



1. กระบวนการผลิตเนื้อปรรุจกระป๋อง

1.1 กระบวนการผลิตโดยสากล (2)

โดยทั่วไปเริ่มจากขั้นตอนตามลำดับดังนี้ ซ้ำปุ, แยกส่วน, ล้าง, ต้ม, ทำให้เย็น, แกะเนื้อ, จุ่มในสารละลายกรด, ล้างน้ำ, จุ่มในน้ำเกลือ, ล้างน้ำ, สะเด็ดน้ำ, บรรจุกระป๋อง และปิดกระป๋อง, นิ่งฆ่าเชื้อ, ทำให้เย็น

การซ้ำปุ ทำได้หลายวิธี อาทิทางลงจตุรรวมประสาทจากบริเวณเหนือปากลงสู่ด้านล่างก่อนไปข้างหลัง หรือนำปุแช่น้ำจืดอุณหภูมิ 10 °C นาน 3 ถึง 5 ชั่วโมง หรือ ที่ 37 °C ถึง 50 °C ประมาณ 30 นาที วิธีที่นับว่าประหยัดคือนำปุเข้าห้องเย็นอุณหภูมิ -30 °C นาน 30 นาที สำหรับปุเล็ก และ 60 นาทีสำหรับปุใหญ่

การแยกส่วนปุ มีจุดมุ่งหมายที่จะขจัดอวัยวะภายในและเลือด เนื้อป้องกันการผิดปกติเรื่องสีในเนื้อปุ ขั้นตอนนี้จะประกอบด้วย การแกะกระดอง ตัดแบ่งตัวปุเป็นซ้ายและขวา

การล้าง จะทำต่อเนื่องจากการฆ่าแหละทันทีโดยอาศัยมิด หรือแปรง การล้างด้วยน้ำที่มีแรงดันสูงจะช่วยให้ทำความสะอาดง่ายขึ้น

การต้มปุที่ฆ่าแหละแล้ว ปกติใช้เวลาไม่เกิน 30 นาที จุดประสงค์ของการต้มก็เพื่อให้การแกะเนื้อออกจากเปลือกทำได้สะดวกขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยลดปริมาณจุลินทรีย์และหยุดการทำงานของเอนไซม์บางชนิดลงได้ การต้มอาจต้มในน้ำเดือด หรือใช้ไอน้ำ น้ำที่ใช้ต้มอาจผสมเกลือ 2-3 % ในบางแห่งเติมโซเดียมไบคาร์บอเนต 0.12 % เพื่อให้การแกะง่ายขึ้นแต่จะเพิ่มความเป็นด่างให้ปุ ในบางแห่งจะต้มปุที่อุณหภูมิ 60-65 °C ประมาณ 10 นาที เพื่อให้เนื้อปุแข็งตัวก่อนแล้วจึงล้างปุในน้ำสะอาดก่อนที่จะนำมาต้มต่อไปจนสุกได้ที่ วิธีต้มแบบนี้ก็เพื่อต้องการล้างเลือดปุซึ่งยังไม่แข็งตัวที่อุณหภูมิ 60-65 °C ออกเสียก่อน

การทำให้เย็น จุดประสงค์เพื่อให้เนื้อปุหดตัวแยกจากเปลือก และป้องกันการสูญเสียน้ำหนักมากเกินไป ทั้งยังช่วยรักษากลิ่นรส และลักษณะสัมผัสที่ดีของปุไว้ การทำให้เย็นอาจใช้น้ำเย็นอุณหภูมิ 3 °C แช่ปุในน้ำที่ไหลเวียนนาน 1-2 ชั่วโมง

การแกะเนื้อ โดยมากใช้มือแกะโดยอาศัยมิดขนาดเล็กหรือช้อน บางแห่งอาจใช้เครื่องรีดเนื้อปุออกจากเปลือก และอาศัยน้ำแรงดันสูงช่วย แต่จะได้เนื้อสัมผัสที่ไม่ดีเท่าการใช้มือแกะ ในขั้นตอนจะทำความสะอาดโดยเก็บเศษเปลือกออกทิ้งไปด้วย

การจุ่มในสารละลายกรด จุดประสงค์ก็เพื่อป้องกันการผิปกติเรื่องสี ซึ่งมีสาเหตุจากฮีโมไซยานิน (hemocyanin) ในเลือดปู รวมทั้งแอมโมเนีย (ammonia) และสารประกอบซัลเฟอร์ ที่แตกตัวมาจากกรดอะมิโนในขณะให้ความร้อน กรดที่ใช้ อาจจะเป็นกรดอะซิติกเข้มข้น 3.5 % จุ่มนาน 15 วินาที หรือใช้กรดซิตริก (citric acid) เข้มข้น 1 % นอกจากนี้การจุ่มปูในกรด ก็เพื่อป้องกันการผิปกติจากการเกิดสีดำของปู อันเนื่องจากไฮโดรเจนซัลไฟด์ (hydrogen sulphide) ที่เกิดจากการสลายตัวของกรดอะมิโน ทำปฏิกิริยากับเฟอร์รัสไอออน (ferrous ion) ที่เป็นองค์ประกอบของกระป๋อง ปฏิกิริยานี้เกิดได้ดีในสภาพที่เป็นด่าง ในบางแห่งจุ่มปูในกรดซิตริกเข้มข้น 1 % ร่วมกับเกลือ 1 % สารละลายจะมี pH ประมาณ 3 และอาจมีอะลูมิเนียมซัลเฟต (aluminium sulphate) หรือ ซิงค์ซัลเฟต (zinc sulphate) 0.04 % เพื่อลดความผิปกติด้านสี วิธีนี้ไม่ต้องล้างเนื้อปูด้วยน้ำอีก

การล้างด้วยน้ำสะอาด หลังการนำเนื้อปูจุ่มในกรดจะล้างปูในน้ำสะอาดอีกครั้ง

การจุ่มในน้ำเกลือ อาจใช้ความเข้มข้นของน้ำเกลือ 90 องศา salinometer แช่เนื้อปูนาน 15 วินาที pH เนื้อปูในขณะนี้ประมาณ 6-7 ซึ่งจะป้องกันออกซิเดชัน (oxidation) ได้ ในขั้นตอนนี้ยังช่วยแยกเศษเปลือกปูที่ลอยออกได้ด้วย ถ้าพบว่าหลังการผลิตปูเสียน้ำหนักมาก ก็จะใช้ น้ำเกลือเข้มข้น 5% ล้างเนื้อปูหลังการต้ม

การล้าง ใช้น้ำเย็นที่สะอาด

การสะอาดน้ำ ใช้เวลาประมาณ 5-10 นาที

การบรรจุ นิยมใช้กระป๋องที่เคลือบแลคเกอร์ (lacquer) ชนิด C-enamel อยู่ภายใน เพื่อต้านทานการกัดกร่อนของกำมะถัน และอาจใช้กระดาษพิเศษที่เรียกว่า "vegetable parchment paper" ห่อเนื้อปูอีกชั้นหนึ่ง เมื่อบรรจุแล้วจะเติมสารละลายผสมของเกลือซิเตรท และเพื่อป้องกันการเกิดผลึกคล้ายแก้ว (sturvites) จึงอาจเติมโซเดียมเฮกซะเมตาฟอสเฟต (sodium hexametaphosphate) เข้มข้น 0.22 % ร่วมกับซิตริก 0.177 % ลงในผลิตภัณฑ์ก่อน แล้วจึงปิดกระป๋องด้วยระบบสุญญากาศ กระป๋องที่ปิดฝาสนิทแล้วไม่ควรปล่อยทิ้งไว้นานเกิน 30 นาที ในระหว่างรอฆ่าเชื้อ

การนึ่งฆ่าเชื้อ จะใช้ความร้อนในระดับสเตอริไลซ์ (sterilization) โดยทั่วไปจะใช้อุณหภูมิไม่เกิน 110 °C ส่วนระยะเวลาขึ้นกับขนาดของกระป๋องและน้ำหนักที่บรรจุ

การทำให้เย็น หลังการนึ่งฆ่าเชื้อแล้วควรทำให้เย็นลงเหลือ 38 °C แล้วจึงทำให้แห้ง

1.2 กระบวนการผลิตเนือปุ๋ยบรรจุกระป๋องของไทย (8)

สภาพปุ๋ยที่จับได้ในประเทศ โดยอวนจมปุ๋ยหรืออวนลากปุ๋ย จะตายเกือบทั้งหมด ดังนั้น ขั้นตอนการฆ่าปุ๋ย, แยกส่วน และล้างจึงไม่มี ปุ๋ยที่จับได้จะนำมาต้ม, ทำให้เย็น, แยกเนือ โดยชาวประมง และเมื่อถึงโรงงานแปรรูปสัตว์น้ำ จะแช่ในน้ำเกลือเข้มข้นเพื่อแยกสิ่งสกปรก, ล้างน้ำต้ม, ทำให้เย็น, สะเด็ดน้ำ, ทำความสะอาด, บรรจุ, ฝังเข้าเชื้อ โดยทั่วไปแล้วปุ๋ยที่จับโดยอวนจมปุ๋ย (รูปที่ 1) จะอยู่บนเรือประมาณ 1 วัน ก่อนนำมาต้ม ส่วนปุ๋ยที่ติดมากับอวนลากหน้าดิน จะอยู่บนเรือตั้งแต่ 1 ถึง 14 วัน ปุ๋ยที่จับได้ในวันท้าย ๆ ก่อนเรือจะเข้าฝั่งเท่านั้น ที่ยังมีสภาพความสดพอต่อการนำมาผลิต

การต้มปุ๋ย จะช่วยหยุดการทำงานของเอนไซม์ในเนือและจากตัวอ่อนของปุ๋ย ซึ่งจะเริ่มทำงานทันทีที่ปุ๋ยตาย เพราะขาดการควบคุมทางชีวเคมีตามปกติ (9) การต้มปุ๋ยจะทำให้เกิดกลิ่นและรสชาติที่เฉพาะของปุ๋ย ชาวประมงจะใช้กระชอนขนาดใหญ่ เติมน้ำและตั้งไฟ โดยปุ๋ยจะจมอยู่ที่น้ำ เมื่อน้ำเดือดได้ประมาณ 2 นาทีก็จะนำปุ๋ยขึ้น (รูปที่ 2)

การทำให้เย็น โดยใช้น้ำเย็นที่ใช้ตามบ้าน ปุ๋ยที่ต้มแล้วจะถูกแช่ลงในถังน้ำเย็น แต่ในบางพื้นที่ก็จะละเลยการปฏิบัติในขั้นตอนนี้ โดยปล่อยให้ต้มแล้วให้เย็นที่อุณหภูมิสิ่งแวดล้อม

การแยกเนือ จะเริ่มจากการแยกกระดองปูออก แล้วจุ่มน้ำล้างอวัยวะภายในตัวปู ใช้มีดขูดเหงือกออกทิ้ง หักตัวปูเป็น 2 ส่วน คือ ขาและขาเวดัดก้ามและขาเพื่อแยกแคะเนือ ส่วนอกจะแคะออกให้เป็นก้อนใหญ่ที่สุด เศษเนือที่อยู่ตามเปลือกจะเป็นเศษเนือขาว ส่วนก้ามและขา ก็จะถูกเก็บแยกออกจากเนือออกและเศษเนือขาว (รูปที่ 3) ปุ๋ยที่นำมาแคะเนือในประเทศไทยจะมีน้ำหนักเนือที่แคะได้เทียบกับน้ำหนักก่อนแคะเป็นร้อยละ 30 เนือปุ๋ยจะถูกเก็บในถุงพลาสติก แช่ในถังพลาสติกที่มีน้ำแข็ง หรือเก็บในลังไม่มีน้ำแข็งช่วยในการเก็บรักษา (4) (รูปที่ 4) เนือปุ๋ยจากชาวประมงจะมีพ่อค้าคนกลางรวบรวมนำส่งโรงงานแปรรูปสัตว์น้ำ เมื่อถึงโรงงานเนือปุ๋ยจะถูกรวบรวมแช่ในน้ำเกลือเข้มข้น เพื่อให้สิ่งสกปรกลอยตัวขึ้นสู่ผิวน้ำเกลือ ส่วนเนือจะจม

การล้างน้ำ ปุ๋ยผ่านการแช่ในน้ำเกลือเพื่อแยกสิ่งสกปรกออกแล้วจะถูกล้างในน้ำสะอาด แล้วตั้งให้สะเด็ดน้ำ

การต้ม การต้มเป็นขั้นตอนที่สำคัญของการผลิตเนือปุ๋ยบรรจุกระป๋องเนือปุ๋ย เมื่อถึงขั้นตอนนี้เนือปุ๋ยจะมี pH อยู่ในช่วง 7.5 ถึง 8 ซึ่งค่อนข้างเป็นด่างจึงต้องต้มด้วยกรดเพื่อปรับ pH ให้ลงมาอยู่ในช่วง 6.2 กรดที่นิยมใช้คือกรดซัลฟิวริก ในขณะที่เดียวกันสารเจือปนอาหารต่าง ๆ จะถูกนำมาใช้ในขั้นตอนนี้เช่น Sodium metabisulphite และ EDTA เพื่อปรับปรุงคุณภาพสีของเนือปุ๋ย ใช้ Sodium hexametaphosphate เพื่อป้องกัน Struvite และสารโพลีฟอสเฟต (polyphosphate) เพื่อรักษาน้ำหนักหลังการต้ม การต้มนอกจากช่วยให้สารเจือปนอาหารทำปฏิกิริยากับเนือปุ๋ยได้ทั่วถึงแล้ว ยังช่วยให้น้ำหนักของของแข็ง (solid weight) คงที่ ทำให้ผู้ผลิต

สามารถคำนวณน้ำหนักการบรรจุ และน้ำหนักหลังการผ่านความร้อนได้แม่นยำขึ้น

การทำให้เย็น เนื้อที่ต้มนิยมบรรจุ ในตะแกรงเหล็กไร้สนิม (stainless steel) จึงสามารถยกตะแกรงเนื้อที่ต้ม แคล่งในน้ำเย็นที่ผสมน้ำแข็งได้ทันที

การเสเด็ดน้ำ จะกำหนดเวลาเสเด็ดน้ำ ให้เหมาะสมกับน้ำหนักหลังการต้ม

การทำความสะอาด เนื้อที่ผ่านการต้มจะถูกทำความสะอาด โดยเก็บเศษเปลือกของปูออก ขั้นตอนนี้จัดเป็นขั้นตอนที่จำเป็นของปูที่ผลิตในเมืองไทย เพราะเนื้อปุมักมีสิ่งสกปรกติดมาเป็นจำนวนมาก ในบางแห่งจะเพิ่มขั้นตอนทำความสะอาดวัตถุดิบก่อนการต้มไปด้วย

การบรรจุ ขนาดบรรจุที่นิยมคือกระป๋องขนาด 307 x 113 น้ำหนักบรรจุ 135-140 กรัม น้ำหนักสุทธิประมาณ 200 กรัม กระป๋องที่ใช้บรรจุต้องเคลือบ C- enamel ด้านในและใช้กระดาษชนิดพิเศษห่อปู ปูที่บรรจุกระป๋องแล้วจะเติมสารละลายผสมที่มีเกลือ 2- 4 % น้ำตาล 1-3 % EDTA 0.05-0.3 % สารปรุงรสเช่น ผงชูรส ในบางแห่งอาจเติมสารแต่งกลิ่น รส และ โพลีฟอสเฟต

2. ความผิดปกติเรื่องสีในเนื้อปูบรรจุกระป๋องผ่านความร้อน

2.1 การเกิดสีฟ้า (Blue discoloration)

Blue discoloration เป็นลักษณะสีที่ผิดปกติ เกิดได้ทั้งที่บริเวณผิวหรือภายในของก้อนเนื้อ มีลักษณะเป็นสีฟ้าปนเทา ซึ่งพบได้ในเนื้อปูบรรจุกระป๋องที่ผ่านความร้อนนิ่งฆ่าเชื้อ

(11) แต่มีรายงานว่า พบสีฟ้าในปู King crab (*Paralithodes camtschatica*) ที่แช่เยือกแข็งได้เช่นกัน (10) แต่ไม่รุนแรงเท่าปูที่ผ่านความร้อนสูง นอกจากนี้ปูที่ต่างชนิดกันจะเกิดสีฟ้าได้ในระดับที่แตกต่างกัน เช่นปู *Callinectes sapidus* (blue crab) จะพบการเกิดสีฟ้าได้มากกว่าเนื้อปูสกุลอื่น ๆ (11) สาเหตุการเกิดสีฟ้าสรุปประเด็นได้ 5 ประการดังนี้

1) เกิดสารประกอบธาตุเหล็ก (Iron compounds) Waters (9) ทดลองเติมเกลือเฟอร์ริก (ferric) และเฟอร์รัส (ferrous) ในเนื้อปู *Callinectes sapidus* บรรจุกระป๋อง แล้วผ่านความร้อน พบว่าจะเกิดสีฟ้ามากกว่าเนื้อปูที่เติมเกลือคิวปริค (cupric) และคิวปรัส (cuprous) ในขณะที่ตัวอย่างควบคุม (control) ไม่ผิดปกติ แต่ในปู Dungeness พบว่าการเติมเกลือที่ให้ ions ทั้ง 4 ชนิดจะให้เกิดสีฟ้าได้พอกัน (12)

2) เกิดสารประกอบธาตุทองแดง (Copper compounds) มีรายงานการทดลองใช้เนื้อปู King crab ไม่เติมสารเคมีบรรจุลงกระป๋องผ่านความร้อน แล้วแยกเนื้อส่วนที่เกิดสีฟ้าออกจากเนื้อที่สีปกติ เมื่อวิเคราะห์ระดับเหล็กในเนื้อทั้งสองสี พบว่ามีปริมาณเท่ากัน (13) นอกจากนี้มีรายงานที่แสดงว่า มีความสัมพันธ์ระหว่างการเกิดสีฟ้ากับระดับปริมาณทองแดงในปู Dungeness และปู King crab สันนิษฐานกันว่าสารประกอบ คอปเปอร์ซัลไฟด์ (copper sulphide) คอปเปอร์ซัลเฟต (copper sulfate) และสารประกอบเชิงซ้อน

คอปเปอร์แอมโมเนีย (copper-ammonia complex) เป็นสาเหตุของการเกิดสีฟ้า (13, 14, 15, 17)

3) เกิดเมลานิน (Melanin) นักวิจัยหลายท่านเชื่อว่าสีฟ้าเกิดจาก oxidation ของ phenolic compound เช่น tyrosine โดยเอ็นไซม์ tyrosinase (เกิดสีดำของเมลานิน โดยพบ tyrosinase ในส่วนน้ำเลือด (blood plasma) ของปู spider crab (*Maia squinado*) และพบในเซลล์เนื้อ เมื่อเซลล์แตก tyrosinase จะทำให้เกิดเมลานินได้ Babbitt และคณะ (12) ได้แยกฟินอล (phenol) จากเนื้อปู Dungeness โดยทำ dialysis แล้วพบว่าไม่เกิดสีฟ้าภายหลังการผ่านความร้อน แม้ว่าเติมทองแดงหรือเหล็กลงในกระป๋อง แต่จะเกิดสีฟ้าเมื่อเติมฟินอลลงไป และเมื่อทำ dialysis สามารถแยกทองแดงออกจากเม็ดสีฟ้าได้ จึงเชื่อว่าทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ของปฏิกิริยานี้ แต่มีรายงานขัดแย้งของ Oshima (15) ซึ่งทดลองเติม tyrosinase ลงในเนื้อปู King crab แล้วพบว่ามีความแตกต่างจากเนื้อสีฟ้าที่ Babbitt และคณะทดลองมาก Dassow และ Groninger (10) ได้ทดลองเกี่ยวกับเมลานิน แล้วลงความเห็นว่าเมลานินไม่ใช่สาเหตุของการเกิดสีฟ้า

4) เกิดสารประกอบไบยูเรท (Biuret compound) Feller และ Parks (19) เสนอว่าการเกิดสีฟ้าเกิดจาก ไบยูเรททำปฏิกิริยากับทองแดง ซึ่งมาจาก hemocyanin ในเลือดปู (biuret reaction) โดยเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ลงในเนื้อปู King crab พบว่ามีสีผิดปกติเกิดขึ้นคล้ายสีฟ้า

5) เกิดสารเชิงซ้อนของทองแดง-โปรตีน (Copper-protein complex) มีรายงานว่าพบ hemocyanin ในเนื้อสีฟ้าที่ผิดปกติในเนื้อปู King crab แต่ไม่พบในเนื้อสีปกติ จึงได้ทดลองนำเฉพาะ hemocyanin จากปู King crab มารวมกับสารประกอบ sulfide แล้วผ่านความร้อน ผลคือเกิดสีน้ำเงินแกมเขียว ในขณะที่การใช้เนื้อส่วนขาบดทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนซัลไฟด์ แล้วไม่เกิดสีน้ำเงินแกมเขียว แสดงว่า hemocyanin มีสารที่ก่อให้เกิดสารสีฟ้า แต่ไม่มีในกล้ามเนื้อ นอกจากนี้ Inoue และ Motohiro (20) ได้พบความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงระหว่างความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อน ฮีโมไซยานิน-ซัลไฟด์ (hemocyanin-sulfide complex) กับความเข้มของสี ในขณะเดียวกัน Dassow และ Groninger (10) เชื่อว่าสีฟ้าเป็น hemocyanin-ammonia-sulfur compound โดยฮีโมไซยานินมาจากส่วนเลือด แอมโมเนียและกำมะถันมาจากส่วนของโปรตีนในเนื้อปู

2.2 การเกิดสีน้ำตาล (Brown discoloration)

Nagasawa (21) รายงานว่า hexosamine ในเนื้อปูมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ด (Maillard reaction) เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำตาลรีดิวซ์ (reducing sugar) ทำให้เกิดสารสีน้ำตาลในเนื้อปูได้

2.3 การเกิดสีดำ (Black discoloration)

สีดำในเนื้อปูคือ ferrous sulfide เกิดจากสารประกอบกำมะถันที่ระเหยได้ (volatile sulfide compound) คือ hydrogensulfide ทำปฏิกิริยากับ ferrous ion จากกระป๋องที่ใช้บรรจุ (17) ซึ่งสีคล้าย blueing มาก แต่ในกรณีของ blackening จะสังเกตเห็นว่าสีดำจะเริ่มจากบริเวณที่เนื้อปูสัมผัสกับกระป๋องเท่านั้น (23) pH ที่สูงขึ้นหลังจากการเก็บปูในกระป๋องจะเร่งให้เกิดสีดำได้เร็วขึ้น ในทางตรงกันข้ามที่ pH ต่ำการเกิด H_2S หลังผ่านความร้อนจะเกิดได้น้อย เพราะการไอออนไนซ์ (ionize) ของ H_2S เป็นไปได้น้อย (24)

2.4 การเกิดสีแดง (Red discoloration)

สีแดงตามก้ามหรือขาของปูเป็น astaxanthine-protein linkage ที่ส่วนเป็นโปรตีนเสียสภาพธรรมชาติ (denature) เม็ดสีแดงเหล่านี้อาจทำให้เนื้อขาวกลายเป็นสีชมพูหลังการนึ่งฆ่าเชื้อได้ (25)

3. วิธีแก้ปัญหาเรื่องการผลิตของสีในเนื้อปู

3.1 การแก้ปัญหาเรื่องการผลิตสีฟ้า

1) การล้าง เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดโดยล้างเนื้อปูก่อนการผลิต มีการทดลองกับปู Blue ปู Rock และปู Sand โดยนำเนื้อล้างน้ำเกลือเข้มข้น 2-3 % ก่อนบรรจุลงกระป๋องจะช่วยให้เนื้อไม่มีสีขาวขึ้น (17) นอกจากนี้มีการทดลองในปู Dungeness (26) และปู King crab (27) ได้ผลเช่นเดียวกัน สันนิษฐานว่าการล้างจะชะล้างเอา FeS หรือ CuS ซึ่งมีสีดำออกไป แต่มีข้อเสียคือจะชะล้างเอา กลิ่น รส ออกไปด้วยบางส่วน การล้างส่วนของลำไส้ หรืออวัยวะภายในของปูออกทิ้งไปก่อนต้มปู จะช่วยป้องกันการผลิตปกติในเรื่องสีในเนื้อปูได้ ดังมีตัวอย่างกับปู King crab (28) และปู Dungeness (26)

2) การใช้เทคนิคแยกเลือดปู โดยวิธีให้ความร้อนตามลำดับ (Fractional heating) เริ่มต้นจากการต้มปูให้ร้อนถึง 50 °C จะทำให้เนื้อปูแข็งตัว ในขณะที่เลือดปูแข็งตัวที่ 69-70 °C แล้วมาล้างน้ำ ซึ่งจะล้างเอา hemocyanin ออกไปบางส่วน วิธีนี้ได้รับการจดสิทธิบัตรตั้งแต่ปี 1939 (29)

3) การใช้วิธีขจัดเลือดปูโดยตรง (Bleeding) ทำได้โดยการตัดเส้นเลือดของปูที่ออกจากหัวใจโดยตรง หรือที่เรียกว่าวิธี "sternal artery method" ด้วยการเจาะที่จุดต่ำกว่าเส้น two tail line segment พบกันให้ลึกประมาณ 1 นิ้ว จากนั้นจะคว่ำให้เลือดไหลออกนาน 3-5 นาที วิธีนี้ต้องใช้กับปูเป็น ๆ หรืออาจใช้วิธีตัดปลายก้ามที่ไม่เคลื่อนไหว ปลายขา เพื่อให้เลือดปูไหลออกตามบาดแผล วิธีนี้เรียกว่า "Removal of appendage-end method" ใช้กับปูที่ยังไม่ตายเช่นกัน (14)

4) แก้วโดยใช้สารเคมี สารเคมีที่ใช้ได้แก่

4.1) โซเดียมไนไตรท์(sodium nitrite) มีการทดลองใช้ sodium nitrite เข้มข้น 1% สำหรับจุ่มปู Callinectes sapidus เพื่อรักษาคุณภาพสี (30)

4.2) อนุมูลโลหะบางชนิด เช่น อลูมิเนียม สังกะสี เหล็กดีบุกเข้มข้น 50 ถึง 500 ppm (31)

4.3) ฟีนิลไทโอยูเรีย (phenylthiourea) ให้ทำปฏิกิริยากับทองแดง

4.4) วิตามินซี (ascorbic acid) จุดประสงค์เพื่อป้องกัน oxidation ของ polyphenol โดย cupric ion มีรายงานว่า ascorbic acid สามารถป้องกัน blueing ในปู King crab ได้เล็กน้อย (12) แต่การทดลองของกำธร (32) กับปูลาย Charybdis cruciata กลับพบว่า blueing จะเพิ่มมากขึ้นหลังผ่านความร้อน

4.5) กรด ตัวอย่างเช่น citric, acetic, tartaric, malic อีออนลบ(negative ion) ของกรดจะรวมกับอีออนบวกของทองแดง ความเป็น catalyst จึงหมดไป นอกจากนี้กรดทำให้ pH ต่ำการไอโอไนซ์ของ hydrogen sulfide เกิดได้น้อย (24)

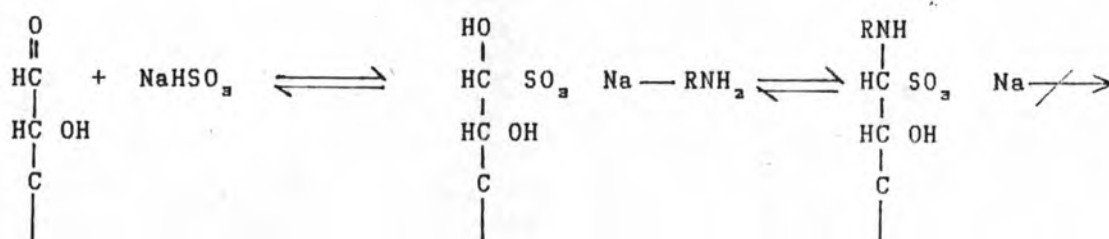
4.6) โซเดียมไบซัลไฟท์ (sodium bisulfite) เชื่อว่าคุณสมบัติการเป็น antioxidant ของ sodium bisulfite จะยับยั้งปฏิกิริยาของ phenol enzyme ป้องกันการเกิด melanin (33)

4.7) เอทิลีนไดอะมีนเตตราอะซีเตต (Ethylenediaminetetraacetate, EDTA) EDTA เป็น chelating agent จะเกิดสารเชิงซ้อนกับทองแดง และเหล็ก มีการจดทะเบียนการใช้ EDTA ตั้งแต่ปี 1954 โดยสำนักงานการอาหารและยาของสหรัฐอเมริกาอนุญาตให้ใช้ EDTA ได้ไม่เกิน 275 ppm (34)

4.8) สารประเภทฟอสเฟต (phosphate) มีการใช้ disodium phosphate ให้รวมตัวกับเหล็กและทองแดง เพื่อรักษาสีในเนื้อปู ได้จดทะเบียนใช้ตั้งแต่ปี 1948 (35)

3.2 การแก้ปัญหारेื่องการเกิดสีน้ำตาล

วิธีที่ได้ผลดีมากในขณะนี้คือ ใช้ sodium metabisulfite เพื่อให้ sulfite รวมกับ reducing sugar เมื่อรวมกับ amino acid จึงไม่เกิดสีน้ำตาลดังสมการ (18)



นอกจากนี้วิธีป้องกัน blueing ก็เป็นวิธีเดียวกับการป้องกัน browning ด้วย เพราะการลดอนุมูลโลหะก็เป็นวิธีป้องกันตัวเร่ง (catalyst) ในปฏิกิริยาการเกิดสีน้ำตาลด้วยเช่นกัน

3.3 การแก้ปัญหาเรื่องการเกิดสีดำ สามารถทำได้โดยวิธีต่อไปนี้คือ

- 1) วิธีธรรมดาที่สุดคือล้างเนื้อปู เพื่อชะล้างเลือดและ sulfur ออกไปบางส่วน (36)
- 2) ควบคุมความเป็นกรดต่างในเนื้อปู เช่นการใช้ sodium acidpyrophosphate กับปู King crab (37) การใช้ buffer ของ sodium acetate ร่วมกับ acetic acid (38)
- 3) การใช้กระป๋องที่เคลือบผิวด้านในด้วย C-enamel ทำให้ hydrogen sulfite ทำปฏิกิริยากับ zinc ใน enamel เป็น zinc sulfide ที่มีสีขาว แทนการเกิด ferrous sulfide ที่มีสีดำ (19)
- 4) ใช้กระดาษ Parchment paper กระดาษนี้เคลือบ zinc salt จึงช่วยป้องกันการเกิดสีดำจากการสัมผัสกับกระป๋องได้ ซึ่งปัจจุบันผู้ผลิตส่วนมากจะนิยมห่อเนื้อปูด้วยกระดาษชนิดนี้ (39)

3.4 การแก้ปัญหาเรื่องการเกิดสีแดง ทำได้โดย

- 1) บรรจุเนื้อขาวแยกจากเนื้อขาหรือก้าม
- 2) หลังการใช้ความร้อนฆ่าเชื้อ ควรทำให้เย็นอย่างรวดเร็ว มีการทดลองที่ได้ผลกับปู King crab มาแล้ว
- 3) หลีกเลี่ยงการใช้ปูแห้งลอกคราบ เพราะจะให้ pH สูงโดยที่ red discolour จะเกิดที่ pH สูงกว่า 7.4 ในปู King crab และ Horse hair (40)

4. การใช้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์และสารที่ให้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นวัตถุปรุงแต่งอาหาร

มีการใช้ sulfur dioxide มาแล้วหลายร้อยปี ในการทำเหล้าไวน์ของชาวอียิปต์โบราณ ต่อมาแพร่หลายในอาหารประเภทอื่นๆ เช่น ผักและผลไม้แห้งจนใน ศตวรรษที่ 19 เริ่มใช้ในอาหารประเภทเนื้อและปลา

4.1. ตัวอย่างสารประกอบซัลเฟอร์ที่ใช้ในอาหาร

Sulfur dioxide ; Sulferous acidanhydride

Sodium sulfite (Na_2SO_3)

Sodium hydrogensulfite ; Sodium bisulfite,

Sodium acidsulfite

Sodium metabisulfite, Sodium pyrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)

Potassium metabisulfite ; Potassium pyrosulfite (KHSO_3)

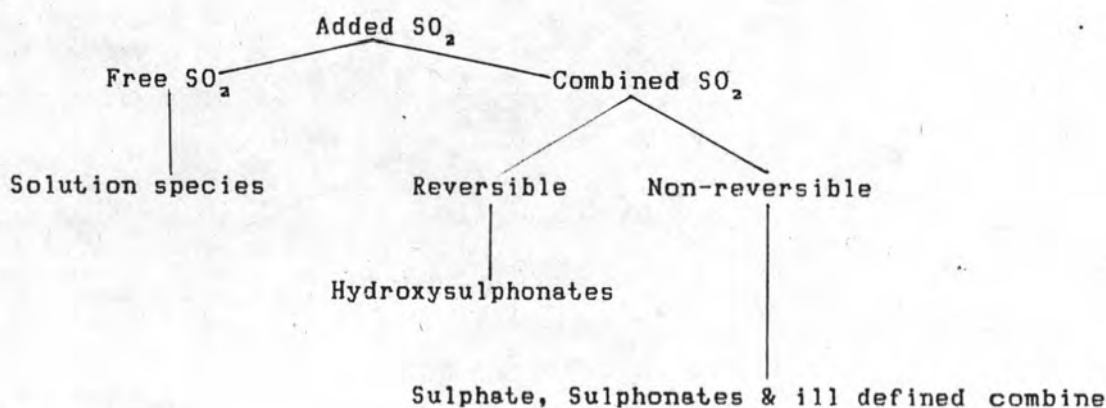
4.2. คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ sulphur dioxide

4.2.1 การละลาย

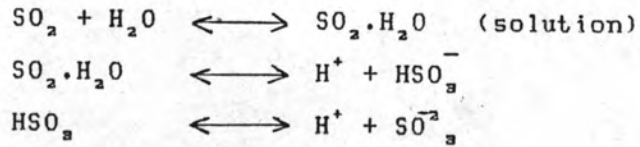
sulfur dioxide ที่ 0 °C ปริมาตร 80 ส่วน ในน้ำ 1 ส่วน
sulfur dioxide ที่ 20 °C ปริมาตร 40 ส่วนในน้ำ 1 ส่วน sulfurous acid จะมีอยู่เฉพาะในสารละลายที่มีน้ำ

4.2.3 ปฏิกิริยาทางเคมีของ sulfur dioxide ที่เกิดขึ้นในอาหาร

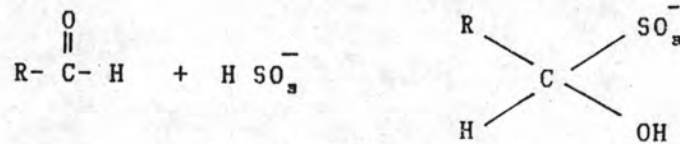
sulfur dioxide มีคุณสมบัติเป็น reducing agent ที่ยับยั้งการเกิดปฏิกิริยา browning ทั้งที่เกิดขึ้นโดยมีเอนไซม์และไม่มีเอนไซม์ จึงป้องกันการเกิด oxidation ในอาหารได้ ที่ pH ต่ำ ๆ sulphur dioxide จะทำให้ Thiamine สลายตัวได้ (41) ถ้าเติม sulphur dioxide ลงในอาหารจะเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ต่อเนื่องได้ดังนี้



ถ้าผ่าน SO_2 ลงในน้ำ จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



กลไกของปฏิกิริยา sulfite, bisulfite ion (HSO_3^-) เป็นตัวที่ป้องกัน ion-enzymic browning ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่าง amino group กับ aldo-sugar carbonyl group โดย sulfite จะรวมกับ aldo-carbonyls ดังนี้ (42)



4.3 ความปลอดภัยและความเป็นพิษ

สารประกอบ sulfite หลายชนิดมีการอนุญาตให้ใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร แต่มีขอบเขตจำกัด อนุญาตให้ใช้ sulfite, bisulfite, หรือ metabisulfite sodium หรือ potassium ในปริมาณ 30 มิลลิกรัม ต่อเนื้อกึ่งซึ่งผ่านความร้อน 1 กิโลกรัม หรือปริมาณ 100 มิลลิกรัม ต่อเนื้อกึ่งดิบ 1 กิโลกรัม และอนุญาตให้ใช้ในน้ำตาลในปริมาณสูงสุด 20 ถึง 400 มิลลิกรัมต่อ 1 กิโลกรัม โดยใช้เป็น antioxidant, bacteriostatic และการฟอกสีของน้ำตาลเป็นต้น sulfite ไม่เป็นสาเหตุให้ผู้บริโภคเกิดอาการพิษ เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้มีความเป็นพิษในระดับที่ 4 โดยขนาดที่ทำให้เกิดพิษเฉียบพลันต้องเกินกว่า 500 มิลลิกรัม ต่อน้ำหนักตัว 1 กิโลกรัม ประกอบกับในอาหารมีความชื้นหรือน้ำ และกระบวนการปรุงอาหารที่ผ่านความร้อน สาร sulfite จะสลายตัวและลดปริมาณลงด้วย (43)

5 ความรู้เกี่ยวกับ EDTA

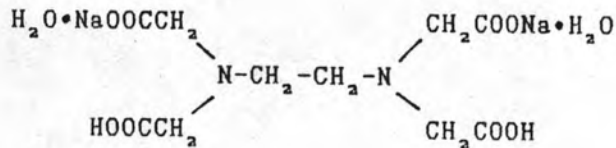
5.1 ชนิดและสูตรโครงสร้าง (44)

EDTA เป็นวัตถุเจือปนในอาหารที่หลายประเทศรวมทั้งประเทศไทยใช้ EDTA ที่ใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร อยู่ในรูปเกลือโซเดียมและเกลือแคลเซียม เช่น

5.1.1 ไดโซเดียมเอทิลีนไดเอมีนเตตราอะซิเตต

(Disodium ethylenediamine tetraacetate)

มีสูตรเคมีคือ $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ เรียกชื่อทางการค้าว่า Versene sodium มีสูตรโครงสร้างดังนี้

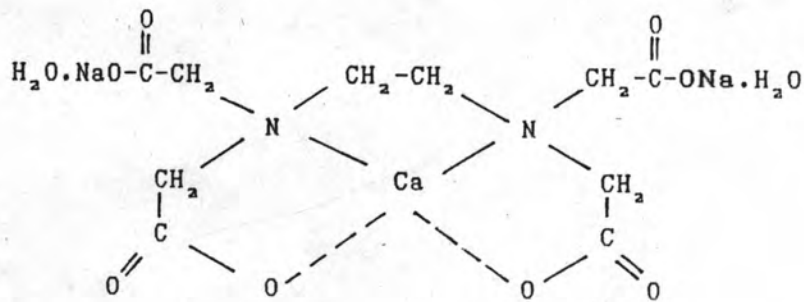


ลักษณะเป็นผลึกผงสีขาว น้ำหนักโมเลกุล 372 มีความบริสุทธิ์สูง สามารถจับอนุมูลโลหะได้ โมลต่อโมล

5.1.2 แคลเซียมไดโซเดียมเอทิลีนไดเอมีนเตตราอะซิเตต

(Calcium disodium ethylenediamine tetraacetate)

มีสูตรเคมี $C_{10}H_{12}CaN_2O_8 \cdot 2H_2O$ มีชื่อทางการค้าว่า Versene calcium มีสูตรโครงสร้างดังนี้



ลักษณะเป็นผลึกกลมขาว น้ำหนักโมเลกุล 412 เกิดจากการ chelate ของ Ca และ Na_2 EDTA มีส่วน unchelated calcium ประมาณ 1% และ unchelated EDTA (Na_4 EDTA) อีก 1%

5.2 คุณสมบัติการเป็น Sequestrant ของ EDTA ในอาหารทะเล (44)

EDTA ทำหน้าที่เป็น Chelating agent ทำให้ อาหารเกิดเสถียรภาพคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงรูป รส กลิ่น และสี เพราะในอาหารทะเล จะมีโลหะหนักตามธรรมชาติ เช่น เหล็ก ทองแดง และสังกะสีปริมาณ 100, 400 และ 600 มิลลิกรัม ต่อกิโลกรัมตามลำดับ EDTA จะรวมตัวกับโลหะเหล่านี้ เกิดสารประกอบเชิงซ้อน ความเสถียรในการยึดอนุมูลโลหะ ขึ้นอยู่กับความคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และสิ่งแวดล้อมของสารละลาย ได้แก่ ความเป็นกรด ต่าง การละลาย โดยมีค่าเสถียรภาพดังนี้

ค่า Stability constants (K_{m_1}) ของ EDTA ต่ออนุมูลโลหะต่างๆ

Metal ion	K_{m_1} ของ EDTA
Fe (+3)	25.1
Cu (+2)	8.8
Zn (+2)	16.5
Mn (+2)	14.0
Ca (+2)	10.7
Mg (+2)	8.7

5.3 การใช้วัตถุเจือปน EDTA ในอาหารทะเล (44)

จุดประสงค์เพื่อป้องกันสิ่งต่อไปนี้

5.3.1 การเปลี่ยนสีของผลิตภัณฑ์ (Discoloration)

โลหะหนักที่พบอยู่มากในอาหารทะเล ทำให้เกิดสีผิดปกติในเนื้อหลังผ่านความร้อน เช่นทองแดงจาก hemocyanin ในเลือดปูหรือสัตว์ตระกูล mollusca เมื่อทำปฏิกิริยากับ H_2S ในขณะให้ความร้อน เกิดสีฟ้าของ hemocyanin sulfide หรือเกิดสีดำของเฟอร์รัสซัลไฟด์ (FeS) จากปฏิกิริยาของ Hydrogen sulfide รวมกับเหล็กในเนื้ออาหาร EDTA จะรวมตัวกับทองแดงและเหล็กเหล่านี้ จึงสามารถป้องกันการเปลี่ยนสีได้

5.3.2 การเกิดผลึกคล้ายแก้ว (Struvite)

แมกนีเซียมจากเนื้ออาหาร ร่วมกับฟอสเฟตตามธรรมชาติ เกิดผลึกเชิงซ้อนคล้ายแก้วของ แมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟต ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) EDTA จะรวมตัว Mg จึงสามารถป้องกันการเกิดผลึกคล้ายแก้วได้

5.3.3 การเกิดกลิ่นที่ไม่ต้องการ (Off flavour and unacceptable odors)
อนุมูลโลหะทองแดงและเหล็กจะเร่งให้เกิด oxidation ของไขมันเกิดกลิ่นหืน (Rancidity)

ทำให้กลิ่นและรสผิดปกติไป EDTA จะรวมตัวกับทองแดงและเหล็กเหล่านี้ จึงสามารถป้องกันการเกิดกลิ่นผิดปกติได้

5.4 ความเป็นพิษต่อผู้บริโภค (45)

จากคุณสมบัติของ EDTA ที่สามารถจับโลหะได้นี้เอง ทำให้ร่างกายขาดโลหะบางชนิดที่จำเป็นต่อการเจริญเติบโตได้ จากรายงานการประเมินผลทางพิษวิทยา กล่าวว่าสารแคลเซียมไดโซเดียมเอทิลีนไดเอมีนเตตราอะซีเตต มีความปลอดภัยในการใช้เป็นวัตถุเจือปนอาหารมากกว่า ไดโซเดียมเอทิลีนไดเอมีนเตตราอะซีเตต เพราะสารนี้ถูกดูดซึมในลำไส้ได้น้อย ไม่มีการเผาผลาญและสะสมในร่างกาย เมื่อบริโภคสารนี้เข้าไปแล้วประมาณ 80-90 % จะถูกขับถ่ายออกทางอุจจาระภายใน 24 ชั่วโมง ส่วนที่เหลือถูกดูดซึมอย่างช้าๆ ภายใน 48 ชม. การบริโภคมากเกินไปทำให้มีผลต่อระบบการทำงานของไต เช่น ปัสสาวะน้อยกว่าปกติ มีโปรตีนและเลือดในปัสสาวะ โปตัสเซียมในโลหิตต่ำทำให้ความดันต่ำ ถ้าสะสมในร่างกายเป็นเวลานาน ทำให้ขาดโลหะธาตุ ทำให้การสร้างโปรตีนของร่างกายไม่เพียงพอ

5.5 ระดับความเป็นพิษในสัตว์ทดลอง (46)

ในหนูทดลองโดยการกิน มีค่า LD50 = 2,000 mg/kg และเป็น 397 mg/kg โดยฉีดเข้าช่องท้อง และที่ 250 mg/kg โดยการฉีดเข้าช่องท้อง ทำให้หนูเกิดการผิดปกติด้านพันธุกรรมและการสืบพันธุ์ แต่ไม่พบความผิดปกติที่เป็นสารก่อมะเร็ง

5.6 ระดับความยอมรับค่าความเข้มข้นของ EDTA ในเนื้อปศุสัตว์ประกอบของประเทศต่างๆ (44)

ระดับและชนิดของ EDTA ที่อนุญาตให้ใช้ในแต่ละประเทศ (พ.ศ. 2530)

ประเทศ	CaNa ₂ EDTA	Na ₄ EDTA
สหรัฐอเมริกา	275 ppm	-
แคนาดา	275 ppm	-
ญี่ปุ่น	250 ppm	-
ฝรั่งเศส	ไม่อนุญาตให้ใช้	-
สเปน	ไม่อนุญาตให้ใช้	-
อิตาลี	ไม่อนุญาตให้ใช้	-

คณะกรรมการร่วม FAO/WHO กำหนดให้แคลเซียมไดโซเดียมเอทิลีนไดเอมีนเตตราอะซิเตตมีค่า Acceptable Daily Intake (หรือ ADI) 0-2.5 มิลลิกรัมต่อน้ำหนักตัว 1 กิโลกรัม ถ้าผู้บริโภคมีน้ำหนัก 50 กิโลกรัม จึงบริโภคสารนี้ได้สูงสุด 125 มิลลิกรัมต่อวัน โดยไม่เป็นอันตรายต่อร่างกาย

5.7 ระดับ EDTA ในเนื้อปูบรรจุกระป๋องของไทย (45)

จากรายงานของกองวิเคราะห์อาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ หาปริมาณ EDTA โดยเครื่อง High Pressure Liquid Chromatography ตั้งแต่ปี 2531-2532 มีดังนี้ ในปี 2531 (พฤษภาคม-ธันวาคม) มีตัวอย่างส่งตรวจหา EDTA 37 ตัวอย่าง พบ EDTA ตั้งแต่ 22-439 mg/kg ที่เกินกว่า 250 mg/kg 7 ตัวอย่าง ในปี 2532 ตั้งแต่ปีถึงกลางปี (มกราคม-มิถุนายน) เริ่มประสบปัญหาภาวะการนำเข้า ฝรั่งเศส และอิตาลี มีตัวอย่างเนื้อปูในน้ำเกลือส่งตรวจถึง 167 ตัวอย่าง พบ EDTA ตั้งแต่ 10 -2080 mg/kg มีจำนวนที่เกินกว่า 250 mg/kg 37 ตัวอย่างหรือร้อยละ 22.15 และที่ไม่พบ EDTA อีก 70 ตัวอย่าง หรือคิดเป็นร้อยละ 41.91

ตารางแสดงปริมาณ CaNa_2EDTA ในเนื้อปูบรรจุกระป๋องของไทย ตรวจโดยกองวิเคราะห์อาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์

ระยะเวลา	จำนวนตัวอย่าง	จำนวนที่ไม่พบ	ปริมาณที่พบ (mg/kg)	ค่าเฉลี่ย (mg/kg)	จำนวนที่มากกว่า (250 mg/kg)
พฤษภาคม-ธันวาคม 2531	37	-	22-439	165-98	7
มกราคม-มิถุนายน 2532	167	70	10-2080	431-21	37

6. กรดอะมิโนในอาหาร (Amino acid in Food) (47)

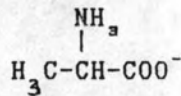
6.1 คุณสมบัติทางเคมี

amino acid ที่เกี่ยวข้องกับอาหารมักเป็น amino carboxylic acid บางตัวเป็น α, ϵ diamine carboxylic acid dicarboxylic acid ก็พบได้ใน sulfur

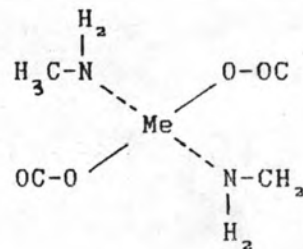
derivative Amino acid เป็นหน่วยย่อยของโปรตีนที่ต่อกันด้วย peptide linkage โดย amino acid นั้นต้องเป็น L-isomers ซึ่งจะเกิด optically active ได้ Glycine เป็น amino acid ที่ optically inactive แสดงว่า Glycine ไม่มี D,L- isomers

6.2 ความสำคัญในกระบวนการผลิตอาหาร

- 1) เป็นหน่วยย่อยในการสังเคราะห์ protein ซึ่งต้องใช้ amino acid 20-22 ตัว โดยที่จำนวน 12-14 ตัวร่างกายสังเคราะห์เองได้ essential amino acid จึงต้องได้จากอาหาร
- 2) น้ำตาล sucrose อาจเกิดปฏิกิริยากับ free amino acid เกิด browning reaction ได้เมื่อมีความร้อน
- 3) Free amino acid หรือ derivative บางตัวใช้เป็น Sequestrant ได้ เช่น glycine ทั้งนี้เพราะเกิด negative charge ที่ carboxylic group ได้นั่นเอง(43) ตัวอย่างสูตรโครงสร้างของ amino acid ทั่วไป และ glycine ขณะจับอนุมูลโลหะ (Me)



สูตรโครงสร้างกรดอะมิโนทั่วไป



Glycine จับ อนุมูลโลหะ (Me)

7. กรดในอาหาร (48)

7.1 หน้าที่ของกรดในอาหาร

กรดที่ใช้ในอุตสาหกรรมอาหารทำหน้าที่อย่างใดอย่างหนึ่งหรือหลายอย่างดังนี้

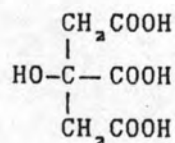
- 1) ให้รสชาติเฉพาะตัว
- 2) ควบคุมความเป็นกรดต่างในระหว่างการผลิตจนกระทั่งถึงผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้าย
- 3) ทำหน้าที่เป็นตัวถนอมอาหาร โดยป้องกันการเจริญของจุลินทรีย์ และการเจริญของสปอร์ซึ่งเป็นสาเหตุของอาหารเน่าเสียหรือเป็นพิษ
- 4) เป็น Antioxidant ป้องกันการหืนและเกิดสีน้ำตาล
- 5) เป็นตัวปรับความยืดหยุ่น และเนื้อสัมผัสใน dough
- 6) เป็นตัวปรับความแข็งในเนยแข็งและลูกกวาด
- 7) ทำหน้าที่เป็นตัวถนอมเนื้อร่วมกับสารตัวอื่น เพื่อรักษาสีและรสชาติ

กรดที่ใช้ในอุตสาหกรรมเนื้อปุบบรรจุกระป๋อง ทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมความเป็นกรดต่าง (pH) ให้คงที่ ป้องกันการเกิดสีน้ำตาล และป้องกันการเกิดสีเทาในเนื้อปูเป็นสิ่งสำคัญ กรดบางตัวทำหน้าที่เป็น Chelating agent ด้วยเช่น กรด Polycarboxylic เช่น Oxalic และ Succinic หรือกรด Hydroxy carboxylic เช่นกรด Citric, Malic และ Tartaric

7.2 ตัวอย่างกรดที่นำมาทดลอง

7.2.1 กรดซิตริก (citric acid)

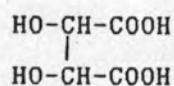
สูตรเคมี



มีคุณสมบัติคือ ไม่มีกลิ่น มีรสฝาด เป็นผลึกในรูปของเกลือ anhydrate และ monohydrate ตัวที่นำมาทดลองเป็น monohydrate มีค่า stability constant กับ Cu^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} = 6.1, 3.2, 11.85

7.2.2 กรดทาร์ทาริก (tartaric acid)

สูตรเคมี

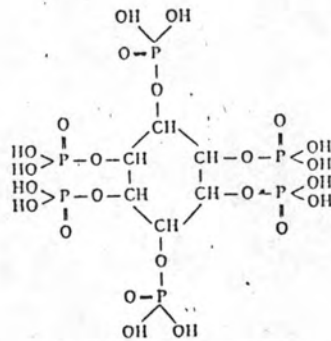


มีคุณสมบัติคือ ไม่มีกลิ่น มีรสฝาดมาก เป็นผลึกในรูปเกลือของ calcium ,

potassium , หรือ magnesium ตัวที่นำมาทดลองคือเกลือของ calcium มีค่า stability constant กับ Cu^{+2} , $\text{Fe}^{+3} = 3.2, 7.49$ ได้รับการยอมรับจาก FAO และ GRAS ทำหน้าที่สำคัญเกี่ยวกับรสชาติในผลิตภัณฑ์จากน้ำองุ่นและมะนาว เป็น antioxidant เป็น chelating agent ในอาหารหลายชนิดเช่นเนยแข็งน้ำมันและไขมัน

7.2.3 กรดไฟติก (phytic acid)

สูตรเคมี $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_{24}\text{P}_6$



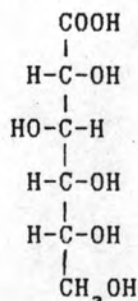
Structural Formule by Anderson

phytic acid เป็น myo-inositol hexaphosphate ซึ่งเป็น organophosphoric ester ชนิดหนึ่ง สกัดได้จากเมล็ดพืชโดยเฉพาะในรำข้าว

มีคุณสมบัติเป็น antioxidant และ chelating agent ซึ่งจะ inactivate metallic ions มีทั้งในรูปเกลือของ sodium , calcium หรือ magnesium ส่วนที่นำมาทดลองอยู่ในรูปสารละลายกรด

7.2.4 กรดกลูโคนิก (gluconic acid)

สูตรเคมี



มีคุณสมบัติคือ มีค่า stability constant กับ Cu^{+2} , $\text{Fe}^{+2} = 18, 29$ ได้จากการ hydrolyse glucono delta-lactone (GDL) การละลายของ GDL ที่ 25 °C

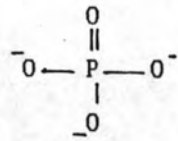
ต้องใช้เวลา 2 ชม. เพื่อให้ถึงจุด equilibrium โดยได้ gluconic acid 50-60 % ที่เหลือคือ lactone การ hydrolyse จะเร็วขึ้นถ้าเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น

8 ฟอสเฟตในกระบวนการผลิตอาหาร (49)

8.1 ชนิดของฟอสเฟต

8.1.1 Orthophosphates

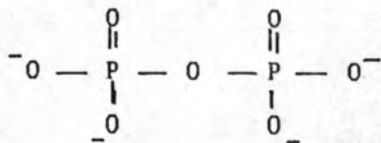
Orthophosphates anion มีโครงสร้างที่สามัญที่สุด เป็นหน่วยพื้นฐานของฟอสเฟตทั้งหมด มีโครงสร้างทั่วไปดังนี้



โดยมีตำแหน่งที่จะให้ประจุของไฮโดรเจนหรือโลหะเข้าจับได้ถึง 3 ตำแหน่ง ตัวอย่างของฟอสเฟตประเภทนี้เช่น Phosphoric acid Monosodium phosphate Disodium phosphate Monocalcium phosphate Dicalcium phosphate

8.1.2 Pyrophosphates

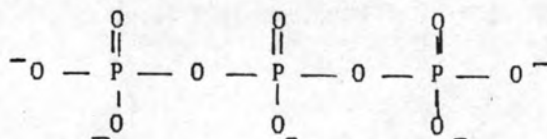
อาจเรียก diphosphate มีลักษณะโมเลกุลที่ phosphate เชื่อมต่อกันด้วยอะตอมออกซิเจน มีโครงสร้างทั่วไปดังนี้



ตัวอย่างเช่น Sodium acid pyrophosphate Calcium pyrophosphate

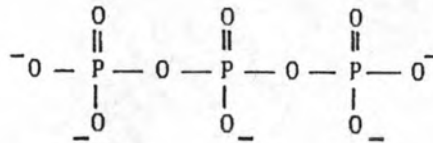
8.1.3 Tripolyphosphate

เสมือน pyrophosphate ที่รวมกับ orthophosphate 1 หน่วย อาจเรียกว่า triphosphate ก็ได้ มีสูตรโครงสร้างทั่วไปดังนี้



ตัวอย่างเช่น Tripolyphosphoric acid Potassium tripolyphosphate
Sodium tripolyphosphate

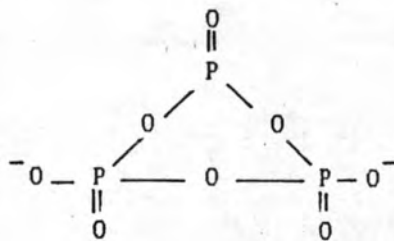
8.1.4 Straight-chain polyphosphate ประกอบด้วยอะตอมของ P มากกว่า 3 ตัวขึ้นไป ต่อกันเป็นเส้นตรง มีสูตรโครงสร้างทั่วไปดังนี้



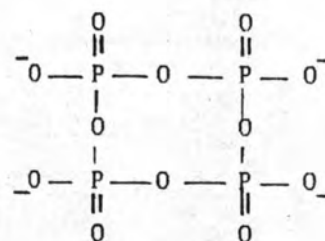
ตัวอย่างเช่น Polyphosphoric acid Potassium polyphosphates Sodium hexametaphosphate Sodium metaphosphate

8.1.5 Cyclic polyphosphate

ไม่พบโดยธรรมชาติ นอกจากการเตรียมจาก Orthophosphate ในสภาวะ thermal dehydration cyclic polyphosphate แบ่งเป็น 2 ชนิดคือ Sodium trimetaphosphate และ Sodium tetrametaphosphate มีสูตรโครงสร้างทั่วไป ดังนี้



(Sod. Trimetaphosphate)



(Sod. Tetrametaphosphate)

8.2 คุณสมบัติทางเคมีเบื้องต้นของฟอสเฟต

phosphate anion เป็น tetrahedron มีอะตอมของ phosphate ที่ล้อมรอบด้วยอะตอมของ oxygen 4 ตัว จึงทำให้รวมกับสารประจุบวกได้ง่าย หรือเกิด polymerization ได้ง่ายเช่นกัน ใน polyphosphate สายยาวที่เป็นเกลียวแบบ helix จะเกิด polyelectrolyte ที่เกิด interaction กับ protein หรือ gum ในอาหารได้โดยง่าย โดยเฉพาะการทำหน้าที่เป็น sequestrant กับ metallic ion ในอาหาร

8.3 คุณสมบัติทั่วไปของฟอสเฟตในอาหาร

8.3.1 ขจัดอนุมูลโลหะในกระบวนการผลิตและใช้ในการบำบัดน้ำ (Inactivation of Metal Ions and Processing Waste Treatment)

phosphate สามารถควบคุมให้ metallic ions ไปรบกวนปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตอาหาร โดยเกิดการตกตะกอนหลังการรวมตัว หรือเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ metallic ions orthophosphate สามารถตกตะกอน calcium, iron, magnesium, polyphosphate เกิดการแลกเปลี่ยนประจุกับอะตอมของ hydrogen, sodium หรือ potassium ได้ดี เกิดสภาวะ alkaline-earth หรือ transition-metal ions สำหรับ transition metal ion เช่น ทองแดง นิกเกิล หรือเหล็กจะคงตัวมาก ประโยชน์ของการใช้ phosphate ที่เด่นชัดในอาหารคือใช้เป็นตัวทำให้เกิดสารเชิงซ้อนกับแร่ธาตุบางอย่างเช่น แคลเซียม แมกนีเซียม และเหล็ก ซึ่งยังคงถูกดูดซึมที่ลำไส้เล็กได้ ในน้ำอาจมี alkaline-earth และ transition-metal ion ไปรบกวนการผลิตอาหาร จึงอาจใช้ Sodium hexametaphosphate ไปจับกับอนุมูลที่รบกวนเหล่านี้

8.3.2 ทำให้เกิดสารเชิงซ้อนกับอินทรีย์สารที่มีหลายประจุในอาหาร

(Complexing Organic Polyelectrolyte Food Constituents)

หน้าที่บางอย่างของ phosphate ในอาหาร คือจะรวมตัวกับองค์ประกอบของอาหาร มากกว่าแร่ธาตุ เช่นการรวมกับ protein pectin หรือแป้งเช่น casein-calcium-phosphate ในน้ำนม

8.3.3 ทำปฏิกิริยากับองค์ประกอบของอาหารโดยตรง (Direct Chemical Reactions with Food Constituents)

Organic polyelectrolytes สามารถรวมกับ phosphate เป็นสารเชิงซ้อนเกิด esterification และ cross-linking ระหว่างโมเลกุลของ protein และ แป้งได้

8.3.4 ทำหน้าที่ให้ pH คงที่ (Buffering or pH Stabilization)

phosphate ทำหน้าที่รักษาสภาพ pH ให้คงที่ตามต้องการได้

8.3.5 ทำหน้าที่กระจายองค์ประกอบของอาหาร (Dispersion of Food Constituents)

อาหารบางชนิดไม่ละลายน้ำ จึงตกตะกอน การใช้ฟอสเฟต จะช่วยทำให้เกิดสภาพการหนืดหรือข้น กล่าวคือมีการแขวนลอยเพิ่มขึ้น เช่น การทำให้โปรตีนกระจายตัวในนมข้น

8.3.6 ทำหน้าที่รักษาสภาพการกระจายไขมัน (Emulsion stabilization)

ตัวอย่างใน sausage

8.3.7 เพิ่มความชื้น (Increasing Hydration and Water Binding)
phosphate สามารถทำปฏิกิริยากับโปรตีน ของสัตว์และพืช ทำให้สามารถ
รักษาน้ำได้ด้วย

8.3.8 เป็น Mineral Supplementation
ทั้ง calcium, iron, sodium และ potassium สามารถรวมกับ
phosphate จึงช่วยเพิ่มคุณค่าทางอาหาร ในผลิตภัณฑ์จากสัตว์ได้หลายชนิด

8.3.9 เพิ่มความเป็นกรด (Acidification or Lowering pH)
โดยใช้ phosphoric acid หรือ เกลือของกรด phosphate

8.3.10 เพิ่มความเป็นด่าง (Alkalization or Raising pH)
เกลือ alkaline phosphate จะทำให้เกิด alkaline เช่น disodium phosphate
และ trisodium phosphate ที่ใช้ในเนยแข็ง pasteurize จะทำให้ pH เพิ่มขึ้น

8.3.11 ป้องกันการเกิด caking (Prevention of Caking)
ใช้ insoluble phosphates เป็นตัว anticaking เช่น
aluminium phosphate

8.3.12 เป็นตัวถนอมอาหาร (Food Preservation)
polyphosphate จะหน่วงเหนี่ยว oxidation ของ unsaturated
fat ในอาหารเหลว โดยไปจับอนุมูลอิสระหรือ organic polyelectrolytes ที่ทำให้เกิด
oxidation

8.4 ความปลอดภัยต่อการบริโภค

8.4.1 ความเป็นพิษของฟอสเฟตในอาหาร
จากการทดลองให้สัตว์ทดลองกินฟอสเฟต พบว่าระดับไม่เกิน 0.5% จะไม่มี
ผลต่อสัตว์ทดลอง ที่ความเข้มข้นสูงขึ้นอาจมีผลต่อสมดุลของเกลือแร่ในอาหารเช่น calcium
magnesium และ potassium ทำให้เจริญเติบโตช้าจนเกิดความผิดปกติที่ ไต หรือหัวใจ
การใช้ phosphate เข้มข้นถึง 0.5% จะทำให้อาหารเกิดกลิ่นที่ผิดปกติขึ้นได้ ดังนั้นโอกาส
ที่มนุษย์จะบริโภคถึง 0.5 % จึงแทบจะไม่มี

8.4.2 ชีวเคมีความเป็นพิษของฟอสเฟต
phosphate anion มีความจำเป็นต่อระบบ metabolism ในสิ่งมีชีวิต ซึ่งไม่
สามารถสังเคราะห์เองได้ นอกจากรับประทานเข้าไป ฮอร์โมนจากต่อม parathyroid จะ
ควบคุมให้หลังหรือขจัด phosphate ในเลือดได้ โดยขึ้นกับระดับของแคลเซียมในเลือด ถ้า P
ในเลือดต่ำ ฮอร์โมนจะทำให้ phosphate ดูดซึมผ่านผนังลำไส้เล็กมากขึ้น แต่ถ้ามากเกินไปจะ
ขับออกทางไต ในเลือดจะมี phosphatase ควบคุมระดับ phosphate anion โดยมี

magnesium และ calcium เป็นตัวเร่ง จะพบ phosphorus ใน serum ของผู้ใหญ่ น้อยกว่าเด็ก กล่าวคือในผู้ใหญ่พบ 2.5 - 4.5 mg ลิตร 100 ml นั่นคือผู้ใหญ่ควรบริโภค phosphate 0.88 ฐ. ต่อวันเป็นอย่างต่ำ orthophosphate จะถูกดูดซึมผ่านผนังลำไส้เล็กได้โดยตรง ส่วน pyrophosphate และ tripolyphosphate จะถูก hydrolyzed เป็น orthophosphate ก่อน polyphosphate สายยาว ๆ จะต้องถูก hydrolyze เป็นสายสั้น และเป็น orthophosphate ก่อนเท่านั้น จึงจะถูกดูดซึมได้

8.5 การยอมรับเมื่อบริโภคประจำวัน (Acceptable Daily Intakes for Human)

FAO/WHO สรุปว่าถ้าบริโภค phosphate ต่ำกว่า 30 mg/kg ของร่างกาย จะปลอดภัยทุกกรณี แต่ถ้าบริโภค 30-70 mg/kg ของน้ำหนักตัวอาจไม่ปลอดภัย และควรมีระดับ calcium ที่สูงเพื่อช่วยดูดซึมฟอสเฟต สำหรับ U.S.FDA ระบุ phosphate ที่เป็น Generally Recognized As Safe (GRAS) คือ เกลือ calcium, potassium, sodium และ ammonium ของ orthophosphoric และ polyphosphoric

จากรายงานทางวิชาการจะเห็นว่าอนุมูลโลหะ โดยเฉพาะอนุมูลทองแดงและเหล็กเป็นตัวสำคัญต่อการเกิดการผิดปกติของสีปฐมา จึงต้องกำจัดออกโดยหา chelating agent ที่เหมาะสม มาทดแทน EDTA ซึ่งการทดลองทำการคัดเลือก chelating agent จากกลุ่ม phosphate amino acid และ organic acid โดยให้มิตค่า stability constant (K_{m1}) ที่มีต่ออนุมูล Cu^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} สูงที่สุด จากหนังสือ CRC Handbook of Food Additive Vol.1 1975 ซึ่งประโยชน์ที่คาดว่าจะได้จากการทดลองนี้ คืออาจทำให้ผู้ผลิตของไทยมีแนวทางการผลิตเนื้อปุบรจุกระป๋องในแนวใหม่ ที่สอดคล้องกับความต้องการของตลาดต่างประเทศ

ภาพชุดกระบวนการแกะเนื้อปู



ภาพที่ 1 เครื่องมือ(อวนจับปู) และเรือจับปู

ภาพที่ 2 ต้มปูในกระทะ



ภาพที่ 3 แกะปูแยกเป็น ส่วนนอก ก้าม ขา และเศษเนื้อขาว

ภาพที่ 4 เก็บในถุงพลาสติกเพื่อรอขนส่ง