของกรดชนิดต่างๆที่มีระดับการแทนที่ใกล้เคียงกันคือ 0.020 นั้น หมู่แทนที่มีขนาดใหญ่คือหมู่ออกเทนนิลซัคซิเนตของแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตจะมีอิทธิพลในการยับยั้งการเกิดการคืนตัว (retrogradation) ของเจลแป้งเปียกมากที่สุดเนื่องจากเกิดการกีดขวางเนื่องจากขนาดโมเลกุล (steric hindrance) ทำให้ส่วนอะมิโนเพคตินกลับมารวมตัวได้ยากขึ้น รองลงมาคือแป้งซัคซิเนตที่มีขนาดเล็กลงมาเป็นอันดับสองและแป้งแอซีเทตตามลำดับ อย่างไรก็ตามพบว่าแป้งเอสเทอร์ทุกชนิดที่ได้นั้นมีสมบัติในการยับยั้งการเกิดการคืนตัวของแป้งได้ดีกว่าแป้งมันสำปะหลังด้วยสมบัติดังกล่าวจึงเป็นการเพิ่มโอกาสและการนำไปใช้ประโยชน์ของแป้งเอสเทอร์เหล่านี้ไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆได้อย่างกว้างขวางยิ่งขึ้น

6.3 สมบัติสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition; T_g) และค่าความจุความร้อนจำเพาะ (Specific heat; ΔC_p) ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่าง ๆ ในสถานะที่มีปริมาณความชื้นร้อยละ 13

สมบัติสถานะคล้ายแก้วที่สำคัญได้แก่อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วและค่าความร้อนจำเพาะ (ΔC_p) อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition; T_g) เป็นสมบัติเชิงความร้อนที่มีความสำคัญต่อการอธิบายถึงพฤติกรรมทางกายภาพและเคมีของระบบอาหาร (Bell and Touma, 1996) ซึ่งมีคำจำกัดความคืออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงสถานะไปจากของแข็งคล้ายแก้วไปเป็นซืดหยุ่นคล้ายยางเมื่อได้รับความร้อน ส่วนค่าความจุความร้อนจำเพาะคือปริมาณความร้อนที่ทำให้สารนั้น 1 หน่วยมวลมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศาเซลเซียส

โดยปกติแล้วแป้งจะพบมากในผลิตภัณฑ์อาหารที่ส่วนใหญ่มีน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ในปริมาณสูง ผลิตภัณฑ์นั้นหากเก็บไว้ในอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วของแป้งนั้นจะมีอายุการเก็บที่ยาวนานกว่าที่เก็บไว้ในอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (Haque and Roos, 2004; Nowa-kowski and Hartel, 2002; Roos and Karel, 1992) ดังนั้นการศึกษาเรื่องอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์จึงมีความสำคัญ ทำให้เข้าใจพฤติกรรมของแป้งในสภาวะการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์อาหารที่มีแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์เป็นองค์ประกอบ โดยช่วยให้เข้าใจแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงสภาพผลิตภัณฑ์อาหารรวมถึงอายุการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์อาหารนั้นได้ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากในสำหรับอุตสาหกรรมอาหาร เนื่องจากแป้งเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงสถานะเมื่อได้รับความร้อนซึ่งสมบัติทางความร้อนของแป้งจะแตกต่างกันไปตามชนิดของแป้ง องค์ประกอบของอะมิโลสและอะมิโลเพกทินภายในโมเลกุลของแป้งเนื่องจากมีความแตกต่างทางโครงสร้างภายในโมเลกุลทำให้แป้งแต่ละชนิดมีค่าสมบัติทางความร้อนแตกต่างกัน (Tester, 1997; Maaruf *et al.*, 2001) ทั้งนี้สำหรับสมบัติความร้อนคืออุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วนั้นยังขึ้นกับปัจจัยอื่นๆอีกหลายประการเช่น ความชื้น น้ำหนักโมเลกุล โครงสร้างทางเคมี (ได้แก่ ขนาด ชนิดของพันธะและลักษณะกิ่งในโครงสร้าง เป็นต้น) (นิทสัน, 2543; อโนดา, 2552)

ในงานวิจัยนี้ได้ปรับปริมาณความชื้นของตัวอย่างแป้งให้เท่ากับร้อยละ 13 เท่ากันทุกตัวอย่างโดยใช้แบบจำลองของสมการ Couchman – Karasz (Couchman, 1978) เพื่อใช้ในการคำนวณค่าอุณหภูมิสภาพแก้ว (T_g) ที่เป็นฟังก์ชันกับปริมาณความชื้น (Farhat *et al.*, 1999) จากผลการทดลองในตารางที่ 28 แสดงอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition, T_g) และค่าความจุความร้อนจำเพาะ (ΔC_p) ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ได้แก่แป้งแอชีเตท แป้งซัคซิเนตและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตโดยพบว่าค่าความร้อนจำเพาะของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ ไม่แตกต่างจากแป้งมันสำปะหลังมากนัก แต่เป็นที่น่าสังเกตว่าค่า

ความร้อนจำเพาะของเป้งออกเทนนิลซัคซิเนตที่ระดับการแทนที่ 0.024 มีค่าเท่ากับ 0.133 จูลต่อกรัมเคลวิน ซึ่งมีค่าน้อยกว่าเป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$)

อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของเป้งแอซีเทตที่ทุกระดับการแทนที่มีค่าแตกต่างกับอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วของเป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) แต่ไม่พบความสัมพันธ์ของค่า T_g และค่า ΔC_p กับระดับการแทนที่ในการทดลองนี้ อาจเนื่องจากหมู่แอซิดทิลของเป้งแอซีเทตมีขนาดเล็กและเป็นหมู่แทนที่ที่มีโครงสร้างโมเลกุลสายสั้น ทำให้มองไม่เห็นความแตกต่างของค่า T_g และค่า ΔC_p ของเป้งแอซีเทตกับเป้งมันสำปะหลัง ส่วนค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วของเป้งซัคซิเนตพบว่าเมื่อระดับการแทนที่เท่ากับ 0.009 ค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วของเป้งซัคซิเนตมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติเมื่อเทียบกับเป้งมันสำปะหลัง ($P < 0.05$) อาจเนื่องจากว่าเป้งซัคซิเนตมีปัจจัยเกี่ยวกับขนาดของหมู่ซัคซินิลที่มีขนาดเล็กเกิด self-plasticising effect ทำให้ปริมาตรอิสระ (free volume) เคลื่อนไหวภายในโมเลกุลเป้งมีมากขึ้น การเคลื่อนไหวของสายโซ่ในโมเลกุลเป้ง (molecular mobility) ดียิ่งขึ้น ค่า T_g จึงมีค่าลดลง แต่เมื่อเพิ่มระดับการแทนที่ของเป้งซัคซิเนตตั้งแต่ 0.015 เป็นต้นไป พบว่าค่า T_g ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติเมื่อเทียบกับกับเป้งมันสำปะหลัง ($P > 0.05$) แต่ค่าที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น อาจเนื่องจากมีปัจจัยของระดับการแทนที่โดยเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่เป็นการเพิ่มหมู่แทนที่ลงไป สายโซ่โมเลกุลทำให้เกิดความแข็งตึงของสายโซ่ (chain stiffness) การเคลื่อนไหวในสายโซ่เกิดได้ยากขึ้นค่า T_g จึงมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับกับเป้งมันสำปะหลัง ส่วนเป้งออกเทนนิลซัคซิเนตเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่ของเป้งซัคซิเนตตั้งแต่ 0.006 ถึง 0.013 พบว่าค่า T_g มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติเมื่อเทียบกับกับเป้งมันสำปะหลัง ($P < 0.05$) เนื่องจากอิทธิพลของระดับการแทนที่ที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการแข็งตึงของสายโซ่โมเลกุล (chain stiffness) นอกจากนี้พบว่าค่า T_g มีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติเมื่อเทียบกับกับเป้งมันสำปะหลัง ($P < 0.05$) เมื่อเพิ่มระดับการแทนที่ตั้งแต่ 0.018 เป็นต้นไปแสดงให้เห็นว่ามีปัจจัยของขนาดของหมู่แทนที่เมื่อเพิ่มระดับการแทนที่เข้ามาเกี่ยวข้อง ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีพอลิเมอร์ (Young and Lovell, 1991) กล่าวคือเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่ ค่า T_g มีค่าลดลงเนื่องจากอิทธิพลของขนาดหมู่ออกเทนนิลซัคซินิลที่เป็นหมู่ใหญ่ที่แทรกเข้าไปในโมเลกุลเป้งเกิด self-plasticising effect ซึ่งทำให้ความแข็งแรงของสายโซ่ในโมเลกุลเป้งลดลง เนื่องจากหมู่แทนที่นี้ทำหน้าที่เป็นตัวหล่อลื่นหรือพลาสติกไซเซอร์ช่วยในการขยับของโมเลกุลและเพิ่มปริมาตรระหว่างโมเลกุลทำให้โมเลกุลขยับได้ง่ายและทำให้ค่า T_g มีค่าลดลงมากขึ้นเมื่อมีหมู่อัลคิลมีความยาวมากขึ้น ค่า T_g จึงลดลง

ตารางที่ 28 อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition) และค่าความจุความร้อนจำเพาะของ
แป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ

ชนิดของแป้ง	อุณหภูมิสภาพแก้ว (องศาเซลเซียส)		ค่าความร้อนจำเพาะ (ΔC_p) (จูลต่อกรัมเคลวิน)
	T_1^a (°C)	T_g^b (°C)	
แป้งแอซีเทต			
แป้งมันสำปะหลัง	80.7±0.9 ^a	93.5±1.66 ^a	0.22±0.03
DS 0.010	76.6±2.2 ^a	91.7±1.38 ^a	0.25±0.03
DS 0.020	68.7±7.0 ^b	81.3±5.35 ^b	0.17±0.02
DS 0.030	79.8±0.2 ^a	94.5±0.51 ^a	0.24±0.0
DS 0.038	83.2±0.4 ^a	96.7±1.26 ^a	0.24±0.01
DS 0.069	66.4±0.9 ^b	78.5±1.24 ^b	0.16±0.01
แป้งซัคซิเนต			
แป้งมันสำปะหลัง	80.7±0.9 ^{ab}	93.5±1.66 ^a	0.22±0.03
DS 0.009	60.1±2.4 ^c	75.7±1.93 ^b	0.15±0.02
DS 0.015	82.1±0.6 ^a	93.9±1.25 ^a	0.16±0.02
DS 0.020	78.5±3.4 ^{ab}	92.2±0.31 ^a	0.21±0.06
DS 0.027	76.4±2.2 ^b	93.7±0.46 ^a	0.21±0.01
แป้งออกเทนนิล ซัคซิเนต			
แป้งมันสำปะหลัง	80.7±0.9 ^b	93.5±1.66 ^a	0.22±0.01
DS 0.006	85.2±0.3 ^a	96.3±3.28 ^a	0.21±0.03
DS 0.013	80.8±0.0 ^b	93.5±1.19 ^a	0.19±0.01
DS 0.018	67.4±0.0 ^c	77.6±0.0 ^b	0.14±0.02
DS 0.024	60.4±1.5 ^d	72.5±0.73 ^c	0.13±0.01

^a อุณหภูมิสภาพแก้วเริ่มต้น (onset of glass transition temperature)

^b อุณหภูมิสภาพแก้ว (glass transition temperature)

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($p < 0.05$)

6.4 อุณหภูมิสภาพแก้ว (Glass transition temperature) และค่าความจุความร้อนจำเพาะ (Specific heat; ΔC_p) ของแป้งมันสำปะหลัง มอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งมันสำปะหลังและมอลโตเดกซ์ ทรินเอสเทอร์ในสภาวะที่มีปริมาณความชื้นร้อยละ 13

ในงานวิจัยนี้ปริมาณความชื้นของตัวอย่างอยู่ที่ร้อยละ 13 โดยใช้แบบจำลองของสมการ Couchman – Karasz (Couchman, 1978) เพื่อใช้ในการคำนวณหาอุณหภูมิสภาพแก้ว (T_g) ที่เป็นฟังก์ชันกับปริมาณความชื้น (Farhat *et al*, 1999) จากตารางที่ 29, 30 และ 31 แสดงค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วและค่าพลังงานเอนทาลปีของแป้งมันสำปะหลังมอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งมันสำปะหลังและมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ชนิดต่างๆ ได้แก่ มอลโตเดกซ์ทรินแอซีเทต มอลโตเดกซ์ทรินซัคซิเนตและมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ที่แตกต่างกันโดยแบ่งเป็นแป้งที่ไม่ถูกย่อยหรือสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ มอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์สมมูลเดกซ์โทรสต่ำ (DE น้อยกว่า 2) และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์สมมูลเดกซ์โทรสสูง (DE มากกว่า 3 แต่น้อยกว่า 6) จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของมอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งมันสำปะหลังที่มีสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ สมมูลเดกซ์โทรสต่ำ และสมมูลเดกซ์โทรสสูง มีค่าเท่ากับ 93.5, 80.7 และ 52.3 องศาเซลเซียส ส่วนอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของมอลโตเดกซ์ทรินแอซีเทตระดับการแทนที่ (DS) เท่ากับ 0.020 และ 0.030 โดยมีสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสมมูลเดกซ์โทรสสูงมีค่าเท่ากับ 81.4, 70.2 และ 34.2 องศาเซลเซียส และ 94.5, 74.3 และ 50.3 องศาเซลเซียสตามลำดับ ค่าอุณหภูมิสภาพแก้ว (T_g) ของมอลโตเดกซ์ทรินซัคซิเนตระดับการแทนที่ (DS) เท่ากับ 0.020 และ 0.027 โดยมีสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสมมูลเดกซ์โทรสสูงมีค่าเท่ากับ 92.3, 53.1 และ 37.5 องศาเซลเซียส และ 93.7, 60.4 และ 48.2 องศาเซลเซียสตามลำดับและค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตระดับการแทนที่ (DS) เท่ากับ 0.018 และ 0.024 ซึ่งมีสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ สมมูลเดกซ์โทรสต่ำ และสมมูลเดกซ์โทรสสูง มีค่าเท่ากับ 77.6, 67.5, และ 53.9 องศาเซลเซียส และ 72.5, 61.9 และ 75.3 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

จากผลการทดลองนี้เมื่อพิจารณาค่าสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ (DE = 0) พบว่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วของมอลโตเดกซ์ทรินจากแป้งมันสำปะหลัง เมื่อลดขนาดโมเลกุลลง (สมมูลเดกซ์โทรสหรือค่า DE เพิ่มขึ้น) ค่า T_g จะมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) เนื่องจากหลักการที่ว่า ค่า T_g เพิ่มขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความยาวของสายโซ่ในโมเลกุลแป้งทำให้การเคลื่อนไหวภายในสายโซ่ยากมากยิ่งขึ้น (low mobility) ทำให้ต้องใช้

อุณหภูมิสูงยิ่งขึ้นในการเคลื่อนไหว ดังนั้นค่า T_g จึงสูงขึ้น ในทางกลับกันเมื่อลดขนาดความยาวของสายโซ่จะทำให้ค่า T_g ลดลง (Tolstoguzov, 2000) เมื่อพิจารณาถึงมอลโตเดกซ์ทรินแอซีเทตพบว่าเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่จาก 0.020 เป็น 0.030 ค่า T_g ของทั้ง 3 สมมูลเดกซ์โทรส (เท่ากับศูนย์, ต่ำ และสูง) มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) อาจเนื่องจากหมู่แอซิติลของมอลโตเดกซ์ทรินแอซีเทตมีขนาดเล็กมาก (น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 42) และเป็นหมู่แทนที่ที่มีโครงสร้างโมเลกุลสายสั้นจึงไม่พบอิทธิพลของการเกิด self-plasticising effect ในขณะที่เกิดอิทธิพลของการเพิ่มระดับการแทนที่คือหมู่แอซิติลลงไปในสายโซ่โมเลกุลทำให้เกิดความแข็งตึงของสายโซ่ (chain stiffness) การเคลื่อนไหวในสายโซ่เกิดได้ยากขึ้น ค่า T_g ของมอลโตเดกซ์ทรินแอซีเทตจึงมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่ นอกจากนี้ยังพบอิทธิพลของการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยมีผลให้ค่า T_g ลดลงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) เมื่อลดขนาดโมเลกุลทุกระดับการแทนที่คือระดับการแทนที่ 0.020 และ 0.030

ในขณะที่มอลโตเดกซ์ทรินซัคซิเนตผลการทดลองพบว่าเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับมอลโตเดกซ์ทรินแอซีเทตกล่าวคือการเติมหมู่ซัคซินิลที่มีขนาดใหญ่กว่าหมู่แอซิติล (น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 100) แต่ก็ยังเป็นหมู่แทนที่ที่มีขนาดเล็ก ดังนั้นจึงไม่พบอิทธิพลของการเกิด self-plasticising effect และเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่จาก 0.020 ไปเป็น 0.027 ทำให้เกิดอิทธิพลของการเพิ่มหมู่แทนที่ลงในสายโซ่โมเลกุลมีผลทำให้โครงสร้างของสายโซ่มีความแข็งแรงมากขึ้น (molecular stiffness) (Sperling, 2006) ค่า T_g ของมอลโตเดกซ์ทรินซัคซิเนตจึงสูงขึ้นเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่และพบอิทธิพลของการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยมีผลให้ค่า T_g ลดลงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) ที่ระดับการแทนที่เท่ากับ 0.020 และ 0.027

ผลการทดลองของมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตพบว่า หมู่ออกเทนนิลซัคซินิลมีขนาดใหญ่ (น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 210) เมื่อแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลลงไปทำให้มีปริมาตรอิสระ (free volume) เพิ่มขึ้นอย่างมากดังนั้นค่า T_g จึงลดลงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) เมื่อเทียบกับมอลโตเดกซ์ทรินมันสำปะหลัง และเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่จาก 0.018 ไปเป็น 0.024 กลับพบว่าค่า T_g มีค่าลดลงยกเว้นมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตสมมูลเดกซ์โทรสสูง DS 0.024 ที่มีค่า T_g เพิ่มขึ้น เหตุผลที่มอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตมีค่า T_g มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่อาจเกิดจากหมู่ออกเทนนิลซัคซินิลมีขนาดใหญ่ทำให้เกิดอิทธิพลของการเกิด self-plasticising effect ของมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตซึ่งมีอิทธิพลอย่างมากทำให้ค่า T_g ที่ได้ลดลง และเมื่อเพิ่มระดับการแทนที่เป็น 0.024 หมู่แทนที่คือออกเทนนิลซัคซินิลที่มีในสายโซ่มาก

ขึ้นทำให้การเกิด self-plasticising effect เพิ่มขึ้น ค่า T_g ของมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซินเนตจึงมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) เมื่อเพิ่มระดับการแทนที่และพบอิทธิพลของการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยมีผลให้ค่า T_g ลดลงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) เมื่อลดขนาดโมเลกุลที่ระดับการแทนที่เท่ากับ 0.018 แต่ที่ระดับการแทนที่เท่ากับ 0.024 พบว่ามอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซินเนตสมมูลเดกซ์โทรสสูง DS 0.024 มีค่า T_g เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) เนื่องจากลักษณะโดยธรรมชาติของหมู่ออกเทนนิลซัคซินนิลมีลักษณะเป็นหมู่ที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) มอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซินเนตมีสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ไม่เกิดปฏิกิริยาจากหมู่ hydrophobic เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลที่เป็นสายยาวและมีผลของขนาดของหมู่ออกเทนนิลซัคซินนิลเป็นปัจจัยเด่นทำให้เกิดปริมาตรอิสระค่า T_g จึงลดลง แต่เมื่อลดขนาดโมเลกุลให้สั้นลงจะพบอิทธิพลจากหมู่ hydrophobic เนื่องจากปัจจัยของขนาดของหมู่ออกเทนนิลซัคซินนิลลดลงในสายโซ่โมเลกุลทำให้เกิดร่างแหของหมู่ไฮโดรโฟบิก สายโซ่โมเลกุลมีความแข็งแรงมากขึ้น (molecular stiffness) ค่า T_g ของมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซินเนตสมมูลเดกซ์โทรสสูง DS 0.024 จึงมีค่าสูงขึ้น และพบว่าอิทธิพลของหมู่ไฮโดรโฟบิกจะเกิดขึ้นเมื่อระดับการแทนที่ค่อนข้างสูงคือที่ 0.024

ภาพที่ 32 แสดงอุณหภูมิสภาพแก้วของมอลโตเดกซ์ทรินมันสำปะหลัง และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ชนิดต่างๆ ได้แก่มอลโตเดกซ์ทรินแอซิเตต มอลโตเดกซ์ทรินซัคซินเนต และมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซินเนตที่มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ ($DE = 0$) สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสมมูลเดกซ์โทรสสูง จากภาพนี้สามารถสรุปได้ว่าการลดขนาดน้ำหนักโมเลกุลมีผลทำให้การเลื่อนไหวในสายโซ่โมเลกุลมีความยืดหยุ่นยิ่งขึ้น ค่า T_g จึงลดลงเมื่อค่าสมมูลเดกซ์โทรสเพิ่มขึ้น ยกเว้นมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซินเนตที่มีระดับการแทนที่ 0.024 นั้นพบว่าค่า T_g ที่สมมูลเดกซ์โทรสสูงไม่แตกต่างไปจากอุณหภูมิสภาพแก้วของสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p > 0.05$) เนื่องจากมีปัจจัยของหมู่ไฮโดรโฟบิกเข้ามาเกี่ยวข้อง

ตารางที่ 32 เปรียบเทียบค่า T_g และค่าจุลความร้อนจำเพาะ (specific heat; ΔC_p) ของมอลโตเดกซ์ทรินมันสำปะหลัง มอลโตเดกซ์ทรินแอซิเตต มอลโตเดกซ์ทรินซัคซินเนต ที่มีระดับการแทนที่ 0.020 และมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซินเนตที่มีระดับการแทนที่ 0.024 โดยมีสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ สมมูลเดกซ์โทรสน้อยกว่า 2 และสมมูลเดกซ์โทรสอยู่ระหว่าง 3 ถึง 6 ทำให้ทราบถึงอุณหภูมิที่ใช้การเก็บรักษาผลิตภัณฑ์อาหารที่มีแป้งเหล่านี้เป็นองค์ประกอบหลักและมีความชื้นที่ประมาณร้อยละ 13 โดยหากเก็บไว้ให้ต่ำกว่าอุณหภูมิดังกล่าวจะทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่เสีย

สภาพเป็นยืดหยุ่นคล้ายยาง (rubbery state) และเมื่อพิจารณาถึงสมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชั่นที่ต่ำ และค่า T_g ที่สูง (ทำให้ช่วงอุณหภูมิการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์กว้างขึ้น) พบว่ามอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ 0.024 มีความเหมาะสมในการนำเอาไปใช้ในอุตสาหกรรมที่สุด และขอเสนอแนะสำหรับงานวิจัยนี้คือ พัฒนาการนำมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่ได้ไปใช้ประโยชน์ในทางอุตสาหกรรม เช่น การนำมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตมาใช้เป็นสารทดแทนไขมัน (fat replacer) ในผลิตภัณฑ์อาหาร หรือนำมอลโตเดกซ์ทรินซัคซิเนตมาใช้เป็น remoistenable adhesive เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ใหม่ ๆ และเป็นทางเลือกให้กับผู้บริโภคต่อไป

ตารางที่ 29 แสดงอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition) และค่าความร้อนจำเพาะของมอลโตเดกซ์ทรินมันสำปะหลังและมอลโตเดกซ์ทรินแอชีเทตที่ระดับการแทนที่ 0.020 และ 0.030 ที่สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสูง

ชนิดของมอลโตเดกซ์ทริน	แป้งที่ไม่ถูกย่อย DE = 0		DE	มอลโตเดกซ์ทรินสมมูลเดกซ์โทรสต่ำ DE < 2		DE	มอลโตเดกซ์ทรินสมมูลเดกซ์โทรสสูง 3 < DE < 6	
	T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)		T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)		T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)
แป้งมันสำปะหลัง	93.5±1.7 ^{a, A}	0.22±0.01 ^{ns, B}	0.26	80.7±1.1 ^{a, B}	0.14±0.00 ^{ns, C}	5.94	52.3±1.4 ^{a, C}	0.36±0.02 ^{ns, A}
แอชีเทต								
DS 0.020	81.4±5.3 ^{b, A}	0.17±0.02 ^{ns, B}	1.01	70.2±5.6 ^{b, B}	0.16±0.03 ^{ns, B}	5.62	34.2±2.7 ^{b, C}	0.30±0.03 ^{ns, A}
DS 0.030	94.5±0.6 ^{a, A}	0.24±0.00 ^{ns, B}	0.17	74.3±1.7 ^{b, B}	0.18±0.01 ^{ns, C}	3.37	50.3±3.5 ^{a, C}	0.27±0.07 ^{ns, A}

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละแถวและคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 (p<0.05)

โดยตัวอักษรพิมพ์ใหญ่มีความสัมพันธ์ในแต่ละแถว, ตัวอักษรพิมพ์เล็กมีความสัมพันธ์ในแต่ละคอลัมน์, ns – ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

T_g – อุณหภูมิสภาพแก้ว, ΔC_p - ความจุความร้อนจำเพาะ, DE – สมมูลเดกซ์โทร

ตารางที่ 30 แสดงอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition) และค่าความร้อนจำเพาะของมอลโตเดกซ์ทรินมันสำปะหลังและมอลโตเดกซ์ทรินซัคซิเนตที่ระดับการแทนที่ 0.020 และ 0.027 ที่สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสูง

ชนิดของมอลโตเดกซ์ทริน	แป้งที่ไม่ถูกย่อย DE =0		DE	มอลโตเดกซ์ทรินสมมูลเดกซ์โทรสต่ำ DE < 2		DE	มอลโตเดกซ์ทรินสมมูลเดกซ์โทรสสูง 3 < DE < 6	
	T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)		T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)		T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)
แป้งมันสำปะหลัง	93.5±1.7 ^{a, A}	0.22±0.01 ^{ns, B}	0.26	80.7±1.1 ^{a, B}	0.14±0.00 ^{ns, C}	5.94	52.3±1.4 ^{a, C}	0.36±0.02 ^{ns, A}
ซัคซิเนต								
DS 0.020	92.3±0.4 ^{a, A}	0.21±0.06 ^{ns, B}	1.92	53.1±3.5 ^{c, B}	0.21±0.02 ^{ns, B}	5.82	37.5±0.6 ^{c, C}	0.39±0.03 ^{ns, A}
DS 0.027	93.7±0.5 ^{a, A}	0.21±0.00 ^{ns, NS}	0.62	60.4±0.6 ^{b, B}	0.18±0.06 ^{ns, NS}	3.37	48.2±0.0 ^{b, C}	0.29±0.07 ^{ns, NS}

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละแถวและคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 (p<0.05)

โดยตัวอักษรพิมพ์ใหญ่มีความสัมพันธ์ในแต่ละแถว, ตัวอักษรพิมพ์เล็กมีความสัมพันธ์ในแต่ละคอลัมน์, ns – ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

T_g – อุณหภูมิสภาพแก้ว, ΔC_p - ความจุความร้อนจำเพาะ, DE – สมมูลเดกซ์โทรส

ตารางที่ 31 แสดงอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition) และค่าความร้อนจำเพาะของมอลโตเดกซ์ทรินมันสำปะหลังและมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิล ซักซิเนตที่ระดับการแทนที่ 0.018 และ 0.024 ที่สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสูง

ชนิดของมอลโตเดกซ์ทริน	แป้งที่ไม่ถูกย่อย DE=0		DE	มอลโตเดกซ์ทรินสมมูลเดกซ์โทรสต่ำ DE < 2		DE	มอลโตเดกซ์ทรินสมมูลเดกซ์โทรสสูง 3 < DE < 6	
	T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)		T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)		T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)
แป้งมันสำปะหลัง	93.5±1.7 ^{a, A}	0.22±0.01 ^{ns, B}	0.26	80.7±1.1 ^{a, B}	0.14±0.00 ^{ns, C}	5.94	52.3±1.4 ^{b, C}	0.36±0.02 ^{ns, A}
ออกเทนนิลซักซิเนต								
DS 0.018	77.6±0.0 ^{b, A}	0.15±0.020 ^{ns, B}	0.20	67.5±0.0 ^{b, B}	0.18±0.0 ^{ns, B}	3.37	53.9±4.0 ^{b, C}	0.27±0.04 ^{ns, A}
DS 0.024	72.5±0.7 ^{c, A}	0.13±0.014 ^{ns, NS}	0.62	61.9±7.4 ^{c, B}	0.15±0.03 ^{ns, NS}	4.16	75.3±3.2 ^{a, A}	0.18±0.01 ^{ns, NS}

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละแถวและคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 (p<0.05)

โดยตัวอักษรพิมพ์ใหญ่มีความสัมพันธ์ในแต่ละแถว, ตัวอักษรพิมพ์เล็กมีความสัมพันธ์ในแต่ละคอลัมน์, ns – ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

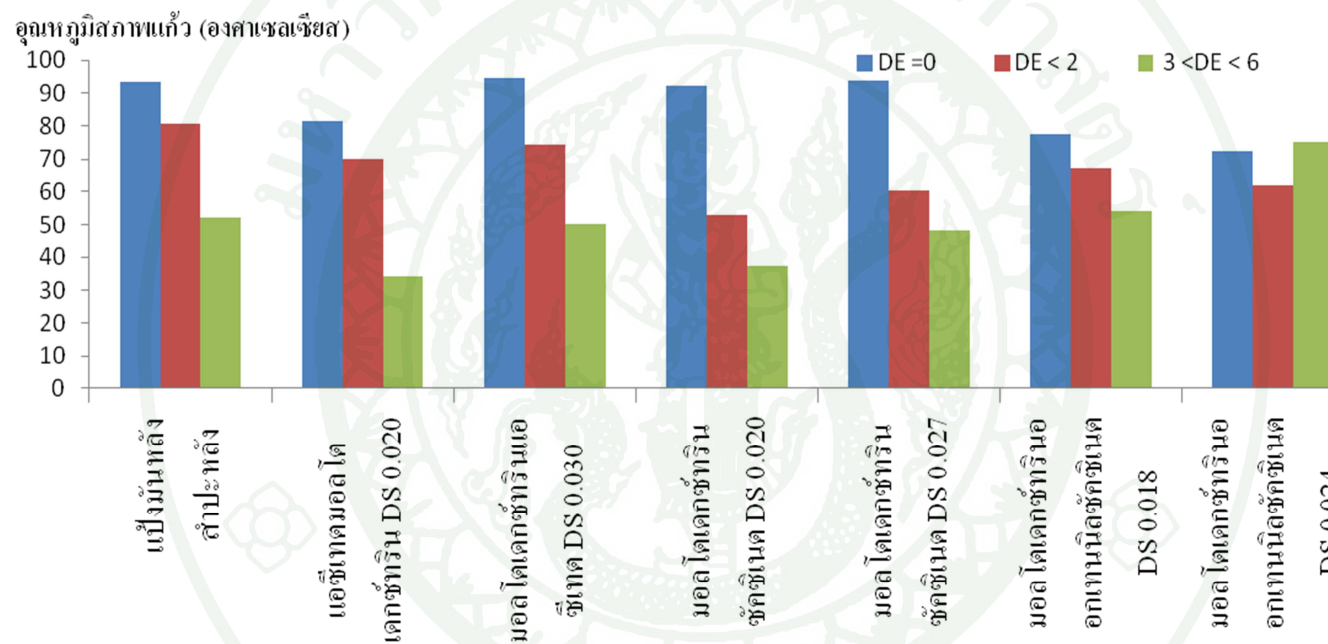
T_g – อุณหภูมิสภาพแก้ว, ΔC_p - ความจุความร้อนจำเพาะ, DE – สมมูลเดกซ์โทรส

ตารางที่ 32 แสดงอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition) และค่าความร้อนจำเพาะของมอลโตเดกซ์ทรินมันสำปะหลังและมอลโตเดกซ์ทรินแอชีเทต และซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ 0.020 และมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ 0.024 ที่สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสูง

ชนิดของมอลโตเดกซ์ทริน	ระดับการแทนที่	แป้งที่ไม่ถูกย่อย DE =0		DE	มอลโตเดกซ์ทรินสมมูลเดกซ์โทรสต่ำ DE < 2		DE	มอลโตเดกซ์ทรินสมมูลเดกซ์โทรสสูง 3 < DE < 6	
		T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)		T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)		T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹ , dry basis)
แป้งมันสำปะหลัง	0	93.5±1.7 ^{a, A}	0.23±0.01 ^{ns, B}	0.26	80.7±1.1 ^{a, B}	0.14±0.00 ^{ns, C}	5.94	52.3±1.4 ^{b, C}	0.36±0.02 ^{ns, A}
แอชีเทต	0.020	81.4±5.3 ^{b, A}	0.17±0.02 ^{ns, B}	1.01	70.2±5.6 ^{ab, B}	0.16±0.03 ^{ns, B}	5.62	34.2±2.7 ^{d, C}	0.30±0.03 ^{ns, A}
ซัคซิเนต	0.020	92.3±0.4 ^{a, A}	0.21±0.06 ^{ns, B}	1.92	53.1±3.5 ^{c, B}	0.21±0.02 ^{ns, B}	5.82	37.5±0.6 ^{c, C}	0.39±0.03 ^{ns, A}
ออกเทนนิลซัคซิเนต	0.024	72.5±0.7 ^{c, A}	0.13±0.01 ^{ns, NS}	0.62	61.9±7.4 ^{bc, B}	0.15±0.03 ^{ns, NS}	4.16	75.3±3.2 ^{a, A}	0.18±0.01 ^{ns, NS}

ตัวอักษรที่แตกต่างกันในแต่ละแถวและคอลัมน์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($p < 0.05$)

โดยตัวอักษรพิมพ์ใหญ่มีความสัมพันธ์ในแต่ละแถว, ตัวอักษรพิมพ์เล็กมีความสัมพันธ์ในแต่ละคอลัมน์, ns – ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95, T_g – อุณหภูมิสภาพแก้ว, ΔC_p – ความจุความร้อนจำเพาะ, DE – สมมูลเดกซ์โทรส



ภาพที่ 32 อุณหภูมิสภาพแก้วของมันสำปะหลังเอสเทอร์ และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ชนิดต่างๆที่มีค่าสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ ($DE=0$) สมมูลเดกซ์โทรสต่ำ ($DE<2$) และสมมูลเดกซ์โทรสสูง ($3<DE<6$)

สรุป

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการย่อยแป้งมันสำปะหลังด้วยเอนไซม์ไคโรคของกรดได้แก่ แอซีติก แอนไฮไดรด์ ซักซินิก แอนไฮไดรด์และออกเทนนิลซักซินิกแอนไฮไดรด์ทำให้ได้แป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์นำมาย่อยด้วยเอนไซม์แอลฟา-อะมิเลสเพื่อผลิตเป็นมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมี-ฟิสิกส์รวมถึงสมบัติทางความร้อนและเพื่อเป็นการเพิ่มการนำแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์เหล่านี้ไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมให้กว้างขวางขึ้น

1. การคัดแปรแป้งมันสำปะหลังโดยวิธีเอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยแอซีติกแอนไฮไดรด์ซักซินิกแอนไฮไดรด์และออกเทนนิลซักซินิกแอนไฮไดรด์ โดยมีระดับการแทนที่อยู่ในช่วง 0.010-0.069, 0.009-0.027 และ 0.006-0.024 และร้อยละของหมู่แทนที่อยู่ในช่วง 0.26-1.78, 0.56-1.66 และ 0.83-2.94 ได้เป็นแป้งแอซีเทต แป้งซักซินิกและแป้งออกเทนนิลซักซินิกตามลำดับ พบว่าปริมาณหมู่แทนที่ที่เกิดขึ้นแปรผันโดยตรงกับปริมาณแอซิดแอนไฮไดรด์ที่ใส่ลงไป ภายใต้สภาวะที่ศึกษาประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วงร้อยละ 60.71 - 64.85 , 42.13 - 55.94 และ 76.83 - 83.81 สำหรับแป้งแอซีเทต แป้งซักซินิกและแป้งออกเทนนิลซักซินิกตามลำดับ เมื่อนำแป้งไปวัดสมบัติความหนืดด้วยเครื่อง RVA พบว่าแป้งซักซินิกและแป้งออกเทนนิลซักซินิกเกือบทุกระดับการแทนที่ (ยกเว้นแป้งซักซินิกที่ระดับการแทนที่ 0.009) มีค่าความหนืดเมื่อแป้งเริ่มสุก (pasting temperature) น้อยกว่าแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$) นอกจากนี้เมื่อเพิ่มระดับการแทนที่มากขึ้นแป้งซักซินิกและแป้งออกเทนนิลซักซินิกจะมีความหนืดสูงสุด (final viscosity) มากกว่าแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$) ส่วนแป้งแอซีเทตทุกระดับการแทนที่มีค่าความหนืดเมื่อแป้งเริ่มสุก (pasting temperature) น้อยกว่าแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$) และแป้งแอซีเทตทุกระดับการแทนที่มีค่าความหนืดสูงสุด (final viscosity) น้อยกว่าแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

2. ลักษณะการเกิดเจลาติในเซชันของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ที่มีระดับการแทนที่ใกล้เคียงกันได้แก่ แป้งแอซีเตตและแป้งซัคซิเนตมีระดับการแทนที่เท่ากับ 0.020 ส่วนแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตมีระดับการแทนที่ 0.018 พบว่าค่าอุณหภูมิเริ่มต้น (T_{OG}) อุณหภูมิที่จุดสูงสุด (T_{PG}) และอุณหภูมิสุดท้าย (T_{CG}) ในการเกิดเจลาติในเซชันของแป้งมันสำปะหลังในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 มีค่าเท่ากับ 59.10, 66.63 และ 81.13 องศาเซลเซียสและมีค่าเท่ากับ 60.92, 66.58 และ 79.20 องศาเซลเซียสในสถานะน้ำแป้งร้อยละ 70 ตามลำดับ เมื่อทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยแอนไฮไดรด์ของกรดชนิดต่างๆแล้ว พบว่าระดับปริมาณน้ำร้อยละ 50 และ 70 ไม่มีผลต่อค่า T_{OG} ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิด ส่วนค่า T_{PG} ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดมีแนวโน้มคงที่หรือเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำจากร้อยละ 50 เป็น 70 ค่า T_{CG} ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดมีค่ามากที่สุดที่ปริมาณน้ำปานกลางคือร้อยละ 50 ผลของหมู่แทนที่ของแป้งเอสเทอร์ที่มีต่อค่าสมบัติการเกิดเจลาติในเซชันพบว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติระหว่างแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดที่ปริมาณน้ำร้อยละ 50 และ 70 นอกจากนี้ค่าพลังงานที่ใช้ในการเกิดเจลาติในเซชันของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดที่สถานะน้ำแป้งร้อยละ 50 มีค่าน้อยกว่าแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$)

3. ลักษณะการเกิดการคืบตัวของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ชนิดต่างๆ โดยศึกษาจากอุณหภูมิและค่าพลังงานของการสลายโครงสร้างผลึกของแป้งรีโทรเกรด (ΔH_R) ของเจลแป้งเปียกมันสำปะหลังและเจลแป้งเปียกมันสำปะหลังเอสเทอร์ร้อยละ 50 และร้อยละ 70 ที่มีค่าระดับการแทนที่ (DS) ประมาณ 0.020 หลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 วัน พบว่าปริมาณน้ำมีผลต่อลักษณะการเกิดการรีโทรเกรดขึ้น การศึกษาผลของค่าพลังงานของการสลายโครงสร้างผลึกของแป้งรีโทรเกรด (ΔH_R) ที่ปริมาณน้ำร้อยละ 50 มีค่าสูงกว่าที่ร้อยละ 70 อิทธิพลของชนิดและขนาดของหมู่แทนที่ในแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ต่อสมบัติการเกิดรีโทรเกรดขึ้นที่สถานะเจลแป้งเปียกที่มีปริมาณน้ำร้อยละ 50 หลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 21 วัน ค่าพลังงานความร้อนที่ใช้ในการทำลายโครงสร้างผลึกของเจลแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทุกชนิดมีค่าไม่แตกต่างจากแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P > 0.05$) คือมีค่า

เท่ากับ 7.05, 6.29, 6.23 และ 5.84 จุดต่อกรัมของแป้งมันสำปะหลัง แป้งแอซีเทต แป้งซัคซิเนตและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตตามลำดับ ส่วนแป้งที่สภาวะเจลแป้งเปียกร้อยละ 70 หลังการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 21 วัน ค่าพลังงานความร้อนที่ใช้ในการทำลายโครงสร้างผลึกของเจลแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตมีค่าน้อยกว่าแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) โดยแป้งมันสำปะหลังมีค่าพลังงานความร้อนที่ใช้ในการทำลายโครงสร้างผลึกสร้างผลึกเท่ากับ 5.031 จุดต่อกรัมและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตมีค่าเท่ากับ 1.05 จุดต่อกรัมตามลำดับ การศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้ง ทำได้โดยใช้สมการของ Avrami เมื่อวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ในการเกิดรีโทรเกรเดชันพบว่าแป้งเอสเทอร์มีแนวโน้มในการยับยั้งการเกิดรีโทรเกรเดชันโดยให้ค่า k น้อยกว่าและค่า half-life มากกว่าแป้งมันสำปะหลัง โดยแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตจะมีอิทธิพลในการยับยั้งการเกิดการคืนตัว (retrogradation) ของเจลแป้งเปียกมากที่สุดเนื่องจากอิทธิพลของขนาดของหมู่แทนที่

4. เมื่อศึกษาสมบัติทางความร้อนของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดได้แก่ แป้งแอซีเทต แป้งซัคซิเนตและแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีความชื้นของตัวอย่างแป้งทั้งหมดอยู่ที่ร้อยละ 13 โดยศึกษาจากอุณหภูมิสภาวะคล้ายแก้วเริ่มต้น (T_g) อุณหภูมิสภาพแก้ว (T_g) และค่าความร้อนจำเพาะของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์ (ΔC_p) ผลจากการทดลองพบว่าค่าอุณหภูมิความร้อนจำเพาะของแป้งเอสเทอร์ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ ไม่แตกต่างจากแป้งมันสำปะหลังมากนัก ยกเว้นค่าความร้อนจำเพาะของแป้งออกเทนนิลซัคซิเนตที่ระดับการแทนที่ 0.018 และ 0.024 มีค่าเท่ากับ 0.149 และ 0.133 จุดต่อกรัมเคลวินซึ่งมีค่าน้อยกว่าแป้งมันสำปะหลัง (เท่ากับ 0.218 จุดต่อกรัมเคลวิน) อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) อุณหภูมิสภาวะคล้ายแก้ว (T_g) ของแป้งแอซีเทตที่ทุกระดับการแทนที่มีค่าแตกต่างกับอุณหภูมิสภาวะคล้ายแก้วของแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) แต่ไม่พบความสัมพันธ์ของค่า T_g และค่า ΔC_p กับระดับการแทนที่ ส่วนค่าอุณหภูมิสภาวะคล้ายแก้วของแป้งซัคซิเนตพบว่าเมื่อระดับการแทนที่เท่ากับ 0.009 ค่าอุณหภูมิสภาวะคล้ายแก้วของแป้งซัคซิเนตมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติเมื่อเทียบกับแป้งมันสำปะหลัง ($P < 0.05$) แต่เมื่อเพิ่มระดับการแทนที่ของแป้งซัคซิเนตตั้งแต่ 0.015 เป็นต้นไป พบว่าค่า T_g ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมี

นัยสำคัญทางสถิติเมื่อเทียบกับกับแป้งมันสำปะหลัง ($P > 0.05$) ส่วนแป้งออกเทนนิล ซัคซิเนตมีค่า T_g ลดลงจากแป้งมันสำปะหลังอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) เมื่อเพิ่มระดับการแทนที่

5. ผลการศึกษาอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature) ของมันสำปะหลัง มอลโตเดกซ์ทรินและมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ในสถานะที่มีปริมาณความชื้นร้อยละ 13 ที่มีระดับการแทนที่แตกต่างกันโดยแบ่งเป็นแป้งที่ไม่ถูกย่อยหรือสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ มอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์สมมูลเดกซ์โทรสต่ำ (DE น้อยกว่า 2) และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์สมมูลเดกซ์โทรสสูง (DE มากกว่า 3 แต่น้อยกว่า 6) พบว่าอุณหภูมิสภาพแก้ว (T_g) ของมอลโตเดกซ์ทรินมันสำปะหลังที่มีสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสมมูลเดกซ์โทรสสูงมีค่าเท่ากับ 93.5, 80.7 และ 52.3 องศาเซลเซียส ส่วนอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของมอลโตเดกซ์ทรินแอซีเทตระดับการแทนที่ (DS) เท่ากับ 0.020 และ 0.030 โดยมีสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสมมูลเดกซ์โทรสสูงมีค่าเท่ากับ 81.4, 70.2 และ 34.2 องศาเซลเซียสและ 94.5, 74.3 และ 50.3 องศาเซลเซียสตามลำดับ ค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของมอลโตเดกซ์ทรินซัคซิเนตระดับการแทนที่ (DS) เท่ากับ 0.020 และ 0.027 โดยมีสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสมมูลเดกซ์โทรสสูงมีค่าเท่ากับ 92.3, 53.1 และ 37.5 องศาเซลเซียส และ 93.7, 60.4 และ 48.2 องศาเซลเซียสตามลำดับ และค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของมอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตระดับการแทนที่ (DS) เท่ากับ 0.018 และ 0.024 ซึ่งมีสมมูลเดกซ์โทรสเท่ากับศูนย์ สมมูลเดกซ์โทรสต่ำและสมมูลเดกซ์โทรสสูงมีค่าเท่ากับ 77.6, 67.5, และ 53.9 องศาเซลเซียส และ 72.5, 61.9 และ 75.3 องศาเซลเซียสตามลำดับ

จากข้อมูลสมบัติทางความร้อนของแป้งมันสำปะหลังเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดทำให้ทราบถึงสถานะที่ใช้ในการผลิตและอุณหภูมิที่ใช้การเก็บรักษาผลิตภัณฑ์อาหารที่มีแป้งเหล่านี้เป็นองค์ประกอบหลัก โดยหากเก็บไว้ให้ต่ำกว่าอุณหภูมิดังกล่าวจะทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่เสียสภาพเป็นยืดหยุ่นคล้ายยาง (rubbery state) และเมื่อพิจารณาถึงสมบัติการเกิดรีโทรเกรเดชั่นที่ต่ำและค่า T_g ที่สูง (ทำให้ช่วงอุณหภูมิการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์กว้างขึ้น) พบว่ามอลโตเดกซ์ทรินออกเทนนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ 0.024 มีความเหมาะสมในการนำเอาไปใช้ใน

อุตสาหกรรมอาหารมากที่สุด และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยนี้คือพัฒนาการนำมอลโตเดกซ์ทริน
เอสเทอร์ที่ได้ไปใช้ประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมต่อไป



เอกสารและสิ่งอ้างอิง

กล้าณรงค์ ศรีรอด และเกื้อกูล ปิยะจอมขวัญ. 2546. เทคโนโลยีของแป้ง. พิมพ์ครั้งที่ 3. สำนักพิมพ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ. 303 หน้า

นพภาภรณ์ โพธิ์อ่อนตา. 2550. การดัดแปรแป้งมันสำปะหลังแอมโฟเทอริกที่มีประจุลบแตกต่างกัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. 97 หน้า

นิทัศน์ จิระอรุณ. 2543. วัสดุพอลิเมอร์. หน่วยพิมพ์เอกสารและตำรา ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, เชียงใหม่. 424 หน้า

สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม. 2535. มาตรฐานผลิตภัณฑ์แป้งดัดแปรสำหรับอุตสาหกรรมอาหาร. มอก. 1073-2535

เอกพันธ์ แก้วมณีชัย. 2538. การดัดแปรสตาร์ชในแป้งมันสำปะหลังและข้าวด้วยวิธีเอซิติเลชัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 171 หน้า

อโนดาช. 2552. พอลิเมอร์. สำนักพิมพ์คengage, กรุงเทพฯ. 310 หน้า

Abdollahzadeh, E., M. Mehranian, and F. Vahabzadeh. 2008. Empirical modeling of starch ester synthesis from octenylsuccinic anhydride. . **Starch/Stärke**. 60: 398-407.

Agboola, S.O., G.B. Akingbala and Oguntimein. 1991. Production of low substituted cassava starch acetate and citrates. **Starch/Stärke**. 43: 13-15.

Alexander, R.J. 1992. Maltodextrin: production, properties, and application, pp. 233-275. *In* Schenck, F.W. and R.E. Hebeda, eds. **Starch Hydrolysis Product: Worldwide Technology, Production and Applications**. VCH Publishers, New York.

- Alumimosttil, N.J., N. R. Kailikat., N.M. Subvamoney. and S. Janardhanan. 2005. Synthesis and characterization of low DS succinate derivatives of cassava (*Manihot esculentu cruntz*) starch. **Starch/Stärke**. 57: 319-324.
- Andrew, R.D. 1966. Transition phenomena and solid-state structure. **Journal of Polymer Science**. 14:261-265.
- Avaltroni, F., P. E. Bouquerand. And V. Normand. 2004. Maltodextrin molecular weight distribution influence on glass transition temperature and viscosity in aqueous solution. **Carbohydrate Polymer**. 58: 323-334.
- Awokoya, K.N., L.M. Nwokocha., B.A. Moronkola. and D.O. Moronkola. 2011. Studies on the isolation, structureal and functional properties of starch succinate of cocoyam (*Colocasia antiquorum*). **Der Chemica Sinica**. 2(6): 228-244.
- Bai, Y. 2006. **Preparation and structure of octenyl succinic anhydride modified waxy meized starch, microporous starch and maltodextrin**. M.S. Thesis. China Agricultural University.
- Bai, Y. and Y-C. Shi. 2011. Structure and preparation of octenyl succinic ester of granular starch, microporous starch and soluble maltodextrin. **Carbohydrate Polymer**. 83: 520-527.
- Baik, M. Y., K. J. Kim., K. C. Cheon., Y. C. Ha. and W. S. Kim. 1997. Recrystallization kinetics and glass transition of rice starch gel system. **Journal of Agricultural of Food Chemistry**. 45: 4242.
- Bao, J., J. Xing., D.L. Phillips and H. Corke. 2003. Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat, and potato starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 51: 2283-2287.

- BeMiller, J.N. 1993. Starch-based gums. *In* **Industrial Gums**, Whistler, R.L. and J.N. BeMiller, eds. Academic Press, San Diego.
- BeMiller, J.N. 1997 Starch modification: challenges and prospects. **Starch/Stärke**. 49: 127-131.
- Bergo, P., P.J.A. Sobral. and J.M. Prison. 2010. Effect of glycerol on physical properties of cassava starch films. **Journal of Food Processing and Preservation**. 34 (2): 401-410.
- Betancur, A.B., E.G. Cervera., E.C. Hernández and L.H. Guerrero. 2002. Chemical modification of Jack Bean (*Canavalia ensiformis*) starch by succinylation. **Starch/Stärke**. 54: 540-546.
- Betancur, A.B., G.L. Chel and H.E. Cañizares. 1997. Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch. **Journal of Agricultural Food Chemistry**. 45: 378-382.
- Bhandari, P.N. and R.S. Singhal. 2002. Effect of succinylation on the corn and amaranth starch pastes. **Carbohydrate Polymer**. 48: 233-240.
- Bhosale, R. and R. Singhal. 2006. Process optimization for the synthesis of octenyl succinic derivatives of waxy corn and amaranth starches. **Carbohydrate Polymer**. 66: 521-527.
- Biliaderis, C. G. 1982. Physical characteristics, enzymatic digestibility, and structure of chemically modified smooth pea and waxy maize starches. **Journal of Agriculture Food Chemistry**. 30: 925-930.
- Biliaderis, C. G. 1992. Structure and phase transitions of starch in food systems. **Food Technology**. 46: 98-100.
- Bower, J. 1992. **Food Theory and Applications**. Macmillian Publishing Company.

- Caldwell, C.G., and O.B. Wurzburg. 1953. **Modification of starch with octenyl succinic anhydride**. U.S. Pat. 2,661,349.
- Chang, M. S. and L.C. Liu. 1991. Retrogradation of rice starches studied by differential scanning calorimetry and influence of sugar, NaCl and lipid. **Journal of Food Science**. 56: 564-570.
- Chung, H-J., K-S. Woo. and S-T. Lim. 2004. Glass transition and enthalpy relaxation of cross-linked corn starches. . **Carbohydrate Polymer**. 55: 9-15.
- Collison, R. 1968. Starch retrogradation, In **Starch and Its Derivatives**, J. A. Radly, ed. Chompmann and Hall, London.
- Colonna, P., V. Leloup and A. Buleon. 1992. Limiting factors of starch hydrolysis. **Eur. J. Chin. Nutri**. 46 (Suppl. 2): S17-S32.
- Couchman, R.R. and Karasz, F.E. 1978. A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperature. **Macromolecules**. 11: 117-119.
- Denovan, W.J. 1979. Phase transition of starch – water system. **Biopolymers**. 18: 263-275.
- Dobrev, E., V. Ivanova. and E. Emanuilova. 1994. Effect of temperature on some characteristics of the thermostable alpha-amylase from *Bacillus licheniformis*. **World J. Microbiol. Biotechnol**. 10: 547-550.
- Dubois, M.K., K.A. Gilles., J.K. Hamilton, P.A. Robers and F. Smith. 1956. Colorimetric method for determination of sugar and substances. **Analytical Chemistry**. 28, 350-356.

Eden, J.L., Y-C. Shi., J. Nesiewicz. and W. Jr. 1997. **High Solid, maltodextrin-base adhesives.**
U.S. Patent 5,688,845.

Eerlingen, R. C., M. Crombez and J. A. Delcour. 1993. Enzyme resistance starch: Quantitation and qualitative influence of incubation time and temperature of autoclaved starch on resistant starch formation. **Cereal Chemistry**. 70: 339-344.

Eerlingen, R.C., M. Crombez and J.A. Delcour. 1993. Enzyme resistance starch. V. Effect of retrogradation of waxy maize starch on enzyme susceptibility. **Cereal Chemistry**. 71: 351-355.

Emily, K.F., C. Chung-Wai., H. Zahera., J. Roger., S. Hiamanshu., T. Paul. and B. Dennis. 1998. **Use of an enzymatically converted starch derivatile as an encapsulating agent.** E.P. Patent 371,363.

FAO. 1997. Compendium of Food Additive Specification, Addendum 5, FAO Food and Nutrition Paper – 52 addendum 5. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives 49th. Rome.

FAO. 1988. Specification for identity and purity. **FAO Food and Nutrition Paper**. 250 p.

Farhat, I. A. and J. M. V. Blanshard. 2001. **Modeling the kinetics of starch retrogradation.** pp. 163-172. In Chinachoti, P. and J. Vodovotz eds. Bread Stalling. CRC Press LTC.

Farhat, I. A. and J. M. V. Blanshard. And J. R. Michell. 2000. The retrogradation of waxy maize starch extrudates: Effects of storage temperature and water content. **Biopolymers**. 53: 411.

- Fleche, G. 1985. Chemical modification and degradation of starch, pp. 73-99. *In* Van Beynum, G.M. A. and J.A. Roels, eds. **Starch Conversion Technology**. Marcel Dekker Inc, New York.
- Food and Drug Administration. 1983. 21 code for federal regulations. Title 21. **Office of the Federal Register**. National Archives and Records Administration, Washington, D.C.
- Freadriksson, H., J. Silverio, R. Andersson, A-C Eliasson and P. Aman. 1998. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. **Carbohydrate Polymer**. 35: 119-134.
- Garcia, V., P. Colonna, D. Lourdin, A. Buleon, H. Bizot and M. Ollivon. 1996. Thermal transitions of cassava starch at intermediate water contents. **Journal of Thermal Analysis**. 47:1213-1228.
- Ghiasi, K., R.C. Hoseney and E.V. Marston. 1982. Gelatinization of wheat starch. III. Differential Scanning Calorimetry and light microscope. **Cereal Chemistry**. 59: 258-262.
- Gonzalez, Z. and E. Perez. 2002. Effect of acetylation on some properties on rice starch. **Starch/Stärke**. 54: 148-154.
- Gudmundsson, M. 1994. Retrogradation of starch and role of its components. **Thermochimica Acta**. 246: 329-341.
- Han, J-A. and J.N. Bemiller. 2007. Preparation and physical characteristics of slowly digesting modified food starches. **Carbohydrate Polymer**. 67: 366-374.

- Harris, D.W. and G.A. Day. 1993. Structure vs functional relationships of a new starch-based fat replacer. **Starch**. 45 (7): 221.
- He, G-Q., X-Y, Song., H. Ruan. and F. Chen. 2006. Octenyl succinic anhydride modified early rice starches differing in amylase content. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. 54: 2775-2779.
- Hizukuri, S. 1986. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins. **Carbohydrate Resources**. 147: 342-347.
- Homa, A., M.F. Koenig. and S.J. Haung. 1994. Synthesis and characterization of dodecenyl succinate derivatives of saccharides. Cited **Chem abstr**. 1994. 122: 136563f.
- Hoover, R. and F. Sosulski. 1985. A comparative study of the effect of acetylation on starches of phaseolus vulgaris biotypes. **Starch/Stärke**. 37: 397-404.
- Huang, J., H.A. Schols., Z. Jin., E. Sulmann. and A.G.J. Voragen. 2007. Pasting properties and (chemical) fine structure of acetylated yellow pea starch is affected by acetylation reagent type and granule size. **Carbohydrate Polymer**. 68: 397-406.
- Huang, q., X. Fu., X-W. He., F-X. Luo., S-J. Yu. and L. Li. 2010. The effect of enzymatic pretreatments on subsequent octenyl succinic anhydride modifications of cornstarch. **Food Hydrocolloids**. 24: 60-65.
- Huber, K.C., and J.N. Bemiller. 2001. Location of sites of reaction within starch granules. **Cereal Chemistry**. 78: 173-180.
- Hui, R., Q.H. Chen., M-L. Fu., Q. Xu. and G-Q. He. 2009. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch. **Food Chemistry**. 114: 81-86.

- Iturriaga, L., B. Lopez and M. Anon. 2004. Thermal and physicochemical characterization of seven argentine rice flours and starches. *Food Res. Int.* 37: 439-447.
- Jankowski, T. 1992. Influence of starch retrogradation on the texture of cooked potato tuber. **International Journal of Food Science and Technology.** 27: 637-642.
- Jarowenko, W. 1986. Acetylated and miscellaneous organic esters, pp. 55-57. *In* Wurzburg, O.B, ed. **Modified Starches: Properties and Uses.** CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Jarowenko, W. 1987. Acetylated starch and miscellaneous organic ester, pp. 55-77. *In* T. Galliard, ed. **Starch: Properties and Potential.** John Wiley & Son, Brisbane.
- Jyothi, A.N., K.N. Rajasekharan, S. N. Moorthy and J. Sreekumar. 2005. Synthesis and characterization of low DS succinate derivatives of cassava (*Manihot esculenta Crantz*) starch. **Starch/Stärke.** 57: 319-324.
- Kaletune, G. and K.J. Breslouer. 2003. **Characterization of Cereals and Flour.** Marcel Dekker, Inc., New York. 523p.
- Karim, A. A., M. H. Norziah and C. C. Seow. 2000. Method of starch retrogradation. **Food Chemistry.** 71: 9.
- Khalil, M.I., A. Hashem. And A. Hebeish. 1995. Preparation and characterization of starch acetate. **Starch/Stärke.** 10: 394-398.
- Kight, J.W. 1969. **The Starch Industry.** Pergamon Press Ltd., London.
- Kim, S.Y., D.P. Wiesenborn, P.H. Orr and L.A. Grant. 1995. Screening potato starch for novel properties using Differential Scanning Calorimetry. **Journal of Food Science.** 60: 1060-1065.

Kim, Y.S., D.P. Wiesenborn, P.H. Orr and L.A. Grant. 1995. Differential scanning calorimetry.

Journal of Food Science. 60 (5): 1060-1065.

Kruger, L. H. and M. W. Rutenberg. 1967. Production and use of starch acetates, pp. 369-401. *In*

Whistler, R.L. and R.F. Pashall, eds. **Starch: Chemistry and Technology**. Academic Press, New York.

Kruger, L.H. and M.W. Rutenberg. 1967. Production and uses of starch acetate, pp. 369-401. *In*

R.L. Whistler and E.F. Pashall, eds. **Starch: Chemistry and Technology**. Academic Press, New York.

Lawal, O.S. and K.O. Adeboale. 2006. Physicochemical characteristics and thermal properties of chemically modified jack bean (*Canavalia ensiformis*) starch. **Carbohydrate**

Polymer. 60: 331-341.

Levine, H. and L. Slade. 1992. Glass transition in foods, *In* **Physical Chemistry of Food**,

Schwartzberg, H.G. and R.W. Hartel, eds. Marcel Dekker, New York.

Light, J.M. 1990. Modified food starches: why, what, where and how. **Cereal Food World.**

35(11): 1081-1092.

Lim, S-T., Chang, E.-H., and Chung, H.-J. 2001. Thermal transition characteristics of heat-

moisture treated corn and potato starches. **Carbohydrate Polymers.** 46: 107-115.

Liu, H., L. Ramsden and H. Corke. 1997. Physical properties and enzymatic digestibility of

acetylated ae, wx, and normal maize starch. **Carbohydrate Polymer.** 34: 283-289.

Liu, H., L. Ramsden. And H. Corke. 1997. Physical properties and enzymatic digestibility of

acetylated ae, wx, and normal maize starch. **Carbohydrate Polymer.** 34: 283-289.

- Liu, Q. and D.B. Thompson. 1998. Effects of moisture content and different gelatinization heating temperature on retrogradation of waxy – type maize starch. **Carbohydrate Research**. 314: 221-235.
- Longton, J. and A.G. Legrys. 1981. Differential scanning calorimetry studies on the crystallinity of ageing wheat starch gels. **Starch/Stärke**. 33: 410-414.
- Lund, D. 1984. Influence of time, temperature, moisture, ingredients, and processing condition on starch gelatinization. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. 20 : 249-273.
- Maaruf, G.A., Y.B. Che-Man, B.A. Asbi, A.H. Junainah and J.F. Kennedy. 2001. Effect of water content on the gelatinization temperature of sago starch. **Carbohydrate Polymer**. 46: 331-337.
- Marchall, L.M., Beeftink, H.H. and J. Tramper. 1999. Towards a rational design of commercial maltodextrins. **Trends in Food Science and Technology**. 10: 345-355.
- Miller, G.L. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for the determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**. 31: 426-428.
- Morrison, W.R. and M.N. Azudin. 1987. Variation in the amylase and lipid contents and some physical properties of rice starches. **Journal of Cereal Science**. 5: 35-44.
- Moore, G.R.P. and L.R.C.E.R. Amante. 2005. Cassava and corn starch in maltodextrin production. **Quim. Novo**. 28 (4): 596-600.
- Newport Scientific Pty, Ltd. 1995. **Operation manual for the series 4 rapid visco analyzer**. Australia.

- Nieto, L.M. 1993. **Caracterization y modification quimica por acetilation y entrecruzamiento del almidón de malanga (*Xanthosoma violaceum*)**. M.S. Thesis, Universidad Autónoma de Yucatán.
- Olayinka, O.O., B.J. Olu-Owolabi. and K.O. Adebawale. 2011. Effect of succinylation on the physicochemical, rheological, thermal and retrogradation properties of red and white sorghum starches. **Food Hydrocolloids**. 25:515-520.
- Ortega –Ojeda, F.E., H. Larsson and A.C. Eliasson. 2005. Gel formation in mixtures of hydrophobically modified potato and high amylopectin potato starch. **Carbohydrate Polymer**. 59: 33-327.
- Park, S., M. G. Chung and B. Yoo. 2004. Effect of octenyl succinylation on rheological properties of corn starch pastes. **Starch/Stärke**. 56: 399-406.
- Permoto, J., A. Cova., A.J. Sandoval., L. García., E. Laredo. and A.J. Müller. 2009. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**. 76: 305-313.
- Phillips, D. L., Xing, j., Chong, C. K., Liu, H., and Cork, H. 2004. Determination of degree of succinylation in diverse modified starches in raman spectroscopy. **J. Agri. Food chem.** 48: 5105-5108.
- Putaux, L. J., A. Bulon and H. Chanzy. 2000. Network formation in dilute amylase and amylopectin studied by TEM. **Macromolecular**. 30: 6416-6422.
- Ramesh, M.V. and B.K. Lonsane. 1989. End product profiles of starch hydrolysis by bacterial alpha-amylase at different temperatures and pH values. **Biotechnology Letter**. 11: 649-652.

- Robin, J. P., C. Mercier, R. Charbonniere and J. A. Guilbot. 1974. Lintnerized starches, gel filtration and enzyme studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. **Cereal Chemistry**. 51: 389-406.
- Roller, S. 1996. Starch-derived fat mimetics: maltodextrins, pp. 99-118. *In* Roller, S. and S. A. Jones, ed. **Handbook of fat replacers**. CRC Press LLC, Florida.
- Rutenberg, M.W. 1980. Starch and its modification, pp. (22-1) - (22-83). *In* R.L. Davidson, ed. **Handbook of Water-Soluble and Resins**. McGraw-Hill Book Company, New York.
- Rutenberg, M.W. and D. Solarek. 1984. Starch derivatives: Production and uses, pp. 311-388. *In* Whistler R.L., J. N. Bemiller and E.F. Paschall, eds. **Starch: Chemistry and Technology**. 2nd ed. Academic Press Inc, Florida.
- Rutenberg, M.W. and D. Solarek. 1984. Starch derivatives: Technology and uses, pp. 312-388. *In* R.L. Whistler, J.N. BeMiller and E.F. Paschall, ed. **Starch: Chemistry and Technology**. Academic Press, Inc., Orlando, Florida.
- Rutenberg, M.W., W. Jarowenko. and L.J. Ross. 1961. **Water dispersible partially substituted derivatives of amylase**. British Patent 871634.
- Rutenburg, M.W. 1980. Starch and its modification, *In* Davidson, R.L. **Handbook of water-soluble Gums and Resins**. McGraw- Hill Book Company, New York.
- Sander, J.P M. 1996. Starch manufacturing in the world. **In Advanced Post Academic Course on Tapioca Starch Technology**. Jan. 22-26& Feb. 19-23, 1996. AIT Center, Bangkok.
- Santiago, C.N., F.J.L.G. Suarez., A.D.R. Gutierrez. and L.A.B. Pérez. 2010. Effect of reagent type on the acetylation of barley and maize starches. **Starch/Stärke**. 62:489-497.

- Sasaki, T. Yasui and Maisaki. 2000. Effect of amylase content on gelatinization, retrogradation, and pasting properties of starch from waxy and non-waxy wheat and their FI seed. **Cereal chemistry**. 77: 58-63.
- Segura, E.M. and E.E.P. Sira. 2003. Characterization of native and modified cassava starches by scanning electro microscopy and x-ray diffraction techniques. **Cereal World**. 48: 78-81.
- Shi, Y.C. and P.A. Seib. 1992. The structure of four waxy starches related to gelatinization and retrogradation. **Carbohydrate Research**. 227: 131-145.
- Shogren, R.L., A.Viswanathan., F. Felker. and R.A. Gross. 2000. Distribution of octenyl succinate groups in octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch. **Starch/Stärke**. 52: 196-204.
- Shon, K.W. and B. Yoo. 2006. Effect of acetylation on rheological properties of rice starch. **Starch/Stärke**. 58: 177-185.
- Singh, J., L. Kaur. And N. Singh. 2004. Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches. **Starch/Stärke**. 56: 586-601.
- Singh, N., D. Chawla. And J. Singh. 2004. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. **Food Chemistry**. 86: 601-608.
- Smith, R. J. 1967. Characterisation and analysis of starches. pp. 620 – 625. *In* Whistler, R. L. and Paschall, E. F., eds . **Starch: Chemistry and Technology**. Academic Press, New York.
- Smith, R.J. 1979. **Food Carbohydrate**. The AVI Publishing Co., Westort, Connecticut.

- Song, X., G. He., H. Ruan and Q. Chen. 2006. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified early *Indica* rice starch. **Starch/Stärke**. 58: 109-117.
- Sperling, L. H. 2006. **Introduction to Physical Polymer Science**, 4th ed. John Wiley & Son, Inc., New Jersey.
- Sriroth, K., V. Santisopasri, C. Petchalanuwat, K. Kurotjanawong, K. Piyachomkwan and C.G. Oates. 1999. Cassava starch granule structure – function properties: influence of time and condition at harvest on four cultivars of cassava starch. **Carbohydrate Polymer**. 38 (2): 161-170.
- Swinkels, J.J.M. 1985. Sources of starch, its chemistry and physics, *In Starch Conversion Technology*, Beynum, G.M.A. and Roels, J. A. eds. Marcel Dekker, New York.
- Tessler, M.M. and R.L. Billmer. 1996. Preparation of starch esters. **Journal of Environmental Polymer Degradation**. 4 (2): 85-89.
- Tester, F.R. and W.R. Morrison. 1990. Swelling and gelatinization of cereal starches. 1. Effects of amylopectin, amylase, and lipids. **Cereal Chemistry**. 67: 551-557.
- Thirathumthavorn, T. and S. Charoenrein. 2006. Thermal and pasting properties of native and acid-treated starches derivatized by 1-octenyl succinic anhydride. **Carbohydrate Polymer**.
- Thomas, D.J. and W. A. Atwell. 1999. **Starches**. Minnesota: The American Association of Cereal Chemists, Inc.

- Thomas, D.J. and W.A. Atwell. 1998. Gelatinization, pasting, and retrogradation, *In Starches*, Thomas, D.J. and W.A. Atwell, eds. American Association of Cereal Chemist, St. Paul, MN.
- Tolstoguzov, V.B. 2000. The importance of glassy biopolymer components in food. **Nahrung**. 44(2): 76-84.
- Tran, T., K. Piyachomkwan. and K. Sriroth. 2007. Gelatinization and thermal properties of modified cassava starches. **Starch/Stärke**. 59: 46-55.
- Trubiano, P.C., 1986. Succinate and substituted succinate derivatives of starch, pp. 131-148. *In* Wurzburg, O.B, ed. **Modified Starches: Properties and Uses**. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Tukomane, T. and S. Varavinit. 2008. Influence of octenyl succinate rice starch on rheological properties of gelatinized rice starch before and after retrogradation. . **Starch/Stärke**. 60: 298-304.
- Tuschhoff, J.V. 1987. Hydroxypropylated Starches, pp. 90-95. *In* O.B. Wurzburg, ed. **Modified Starches: Properties and Uses**. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Valentine, W. 1987. US Patent 4,684,534. Dynagram Corporation of America.
- Viswanathan, A. 1999. Effect of degree of substitution of octenyl succinate starch on enzymatic degradation. **Journal of Environmental Polymer Degradation**. 7(4): 185-190.
- Viswanathan, A. 1999. Effect of degree of substitution of octenyl succinic starch on the emulsification activity on different oil phases. **Journal of Environmental Polymer Degradation**. 7 (4): 191-196.

- Wang, Y-J. and L.Wang. 2002. Characterization of acetylated waxy maize starches prepared under catalysis by different alkali and alkaline-earth hydroxides. **Starch/Stärke**. 54: 25-30.
- Wang, L., and Y. Wang. 2001. Structures and physiochemical properties of acid-thinned corn, potato and rice starches. **Starch/Stärke**. 53: 570-576.
- Wang, X., X. Li., L. Chen., F. Xie., L.Yu. and B.Li. 2011. Preparation and characterization of octenyl succinate starch as a delivery carrier for bioactive food components. **Food Chemistry**. 126: 1218-1225.
- Ward, J.E.K., R.C. Hoseney and P.A. Seiv. 1994. Retrogradation of amylopectin from maize and wheat starch. **Cereal chemistry**. 71: 71-150.
- Whistler, R. L. and E. F.Paschall. 1967. **Starch in chemistry and technology**, Academic Press, New York-London.
- Whistler, R. L. and R. Daniel. 1990. Function of polysaccharides, pp. 399-405. *In* **Food additives**, Marcel Dekker. New York.
- Whistler, R. L.and J.R. Daniel. 1990. Function of polysaccharides in foods. pp. 395-423. *In* Branen, A. L., Davidson, P.M. and S. Salminen,eds. **Food Additives**. Marcel Dekker Inc, New York.
- Wurzburg, O.B. 1987. Introduction. *In* Wurzburg, O.B, ed. **Modified Starches: Properties and Uses**. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Yadav, A.R., S. Mahadevamma., R.N. Tharanathan and R.S. Ramteke. 2007. **Food Chemistry**. 103: 1119-1126.

Young, R.J. and P.A. Lovel. 1991. **Introduction to Polymer**, 2nd ed. Chapman & Hill, London.

Yu, L and G. Christie. 2000. Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymer**. 46: 179-184.

Zelezna, K.J. and R.C. Hoseney. 1987. The glass transition in starch. **Cereal Chemistry**. 64 (2): 121-124.

Zhang, B., Q. Huang., F-X. Loo., X. Fu., H. Jiang. and J-L. Jane. 2011. Effects of octenylsuccinylation on the structure and properties of high-amylose maize starch. **Carbohydrate Polymer**. 84: 1276-1281.

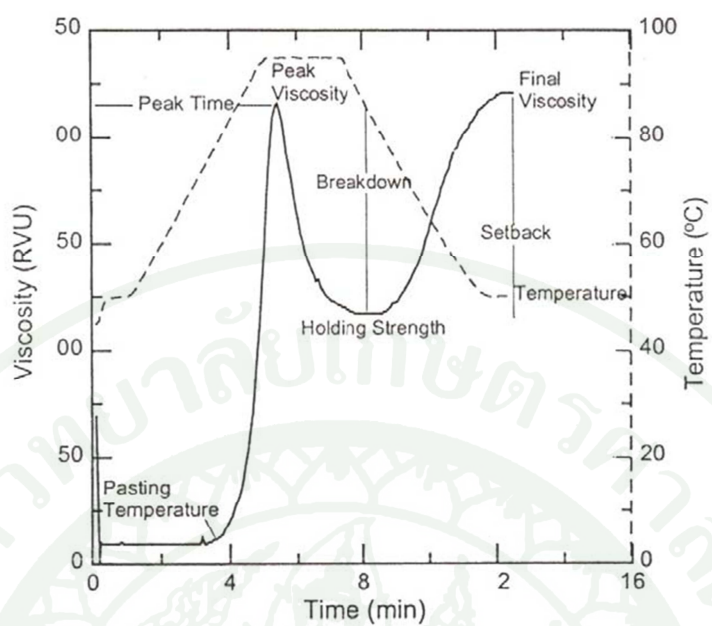
Zobel, H.F. 1992. Starch: Sources, production and properties, *In Starch Hydrolysis Products*, Schenk, F.W. and R.E. Hebeda, eds. VCH Publisher, New York.



1. ลักษณะของกราฟความหนืดและค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่วัดด้วยเครื่อง RVA (Newport Scientific, 1995)

ค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่เครื่อง RVA แสดงผล มีดังนี้

- (1) Peak time = เวลาที่เกิดความหนืดสูงสุด หน่วยเป็นนาที
- (2) Pasting temperature = อุณหภูมิที่เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงค่าความหนืดหรืออุณหภูมิที่ความหนืดเพิ่มขึ้น 2 RVU ในเวลา 20 วินาที มีหน่วยเป็นองศาเซลเซียส
- (3) Peak temperature = อุณหภูมิที่เกิดความหนืดสูงสุด หน่วยเป็นองศาเซลเซียส
- (4) Holding temperature = ความหนืดต่ำสุดระหว่างการทำให้เย็น หน่วยเป็น RVU
- (5) Breakdown = ความแตกต่างของความหนืดสูงสุดและความหนืดต่ำสุด หน่วยเป็น RVU
- (6) Final viscosity = ความหนืดสุดท้ายของการทดลอง หน่วยเป็น RVU
- (7) Setback from peak = ผลต่างของความหนืดสุดท้ายกับความหนืดที่จุดสูงสุดหน่วยเป็น RVU
- (8) Setback from trough = ผลต่างของความหนืดสุดท้ายกับความหนืดต่ำสุดหน่วยเป็น RVU



ภาพผนวกที่ 1 ลักษณะกราฟความหนืดและค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Rapid Viscosity Analyzer

ที่มา: Newport Scientific (1995)

2. การวิเคราะห์ความชื้นของแป้งโดยวิธี Direct Heating Method ตามวิธีของ AOAC (1995)

2.1 วิธีการวิเคราะห์

2.1.1 นำ Aluminum Dish พร้อมฝาปิดมาอบใน Hot-Air oven ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส นานประมาณ 20 นาที นำออกมาทิ้งให้เย็นใน Desiccators แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก

2.1.2 ชั่งตัวอย่างที่บดละเอียดแล้วประมาณ 2 กรัม ใส่ใน Aluminum Dish บันทึกน้ำหนักของ Aluminum Dish พร้อมฝาปิด และตัวอย่าง (W_1)

2.1.3 นำไปอบใน Hot-Air oven ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส โดยเปิดฝา Aluminum Dish ไว้เล็กน้อยนาน 2 ชั่วโมง ปิดฝาแล้วนำมาทิ้งให้เย็นใน Desiccators ชั่งน้ำหนักของ Aluminum Dish พร้อมฝาปิด และตัวอย่างหลังอบแห้งแล้ว

2.1.4 อบซ้ำนานครั้งละ 30 นาที จนน้ำหนักคงที่ หรือต่างกันไม่เกิน 0.1% (ทศนิยมตำแหน่งที่ 3) น้ำหนักที่น้อยที่สุดถือเป็นน้ำหนักของ Aluminum Dish และตัวอย่างหลังอบแห้งแล้ว (W_2)

2.2 วิธีคำนวณ

$$\text{Moisture Content (\%)} = \frac{(W_1 - W_2) \times 100}{W}$$

เมื่อ

W คือ น้ำหนักของตัวอย่าง

W_1 คือ น้ำหนักของ Aluminum Dish และตัวอย่างก่อนอบ

W_2 คือ น้ำหนักของ Aluminum Dish และตัวอย่างหลังอบแห้งแล้ว

3. การวิเคราะห์ปริมาณหมู่เอซิทิล (Smith, 1967)

ชั่งตัวอย่างประมาณ 5 กรัมให้ได้น้ำหนักที่แน่นอน ใส่ในขวดแก้วรูปกรวยขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากันแล้วหยดสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน (เตรียมโดยละลายฟีนอล์ฟทาลีน 1 กรัมในแอลกอฮอล์ 100 มิลลิลิตร) ลงไป 2-3 หยด นำไปไตเตรทด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มอล จนได้จุดยุติสีชมพูที่ถาวร เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.45 นอร์มอล 25.0 มิลลิลิตร ปิดปากขวด เขย่าอย่างแรงเป็นเวลา 30 นาทีด้วยเครื่องเขย่า เมื่อครบเวลาเปิดปากขวด ล้างฝาขวดและข้างขวดด้วยน้ำกลั่นเล็กน้อย นำไปไตเตรทด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกมาตรฐานเข้มข้น 0.2 นอร์มอล จนสีชมพูหายไปอย่างถาวร บันทึกปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้เป็นมิลลิลิตร (S) และใช้แบ่งที่ไม่ผ่านการคัดแปรเป็น Blank บันทึกปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ไตเตรทเป็นมิลลิลิตร (B) คำนวณร้อยละของหมู่เอซิทิลจากสูตร

$$\text{ร้อยละของหมู่เอซิทิล} = (B - S) \times N \times 0.043 \times 100 / W$$

โดย N คือ ความเข้มข้นเป็นนอร์มอลที่แน่นอนของสารละลายไฮโดรคลอริกมาตรฐาน 0.20 นอร์มอล

W คือ น้ำหนักของตัวอย่างแบ่งที่แน่นอน (กรัมโดยน้ำหนักแบ่งแห้ง)

S คือ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเมื่อไตเตรทตัวอย่างแบ่ง (มิลลิลิตร)

B คือ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเมื่อไตเตรทแบ่งที่ไม่ผ่านการคัดแปร (มิลลิลิตร)

4. การวิเคราะห์ระดับการแทนที่และประสิทธิภาพของปฏิกิริยา (Smith, 1967)

4.1 ระดับการแทนที่ (DS) สามารถคำนวณได้จากสูตรดังนี้

$$\text{ระดับการแทนที่ (DS)} = \frac{162 \text{ A}}{4300 - 42 \text{ A}}$$

เมื่อ A คือ ร้อยละของหมู่เอซิติล (ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง)

4.2 ร้อยละของประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยา (% Efficiency) คำนวณจาก

$$\% \text{ Efficiency} = \frac{\text{ร้อยละของปฏิกิริยาเอซิติลเลขชั้นที่ได้จากการทดลอง} \times 100}{\text{ร้อยละของการทำปฏิกิริยาเอซิติลเลขชั้นที่ได้จากทฤษฎี}}$$

โดยที่ ร้อยละของปฏิกิริยาเอซิติลเลขชั้นที่ได้จากการทดลองเท่ากับ

$$\frac{\text{ปริมาณเอซิติคแอนไฮไดรด์ที่ใช้ (กรัม)}(0.42)(100)}{100 + \text{ปริมาณเอซิติคแอนไฮไดรด์ (0.42)}}$$

$$\text{ซึ่ง } 0.42 = \frac{\text{น้ำหนักโมเลกุลของหมู่เอซิติล (43)}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของเอซิติคแอนไฮไดรด์ (102.09)}}$$

5. ตรวจสอบสมบัติของแป้งแอซิติเตดด้วยเครื่องวัดความหนืดแป้ง (Rapid Visco Analyzer) (Newport Scientific, 1995)

5.1 กำหนด profile ดังตารางผนวกที่ 1

ตารางผนวกที่ 1 ค่าโปรไฟล์การตั้งค่าของเครื่อง RVA

Time	Type [Temp / Speed]	Value [°C] or RPM
00:00:00	Temp	50
00:00:00	Speed	160
00:01:00	Speed	160
00:01:00	Temp	50
00:03:45	Temp	95
00:07:15	Temp	95
00:11:00	Temp	50
00:13:00	Temp	50

5.2 เตรียมตัวอย่างแป้งให้มีความเข้มข้นร้อยละ 9.21 โดยน้ำหนัก ให้มีน้ำหนักรวม 28 กรัม โดยชั่งน้ำกลั่นใส่แคนอลูมิเนียม จากนั้นจึงชั่งแป้ง เทใส่ในแคนอลูมิเนียม ใช้ใบพัด กวนผสมให้เข้ากัน

5.3 ใส่แคนอลูมิเนียมลงในเครื่อง RVA แล้วเดินเครื่อง

5.4 เมื่อการวิเคราะห์สิ้นสุดจะได้กราฟของตัวอย่าง และค่าต่างๆที่วิเคราะห์ได้

6. การวิเคราะห์สมบัติการเกิดเจลตาตินเซชันและการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งเอสเทอร์ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (Sriroth *et al.*, 1999)

6.1 เครื่องมือ

6.1.1 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC 7, Perkin Elmer, USA)

6.1.2 Stainless steel pan

6.1.3 เครื่องปิดผนึก Stainless steel pan

6.2 วิธีวิเคราะห์

6.2.1 เตรียมตัวอย่างแป้งเอสเทอร์ โดยชั่งแป้งเอสเทอร์ 3 มิลลิกรัม (น้ำหนักแห้ง) ใส่ลงใน Stainless steel pan เติมน้ำกลั่นลงไป โดยคำนวณให้ได้น้ำแป้งที่มีความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก (intermediate water content) ส่วน Stainless steel pan อีกอัน ชั่งแป้งเอสเทอร์ชนิดเดียวกัน 3 มิลลิกรัม (น้ำหนักแห้ง) ใส่ลงใน Stainless steel pan เติมน้ำกลั่นโดยคำนวณให้ได้น้ำแป้งที่มีความเข้มข้นร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก (excess water content) ปิดฝาให้สนิทด้วยเครื่องปิดผนึก บ่มไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

6.2.2 นำ Stainless steel pan เข้าเครื่อง DSC และใช้อินเดียม (indium) ในการเปรียบเทียบและตั้งค่าของเครื่องที่ช่วงอุณหภูมิ -40 ถึง 120 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

6.2.3 ตรวจวัดค่าเทอร์โมไดนามิกที่ได้จากการวิเคราะห์ของเครื่อง มีดังนี้

T_{OG} คือ อุณหภูมิเริ่มต้นในการเกิดเจลตาตินเซชัน (onset temperature) เป็นองศาเซลเซียส

T_{OG} คือ อุณหภูมิสูงสุดในการเกิดเจลตาตินเซชัน (peak temperature) เป็นองศาเซลเซียส

T_{OG} คือ อุณหภูมิสุดท้ายในการเกิดเจลตาตินเซชัน (conclusion temperature) เป็นองศาเซลเซียส

ΔH_G คือ พลังงานที่เปลี่ยนแปลงระหว่างเกิดการเกิดเจลตาตินเซชัน (เอนทาลปี) เป็นจูลต่อกรัม

เมื่อได้พารามิเตอร์ทั้ง 4 ข้างต้นนี้ จะสามารถทราบถึงสมบัติการเกิดเจลลาติโนเซชันของตัวอย่างแป้งเอสเทอร์ได้ จากนั้นนำตัวอย่างแป้งเอสเทอร์ที่ผ่านการเจลลาติโนเซชันแล้วมาทำการวิเคราะห์การเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งเอสเทอร์ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter ด้วยวิธีการดังต่อไปนี้

6.2.4 นำ Stainless steel pan ที่ผ่านการทดสอบการเกิดเจลลาติโนเซชันแล้วจากข้อ 5.2.3 มาเก็บไว้ในหลอดฝาเกลียวและปิดฝาให้สนิท

6.2.5 นำหลอดดังกล่าวมาเก็บในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส โดยเก็บไว้เป็นเวลา 1, 3, 5, 7, 14 และ 21 วัน เมื่อเก็บจนครบตามระยะเวลาที่กำหนดให้นำหลอดที่เก็บ Stainless steel pan มาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

6.2.6 นำ Stainless steel pan เข้าเครื่อง DSC และใช้อินเดียม (indium) ในการเปรียบเทียบและตั้งค่าของเครื่องในช่วงอุณหภูมิ -40 ถึง 120 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

6.2.7 ตรวจสอบค่าเทอร์โมไดนามิกที่ได้จากการวิเคราะห์ของเครื่อง มีดังนี้

T_{OR} คือ อุณหภูมิเริ่มต้นในการเกิดเจลลาติโนเซชัน (onset temperature) เป็นองศาเซลเซียส

T_{PR} คือ อุณหภูมิสูงสุดในการเกิดเจลลาติโนเซชัน (peak temperature) เป็นองศาเซลเซียส

T_{CR} คือ อุณหภูมิสุดท้ายในการเกิดเจลลาติโนเซชัน (conclusion temperature) เป็นองศาเซลเซียส

ΔH_R คือ พลังงานความร้อน(เอนทัลปี)ในการทำลายโครงสร้างผลึกหน่วยเป็นจูลต่อกรัม

7. การวิเคราะห์ปริมาณหนูชะชินิล (Whistler and Paschall, 1967)

ชั่งตัวอย่างประมาณ 5 กรัมให้ได้น้ำหนักที่แน่นอน ใส่ในขวดแก้วรูปกรวยขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากันแล้วหยดสารละลายฟีนอล์ฟทาไลน์ (เตรียมโดยละลายฟีนอล์ฟทาไลน์ 1 กรัมในแอลกอฮอล์ 100 มิลลิลิตร) ลงไป 2-3 หยด นำไปไตเตรทด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มอล จนได้จุดยุติสีชมพูที่ถาวร เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4.5 นอร์มอล 25.0 มิลลิลิตร ปิดปากขวด เขย่าอย่างแรงเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วยเครื่องเขย่า เมื่อครบเวลาเปิดปากขวด ล้างฝาขวดและข้างขวดด้วยน้ำกลั่นเล็กน้อย นำไปไตเตรทด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกมาตรฐานเข้มข้น 0.2 นอร์มอล จนสีชมพูหายไปอย่างถาวร บันทึกปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้เป็นมิลลิลิตร (S) และใช้น้ำกลั่นเป็น Blank บันทึกปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ไตเตรทน้ำกลั่นเป็นมิลลิลิตร (B) คำนวณร้อยละของหนูชะชินิลจากสูตร

$$\text{ร้อยละของหนูชะชินิล} = (B - S) \times N \times 0.1 \times 100 / W$$

โดย N คือ ความเข้มข้นเป็นนอร์มอลที่แน่นอนของสารละลายไฮโดรคลอริกมาตรฐาน 0.2 นอร์มอล

W คือ น้ำหนักของตัวอย่างแบ่งที่แน่นอน (กรัมโดยน้ำหนักแบ่งแห้ง)

S คือ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเมื่อไตเตรทตัวอย่างแบ่ง (มิลลิลิตร)

B คือ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเมื่อไตเตรทน้ำกลั่น (มิลลิลิตร)

8. การวิเคราะห์ระดับการแทนที่และประสิทธิภาพของปฏิกิริยาซัคซินิลเลชั่น (Whistler and Paschall, 1967)

8.1 ระดับการแทนที่ (DS) สามารถคำนวณได้จากสูตรดังนี้

$$\text{ระดับการแทนที่ (DS)} = \frac{162 A}{10,000 - 99 A}$$

เมื่อ A คือ ร้อยละของหมู่ซัคซินิล (ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง)

8.2 ร้อยละของประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยา (% Efficiency) คำนวณจาก

$$\% \text{ Efficiency} = \frac{\text{ร้อยละของปฏิกิริยาซัคซินิลเลชั่นที่ได้จากการทดลอง} \times 100}{\text{ร้อยละของการทำปฏิกิริยาซัคซินิลเลชั่นที่ได้จากทฤษฎี}}$$

โดยที่ ร้อยละของปฏิกิริยาซัคซินิลเลชั่นที่ได้จากการทดลองเท่ากับ

$$\frac{\text{ปริมาณซัคซินิลแอนไฮไดรด์ที่ใช้ (กรัม)}(0.98)(100)}{100 + \text{ปริมาณซัคซินิลแอนไฮไดรด์ (0.98)}}$$

$$\text{ซึ่ง } 0.98 = \frac{\text{น้ำหนักโมเลกุลของหมู่ซัคซินิล (100)}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของซัคซินิลแอนไฮไดรด์(102)}}$$

9. การวิเคราะห์หาปริมาณหมู่ออกเทนนิลซัคซินิล (FAO, 1997)

การวิเคราะห์ระดับการแทนที่ดัดแปลงจากวิธีของ The Joint FDA /WHO 1997 ดังรายละเอียดต่อไปนี้ ซึ่งน้ำหนักแป้งเอสเทอร์มาทำให้กระจายตัวในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2.5 นอร์มอล จากนั้นกวนให้เป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที เติมไอโซโพรพานอลเข้มข้นร้อยละ 90 ปริมาณ 100 มิลลิลิตร และกวนต่อไปอีก 10 นาที กรองและล้างแป้งด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่ง เมื่อใช้สารละลายซิลเวอร์ไนเตรดเข้มข้นร้อยละ 0.1 นอร์มอล ทดสอบกับน้ำที่ใช้ล้างที่ผ่านการกรองใส ไม่เกิดตะกอนขุ่น จากนั้นล้างครั้งสุดท้ายด้วยไอโซโพรพานอลเข้มข้นร้อยละ 90 นำเข้าอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และชั่งตัวอย่าง 1.0 กรัม เติมน้ำ 100 มิลลิลิตร นำไปต้มจนกระทั่งสารละลายใส และทำการไทเทรตขณะร้อนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มาตรฐานเข้มข้น 0.1 นอร์มอล โดยทำการคำนวณค่าระดับการแทนที่ได้ดังนี้

$$\text{ร้อยละของหมู่ออกเทนนิลซัคซินิล} = (B - S) \times N \times 0.021 \times 100 / W$$

โดย N คือ ความเข้มข้นเป็นนอร์มอลที่แน่นอนของสารละลายไฮโดรคลอริกมาตรฐาน 0.20 นอร์มอล

W คือ น้ำหนักของตัวอย่างแป้งที่แน่นอน (กรัมโดยน้ำหนักแป้งแห้ง)

S คือ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเมื่อไตเตรตตัวอย่างแป้ง (มิลลิลิตร)

B คือ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเมื่อไตเตรตน้ำกลั่น (มิลลิลิตร)

10. การวิเคราะห์ระดับการแทนที่และประสิทธิภาพของปฏิกริยาออกเทนนิลซัคซินิลเลชั่น (FAO, 1997)

10.1 ระดับการแทนที่ (DS) สามารถคำนวณได้จากสูตรดังนี้

$$\text{ระดับการแทนที่ (DS)} = \frac{162 A}{21000 - 209 A}$$

เมื่อ A คือ ร้อยละของหมู่ออกเทนนิลซัคซินิล (ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง)

10.2 ร้อยละของประสิทธิภาพในการทำปฏิกริยา (% Efficiency) คำนวณจาก

$$\% \text{ Efficiency} = \frac{\text{ร้อยละของปฏิกริยาออกเทนนิล ซัคซินิลเลชั่นที่ได้จากการทดลอง} \times 100}{\text{ร้อยละของการทำปฏิกริยาออกเทนนิล ซัคซินิลเลชั่นที่ได้จากทฤษฎี}}$$

โดยที่ ร้อยละของปฏิกริยาซัคซินิลเลชั่นที่ได้จากการทดลองเท่ากับ

$$\frac{\text{ปริมาณออกเทนนิล ซัคซินิลแอนไฮไดรด์ที่ใช้ (กรัม)}(2.09)(100)}{100 + \text{ปริมาณออกเทนนิล ซัคซินิลแอนไฮไดรด์ (2.09)}}$$

$$\text{ซึ่ง } 0.99 = \frac{\text{น้ำหนักโมเลกุลของหมู่ออกเทนนิลซัคซินิล (209)}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของออกเทนนิล ซัคซินิลแอนไฮไดรด์(210)}}$$

11. การเตรียม Tris (hydroxymethyl) aminomethane – maleate (tris – maleate) Buffer

11.1 Stock solutions

A : ประกอบด้วย 0.2 โมลาร์ ของ Tris acid maleate ((24.2 กรัมของ Tris (hydroxyl - methy) aminomethane กับ 23.2 กรัมของ กรดมาลิก(maleic acid) ที่มี 19.6 กรัมของ มาลิกแอไซด์ไดรด์)

B : 0.2 โมลาร์ ของโซเดียมไฮดรอกไซด์

11.2 วิธีการเตรียม

ใช้ solution A จำนวน 50 มิลลิลิตร ผสมกับ X มิลลิลิตรของ solution B เพื่อให้ได้ค่า pH ตามที่ต้องการคือ 7.0 ดังตารางผนวกที่ 2

ตารางผนวกที่ 2 จำนวนมิลลิลิตรของสารละลาย B ที่ต้องใช้ผสมกับสารละลาย A เพื่อปรับค่า pH ให้ได้ตามที่ต้องการ

pH	5.2	5.4	5.6	5.8	6.0	6.2	6.4	6.6	6.8	7.0	7.2
X	7.0	10.8	15.5	20.5	26.0	31.5	37.0	42.5	45.0	48.0	51.0
pH	7.4	7.6	7.8	8.0	8.2	8.4	8.6				
X	54.0	58.0	63.5	69.0	75.0	81.0	86.5				

12. รายละเอียดของเอนไซม์ SPECZYME LT 300

SPEZYME® LT 300

Concentrated Alpha-Amylase

Product Information

■ DESCRIPTION

SPEZYME® LT 300 enzyme is a liquid α -amylase derived from a genetically modified strain of *Bacillus amyloliquefaciens*. SPEZYME® LT 300 enzyme hydrolyzes internal 1,4- α -D-glucosyl linkages of gelatinized starch.

SPEZYME® LT 300 enzyme complies with the current FAO/WHO and Food Chemical Codex recommended specifications for food-grade enzymes and is GRAS (Generally Recognized As Safe) in the United States.

■ TYPICAL CHARACTERISTICS

Activity:	30,000 RAU/g (minimum)
Appearance:	Brown liquid
pH:	5.5 to 7.5

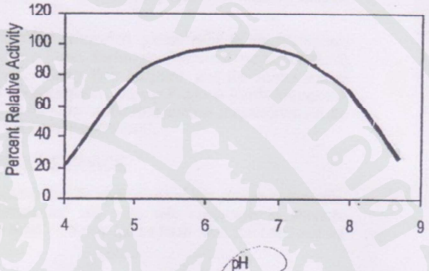
The activity of SPEZYME® LT 300 α -amylase is expressed in Reference Amylase Units (RAU). One RAU is defined as the quantity of enzyme that will convert one milligram of soluble starch per minute into a product whose iodine reaction will produce a specified absorption at 620 nm. Standard conditions are 15 to 25 minutes of reaction time, pH 6.6, and temperature 30°C (86°F). A detailed assay method is available on request.

■ APPLICATIONS

SPEZYME® LT 300 α -amylase may be used for the liquefaction of starch-containing substrates in applications such as fuel ethanol and malto-dextrin production. The enzyme is inhibited by heavy metals such as silver, mercury, copper, lead, and iron, and can be inactivated by adjusting the pH to 4.5 and boiling the slurry for 10 minutes.

Effect of pH

Figure 1 shows the activity of SPEZYME® LT 300 enzyme as a function of pH when calcium is present and the reaction is run for 40 minutes at 70°C (158°F) and an initial Dry Substance (DS) level of 33%. The product is most active in the pH range 5.7 to 7.2. For starch liquefaction at 75°C (167°F), the optimum activity lies in the pH range 6.2 to 7.0.

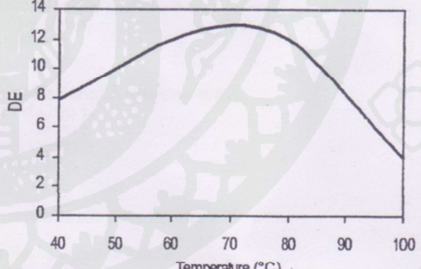


pH

Figure 1: Effect of pH on Relative Activity
Conditions: 40 minutes at 70°C (158°F), 33% DS, 0.01% DS calcium chloride

Effect of Temperature

Figure 2 shows the Dextrose Equivalent (DE) achieved in 40 minutes at various temperatures. All reactions were run at a pH of 6.5 and an initial D.S. level of 33%, and in the presence of 0.01% w/w CaCl₂.



Temperature (°C)

Figure 2: Effect of Temperature on DE Development in the Presence of Calcium
Conditions: 40 minutes hydrolysis at pH 6.5, 33% DS, 0.01% DS calcium chloride



Genencor International®

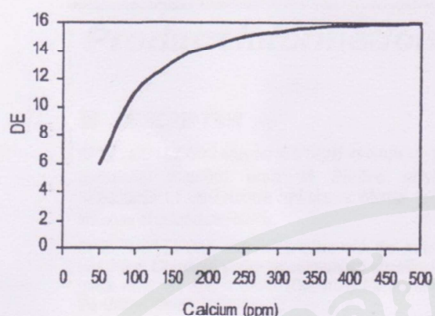


Figure 3: Effect of Calcium on DE Development
Conditions: 40 minutes hydrolysis at 70°C (158°F), pH 6.3, 33% DS

Effect of Calcium

Calcium salts exert a stabilizing effect on the enzyme in a starch slurry, (Figure 3). The stabilizing effect approaches a maximum between 200 ppm and 300 ppm Ca^{++} . The addition of 200 ppm Ca^{++} may be of particular importance when hydrolysis is carried out at high temperatures.

Dosage Guidelines

SPEZYME® LT 300 α -amylase dosage of 16 RAU per gram of starch (100% D.S.), equivalent to 0.6 liters of enzyme per ton of starch, is recommended as a starting point for the optimization of enzyme dosage. Before beginning production scale hydrolysis, small-scale experiments to determine the optimum enzyme dosage are recommended.

Thermostability

Although the optimum temperature for using SPEZYME® LT 300 α -amylase is 70°C (158°F), the addition of calcium expands the upper temperature limit to 85 to 90°C (185°F to 194°F). These higher temperatures will increase activity, but also the rate of heat inactivation. However, since liquefaction may be completed in one to two hours at these higher temperatures, use of the product at these temperatures may be advisable. Inactivation proceeds rapidly at temperatures above 90°C (194°F).

PACKAGING

SPEZYME® LT 300 enzyme is available in 28 kg polyethylene pails, 225 kg polyethylene drums, and 1125 kg polyethylene totes.

STORAGE

SPEZYME® LT 300 enzyme will meet the declared activity upon arrival at the customer's plant. SPEZYME® LT 300 enzyme can be safely stored in unopened and sealed original containers. For maximum stability, enzyme containers should be stored below 20°C (68°F), preferentially refrigerated and sheltered against direct sunlight.

SAFETY & ENZYME HANDLING

Inhalation of enzyme dust and mists should be avoided. In case of contact with the skin or eyes, promptly rinse with water for at least 15 minutes.

For detailed handling information, please refer to the appropriate Material Safety Data Sheet, the Enzyme Technical Association (ETA) handbook *Working Safely With Enzymes*, and the Association of Manufacturers of Fermentation Enzyme Products (Amfep) handbook *Guide to the Safe Handling of Microbial Enzyme Preparations*. All are available from Genencor International®.

TECHNICAL SERVICE

Information covering specific applications of this product is available. Genencor International® will work with customers to enhance processes and solve problems. Let us know what you need and we will assist you.

For more information:

USA and Canada

Genencor International, Inc.
200 Meridian Centre Blvd., Rochester, NY 14618 USA
Telephone: 1-800-847-5311 (USA)
Telephone: +1-585-256-5200
Telefax: +1-585-244-4544

Europe, Africa and Middle East

Genencor International B.V.
P.O. Box 218, 2300 AE Leiden, The Netherlands
Telephone: +31-71-5686-168
Telefax: +31-71-5686-169

Latin America

Genencor International Argentina S.R.L.
Carlos Pellegrini 1149, Piso 13
1009 Buenos Aires, Argentina
Telephone: +54-11-4129-2300
Telefax: +54-11-4326-4411

Asia/Pacific

Genencor International Asia Pacific PTE, LTD.
3 Killiney Road
#05-02 Winsland House, Singapore 239519
Telephone: +65-6838-7410
Telefax: +65-6737-1218

Web Address

www.genencor.com

© Genencor International, Inc., 2003. SPEZYME, GENENCOR and GENENCOR INTERNATIONAL are registered trademarks of Genencor International, Inc. or its affiliated companies. INNOVATIVE BY NATURE is a trademark of Genencor International, Inc. or its affiliated companies.

The information contained in this product literature is, to the best of our knowledge, true and accurate and the product as sold is in conformance with the specifications set forth herein as determined by the assay methods described. Due to conditions of use, technical errors or omissions, improper handling or storage beyond our control, Genencor International hereby DISCLAIMS ANY EXPRESS OR IMPLIED WARRANTIES, INCLUDING THE IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. Genencor International shall not be liable for any incidental, consequential, or special damages resulting in any way from the furnishing, performance, or use of this product literature or the product described herein.

Nothing contained herein shall be construed as a representation by Genencor International that the use or resale of the product or processes described herein will not violate any rules or regulations or infringe upon patents or other intellectual property rights of third parties or that the recommendations and usage suggestions described constitute any authorization or inducement to infringe any such rights.

REV0503 1853 SPZLT300 02

Printed on recycled paper



Genencor International®
Innovative by Nature™

13. การวิเคราะห์ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ด้วยวิธีชาโมบาย-เนลสัน (Miller, 1959)

13.1 เครื่องมือ

- 13.1.1 เครื่องชั่งละเอียด (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)
- 13.1.2 อ่างน้ำเดือด
- 13.1.3 เครื่องผสมสาร (Vortex; tube mixer)
- 13.1.4 เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer)
- 13.1.5 ออโตปิเปตขนาด 1000 และ 5000 ไมโครลิตร
- 13.1.6 เครื่องแก้วและอุปกรณ์ต่างๆที่จำเป็น

13.2 สารเคมี

13.2.1 สารละลายอัลคาไลคอปเปอร์ (Alkaline Copper Reagent) ประกอบด้วย

- | | |
|--|---------------|
| ก. di-Sodium hydrogen orthophosphate dodecahydrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) | 71 กรัม |
| ข. Potassium sodium(+) tartrate (Rochelle Salt) | 40 กรัม |
| ค. Sodium hydroxide 1 นอร์มอล (NaOH) | 100 มิลลิลิตร |
| ง. Copper(II) sulphate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ร้อยละ 10 | 80 มิลลิลิตร |
| จ. Sodium sulphate (Na_2SO_4) | 180 กรัม |

ละลายสารในน้ำกลั่นปริมาตรประมาณ 700 มิลลิลิตร ตามลำดับ (ก, ข, ค) และเริ่มให้ความร้อนช่วยในการละลายเมื่อเติม $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ จนละลายหมดแล้วจึงเติม Na_2SO_4 จากนั้นปรับปริมาตรให้เป็น 1 ลิตร เก็บไว้ในขวดสีชาที่อุณหภูมิห้อง 24-48 ชั่วโมง แล้วจึงนำมากรองตะกอนออกก่อนใช้ (กระดาษกรอง Whatman No.1)

13.2.2 สารละลายเนลสัน

- | | |
|---|--------------|
| ก. Ammonium molybdate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) | 53.2 กรัม |
| ข. 96% กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) | 21 มิลลิลิตร |

ก. di-Sodium hydrogen arsenate heptahydrate($\text{NaHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ร้อยละ 12 50 มิลลิลิตร

ละลายสารตามลำดับในน้ำกลั่น (ละลายให้หมดทีละชนิด ก่อนเติมสารตัวถัดไป) ปรับปริมาตรให้เป็น 1 ลิตร เก็บไว้ในขวดสีชาที่อุณหภูมิห้อง 24-48 ชั่วโมง แล้วจึงมากรองออกก่อนใช้ (กระดาษกรอง Whatman No.1)

13.3 วิธีวิเคราะห์

ดูดตัวอย่าง/ blank/ standard glucose จำนวน 1 มิลลิลิตร ใส่ลงในหลอดทดลอง

↓
เติม Alkaline copper จำนวน 1 มิลลิลิตร, ผสมให้เข้ากัน

↓
นำไปต้มในน้ำเดือด 15 นาที (ปิดด้วยลูกแก้วเพื่อรักษาปริมาตร)

↓
นำไปทำให้เย็นทันทีในอ่างน้ำที่บรรจุน้ำแข็ง (ice bath)

↓
เติมสารละลายเนลสัน 1 มิลลิลิตร, ผสมให้เข้ากัน

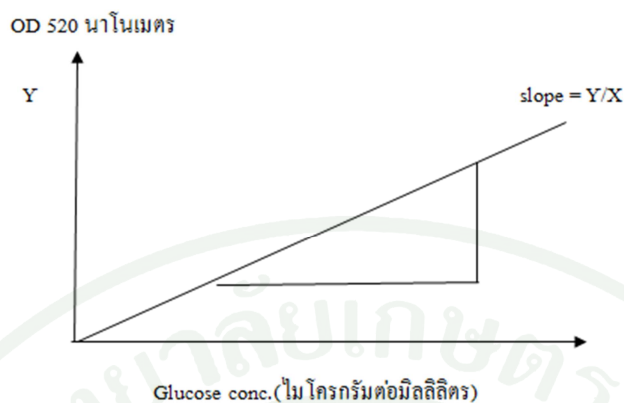
↓
ทิ้งไว้ในที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที

↓
เติมน้ำกลั่น 5 มิลลิลิตร, ผสมให้เข้ากัน

↓
นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 520 นาโนเมตร (ทันที)

↓
คำนวณปริมาณกลูโคสกับกราฟมาตรฐานกลูโคส

หมายเหตุ : วิเคราะห์ Standard glucose 0 – 200 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร (0, 40, 80, 120, 160, 200) และสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นกลูโคสกับค่าการดูดกลืนแสง (ภาพผนวกที่ 2)



ภาพผนวกที่ 2 กราฟมาตรฐานน้ำตาลกลูโคส โดยวิธีซาโมยาซ-เนลสัน

13.4 วิธีคำนวณ

$$\text{น้ำตาลรีดิวส์ (ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร)} = \frac{\text{OD ที่ 520 นาโนเมตร} \times \text{อัตราการเจือจาง}}{\text{ความชันของกราฟมาตรฐาน}}$$

14. การวิเคราะห์ปริมาณคาร์โบไฮเดรตทั้งหมดโดยวิธีฟินอล – ชัลฟูริก (Dubois *et al.*, 1956)

14.1 เครื่องมือ

14.1.1 เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Genesys 5, USA)

14.2 สารเคมี

14.2.1 สารละลายฟินอลความเข้มข้นร้อยละ 5

14.2.2 กรดชัลฟูริกเข้มข้น

14.2.3 น้ำตาลกลูโคส

14.3 วิธีวิเคราะห์

14.3.1 เตรียมสารละลายน้ำตาลกลูโคสมาตรฐานความเข้มข้นร้อยละ 0.1 (น้ำหนักต่อปริมาตร)

14.3.2 เจือจางสารละลายน้ำตาลกลูโคสความเข้มข้นร้อยละ 0.1 ให้เป็นความเข้มข้นร้อยละ 0.01 และนำมาเจือจางอีกครั้งให้มีความเข้มข้นต่างๆ ดังแสดงในตารางผนวกที่ 3

ตารางผนวกที่ 3 สารละลายน้ำตาลกลูโคสความเข้มข้น 0 -100 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร

ความเข้มข้นของกลูโคส (ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร)	ปริมาตรน้ำกลั่นที่ต้องเติม (มิลลิลิตร)	ปริมาตรสารละลายน้ำตาล กลูโคสความเข้มข้นร้อยละ 0.1 (มิลลิลิตร)
0	1.0	0
20	0.8	0.2
40	0.6	0.4
60	0.4	0.6
80	0.2	0.8
100	0	1.0

14.3.3 ใส่สารละลายน้ำตาลกลูโคสความเข้มข้นหรือตัวอย่างปริมาตร 1 มิลลิลิตรลงในหลอดทดลอง เติมสารละลายฟีนอลความเข้มข้นร้อยละ 5 ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากันอย่างรวดเร็ว

14.3.4 เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากันอย่างรวดเร็ว แล้วตั้งทิ้งไว้ในตู้ดูดควันเป็นเวลา 30 นาที

14.3.5 นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้เครื่องเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 485 นาโนเมตร

14.3.6 สร้างกราฟมาตรฐาน ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและความเข้มข้นของน้ำตาลมาตรฐาน โดยให้ค่าการดูดกลืนแสงอยู่แกน Y และความเข้มข้นของน้ำตาลอยู่แกน X (ภาพผนวกที่ 3)

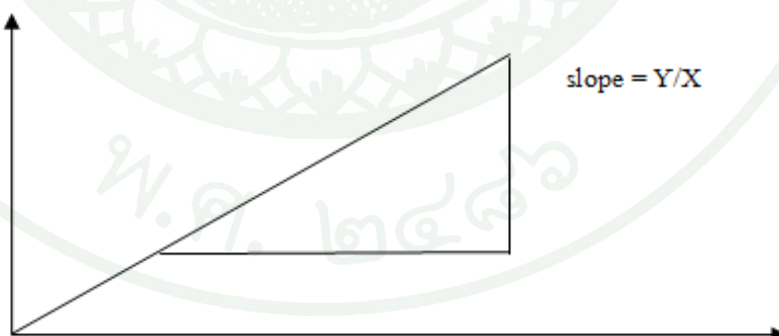
14.3.7 การเตรียมตัวอย่าง ทำโดยเจือจางให้ตัวอย่างมีความเข้มข้นไม่เกิน 100 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร

14.3.8 ทำตามขั้นตอนตั้งแต่ 13.3.3 ถึง 13.3.5 และคำนวณความเข้มข้นน้ำตาล (คาร์โบไฮเดรต) ทั้งหมด หน่วยเป็นไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ตามสูตร

$$\text{ความเข้มข้นน้ำตาล (ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร)} = \frac{\text{OD ที่ 485 นาโนเมตร} \times \text{อัตราการเจือจาง}}{\text{ความชันของกราฟมาตรฐาน}}$$

OD 485 นาโนเมตร

Y



Glucose conc. (ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร)

x

ภาพผนวกที่ 3 กราฟมาตรฐานน้ำตาลกลูโคสโดยวิธีฟีนอล-ซัลฟูริก

15. การวิเคราะห์ค่าอุณหภูมิสภาพแก้ว (T_g)ของแป้งเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (Tran *et al.*, 2007)

15.1 เครื่องมือ

15.1.1 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC 7, Perkin Elmer, USA)

15.1.2 Stainless steel pan

15.1.3 เครื่องปิดผนึก Stainless steel pan

15.1.4 โถแก้วมีฝาปิดที่ใส่สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์อิ่มตัว

15.2 วิธีวิเคราะห์

15.2.1 เตรียมเจลาตินตัวอย่างแป้งเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ โดยนำแป้งเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ 10 กรัมละลายลงในน้ำกลั่น 200 มิลลิลิตรโดยบรรจุอยู่ในฟลาสรูปชมพู่ขนาด 500 มิลลิลิตร เจลาตินสารละลายแป้งกับน้ำเดือดที่ 95 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 60 นาที

15.2.2 หลังจากนั้นนำสารละลายแป้งเอสเทอร์และสารละลายมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่ถูกเจลาตินแล้วมาเทลงในถาดและอบในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมงเมื่อครบเวลานำตัวอย่างแป้งเอสเทอร์และเอสเทอร์มอลโตเดกซ์ทรินที่แห้งแล้ว มาบดและร่อนให้มีขนาด $106 \mu\text{m}$ โดยโครเมตรด้วยตะแกรง

15.2.3 นำแป้งเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่ได้จำนวน 8 กรัมมาหาค่าความชื้น ส่วนที่เหลืออีกประมาณ 2 กรัมนำมาชั่งน้ำหนักที่แน่นอน แล้วบ่มด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์อิ่มตัว (saturated sodium chloride) ความเข้มข้น 6 โมลาร์ ที่อยู่ในโถที่ปิดสนิท

15.2.4 นำแป้งเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์มาชั่งน้ำหนักวันที่ 0, 1, 3, 7, 14, 21, 28 วัน จนน้ำหนักคงที่ คำนวณความชื้นของแป้งเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ที่ได้เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ค่าอุณหภูมิสภาพแก้ว (T_g) ด้วยเครื่อง DSC

15.2.5 ชั่งแป้งเอสเทอร์และมอลโตเดกซ์ทรินเอสเทอร์ประมาณ 30 -35 มิลลิกรัม (น้ำหนักแห้ง) ใส่ลงใน Stainless steel pan ขนาดใหญ่ ปิดฝาให้สนิทด้วยเครื่องปิดผนึก บ่มไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที

15.2.6 นำ Stainless steel pan เข้าเครื่อง DSC และใช้อินเดียม (indium) ในการเปรียบเทียบและตั้งค่าของเครื่องในช่วงอุณหภูมิ -10 ถึง 135 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

15.2.7 ตรวจสอบค่าเทอร์โมไดนามิกที่ได้จากการวิเคราะห์ของเครื่อง มีดังนี้

T_g คือ อุณหภูมิสภาพแก้วเริ่มต้น (onset glass transition temperature) เป็นองศาเซลเซียส

T_g คือ อุณหภูมิสภาพแก้ว (glass transition temperature) เป็นองศาเซลเซียส

ΔC_p คือ ค่าความร้อนจำเพาะ (specific heat) เป็น จูลต่อกรัมเคลวิน (ต่อน้ำหนักแป้งแห้ง)

16. การทำนายผลความขึ้นของแป่งต่อค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (Couchman and Karasz, 1978)

การทำนายผลของพลาสติกไซเซอร์ (น้ำ) ในแป่งต่อค่า T_g มีความสำคัญมาก เพราะหากทราบค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วแล้ว จะทำให้ทราบถึงขอบเขตของอุณหภูมิที่ใช้ในการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ ในกรณีที่มีแป่งมีความขึ้น องค์ประกอบที่ 1 คือ แป่ง องค์ประกอบที่ 2 คือน้ำ การคำนวณจะใช้สมการที่พัฒนาโดย Couchman and Karasz. (1978) ดังนี้

$$T_g = \frac{x_1 T_{g1} + \left(\frac{\Delta C_{p1}}{\Delta C_{p2}} \right) x_2 T_{g2}}{x_1 + \left(\frac{\Delta C_{p1}}{\Delta C_{p2}} \right) x_2}$$

เมื่อ x_1 และ x_2 คือเศษส่วนน้ำหนัก (weight fraction) ขององค์ประกอบที่ 1 และ 2

T_{g1} และ T_{g2} คือ อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วขององค์ประกอบที่ 1 และ 2

ΔC_{p1} และ ΔC_{p2} คือค่าความจุความร้อนจำเพาะที่เปลี่ยนไประหว่าง Glassy กับ Rubbery state ขององค์ประกอบที่ 1 และ 2

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ นางสาวภาวิณี ศิลาเกษ

เกิดวันที่ 24 เดือนกุมภาพันธ์ พ.ศ. 2515

สถานที่เกิด อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น

ประวัติการศึกษา - วท.บ. (เทคโนโลยีชีวภาพ) มหาวิทยาลัยขอนแก่น (พ.ศ. 2538)
 - วท.ม. (เทคโนโลยีชีวภาพ) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
 (พ.ศ. 2541)

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์

สถานที่ทำงานปัจจุบัน สาขาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏบุรีรัมย์

ทุนการศึกษาที่ได้รับ ทุนพัฒนาอาจารย์ มหาวิทยาลัยราชภัฏบุรีรัมย์