



บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 แป้งมันสำปะหลัง

แป้งมันสำปะหลังผลิตจากส่วนหัวของมันสำปะหลังที่มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Manihot utilissima* สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมกำหนดลักษณะต่างๆ สำหรับเป็นเกณฑ์แบ่งคุณภาพของแป้งมันสำปะหลังออกเป็น 3 ชั้น (9)

2.1.1 องค์ประกอบของแป้งมันสำปะหลัง

โดยทั่วไปแป้งประกอบด้วยโมเลกุลโพลีแซคคาไรด์ 2 ชนิด คือ อะไมโลส (amylose) และอะไมโลเพคติน (amylopectin) ซึ่งโครงสร้างของโมเลกุลและสมบัติจะแตกต่างกัน อะไมโลสเกิดจากการเรียงต่อกันเป็นแนวเส้นตรงของหน่วยกลูโคส สามารถละลายน้ำได้ดี ขณะที่โมเลกุลอะไมโลเพคตินมีความหนืดต่ำ แต่เมื่ออุณหภูมิลดลงเกิดการคืบตัวมาก ส่วนโมเลกุลของอะไมโลเพคตินเป็นกิ่งก้านเกิดจากอะไมโลสสายสั้นๆ หลายๆ ส่วนมาต่อกัน ขณะที่ในน้ำจะใสและเหนียวเหนอะหนะทำให้ความหนืดสูง เมื่ออุณหภูมิลดลงจะเกิดการคืบตัวน้อยเพราะโมเลกุลระเกะระกะจึงรวมตัวกันยาก (3,4) ความผันแปรของสมบัติทางกายภาพและเคมีระหว่างแป้งแต่ละชนิดหรือแต่ละแหล่งจะเกิดจากความแตกต่างขององค์ประกอบ อันเนื่องมาจากอัตราส่วนระหว่างอะไมโลสและอะไมโลเพคติน ขนาดหรือน้ำหนักโมเลกุลของอะไมโลสและอะไมโลเพคติน และการจัดเรียงตัวของโมเลกุลอะไมโลสและอะไมโลเพคตินภายในเม็ดแป้ง (10) สิ่งต่างๆ เหล่านี้มักเปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลาที่เม็ดแป้งยังมีการเจริญ สำหรับแป้งมันสำปะหลังมีอัตราส่วนระหว่างอะไมโลสกับอะไมโลเพคตินของแป้งมันสำปะหลังประมาณ 17 ต่อ 83 (11,12) โดยน้ำหนักโมเลกุลของอะไมโลสและอะไมโลเพคตินจะประมาณ 2.1×10^5 และ 3×10^5 ตามลำดับ (13)

2.1.2 สมบัติทางกายภาพและเคมีของแป้งมันสำปะหลัง

สมบัติทางกายภาพและเคมีของแป้งที่สำคัญ ได้แก่ ขนาดและรูปร่างของเม็ดแป้ง, การเกิดเจลาตินในเซชัน (gelatinization), การพองตัว, การคืนตัว และการเปลี่ยนแปลงความหนืดของแป้งเปียก (10, 14)

เมื่อตรวจดูแป้งมันสำปะหลังด้วยกล้องจุลทรรศน์ทั้งชนิดธรรมดาและที่ใช้แสงโพลาไรซ์ จะพบเม็ดแป้งขนาดตั้งแต่ 5-35 ไมครอน (15) รูปร่างต่างๆกัน โดยมากเป็นรูปไข่ตัดปลายข้างหนึ่ง ผิวบริเวณที่ตัดจะเว้าเข้าข้างใน ส่วนใหญ่ปรากฏรอยบวมและวงแหวนบนเม็ดแป้งให้เห็น ปกติผิวขรุขระและอาจเกิดรอยแตกขึ้นในระหว่างการผลิตเนื่องมาจากการล้าง การแยกแป้งและการทำให้แห้ง แต่ผิวบริเวณส่วนตัดจะเรียบ (16, 17) การจัดเรียงตัวของอะไมโลสและอะไมโลเพคตินภายในเม็ดแป้งมีลักษณะแตกต่างกันแบ่งได้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วนแรกโมเลกุลจัดตัวกันเป็นกลุ่มอย่างมีระเบียบเหมือนผลึกเรียกส่วนนี้ว่า crystalline region หรือ trichite จะมีอะไมโลสประกอบอยู่มาก โดยเข้าประกอบตามความยาวกับส่วนที่เป็นเส้นตรงของอะไมโลเพคตินด้วยพันธะไฮโดรเจน ทำให้โมเลกุลในบริเวณนี้หนาแน่นและมีแรงยึดเหนี่ยวกันสูง จนเกิดการสะท้อนของแสงโพลาไรซ์เป็นรอยกากบาทเรียกว่า birefringence การดูดน้ำและพองตัวก็เกิดอย่างจำกัด เนื่องจากข้างแข็งและไม่ค่อยทำปฏิกิริยากับสารอื่น (17, 18) ส่วนที่สองโมเลกุลจัดตัวกันไม่เป็นระเบียบเรียกว่า amorphous region จะประกอบด้วยอะไมโลเพคตินเป็นส่วนใหญ่จึงสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลได้น้อย และเป็นส่วนที่ดูดน้ำได้ดีและไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (19) ดังนั้นการดูดน้ำของเม็ดแป้งที่ละลายในน้ำเย็นจึงเกิดจากปฏิกิริยาของหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างโมเลกุลแป้งใน amorphous regions กับโมเลกุลน้ำ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพันธะไฮโดรเจนที่ยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลจะอ่อนตัวลง ทำให้เม็ดแป้งสามารถดูดน้ำและพองตัวเพิ่มขึ้น (20) โดยเฉพาะในช่วงอุณหภูมิการเกิดเจลาของแป้ง (gelatinization temperature) กำลังการพองตัวเพิ่มขึ้นเร็วและมาก เมื่อเม็ดแป้งพองตัวเต็มที่ จะสูญเสียลักษณะ birefringence (21) และน้ำแป้งก็เปลี่ยนเป็นแป้งเปียกที่มีลักษณะเหนียวหนืดมากขึ้น ปรากฏการณ์นี้เป็นการสุกของแป้งเรียกว่า การเกิดเจลา

ดีโนเซชัน แป้งมันสำปะหลังมีช่วงอุณหภูมิการเกิดเจลประมาณ $58.5^{\circ}-70^{\circ}\text{C}$ (12) แป้งเปียกที่
ได้ใสและเหนียวยึดมากเมื่อใช้ช้อนตัก (viscoelastic) (2)

จากการติดตามการเปลี่ยนแปลงความหนืดของแป้งที่อุณหภูมิต่างๆ ใน
heating-cooling cycle ด้วยเครื่อง Brabender Visco-Amylograph โดยอัตราการ
เพิ่มของอุณหภูมิในช่วง heating เท่ากับ 1.5°C ต่อนาที ให้ความร้อนแก่น้ำแป้งจนอุณหภูมิสูง
สุดเท่ากับ 95°C แล้วรักษาอุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนที่จะเข้าสู่ช่วง cooling โดยมี
อัตราการลดของอุณหภูมิเท่ากับ 1.5°C ต่อนาที จนอุณหภูมิเท่ากับ 50°C ปรากฏว่าหลังจากที่
อุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงอุณหภูมิสุกของแป้ง (pasting temperature) แล้ว ความหนืดจะเพิ่มขึ้นรวด
เร็ว จนถึงจุดสูงสุดของความหนืด (peak viscosity) ซึ่งมีค่าค่อนข้างสูง แต่เมื่อยังคงให้
ความร้อนต่อไปเม็ดแป้งจะแตก น้ำที่ถูกดูดเข้าไปก็จะกระจายออกมาพร้อมกับอะไมโลสและอะไม
โลเพคตินทำให้ความหนืดลดลงมากและเร็ว (5,22) แสดงว่า แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล
หรือขนาดของเม็ดแป้งสม่ำเสมอจนเกิดการเปลี่ยนแปลงใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ผลต่างของ
ความหนืดระหว่างจุดสูงสุดกับที่ 95°C หรือ 95°C นาน 1 ชั่วโมง จะมาก แสดงว่า แรงยึด
เหนี่ยวภายในเม็ดแป้งต่ำจึงทนต่อความร้อนและแรงกระทำได้น้อยมาก ในช่วง cooling การ
เพิ่มของความหนืดเกิดจากการรวมตัวระหว่างโมเลกุล ซึ่งอะไมโลสเป็นองค์ประกอบที่มีบทบาท
ต่อการคืนตัวมาก เพราะสามารถงอตัวเข้าจับกับส่วนของอะไมโลเพคตินหรืออาจรวมตัวกันเอง
ได้ง่ายเกิดเป็นผลึกและส่งผลให้น้ำที่เคยจับอยู่ถูกกีดกันออกมา ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า การคืนตัว
(retrogradation) แป้งจะเกิดการคืนตัวได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ แป้งมันสำปะหลังเกิดการคืนตัวค่อนข้าง
น้อยและช้า เนื่องจากองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นอะไมโลเพคตินจึงจับตัวกันได้ยาก (4,9) ทำ
ให้แป้งเปียกที่ได้มีลักษณะเหลว

สมบัติทางกายภาพและเคมีของแป้งมีผลต่อกระบวนการผลิตและคุณภาพของ
ผลิตภัณฑ์ การนำแป้งไปใช้ในอาหารผู้ผลิตต้องพิจารณาถึงสมบัติของแป้งต่ออาหาร บางครั้งอาจ
ต้องการสมบัติการไหลของแป้ง สมบัติของเจลหรือสมบัติของแป้งเปียก เป็นต้น การเลือกแป้งจึง
ควรคำนึงถึง สมบัติของแป้งแต่ละชนิด วิธีการผลิต ตลอดจนส่วนผสมและกลิ่นรสต่างๆ เป็นเกณฑ์

การวิจัยนี้ใช้แป้งเป็นสารให้ความชื้นหนืดแก่ผลิตภัณฑ์อาหารกระป๋องจึงต้องการสมบัติในรูปแป้งเปียก สิ่งสำคัญคือ ความหนืดหลังการทำให้สุกและความคงตัวของผลิตภัณฑ์ การใช้แป้งที่ไม่ผ่านการตัดแปรมักมีข้อจำกัด กล่าวคือ ถ้าเลือกแป้งข้าวโพดหรือแป้งสาลีจะใช้ได้กับอาหารที่ลักษณะขุ่นไม่เป็นปัญหาต่อผลิตภัณฑ์ ทนต่อความร้อนและแรงกระทำได้ดี แต่เกิดการแยกของน้ำง่ายและเร็ว ถ้าเลือกแป้งข้าวเหนียวหรือแป้งมันสำปะหลังความหนืดไม่คงที่และลดลงมากเมื่อได้รับความร้อนหรือแรงกระทำเป็นเวลานาน จึงใช้ได้กับอาหารที่ต้องการความชื้นและเหนียวเพียงชั่วคราว เช่น ช่วยให้ส่วนผสมกระจายตัวสม่ำเสมอในขณะบรรจุ เพื่อปรับปรุงสมบัติของแป้งให้เหมาะสมต่อการใช้ประโยชน์มากขึ้นจึงเกิดแนวความคิดในการตัดแปรแป้งด้วยวิธีต่างๆ

2.2 แป้งตัดแปร

การตัดแปรแป้ง เป็นการเปลี่ยนแปลงหรือปรับปรุงสมบัติทางกายภาพหรือเคมีบางประการของแป้งด้วยวิธีการต่างๆ อาจเป็นการเปลี่ยนแปลงทางพันธุกรรม การตัดแปรโดยใช้เอ็นไซม์ การตัดแปรด้วยวิธีทางกายภาพ หรือการตัดแปรด้วยวิธีทางเคมี ทำให้เหมาะสมต่อการใช้ประโยชน์มากขึ้น (23,24)

การตัดแปรแป้งด้วยวิธีทางเคมี เป็นการปรับปรุงสมบัติของแป้งโดยทำให้โครงสร้างของโมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยด้วยปฏิกิริยาเคมีระหว่างโมเลกุลแป้งกับสารที่ใช้ตัดแปรในภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา จึงเป็น non-degradative modification ปฏิกิริยาที่ใช้ตัดแปรอาจเป็น ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปฏิกิริยาแทนที่ ปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (3,23) และอาจใช้ปฏิกิริยาร่วมกันตั้งแต่ 2 ปฏิกิริยาขึ้นไป หรือร่วมกับวิธีตัดแปรอื่นๆ ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะการตัดแปรแป้งด้วยปฏิกิริยาแทนที่และเชื่อมขวาง

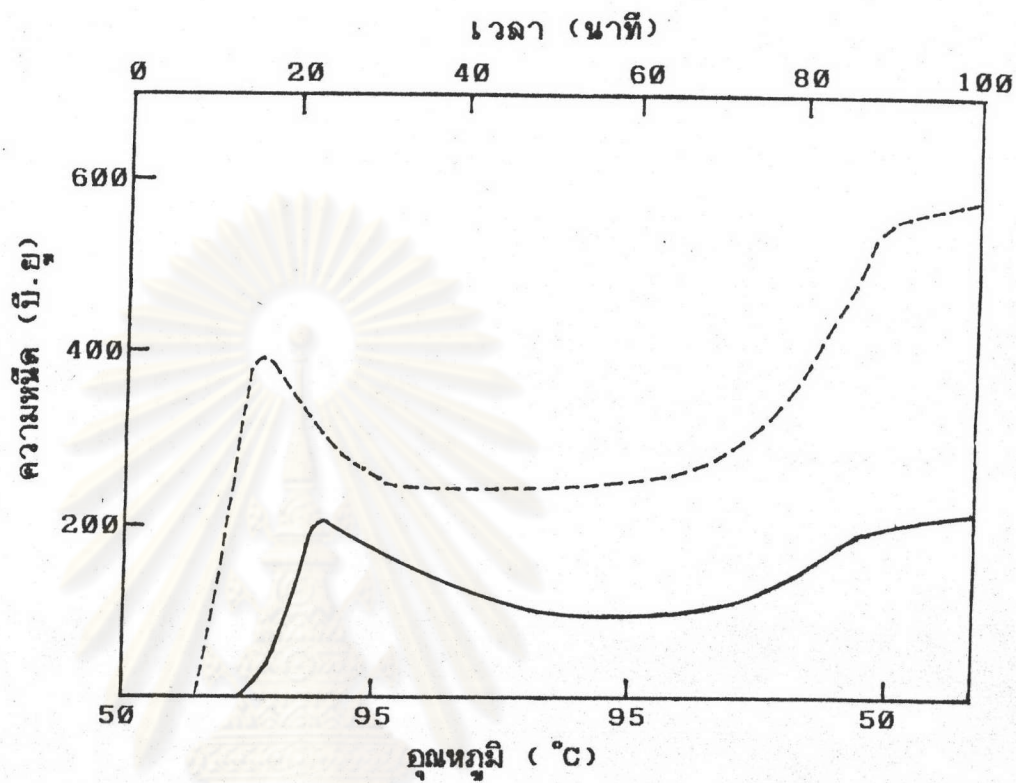
2.2.1 การตัดแปรแป้งด้วยปฏิกิริยาแทนที่

การตัดแปรแป้งด้วยปฏิกิริยาแทนที่ เป็นการปรับปรุงสมบัติของแป้งโดยใช้

สารที่มีหมู่สำหรับเกิดปฏิกิริยาเพียงหมู่เดียวเข้าทำปฏิกิริยาแทนที่กับหมู่ไฮดรอกซิลของโมเลกุล แป้ง สารเหล่านี้ได้แก่ กรดซัลฟูริก, โซเดียมไนไตรต์, โซเดียมไบซัลไฟต์, เอทิลีนออกไซด์, โพรพิลีนออกไซด์, โซเดียมเฮกซะเมตาฟอสเฟต, อะซีติกแอนไฮไดรต์, ไวนิลอะซิเตต, มาเลอิกแอนไฮไดรต์ (maleic anhydride), ฯลฯ เป็นต้น ปฏิกิริยาแทนที่ที่เกิดขึ้นอาจเป็นพวก ปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันหรือเอสเทอร์ิฟิเคชัน (25) แป้งดัดแปรที่ได้ก็จะมีชื่อเรียกตามหมู่ที่เกิด การแทนที่ เช่น แป้งซัลเฟต, แป้งไนเตรต, แป้งไฮดรอกซีเอทิล, แป้งไฮดรอกซีโพรพิล, แป้งโมโนสตาร์ฟอสเฟต, แป้งอะซิเตต เป็นต้น แป้งดัดแปรด้วยปฏิกิริยาแทนที่จะใช้ในอาหาร ได้มี 3 ชนิด คือ แป้งไฮดรอกซีโพรพิล แป้งอะซิเตต และแป้งโมโนสตาร์ฟอสเฟต แต่ต้องมี สมบัติตามข้อกำหนดจึงสามารถใช้ในผลิตภัณฑ์อาหารได้ (26,27)

2.2.1.1 สมบัติของแป้งดัดแปรด้วยปฏิกิริยาแทนที่

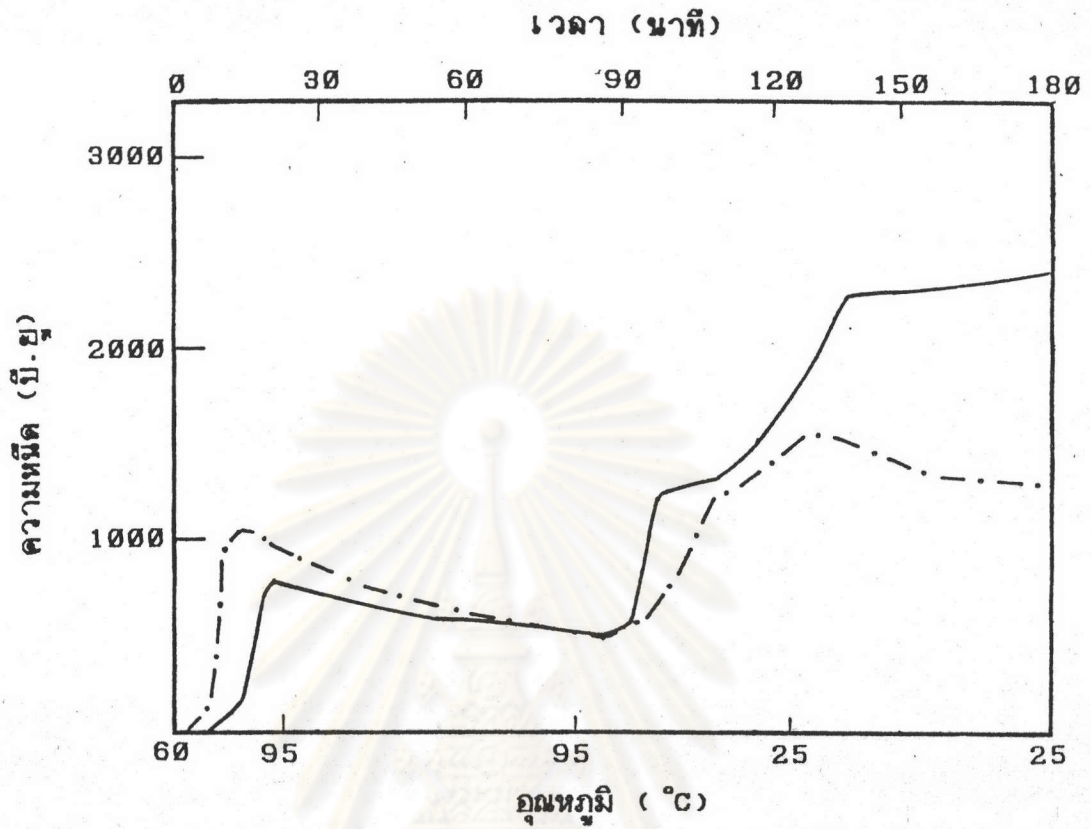
เมื่อเกิดปฏิกิริยาแทนที่บนโมเลกุลแป้งด้วยหมู่ต่างๆ แรงยึดเหนี่ยวภายในเม็ดแป้งจะเกิดการเปลี่ยนแปลง สมบัติของแป้งดัดแปรจึงแตกต่างจากแป้งธรรมชาติ (native starch) โดยสมบัติต่างๆของแป้งดัดแปรเกิดการเปลี่ยนแปลงดังนี้ อุณหภูมิการเกิดเจลลดลง ความหนืดที่จุดสูงสุดในช่วง heating จาก Brabender Visco-Amylogram จะเพิ่มขึ้น (รูปที่ 2.1 และ 2.2) (28,29) แป้งเปียกหลังการทำให้สุกมีลักษณะใสและเหนียว ยืด (long-salve cohesive) มากขึ้น เกิดการคืนตัวและแยกตัวของน้ำจากแป้งเปียกช้าลง จึงสามารถรักษาสภาพของแป้งเปียกได้ดีขึ้นแม้ถูกเก็บที่อุณหภูมิต่ำ แต่แป้งที่ได้ทนต่อความร้อน แรงกระทำและกรดได้ดี แป้งเปียกซึ่งผ่านภาวะต่างๆดังกล่าวจึงมีลักษณะเหลว (thinning) นอกจากนี้ยังไม่ทนต่อภาวะที่เกิด freeze-thaw หลายๆครั้ง (7) สมบัติของแป้งดัดแปรด้วยปฏิกิริยาแทนที่จะแตกต่างกันขึ้นกับธรรมชาติของหมู่ที่เกิดการแทนที่และระดับการแทนที่ (degree of substitution, D.S.) (30) การเกิดแทนที่ด้วยหมู่ฟอสเฟตทำให้ความสามารถจับน้ำของแป้งเพิ่มขึ้นมากกว่าการเกิดแทนที่ด้วยหมู่อะซิเตตและหมู่ไฮดรอกซีโพรพิล แป้งโมโนสตาร์ฟอสเฟตที่มีระดับการแทนที่ของหมู่ฟอสเฟตเพียง 0.07 จะละลายได้ดีแม้ในน้ำเย็นจึงนิยมใช้เป็นตัวเชื่อมส่วนผสม (binder) ในผลิตภัณฑ์ (25) แต่ไม่นิยมใช้กับผลิตภัณฑ์ที่ต้องเกี่ยวข้องกับความร้อนสูง การ



รูปที่ 2.1 Brabender Visco-Amylogram ของแป้งข้าวโพดและ แป้งไฮดรอกซีโพรพิลที่ตัดแปรจากแป้งข้าวโพด ที่ความเข้มข้นร้อยละ 5 pH 6.5 (28)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

_____ แป้งข้าวโพด
----- แป้งไฮดรอกซีโพรพิล



รูปที่ 2.2 Brabender Visco-Amylogram ของแป้งข้าวโพดและแป้ง
อะซีเตตที่ดัดแปรจากแป้งข้าวโพด
(โดยใช้แป้ง 31.5 กรัม น้ำกลั่น 418.5 กรัม pH 5.9)
(29)

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

————— แป้งข้าวโพด
- - - - - แป้งอะซีเตต

เกิดปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่อะซีเตตเป็นปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันซึ่งพันธะที่เกิดขึ้นไม่แข็งแรงนัก สลายให้หมู่อะซีติล (deacetylate) ได้ง่ายโดยเฉพาะเมื่อได้รับความร้อน ทำให้ผลิตภัณฑ์เกิด off-flavor จึงไม่นิยมใช้กับผลิตภัณฑ์ที่ต้องผ่านความร้อนสูง (29) สำหรับการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่ไฮดรอกซีโพรพิลเป็นปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันซึ่งพันธะที่เกิดขึ้นมีความแข็งแรง ทนต่อภาวะต่างๆ ได้ดี นิยมใช้ในอุตสาหกรรมอาหารมากกว่าแป้งโมโนสตาร์ชฟอสเฟตและแป้งอะซีเตต (3,10) ในการวิจัยนี้จะดัดแปรแป้งมันสำปะหลังให้เป็นแป้งไฮดรอกซีโพรพิล

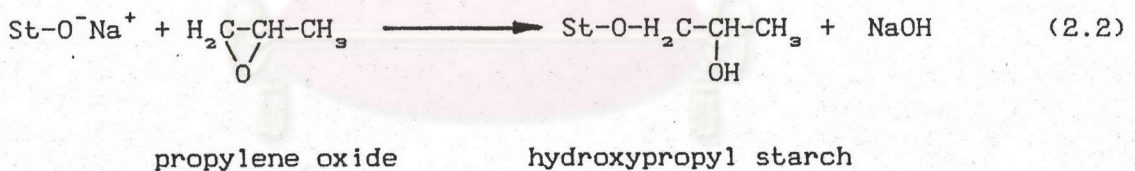
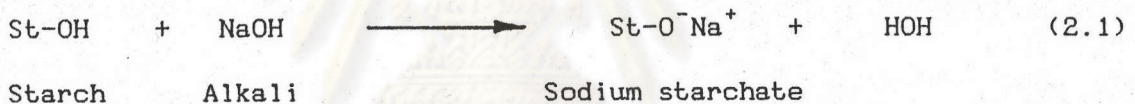
แป้งไฮดรอกซีโพรพิลได้จากการดัดแปรแป้งด้วยโพรพิลีนออกไซด์ซึ่งเริ่มรู้จักมากกว่า 60 ปี แต่ระยะแรกไม่ได้รับความสนใจเนื่องจากราคาของโพรพิลีนออกไซด์สูงมาก ต่อมามีการพัฒนากระบวนการผลิตโพรพิลีนออกไซด์ราคาจึงถูกลง ทำให้เกิดการศึกษากี่ยวกับแป้งไฮดรอกซีโพรพิลมากขึ้น โดยทั่วไปจำแนกออกเป็น 2 พวกตามระดับการแทนที่คือ แป้งที่มีระดับการแทนที่สูง (D.S. ประมาณ 0.5) สามารถพองตัวได้ดีแม้ในน้ำเย็น และแป้งที่มีระดับการแทนที่ต่ำ (D.S. ประมาณ 0.1) ไม่ละลายในน้ำเย็นแต่ก็พองตัวได้ดีขึ้น (31) แป้งไฮดรอกซีโพรพิลที่ใช้ในอุตสาหกรรมอาหารส่วนใหญ่มีระดับการแทนที่ประมาณ 0.03-0.15 (32-37)

2.2.1.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตแป้งไฮดรอกซีโพรพิล

การผลิตแป้งไฮดรอกซีโพรพิลแบ่งเป็น 2 ลักษณะ คือ การเกิดปฏิกิริยาในระบบที่ไม่เกี่ยวข้องกับน้ำ (nonaqueous reactions) และการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่เป็นน้ำ (aqueous reactions) (7) การดัดแปรแป้งลักษณะแรกปฏิกิริยาอาจเกิดในภาวะที่แห้ง (dry reaction) (38-39) หรือในระบบที่เป็นสารอินทรีย์ (organic liquid slurry reaction) เช่น แอลกอฮอล์, เมทานอล, อีเทอร์ เป็นต้น (34,40) การดัดแปรแบบนี้มีต้นทุนการผลิตสูงมักใช้กับแป้งที่ต้องการให้มีระดับการแทนที่สูง ในกระบวนการผลิตจะประสบกับปัญหาเกี่ยวกับการทำให้แป้งบริสุทธิ์และการแยกแป้ง เพราะแป้งไฮดรอกซีโพรพิลพองตัวในน้ำเย็น (cold-water swelling) ดีขึ้น กรรมวิธีและอุปกรณ์ในการผลิตจึงยุ่งยากและซับซ้อน

มากขึ้น (40, 41) นิยมใช้กับผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมที่ไม่ใช่อาหาร เช่น ผลิตภัณฑ์ซีเมนต์ (cement) ผลิตภัณฑ์สิ่งทอ (38) ส่วนแบ่งที่ใช้ผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมอาหารจะตัดแปรในระบบที่เป็นน้ำ แม้ว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นน้อยกว่าในระบบที่เป็นสารอินทรีย์ แต่ก็เพียงพอต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติของแป้งให้เหมาะสมต่อการใช้ประโยชน์ นอกจากนี้ขั้นตอนทำให้แป้งบริสุทธิ์และแยกแป้งทำได้ง่ายและประหยัด โดยล้างด้วยน้ำและอาจเหวี่ยงแยกหรือกรอง (35, 40) ต้นทุนการผลิตจึงต่ำ ในงานวิจัยนี้จึงเลือกตัดแปรแป้งมันสำปะหลังในระบบที่เป็นน้ำ

การตัดแปรแป้งด้วยปฏิกิริยาแทนที่โดยใช้โพรพิลีนออกไซด์ในระบบที่เป็นน้ำ ปฏิกิริยาเกิดในภาวะที่เป็นด่างเพราะกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบ base หรือ alkali catalyst (สมการที่ 2.1 และ 2.2) (7, 42) จึงต้องเติมสาร alkali เพื่อช่วย



เร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจเป็น alkali metal หรือ alkaline earth metal hydroxide ฯลฯ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์, ลิเทียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น โดยใช้ในปริมาณ 0.02-0.4 โมลต่อแป้งแห้ง 1 โมล (33, 35, 37) หรือปรับ pH อยู่ในช่วง 9-13 (34, 37, 42) นอกจากนี้อุณหภูมิก็เป็นอีกปัจจัยที่สำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยา เพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโพรพิลีนออกไซด์จะสามารถแทรกซึมผ่านเม็ดแป้งเพิ่มขึ้น (34) แต่ต้องต่ำกว่าอุณหภูมิการเกิดเจลของแป้งเพื่อไม่ให้เกิดเจลในตัวในระหว่างการตัดแปรซึ่งจะทำให้สมบัติของแป้งตัดแปรที่ได้เปลี่ยนแปลงไป (33, 34) โดยทั่วไปอุณหภูมิที่ใช้ประมาณ 40° - 70° C (หรือประมาณ 104° - 158° F) (32-37) ขึ้นกับชนิดของแป้งและความเป็นต่างของระบบ ทั้งนี้เพราะอุณหภูมิการเกิดเจลของแป้งแต่

ลักษณะจะแตกต่างกันและในภาวะต่างแบ่งสามารถพองตัวดีขึ้น จึงเกิดเจลลิตในเซชันง่าย (34, 42) แต่เนื่องจากแบ่งไฮดรอกซีโพรพิลมีอุณหภูมิการเกิดเจลลดลง (33-35, 37) จึงอาจเกิดเจลลิตในเซชันในระหว่างการตัดแปร ดังนั้นอาจเติมสารช่วยยับยั้งการเกิดเจลลิตในเซชัน (gelatinization inhibitor) ก่อนที่จะเติม alkaline ได้แก่ เกลือต่างๆ เช่น โซเดียมซัลเฟต, โซเดียมคลอไรด์ เป็นต้น โดยใช้ประมาณ 0.05-1.00 โมลต่อแบ่งแห้ง 1 โมล (33, 42) โดยปริมาณของแข็งทั้งหมดในระบบซึ่งประกอบด้วย แบ่ง ต่าง และสารช่วยยับยั้งการเกิดเจลลิตในเซชันของแบ่งจะมีประมาณ ร้อยละ 30-50 (โดยน้ำหนัก) (32-34, 42) สำหรับปริมาณโพรพิลีนออกไซด์อาจใช้ตั้งแต่ ร้อยละ 1-30 (โดยน้ำหนักแบ่งแห้ง) แต่นิยมมากในช่วงร้อยละ 6-10 (โดยน้ำหนักแบ่งแห้ง) (32-37, 42) และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอาจเป็น 1-24 ชั่วโมง ขึ้นอยู่กับภาวะของระบบและระดับการแทนที่ที่ต้องการ ส่วนใหญ่ใช้ประมาณ 8-23 ชั่วโมง (33-37) ปัจจุบันมีข้อกำหนดให้แบ่งไฮดรอกซีโพรพิลที่จะใช้กับผลิตภัณฑ์อาหารต้องผ่านการตัดแปรด้วยโพรพิลีนออกไซด์ไม่เกิน ร้อยละ 10 (โดยน้ำหนักแบ่งแห้ง) (26, 27)

แบ่งไฮดรอกซีโพรพิลทนต่อการเก็บรักษาที่อุณหภูมิต่ำและภาวะ freeze-thaw เนื่องจากความไม่สม่ำเสมอของอุณหภูมิในระหว่างการเก็บแช่แข็ง (32, 43) จึงนิยมใช้เป็นสารให้ความชื้นเหน็ดในผลิตภัณฑ์แช่แข็งหรือต้องเก็บที่อุณหภูมิต่ำ Ganz (32) ใช้แบ่งชนิดต่างๆ คือ แบ่งสาลี แบ่งข้าวโพด แบ่งมันฝรั่ง แบ่งมันสำปะหลัง และแบ่งไฮดรอกซีโพรพิลที่ตัดแปรจากแบ่งสาลีและแบ่งข้าวโพด เป็นสารให้ความชื้นแก่ผลิตภัณฑ์เกรวี (gravy) ไล้พาย (fruit pie filling) ซอสขาว (white sauce) และพุดดิ้ง (pudding) โดยแช่แข็งแบบ quick frozen ที่อุณหภูมิ -10°C พบว่า แบ่งไฮดรอกซีโพรพิลทนต่อการแยกของน้ำเนื่องจากภาวะ freeze และ thaw ได้ดีที่สุด แต่แบ่งไฮดรอกซีโพรพิลทนต่อความร้อน แรงกระทำ และกรดต่ำ แบ่งเปียกจึงเหนียวและเหนียวยึด (long and cohesiveness) มาก จึงมักนำแบ่งไฮดรอกซีโพรพิลหรือแบ่งที่ตัดแปรด้วยปฏิกิริยาแทนที่โดยใช้สารต่างๆมาตัดแปรร่วมกับวิธีการหรือปฏิกิริยาอื่นๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติของแบ่งให้ดีขึ้น โดยเฉพาะการตัดแปรด้วยปฏิกิริยาเชื่อมขวางซึ่งจะทำให้แบ่งทนต่อความร้อน แรงกระทำ และกรดได้ดีขึ้น (34-37, 42, 43)

2.2.2 การตัดแปรแป้งด้วยปฏิกิริยาเชื่อมขวาง

การตัดแปรแป้งด้วยปฏิกิริยาเชื่อมขวางเป็นการปรับปรุงสมบัติของแป้งโดยใช้สารที่มีหมู่สำหรับเกิดปฏิกิริยาตั้งแต่ 2 หมู่ขึ้นไป เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลบนโมเลกุลแป้งตั้งแต่ 2 โมเลกุลขึ้นไป สารเหล่านี้ได้แก่ อิพิกลอโรไฮดริน ฟอสฟอรัสออกซิดคลอไรด์ โซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต อะโครลีน (acrolein) เป็นต้น ปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นอาจเป็นปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันหรือเอสเทอร์ิฟิเคชัน (44) แป้งตัดแปรด้วยปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่จะใช้เป็นวัตถุเจือปนในอาหารได้มี 2 ชนิด คือ แป้งไดสตาร์ชฟอสเฟตและแป้งไดสตาร์ชกลีเซอรอล ซึ่งต้องมีสมบัติตามข้อกำหนดจึงใช้ได้ (26,27)

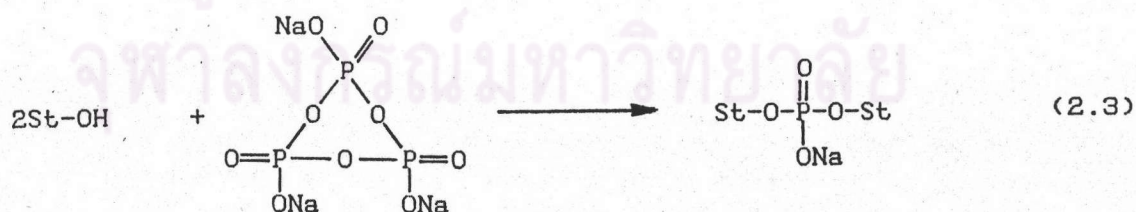
2.2.2.1 สมบัติของแป้งตัดแปรด้วยปฏิกิริยาเชื่อมขวาง

ปฏิกิริยาเชื่อมขวางเกิดได้ 2 ลักษณะ คือ เกิดการเชื่อมขวางภายในโมเลกุลและระหว่างโมเลกุล แต่ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติของแป้งคือการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล (24) เพราะพันธะที่เกิดขึ้นเป็นพันธะโควาเลนต์จึงแข็งแรงมาก แรงยึดเหนี่ยวภายในเม็ดแป้งจึงสูงและยังมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเนื่องจากพันธะไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นด้วยโครงข่ายตาข่าย (micellar network) ในเม็ดแป้งจึงแข็งแรงขึ้น (7) สมบัติของแป้งตัดแปรที่ได้จะแตกต่างจากแป้งธรรมชาติดังนี้ อุดหนุมิการเกิดเจลสูงขึ้น การพองตัวและการละลายลดลง ความหนืดที่จุดสูงสุดในช่วง heating จาก Brabender Visco-Amylogram ลดลง ทนต่อความร้อน กรด และแรงกระทำมากขึ้น จึงเหมาะกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องผ่านภาวะต่างๆดังกล่าว (44-47) แป้งเปียกที่ได้จะข้น แต่ไม่เหนียวยึด (short-salve cohesive) และชุ่มทิบ (2) แป้งไดสตาร์ชกลีเซอรอลเกิดจากปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชัน พันธะจึงแข็งแรงกว่าพันธะที่เกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันของแป้งไดสตาร์ชฟอสเฟต แต่ปัจจุบันไม่นิยมผลิตและใช้ในอุตสาหกรรม เนื่องจากเกรงว่าอนุมูลคลอโรไฮดรินที่เป็นสารก่อมะเร็งอาจตกค้างมากเกินไป (48) ดังนั้นการวิจัยนี้จึงเลือกตัดแปรแป้งด้วยปฏิกิริยาเชื่อมขวางของพันธะฟอสเฟต

การตัดแปรแป้งด้วยหมู่ฟอสเฟตเป็นที่รู้จักกันมานาน ผลิตผลสำคัญที่ได้มี 2 ชนิด คือ แป้งโมโนสแตร์ฟอสเฟตและแป้งไดสแตร์ฟอสเฟต ขึ้นกับชนิดของสารและภาวะที่ใช้ในการตัดแปร แป้งโมโนสแตร์ฟอสเฟตได้จากการตัดแปรด้วยเกลือของออร์โธหรือไพโรหรือไตรโพลีฟอสฟอริกแอซิด แป้งไดสแตร์ฟอสเฟตได้จากการตัดแปรแป้งด้วยฟอสฟอรัสออกซิดคลอไรด์หรือโซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต (45,46) ในการวิจัยนี้เลือกใช้โซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต แป้งไดสแตร์ฟอสเฟตจำแนกออกเป็น 2 พวกตามระดับการแทนที่หรือระดับการเชื่อมขวางของหมู่ฟอสเฟต (degree of cross-linking, D.P.) คือ แป้งที่มีระดับการแทนที่สูง (D.S. ประมาณ 5×10^{-3} หรือ D.P. ประมาณ 200 หน่วยกลูโคสต่อ 1 พันธะ) ไม่พองตัวในน้ำเดือด และแป้งที่มีระดับการแทนที่ต่ำ (D.S. ประมาณ 1×10^{-5} หรือ D.P. ประมาณ 10,000 หน่วยกลูโคสต่อ 1 พันธะ) (25) สามารถพองตัวที่อุณหภูมิสูง

2.2.2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตแป้งไดสแตร์ฟอสเฟต

การผลิตแป้งไดสแตร์ฟอสเฟตด้วยโซเดียมไตรเมตาฟอสเฟตจะตัดแปรในระบบที่เป็นน้ำ เพราะโซเดียมไตรเมตาฟอสเฟตละลายน้ำได้ดี (49,50) ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาคลายคลึงกับการตัดแปรแป้งด้วยโพสฟิโนออกไซด์ กล่าวคือ ปฏิกิริยาจะเกิดในภาวะที่เป็นด่างจึงต้องเติมสาร alkali เพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยา เพราะกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบ base หรือ alkali catalyst (สมการที่ 2.3) เช่นกัน (49) โดยปรับ



Starch

Sodium trimetaphosphate

Distarch phosphate

ให้ pH อยู่ในช่วง 9-12 (34, 49, 51) หรือเติมโซเดียมประมาณ 0.05 โมลต่อแป้งแห้ง 1 โมล และถ้าความเข้มข้นของโซเดียมไอออนในระบบมากขึ้นปฏิกิริยาจะเกิดดีขึ้น แต่ไม่เกิน 0.4 โมลต่อลิตร (49) และปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (52) แต่ควรต่ำกว่าอุณหภูมิการเกิดเจลของแป้ง (45) เพื่อป้องกันการเกิดเจลในเซชันในระหว่างการตัดแปร ช่วงอุณหภูมิที่นิยมใช้ประมาณ 32.2° - 51.7 °C (หรือ 90° - 125 °F) (35, 49, 51) เนื่องจากแป้งไคสตาร์ชฟอสเฟตมีอุณหภูมิการเกิดเจลสูงกว่าแป้งธรรมชาติ จึงไม่จำเป็นต้องเติมสารช่วยยับยั้งการเกิดเจลในเซชัน อย่างไรก็ตาม การเติมเกลือของต่าง เช่น โซเดียมซัลเฟต, โซเดียมคลอไรด์ในระบบด้วยจะเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาได้ เพราะช่วยป้องกัน leaching ของโมเลกุลแป้งในระหว่างการตัดแปร (53) แป้งไคสตาร์ชฟอสเฟตที่มีได้ตัดแปรจากแป้งสาลีและแป้งมันฝรั่งจะใช้กับผลิตภัณฑ์อาหารต้องมีปริมาณฟอสเฟตตกค้างซึ่งวิเคราะห์ในรูปของฟอสฟอรัสไม่เกินร้อยละ 0.04 (โดยน้ำหนัก) นอกจากนี้การตัดแปรแป้งโดยใช้ฟอสฟอรัสออกซิคลอไรด์ ปริมาณที่ใช้ต้องไม่เกินร้อยละ 0.1 (โดยน้ำหนักแป้งแห้ง) แต่ไม่กำหนดปริมาณของโซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต (26, 27) อาจใช้ประมาณ ร้อยละ 0.01-3.0 (โดยน้ำหนักแป้งแห้ง) แต่นิยมใช้เพียง ร้อยละ 0.01-0.6 (โดยน้ำหนักแป้งแห้ง) ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาก็ประมาณ 1/2-8 ชั่วโมง (34-35, 49, 51) ขึ้นกับสมบัติของแป้งที่ต้องการและภาวะในการตัดแปร

แป้งไคสตาร์ชฟอสเฟตทนทานต่อความร้อน แรงกระทำและกรดได้ดี จึงนิยมใช้แป้งที่มีระดับการเชื่อมขวางต่ำเป็นสารให้ความข้นหนืดแก่ผลิตภัณฑ์อาหารหลายชนิด เช่น ไส้พาย (fruit pie filling) น้ำสลัดต่างๆ (salad dressing) อาหารเด็ก ชูปกป้อง ฯลฯ (45, 46) แต่ลักษณะของแป้งเปียกชุ่มทึบและเกิดการแยกของน้ำเร็ว ทำให้อายุการเก็บรักษาสั้น (3)

2.2.3 การตัดแปรแป้งด้วยปฏิกิริยาแทนที่ร่วมกับปฏิกิริยาเชื่อมขวาง

การปรับปรุงสมบัติของแป้งด้วยปฏิกิริยาร่วมระหว่างการแทนที่และการเชื่อมขวางจะดึงสมบัติที่ดีของแป้งที่ได้จากการตัดแปรด้วยปฏิกิริยาหนึ่งไปทดแทนสมบัติที่ไม่ต้องการของ

แป้งดัดแปรที่เกิดจากอีกปฏิกิริยาหนึ่ง แป้งที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซีโพรพิลร่วมกับปฏิกิริยาเชื่อมขวางของหมู่ฟอสเฟตเรียกว่า แป้งไฮดรอกซีโพรพิลไดสตาร์ชฟอสเฟต ซึ่งนิยมดัดแปรในระบบที่เป็นน้ำ Caracci และ Yoshida (35) ดัดแปร waxy starch ด้วยปฏิกิริยาเชื่อมขวางก่อนปฏิกิริยาแทนที่ Goldstein และคณะ (42) พบว่า ระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซีโพรพิลในแป้งที่ได้จากการดัดแปรแป้งข้าวโพดด้วยปฏิกิริยาแทนที่ก่อนการดัดแปรด้วยปฏิกิริยาเชื่อมขวางโดยใช้ฟอสฟอรัสออกซิคลอไรด์จะสูงกว่าแป้งที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาเชื่อมขวางก่อนปฏิกิริยาแทนที่ อาจเป็นเพราะปฏิกิริยาเชื่อมขวางของหมู่ฟอสเฟตที่เกิดขึ้นบนผิวของเม็ดแป้ง (51) เป็นอุปสรรคต่อการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ Robinson และ Tuschhoff (54) พบว่า แป้งที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาเชื่อมขวางก่อนปฏิกิริยาแทนที่ จะทนต่อภาวะ freeze และ thaw ได้น้อยกว่าแป้งที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาแทนที่ก่อน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยหมู่ฟอสเฟตเป็นปฏิกิริยาเอสเทอร์นิเคชันซึ่งจะเกิด deesterification หรือ esterinterchange ได้เองจากต่างในขณะที่ดัดแปรแป้งด้วยปฏิกิริยาแทนที่

แป้งที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาแทนที่ร่วมกับปฏิกิริยาเชื่อมขวางสามารถทนต่อความร้อน แรงกระทำ และกรดได้ดี แป้งเปียกมีลักษณะข้นเหนียวแต่ไม่เหนียวยืด และรักษาสภาพของแป้งเปียกได้ดีแม้เก็บที่อุณหภูมิต่ำ เกิดการแยกชั้นของน้ำช้า จึงเหมาะที่จะใช้เป็นสารให้ความข้นเหนียวแก่ผลิตภัณฑ์ที่ต้องเกี่ยวข้องกับความร้อนหรือต้องผ่านภาวะ freeze-thaw หลายๆ ครั้ง (32, 34, 54) นอกจากนี้ในระยะแรกที่ได้รับความร้อนความหนืดของแป้งเพิ่มขึ้นช้า แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความหนืดจะเพิ่มขึ้นจึงเหมาะที่จะใช้เป็นสารให้ความข้นเหนียวแก่อาหารกระป๋อง เพราะในระหว่างการฆ่าเชื้อความร้อนจะกระจายได้เร็ว (42, 55-57) ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะข้นเหนียวและเกิดการเปลี่ยนแปลงในระหว่างการเก็บรักษาช้า