

บทคัดย่อ

มาโครโมเลกุลหรือ food biopolymer มีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมอาหารในการผลิตผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ เพื่อใช้ในการปรับปรุงลักษณะเนื้อสัมผัส การขนถ่าย (handling) และลักษณะความคงตัวในผลิตภัณฑ์ คุณภาพของอาหารเหล่านี้เกี่ยวข้องกับคุณสมบัติทางรีโอโลยีอย่างมากซึ่งเป็นคุณสมบัติทางฟังก์ชันนัลที่สำคัญของโพลิแซ็กคาไรด์ คุณสมบัติทางรีโอโลยีของ aqueous phase ที่มีมาโครโมเลกุลอยู่ด้วยในอาหารถูกควบคุมด้วยการเกาะเกี่ยวหรือการจัดตัวของสายโซ่พอลิเมอร์หรือลักษณะการเกิดเจล ในการพัฒนาผลิตภัณฑ์, food macromolecules มักใช้ร่วมกับน้ำตาลต่างๆ ทำให้คุณภาพของผลิตภัณฑ์อาหารสุดท้ายขึ้นกับการมีส่วนร่วม (contribution) จากแต่ละส่วนประกอบและอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างส่วนประกอบเหล่านี้ การเติมน้ำตาลในอาหารทำให้คุณสมบัติทางกายภาพของอาหารมีการเปลี่ยนแปลง โดยอาจไปลดค่าวอเตอร์แอกทิวิตีหรือสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้เมื่อความเข้มข้นของน้ำตาลเพิ่มขึ้นใน aqueous phase แม้ว่าอันตรกิริยาระหว่างส่วนประกอบต่างๆ กับน้ำในระบบอาหารจะมีความสำคัญ แต่ความเข้าใจของผลของอันตรกิริยาต่อคุณสมบัติทางกายภาพของอาหารยังมีจำกัด เพื่อให้เกิดความรู้ความเข้าใจในเรื่องดังกล่าว ในการศึกษาครั้งนี้จึงได้ใช้มาโครโมเลกุล 3 ชนิดเป็นโมเดลในการศึกษา คือ โซเดียมอัลจีเนต, K-คาร์ราจีแนน, และแซนแทน ในระบบของตัวอย่างอาหารที่ประกอบด้วย มาโครโมเลกุล/ซูโครส/น้ำ โดยศึกษาผลของความเข้มข้นของมาโครโมเลกุล อุณหภูมิ และซูโครสต่อคุณสมบัติทางกายภาพของระบบที่มีมาโครโมเลกุลกระจายตัวอยู่ใน aqueous phase ทำการวัดค่าความหนืดที่ความเข้มข้นมาโครโมเลกุลที่ต่ำ และวัดค่า dynamic viscoelasticity ที่ความเข้มข้นของมาโครโมเลกุลที่สูงขึ้น นอกจากนี้ ยังทำการหาค่าวอเตอร์แอกทิวิตี และสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะของน้ำในระบบ

ผลของซูโครสต่อค่าวอเตอร์แอกทิวิตี และสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้ พบว่า ค่าวอเตอร์-แอกทิวิตี และสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้แทบจะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของมาโครโมเลกุลทุกชนิดที่ทำการศึกษา แต่มีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของซูโครสเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่า คุณสมบัติทางคอลลิเกทีฟของระบบเหล่านี้ส่วนใหญ่กำหนดจากปริมาณซูโครสที่มีอยู่

ในระบบ อัลจีเนต/น้ำ การวิเคราะห์ความหนืดของระบบที่มีความเข้มข้นของอัลจีเนตต่ำกว่า 0.5% (w/w) พบว่า ความหนืดปรากฏลดลง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และความเข้มข้นของอัลจีเนตลดลง ส่วนในระบบอัลจีเนต/ซูโครส/น้ำ ที่มีความเข้มข้นของอัลจีเนตเท่ากัน เมื่อปริมาณซูโครสในระบบมากขึ้น ความหนืดปรากฏจะมีค่าสูงขึ้น สำหรับระบบที่มีความเข้มข้นของอัลจีเนตสูงกว่า 0.5% (w/w) ค่า storage (G') และ loss moduli (G'') เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของอัลจีเนตแต่มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อพิจารณาระบบของ อัลจีเนต/ซูโครส/น้ำ อัตราส่วนของ G'' ต่อ G'

($G''/G' = \tan \delta$) มีค่าเกือบคงที่โดยไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของอัลจีเนตในระบบที่ไม่มีซูโครส แต่ค่า G''/G' ลดลงเมื่อความเข้มข้นของอัลจีเนตเพิ่มขึ้นในระบบที่มีซูโครส พลังงานกระตุ้นของสารละลายอัลจีเนตที่ได้จากความสัมพันธ์อาร์เรนีเยสระหว่างค่า \ln (viscosity) กับส่วนกลับของอุณหภูมิ สมบูรณ์มีค่าใกล้เคียงกับพลังงานกระตุ้นของน้ำ ค่า specific viscosity ของสารละลายอัลจีเนตที่มีความเข้มข้นต่างๆ ต่ำกว่า 0.5% (w/w) ที่คำนวณได้แสดงกราฟหลักกราฟเดียวที่อุณหภูมิแตกต่างกัน และค่า specific viscosity ในระบบ อัลจีเนต/ซูโครส/น้ำ ที่อุณหภูมิ 25 และ 40°C ที่มีความเข้มข้นของซูโครสแตกต่างกัน ก็แทนด้วยกราฟหลักกราฟเดียว ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่า อันตรกิริยาระหว่างซูโครสกับอัลจีเนตสามารถละลายได้ด้วยความเข้มข้นอัลจีเนตต่ำๆ แต่ลักษณะ elastic ของระบบจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาของซูโครสกับอัลจีเนตเมื่ออัลจีเนตมีความเข้มข้นสูงขึ้น

ในระบบ K-คาร์ราจีแนน/น้ำ ที่มี KCl 0.19% (w/w) ความหนืดของระบบของสารละลาย K-คาร์ราจีแนนที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.5% (w/w) แสดงให้เห็นว่า ความหนืดปรากฏลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และเมื่อความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนลดลง เมื่อพิจารณาระบบ K-คาร์ราจีแนน/ซูโครส/น้ำ ที่มีความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนคงที่ซึ่งมี KCl 0.19% (w/w) ระบบที่มีปริมาณซูโครสสูงกว่า จะแสดงค่าความหนืดปรากฏสูงกว่า สำหรับระบบที่มีความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนน สูงกว่า 0.5% (w/w) ค่า storage (G') และ loss moduli (G'') เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนน และซูโครสสูงขึ้น แต่มีค่าต่ำลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ในระบบ K-คาร์ราจีแนน/ซูโครส/น้ำ ค่า G''/G' เทียบกับความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนน มีค่าเกือบคงที่ในระบบที่ไม่มีซูโครส แต่ค่า G''/G' ลดลงในระบบที่มีซูโครส 20 และ 40% ค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้จากการอาร์เรนีเยสที่หาจากกราฟระหว่าง \ln ของความหนืดของสารละลาย K-คาร์ราจีแนน และส่วนกลับกับอุณหภูมิสมบูรณ์มีค่าใกล้เคียงกับของน้ำ เมื่อวิเคราะห์ specific viscosity ของระบบ K-คาร์ราจีแนน/น้ำ ณ อุณหภูมิต่างๆ ก็แสดงคล้ายกับกราฟหลักเป็นกราฟเดียวเมื่อความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนต่ำกว่า 0.1% (w/w) ส่วนในระบบ K-คาร์ราจีแนน/ซูโครส/น้ำ ที่ 25°C ค่า specific viscosity จะแทนด้วยกราฟหลักเส้นเดียว ยกเว้นในระบบที่มีซูโครส 20 และ 40% และมีความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนสูงกว่า 0.1% ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่า อันตรกิริยาระหว่างซูโครสกับ K-คาร์ราจีแนน อาจละลายได้ด้วยความเข้มข้นต่ำกว่า 0.1% แต่จะแสดงอันตรกิริยาระหว่างซูโครสกับ K-คาร์ราจีแนน ซึ่งมีลักษณะของ elastic ของระบบเพิ่มขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างซูโครสกับ K-คาร์ราจีแนน ที่ความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนน สูงขึ้น (>0.1%)

ในระบบ xanthan/น้ำ เมื่อศึกษาผลของความเข้มข้นและอุณหภูมิต่อคุณสมบัติของสารละลาย xanthan พบว่า สารละลายแซนแทนที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.5% (w/w) จะมีค่าความหนืดปรากฏเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นและแทบไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ และ ณ ความเข้มข้นของแซนแทนในระบบ แซนแทน/ซูโครส/น้ำ ที่คงที่ เมื่อปริมาณซูโครสในระบบเพิ่มขึ้น จะมีความหนืดปรากฏเพิ่มขึ้น เมื่อวิเคราะห์ค่า storage (G') และ loss moduli (G'') ในระบบแซนแทน/น้ำ ที่มีความเข้มข้นของแซนแทนสูงกว่า 0.5% (w/w) จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของแซนแทนเพิ่มขึ้น และ G' มีค่าสูงกว่า G'' มาก ซึ่งแสดงให้เห็นลักษณะที่เป็นเจลอ่อน (weak gel-like behavior) ค่า G''/G' มีค่าเกือบคงที่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่า G''/G' มีแนวโน้มขึ้นกับความเข้มข้นของแซนแทนโดยมีค่านี้ต่ำลง ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่า แซนแทนที่กระจายตัวอยู่ในน้ำมีคุณสมบัติทาง viscoelastic เล็กน้อยในช่วงกว้างของอุณหภูมิ เมื่อพิจารณาระบบ แซนแทน/ซูโครส/น้ำ ค่า G''/G' แทบจะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของแซนแทนในระบบที่ไม่มีซูโครสอยู่เลย ยกเว้นในระบบที่มีความเข้มข้นของแซนแทน 3% และค่า G''/G' ลดลงเมื่อความเข้มข้นของแซนแทนในระบบที่มีซูโครสเพิ่มขึ้น พลังงานกระตุ้นของแซนแทนประมาณจากกราฟอาร์เรเนียสแสดงค่าต่ำกว่าของน้ำ ค่า specific viscosity ที่แสดงให้เห็นปริมาตรที่ครอบครองโดยพอลิเมอร์ในระบบแสดงด้วยกราฟหลักเส้นเดียว ณ อุณหภูมิต่างๆ กันของสารละลายแซนแทนที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.5% (w/w) และในระบบ แซนแทน/ซูโครส/น้ำ ที่มีความเข้มข้นของซูโครสแตกต่างกัน ณ อุณหภูมิ 25 และ 40°C ค่า specific viscosity สามารถแทนได้ด้วยกราฟหลักเส้นเดียว ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า อันตรกิริยาระหว่างซูโครสกับแซนแทนสามารถละลายได้ที่ความเข้มข้นแซนแทนต่ำ แต่ลักษณะ elastic ของระบบเพิ่มขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาของซูโครสกับแซนแทนที่ความเข้มข้นของแซนแทนสูง

คำหลัก: อัลจีเนต, K-คาร์ราจีแนน, แซนแทน, ซูโครส, น้ำ, อันตรกิริยา, วอเตอร์แอคทีวดี,

สัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้, ความหนืด, storage modulus, loss modulus,

พลังงานกระตุ้น

Abstract

Food macromolecules play a critical role in the formulation of a wide range of food products by improving product mouthfeel properties, handling and stability characteristics. These qualities of foods are strongly related to rheological properties which is an important functional property of food polysaccharides. Rheological properties of a macromolecular aqueous phase in foods are controlled through entanglement and association of polymer chains or gelation behaviour. In product development, food macromolecules are usually used in the presence of sugars, and then, the quality of final food products depends on the contributions from individual ingredients and interactions among them. Adding sugar into foods is known to change the solvent (water) properties in foods by reducing water activity or freezable water fraction with increasing sugar concentration in an aqueous phase. Despite the importance of the interactions among ingredients and water in food systems, only a limited understanding of their effects on physical properties of foods is available. In this studies, 3 types of macromolecules (alginate, κ -carrageenan and xanthan) were used for examples of foods in the systems of macromolecule/sucrose/water. In this report, effects of macromolecule concentration, temperature and sucrose on physical properties of macromolecular dispersed aqueous systems were investigated. Viscosity measurements at a low macromolecule concentration and dynamic viscoelasticity measurements at a high macromolecule concentration were performed. Associated changes in the state of water; the water activity and the fraction of freezable water, were also investigated.

The effect of sucrose on water activity and the fraction of freezable water showed that water activity and the fraction of freezable water were almost independent on examined macromolecule concentrations of all types of studied macromolecules but decreased with increasing sucrose concentration. This indicates that colligative properties of those systems were mainly determined by the sucrose content.

In the alginate/water system, the viscosity properties of alginate dispersed aqueous system containing lower concentration of the alginate than 0.5%(w/w) showed that apparent viscosity decreased with increasing temperature and decreasing macromolecule concentration. At the same alginate concentration of alginate/sucrose/water systems, the higher sucrose content in the system, the higher apparent viscosity obtained. For the systems containing higher concentration of alginate than 0.5% (w/w), the storage and loss moduli increased with alginate concentration but decreased with increasing temperature. When considering the systems of alginate/sucrose/water, the ratio of the loss modulus, G'' , to the storage modulus, G' ; G''/G' ($= \tan \delta$) values was almost independent on alginate concentration in the systems without sucrose but the G''/G' values decreased with increasing alginate concentration in the systems containing sucrose. The activation energy of the Arrhenius relationship between \ln of viscosity for alginate solutions and reciprocal of absolute temperature was in the same order as that of water. The specific viscosity values were represented by a single master curve for the different temperatures of alginate solutions containing lower concentration of alginate than 0.5% (w/w), and in the alginate/sucrose/water systems at 25 and 40°C containing different sucrose

concentrations, the specific viscosity values were also represented by a single master curve. These results suggest that interactions between sucrose and alginate were negligible at a low alginate concentration but the elastic nature of the systems was enhanced due to sucrose-alginate interactions at a high alginate concentration.

In the κ -carrageenan/water system containing KCl 0.19% (w/w), the viscosity properties of κ -carrageenan aqueous system containing lower concentration than 0.5%(w/w) showed that apparent viscosity decreased with increasing temperature and decreasing κ -carrageenan concentration. At the same κ -carrageenan concentration of κ -carrageenan/sucrose/water systems containing KCl 0.19% (w/w), the higher sucrose content in the system, the higher apparent viscosity obtained. For the systems containing higher concentration of κ -carrageenan than 0.5% (w/w), the storage and loss moduli increased with κ -carrageenan and sucrose concentration but decreased with increasing temperature. When considering the systems of κ -carrageenan /sucrose/water, the ratio of the loss modulus, G'' , to the storage modulus, G' ; G''/G' values was almost independent on κ -carrageenan concentration in the systems without sucrose but the G''/G' values significantly decreased with increasing κ -carrageenan concentration in the systems containing sucrose 20 and 40%. The activation energy of the Arrhenius relationship between \ln of viscosity for polymer solutions and reciprocal of absolute temperature was in the same order as that of water. The specific viscosity values of κ -carrageenan/water systems were represented by a single master curve for the different temperatures of solutions containing lower concentration of κ -carrageenan than 0.1% (w/w). When considering the κ -carrageenan/sucrose/water systems at 25°C, the specific viscosity values were also represented by a single master curve except for those containing sucrose 20 and 40% containing higher concentration of κ -carrageenan than 0.1%(w/w). These results suggest that interactions between sucrose and κ -carrageenan were negligible at a low κ -carrageenan concentration (<0.1%) but there are interaction between sucrose and κ -carrageenan with the elastic nature of the systems being enhanced due to sucrose and κ -carrageenan interactions at a high κ -carrageenan concentration (>0.1%).

In the xanthan/water system, effect of concentration and temperature on viscoelastic properties of xanthan dispersed aqueous systems was investigated. For low xanthan concentration solutions <0.5%w/w, apparent viscosity increased with increasing concentration and was almost independent on temperature. At the same xanthan concentration of xanthan /sucrose/water systems, the higher sucrose content in the system, the higher apparent viscosity obtained. When a small amplitude dynamic rheological test method was applied to the systems containing higher xanthan concentrations >0.5%w/w, the storage (G') and loss (G'') moduli increased with increasing xanthan concentration and G' was much higher than G'' , exhibiting weak gel-like behavior. The G''/G' ($= \tan \delta$) values were almost constant when temperature is increased while their concentration dependence showed a tendency that higher polymer concentration gave lower G''/G' values. These results suggest that xanthan dispersed aqueous systems have stable viscoelastic properties in a wide range of temperature. When considering the systems of xanthan/sucrose/water, G''/G' values was almost independent on xanthan concentration in the systems without sucrose except the system containing xanthan 3% (w/w) and the G''/G' values decreased with increasing xanthan concentration in the systems containing sucrose. The activation

energy of xanthan dispersion estimated by the Arrhenius plot between \ln of viscosity and the absolute temperature was lower than that of water, indicating that the viscosity of aqueous xanthan dispersion is less sensitive to temperature than that of water. Specific viscosity values, reflecting the effective volume occupied by the polymer in the system, were represented by a single master curve for the different temperatures of xanthan solutions containing lower concentration of xanthan than 0.5% (w/w), and in the xanthan/sucrose/water systems at 25 and 40°C containing different sucrose concentrations, the specific viscosity values were also represented by a single master curve. These results suggest that interactions between sucrose and xanthan were negligible at a low xanthan concentration but the elastic nature of the systems was enhanced due to sucrose- xanthan interactions at a high xanthan concentration.

Key words: alginate, κ -carrageenan, xanthan, sucrose, water, interaction, water activity, fraction of freezable water, viscosity, storage modulus, loss modulus, activation energy.