

รายงานการวิจัย

การวิเคราะห์และควบคุมคุณสมบัติของเจลในระบบมาโครโมเลกุล
(Analysis and Control of Gel Properties in Macromolecular System)

รศ.ดร.รุ่งนภา พงศ์สวัสดิ์มานิต

ภาควิชาพัฒนาผลิตภัณฑ์

คณะอุตสาหกรรมเกษตร

มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัย

ประเภททุนพัฒนานักวิจัย

จาก

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

ประจำปี 2538

สัญญาเลขที่ RSA23/2538

กิตติกรรมประกาศ

ในการวิจัยครั้งนี้สำเร็จลงได้ ต้องขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยที่จัดสรรทุนอุดหนุนการวิจัยในครั้งนี้ รวมทั้ง ศ.นพ. วิจารย์ พานิช, ศ.ดร. วิชัย บุญแสง, ผศ. วุฒิพงศ์ เตชะดำรงสิน และเจ้าหน้าที่ของ สกว. ทุกท่าน ที่กรุณาให้คำแนะนำต่างๆ และอำนวยความสะดวกในการติดต่อกิจการงานด้านต่างๆ ซึ่งมีส่วนช่วยให้โครงการวิจัยนี้ดำเนินไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ Dr. Osato Miyawaki ที่กรุณาให้คำปรึกษาในโครงการวิจัยและอนุเคราะห์สารเคมี อุปกรณ์ในการวิจัยบางส่วน

ขอขอบคุณภาควิชาอุตสาหกรรมเกษตร คณะเทคโนโลยีการเกษตร สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าคุณทหารลาดกระบัง และภาควิชาพัฒนาผลิตภัณฑ์ คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่สนับสนุนให้มีการศึกษาวิจัยโครงการนี้

รุ่งนภา พงศ์สวัสดิ์มานิต

15 ธันวาคม 2541

บทคัดย่อ

มาโครโมเลกุลหรือ food biopolymer มีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมอาหารในการผลิตผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ เพื่อใช้ในการปรับปรุงลักษณะเนื้อสัมผัส การขนถ่าย (handling) และลักษณะความคงตัวในผลิตภัณฑ์ คุณภาพของอาหารเหล่านี้เกี่ยวข้องกับคุณสมบัติทางรีโอโลยีอย่างมากซึ่งเป็นคุณสมบัติทางฟังก์ชันนัลที่สำคัญของโพลิแซคคาไรด์ 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 พลังงานกระตุ้นของสารละลายอัลจีเนตที่ได้จากความสัมพันธ์อาร์เรเนียสระหว่างค่า $\ln$ (viscosity) กับส่วนกลับของอุณหภูมิสัมบูรณ์มีค่าใกล้เคียงกับพลังงานกระตุ้นของน้ำ 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% ค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้จากการอาร์เรเนียสที่หาจากกราฟระหว่าง $\ln$ ของความหนืดของสารละลาย K-คาร์ราจีแนน และส่วนกลับกับอุณหภูมิสัมบูรณ์มีค่าใกล้เคียงกับของน้ำ 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' มีแนวโน้มขึ้นกับความเข้มข้นของแซนแทนโดยมีค่านี้นี้ต่ำลง ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่า แซนแทนที่กระจายตัวอยู่ในน้ำมีคุณสมบัติทาง viscoelastic เสถียรในช่วงกว้างของอุณหภูมิ 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, วอเตอร์แอคทีวิตี, 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.

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อ	ii
สารบัญ	viii
I. บทนำ	1
II. วิธีการทดลอง	3
III. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล	6
IV. เอกสารอ้างอิง	60
V. output ที่ได้	62

I. บทนำ

มาโครโมเลกุลหรือ food biopolymer มีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมอาหารมาก โดยเฉพาะในการผลิตผลิตภัณฑ์อาหารชนิดต่างๆ เช่น เครื่องดื่ม ขนมห้าง ซีต ขนมหวาน ไอศกรีม เป็นต้น (Dickinson และ Lorient, 1995) เพื่อใช้ในการปรับปรุงลักษณะเนื้อสัมผัส การขนถ่าย (handling) และลักษณะความคงตัวเพื่อให้ผลิตภัณฑ์มีคุณสมบัติที่สม่ำเสมอ เป็นที่ยอมรับของผู้บริโภค (Imeson, 1992) เนื่องจากคุณภาพของอาหารเหล่านี้ขึ้นกับคุณสมบัติทางรีโอโลยี ความรู้ความเข้าใจของคุณสมบัติของระบบมาโครโมเลกุลจึงมีความจำเป็นในการทำนายคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์, การออกแบบหรือประเมินกระบวนการ, การควบคุมคุณภาพ, และการยอมรับของผู้บริโภค (Rao, 1977; Roos และ Karel, 1991)

คุณสมบัติทางฟังก์ชัน (functional properties) ที่สำคัญของโพลิแซคคาไรด์ คือ การควบคุมคุณสมบัติทางรีโอโลยีของ aqueous phase ในอาหารซึ่งเกิดจากการก่อกวนหรือจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์หรือการเกิดเจล (Moe และคณะ, 1995) โพลิแซคคาไรด์ (บางครั้งเรียกว่า มาโครโมเลกุล หรือไบโอพอลิเมอร์) หลายชนิดเป็นโซ่ยาวของโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลใหญ่มาก ดังนั้น แม้ว่าการใช้ความเข้มข้นของมาโครโมเลกุลจะน้อยมาก (เช่น 2-3 % w/w) โพลิแซคคาไรด์ก็สามารถให้สารละลายที่มีความหนืดสูงหรืออาจเกิดเจลขึ้นได้

ในการพัฒนาผลิตภัณฑ์, food macromolecules มักใช้ร่วมกับส่วนประกอบอาหาร (food ingredients) ตัวอื่นๆ และการเติมส่วนประกอบอาหารเหล่านั้นในผลิตภัณฑ์ จะทำให้คุณสมบัติทางกายภาพของอาหารมีการเปลี่ยนแปลง ดังนั้น คุณภาพของผลิตภัณฑ์อาหารสุดท้ายจึงขึ้นกับ contribution จากแต่ละส่วนประกอบ และอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างส่วนประกอบต่างๆ ที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์ น้ำตาลเป็นส่วนประกอบอาหารที่สำคัญมากชนิดหนึ่งและมักใช้ในการผลิตขนมหวาน เช่น เยลลี่ เป็นต้น การเติมน้ำตาลในอาหารเป็นการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของน้ำ (solvent) ในอาหาร และเป็นการลดวอเตอร์แอคทิวิตีหรือสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้เมื่อความเข้มข้นของน้ำตาลเพิ่มขึ้น น้ำตาลจึงมักใช้เพื่อเปลี่ยนคุณสมบัติทางกายภาพที่สำคัญในการควบคุมการแปรรูปอาหาร เช่น สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน (Pongsawatmanit และ Miyawaki, 1993)

แม้ว่าอันตรกิริยาระหว่างส่วนประกอบต่างๆ กับน้ำในระบบอาหารจะมีความสำคัญ แต่ความเข้าใจต่อผลของอันตรกิริยาคู่คุณสมบัติทางกายภาพของอาหารยังมีจำกัด เพื่อให้เกิดความเข้าใจผลของอันตรกิริยาคู่คุณสมบัติทางกายภาพดังกล่าว ในการวิจัยครั้งนี้จึงได้ใช้มาโครโมเลกุลที่ใช้ในการทำให้เกิดความหนืดหรือเกิดเจลในอุตสาหกรรมอาหาร โดยศึกษา มาโครโมเลกุล 3 ชนิด คือ ไฮเดียมอัลจีเนต, K-คาร์ราจีแนน, และแซนแทน ซึ่งเป็นไบโอพอลิเมอร์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร โดยมีคุณสมบัติทางด้าน thickening, strong gel และ weak gel ตามลำดับ

อัลจีเนตเป็นโพลีแซคคาไรด์ที่ได้จากสาหร่ายสีน้ำตาล โดยการเกิดเจลเกิดขึ้นเมื่อมีไดวาเลนซ์แคทไอออนซึ่งเป็นเจลที่สำคัญที่สุดในด้านอาหารคือเจลที่ได้จากไอออนของแคลเซียม ส่วน K-คาราจีแนน เป็นโพลีแซคคาไรด์ที่สกัดจากสาหร่ายสีแดงที่ใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร โดยมี ester sulfate อยู่ 25% ละลายได้ในน้ำร้อน (80°C) โดยให้เจลที่แข็งเมื่อมีไอออน K^+ และมีอุณหภูมิที่เย็นลง จะได้เจลที่เรียกว่า thermoreversible gels ส่วนแซนแทนกัมเป็นโพลีแซคคาไรด์ที่สร้างจากแบคทีเรีย *Xanthomonas campestris* สามารถละลายน้ำได้ดี และมีคุณสมบัติเป็น polyelectrolyte เป็นสารที่ทำให้เพิ่มความหนืด มีความคงตัวสูง (Morris, 1986)

เนื่องจากซูโครสเป็นน้ำตาลที่ใช้กันมากและเป็นน้ำตาลที่สำคัญซึ่งใช้เป็นสารที่ทำให้เกิดความหวานในผลิตภัณฑ์อาหารทางอุตสาหกรรม (Medved, 1986) ดังนั้น การวิจัยครั้งนี้ จึงใช้ระบบของตัวอย่างอาหารที่ประกอบด้วย มาโครโมเลกุล/ ซูโครส /น้ำ โดยศึกษาผลของความเข้มข้นของมาโครโมเลกุล อุณหภูมิ และการเติมซูโครสที่ทำให้คุณสมบัติทางรีโอโลยีของระบบ มาโครโมเลกุล/ซูโครส/น้ำ มีการเปลี่ยนแปลงไปซึ่งมีผลต่อคุณสมบัติการทำให้ข้น หรือการเกิดเจลและความสามารถในการทำให้ผลิตภัณฑ์อาหารคงตัว

II. วิธีการทดลอง

2.1 วัตถุดิบ

โซเดียมอัลจีเนต (Lot. No. 802S1707, Kanto Chemical) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 176,000 และมีค่า M/G ratio (mannuronic-guluronic ratio) ของอัลจีเนตหาจาก ^1H NMR spectroscopy มีค่าประมาณ 1 ตามวิธีการของ Grasdalen และคณะ (1979) K-คาราจีแนน (Lot. No. LEQ 0195, Wako pure chemical) และแซนแทน (lot no. AX01, TCI) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 320,000 และ 790,000 ตามลำดับ ซึ่งหาค่าจาก intrinsic viscosity แล้วใช้สมการ Mark-Houwink (Roches และคณะ, 1990; Muller และคณะ, 1984) สารทุกตัวใช้โดยไม่มีการทำให้บริสุทธิ์เพิ่มขึ้น

โซเดียมอัลจีเนต K-คาราจีแนน และแซนแทน ที่ทราบปริมาณความชื้นเริ่มต้น (โดยการอบที่ 107°C เป็นเวลา 4-6 ชั่วโมง) นำมาวิเคราะห์ปริมาณของไอออนต่างๆ ที่มีอยู่ในสารมาโครโมเลกุลทั้ง 3 ดังแสดงในตารางที่ 2.1 โดยปริมาณของ Na^+ , K^+ และ Ca^{2+} หาจากวิธี atomic absorption ส่วนปริมาณของ Cl^- และ SO_4^{2-} หาจากวิธีทางไอออนโครมาโตกราฟี

Table 2.1 Composition of cation and anion in the biopolymer powder.

Biopolymer	Moisture content (%)	Amount of cation (%, w/w)			Amount of anion (%, w/w)	
		Na^+	K^+	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
Sodium alginate	9.48	8.10	0.07	<0.01	0.08	0.27
κ -carrageenan	6.26	0.41	6.37	0.40	0.39	<0.01
Xanthan gum	6.74	0.71	3.80	<0.01	0.02	0.04

น้ำที่ใช้ในการทดลองเป็นน้ำที่ทำให้บริสุทธิ์หลังการกลั่นอีกครั้ง (resistivity $18\text{ M}\Omega\text{cm}$) ส่วนสารเคมีอื่นๆ ที่ใช้ตลอดการศึกษาคือ reagent grade

2.2 การเตรียมตัวอย่างสารละลายสำหรับการวิเคราะห์

โซเดียมอัลจีเนต แซนแทนและซูโครสนำมาชั่งน้ำหนัก ($\pm 0.1\text{ mg}$) แล้วละลายในน้ำที่อุณหภูมิห้องโดยการกวนด้วย magnetic stirrer อย่างน้อย 6 ชั่วโมง เก็บสารละลายไว้ที่ 25°C 1 คืนก่อนทำการวิเคราะห์

ส่วน K-คาราจีแนน ละลายในน้ำซึ่งเติม KCl ให้มีความเข้มข้นในสารละลาย 0.19% (w/w) ในภาชนะที่ปิดสนิทที่อุณหภูมิห้องก่อนด้วย magnetic stirrer จากนั้นนำไปกวนในอ่างน้ำร้อนที่มีอุณหภูมิ 95-100°C จน K-คาราจีแนนละลายหมดเป็นสารละลายใส เก็บสารละลาย K-คาราจีแนน ไว้ในอ่างน้ำร้อนอุณหภูมิประมาณ 50-55°C ก่อนการวิเคราะห์ทุกครั้งเพื่อป้องกันการเกิดเจลขึ้นก่อนการวัดค่า

สารละลายของระบบมาโครโมเลกุล-น้ำทั้ง 3 ระบบที่มีความเข้มข้นระหว่าง 0.5% ถึง 3% และมีความเข้มข้นของซูโครสเป็น 0, 10, 20 และ 40% (w/w) แล้วนำไปวิเคราะห์หาสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัว ค่าวอเตอร์แอกทิวิตี และค่ารีโอโลยีต่างๆ

2.3 การวัดสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัว

Differential Scanning Calorimetry (DSC) ใช้ในการวัดการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีในตัวอย่างเมื่อให้ความร้อนแก่ตัวอย่างที่ผ่านการแช่แข็ง และเปลี่ยนให้เป็นปริมาณน้ำที่เกิดจากการหลอมเหลว ด้วยการใช้เครื่อง DSC (Low temperature unit, Rigaku Corporation, Tokyo, Japan) ค่าคงที่ของเครื่อง DSC ได้จากสารมาตรฐานต่างๆ (น้ำกลั่น เบนซีน โปรท และ คลอโรฟอร์ม) ซึ่งทราบค่าเอนทัลปีของการเปลี่ยนแปลงสถานะ

การวัดด้วยวิธี DSC จะใช้ตัวอย่างสารละลายของมาโครโมเลกุลที่ต้องการวิเคราะห์ประมาณ 15-25 มิลลิกรัม โดยการปิดด้วยไมโครปิเปตใส่ลงในภาชนะอลูมิเนียมเล็กๆ ที่ใช้สำหรับการวัดด้วยเครื่อง DSC โดยเฉพาะ แล้วปิดผนึก โดยใช้อลูมิเนียมออกไซด์เป็นสารอ้างอิง ซึ่งบรรจุอยู่ในภาชนะอลูมิเนียมอีกอันหนึ่งจากนั้นทำการลดอุณหภูมิของทั้งตัวอย่างและสารอ้างอิงไปเป็น -70°C หรือต่ำกว่า เพื่อให้แน่ใจว่าเกิดการแช่แข็งอย่างสมบูรณ์ แล้วจึงให้ความร้อนแก่ตัวอย่างด้วยอัตราคงที่ค่าหนึ่ง (1.0°C/min) เมื่ออุณหภูมิของตัวอย่างที่ลดต่ำลงถึง -70°C ถูกทำให้เพิ่มขึ้นในแคลอริมิเตอร์ด้วยอัตราคงที่ การหลอมเหลวของน้ำแข็งที่มีอยู่ในตัวอย่างแสดงได้ด้วยกราฟเอนโดเทอร์มิก ซึ่งน้ำหนักของภาชนะที่บรรจุตัวอย่างทั้งก่อนและหลังการวิเคราะห์เพื่อตรวจสอบว่าเกิดการรั่วระหว่างการวิเคราะห์หรือไม่ ในแต่ละตัวอย่างของสารละลายทำการวัดอย่างน้อย 2 ค่า เอนทัลปีของการเปลี่ยนแปลงสถานะของตัวอย่างหาได้จากการวัดพื้นที่ใต้กราฟ DSC ด้วยเครื่อง digital planimeter (Placom, KP-90N) เมื่อทราบค่าเอนทัลปีก็สามารถคำนวณหาปริมาณน้ำที่แข็งตัวโดยเทียบกับเอนทัลปีของการเปลี่ยนแปลงสถานะของน้ำ (Simatos และคณะ, 1975; Pongsawatmanit และ Miyawaki, 1993)

2.4. การหาค่าวอเตอร์แอกทิวิตีของสารละลาย

ตัวอย่างของสารละลาย biopolymer ที่ความเข้มข้นต่างๆ กันและที่มีความเข้มข้นของซูโครส 10, 20 และ 40% ที่ใช้ในการหาลัดส่วนของน้ำที่แข็งตัว นำมาหาค่าวอเตอร์แอกทิวิตี ด้วยเครื่องวัดวอเตอร์แอกทิวิตี Thermoconstanter (Novasina, Zurich, Switzerland) ที่ควบคุมอุณหภูมิที่ 25°C โดยการปรับเทียบเครื่องทุกครั้งก่อนการใช้ด้วยสารละลายเกลือมาตรฐาน SAL-90, SAL-75, SAL-53, SAL-33 (Novasina, Zurich) และอ่านค่าวอเตอร์แอกทิวิตี เมื่อถึงจุดสมดุลค่าที่บันทึกนี้เป็นค่าเฉลี่ยอย่างน้อย 2 ครั้ง

2.5 การหา apparent viscosity ที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิต่างๆ

สารละลายมาโครโมเลกุลที่มีความเข้มข้นต่ำ (0.01-0.5%) นำมาหาค่า apparent viscosity ด้วยเครื่อง cone and plate type viscometer (Visconic; ED type, Tokimec, Tokyo, Japan) ซึ่งมีองศาของ cone เป็น 1°34' และมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.4 cm ทำการวัดที่ shear rate ต่างๆ กันตั้งแต่ 1.92-383 s⁻¹ ที่อุณหภูมิ 10, 25, 40 และ 55°C

2.6. การหาค่า viscoelasticity

สารละลายของมาโครโมเลกุลที่มีความเข้มข้นสูง (0.5%- 3%, w/w) นำมาหาค่า storage modulus (G') และ loss modulus (G'') ด้วยเครื่อง Rheograph sol (TCU-6, Toyo seiki, Tokyo, Japan) ที่อุณหภูมิต่างๆ นำสารละลายของมาโครโมเลกุลเติมลงใน sample holder ขนาด 1.5 ml ซึ่งเป็น parallel plate จากนั้น เติมน้ำมันซิลิโคนเล็กน้อยด้านบนให้เกิดเป็นชั้นบางๆ เพื่อป้องกันการระเหยของน้ำซึ่งอาจเกิดขึ้นระหว่างการวัด ทั้งให้สมดุล ณ อุณหภูมิที่ต้องการวัด โดยอ่านค่าหลังจากเวลาผ่านไปอย่างน้อย 30 นาที ทุกตัวอย่างที่ทำการศึกษา ทำการวัดที่ความถี่ 2 Hz (คงที่) ซึ่งมี strain 125 μm ทุกครั้งที่อ่านค่า G' และ G'' ของตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์

III ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

ในการศึกษาครั้งนี้ ความเข้มข้นของมาโครโมเลกุล (โพลีแซคคาไรด์) ในสารละลายและความเข้มข้นของซูโครส 0-40% (w/w) ที่ศึกษาพิจารณาจากช่วงของความเข้มข้นที่ให้อยู่ในอุตสาหกรรมอาหารในทางปฏิบัติ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง จะเห็นว่า ความเข้มข้นของโพลีแซคคาไรด์ค่อนข้างต่ำ เนื่องจากในอุตสาหกรรมอาหาร การใช้สารเหล่านี้ที่ความเข้มข้นต่ำก็เพียงพอต่อการควบคุมคุณสมบัติทางรีโอโลยีในผลิตภัณฑ์อาหารหลายชนิด (Krumel และ Sarkar, 1975; Clegg, 1995)

3.1 วอเตอร์แอกทิวิตี้ และสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวของระบบมาโครโมเลกุล-น้ำ

เนื่องจากน้ำเป็นองค์ประกอบหลักในอาหารส่วนใหญ่ คุณสมบัติทางกายภาพของอาหารในระหว่างการแปรรูป การเจริญของจุลินทรีย์ในระหว่างการเก็บและอื่นๆ ล้วนเกี่ยวข้องกับคุณสมบัติทางเคมีฟิสิกส์ (physicochemical properties) ของน้ำในระบบ (Roos, 1995) ความแตกต่างของคุณสมบัติของน้ำในอาหาร เช่น วอเตอร์แอกทิวิตี้ และสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัว ขึ้นกับผลของตัวถูกละลายที่มีอยู่ในระบบ (Roos, 1995)

วอเตอร์แอกทิวิตี้ (a_w) นิยามได้ดังสมการต่อไปนี้

$$a_w = p/p_0 \quad (3.1)$$

เมื่อ p = ความดันไอในสารละลายหรือในอาหาร

p_0 = ความดันไอของน้ำบริสุทธิ์

วอเตอร์แอกทิวิตี้มักใช้ในการอธิบายปริมาณน้ำที่สามารถนำไปใช้ได้ในระบบที่อยู่ในสมดุล (equilibrium) ซึ่งเกี่ยวข้องกับความคงตัวของอาหารในเทอมของปฏิกิริยาทางเคมีและการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ (Herrington และ Vernier, 1995)

3.1.1 ระบบอัลจีเนต / ซูโครส / น้ำ

วอเตอร์แอกทิวิตี้ของสารละลายอัลจีเนตที่มีซูโครสอยู่ด้วยดังแสดงในภาพที่ 3.1 พบว่า วอเตอร์แอกทิวิตี้มีค่าลดต่ำลงเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นของซูโครสเพิ่มขึ้นถึง 40% (w/w) แต่เมื่อพิจารณาสารละลายอัลจีเนตจาก 0% ถึง 2% ที่แต่ละความเข้มข้นของซูโครสที่คงที่ ค่าวอเตอร์แอกทิวิตี้ของสารละลายมีค่าไม่แตกต่างกัน โดยสารละลายที่เข้มข้นที่สุดซึ่งมีซูโครส 40% และอัลจีเนต 2% มีค่าวอเตอร์แอกทิวิตี้ประมาณ 0.95 ในขณะที่วอเตอร์แอกทิวิตี้ของน้ำบริสุทธิ์มีค่าเป็น 1 จะ

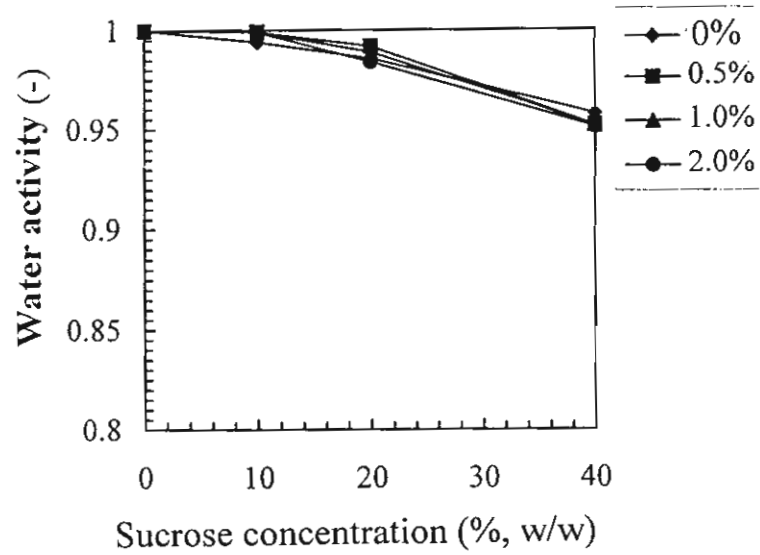


Fig. 3.1 Effect of sucrose on water activity of alginate solutions.

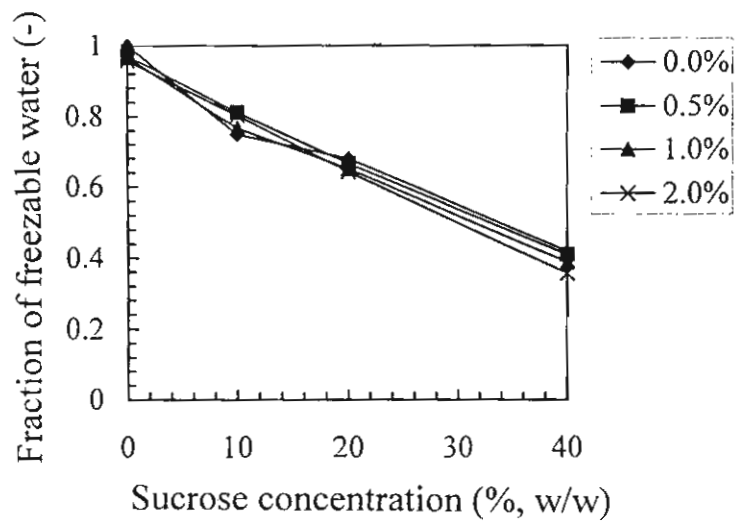


Fig. 3.2 Effect of sucrose on the fraction of freezable water in alginate solutions.

เห็นว่า ปริมาณซูโครสที่มีอยู่ในสารละลายอัลจีเนตจะเป็นส่วนประกอบหลักในการกำหนดค่าวอเตอร์แอกทิวิตี้ของระบบ

สัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้ที่เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของซูโครสดังแสดงในภาพที่ 3.2 จะเห็นได้ว่า เมื่อปริมาณซูโครสเพิ่มขึ้นสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้จะลดลงอย่างมาก แต่ที่ความเข้มข้นซูโครสเดียวกัน สัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวไม่ได้ขึ้นกับความเข้มข้นของอัลจีเนต แม้ว่าการเปลี่ยนแปลงของสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้ เมื่อปริมาณซูโครสเปลี่ยนแปลงไป จะมากกว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าวอเตอร์แอกทิวิตี้ แต่ผลที่ได้จากทั้งสองค่า (วอเตอร์แอกทิวิตี้ และสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้) ดังในภาพที่ 3.1 และ 3.2 แสดงให้เห็นอย่างเด่นชัดว่า คุณสมบัติทางกายภาพของน้ำในระบบ อัลจีเนต/ซูโครส/น้ำ ที่ศึกษา ขึ้นกับความเข้มข้นของซูโครสเป็นส่วนใหญ่

3.1.2 ระบบ K-คาร์ราจีแนน / ซูโครส / น้ำ

วอเตอร์แอกทิวิตี้ในระบบ K-คาร์ราจีแนน / ซูโครส / น้ำ ดังแสดงในภาพที่ 3.3 พบว่า วอเตอร์แอกทิวิตี้ของระบบมีค่าลดต่ำลงเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นของซูโครสเพิ่มขึ้นถึง 40% (w/w) แต่เมื่อพิจารณาเจลของ K-คาร์ราจีแนน จาก 0% ถึง 2% ที่แต่ละความเข้มข้นของซูโครสที่คงที่พบว่า วอเตอร์แอกทิวิตี้ของเจลแต่ละระบบมีค่าไม่แตกต่างกัน โดยเจลที่มีความเข้มข้นที่สุดเป็นเจลที่มีซูโครส 40% และ K-คาร์ราจีแนน 2% ซึ่งมีค่าวอเตอร์แอกทิวิตี้ประมาณ 0.95 เช่นเดียวกับของระบบ อัลจีเนต/ ซูโครส / น้ำ

สัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้ที่เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของซูโครสของระบบ K-คาร์ราจีแนน/ซูโครส/น้ำ (ภาพที่ 3.4) แสดงให้เห็นว่า ที่แต่ละความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนน เมื่อปริมาณซูโครสในระบบเพิ่มขึ้นสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้จะลดลงอย่างมาก และเมื่อพิจารณาที่ความเข้มข้นของซูโครสใดๆ สัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้แทบจะไม่ได้ขึ้นกับความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนในระบบ

3.1.3 ระบบแซนแทน/ ซูโครส / น้ำ

ในระบบ แซนแทน / ซูโครส / น้ำ นั้น ความเข้มข้นของแซนแทนที่ศึกษาสูงสุดประมาณ 3% วอเตอร์แอกทิวิตี้ในระบบ แซนแทน / ซูโครส / น้ำ ดังแสดงในภาพที่ 3.5 ก็แสดงผลในแนวเดียวกับระบบอัลจีเนต / ซูโครส / น้ำ และระบบ K-คาร์ราจีแนน / ซูโครส / น้ำ คือ วอเตอร์แอกทิวิตี้ของระบบมีค่าลดต่ำลงเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นของซูโครสเพิ่มขึ้นถึง 40% (w/w) แต่เมื่อพิจารณา dispersion ที่มีแซนแทนจาก 0% ถึง 3% ที่แต่ละความเข้มข้นของซูโครสที่คงที่ พบว่า วอเตอร์แอกทิวิตี้ของสารละลายมีค่าไม่แตกต่างกัน

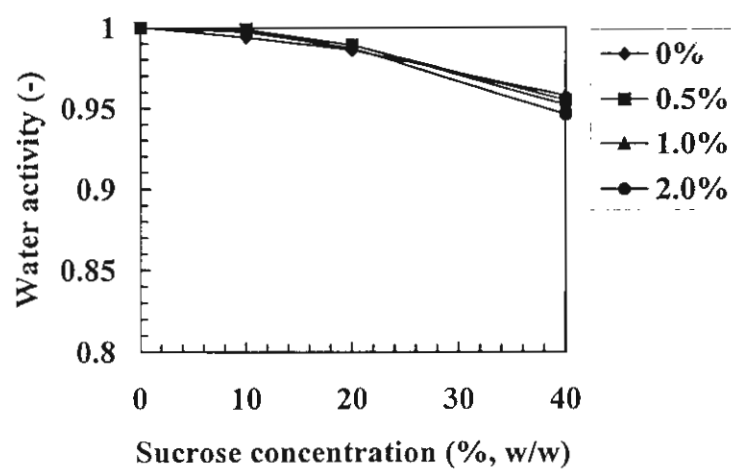


Fig. 3.3 Effect of sucrose on water activity of κ -carrageenan solutions.

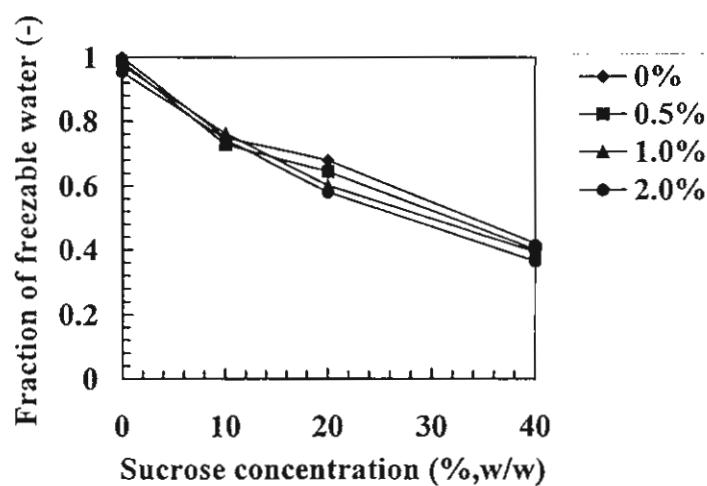


Fig. 3.4 Effect of sucrose on the fraction of freezable water in κ -carrageenan solutions.

สัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้ที่เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของซูโครสในระบบ แชนแทน /ซูโครส / น้ำ (ภาพที่ 3.6) ก็แสดงให้เห็นถึงผลของปริมาณซูโครสในระบบต่อสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้ โดยแต่ละความเข้มข้นของแชนแทน เมื่อปริมาณซูโครสในระบบเพิ่มขึ้นสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้จะลดลงอย่างมาก

ดังนั้น เมื่อพิจารณาถึงระบบของมาโครโมเลกุล-น้ำ ทั้ง 3 ระบบ อาจกล่าวได้ว่า ปริมาณซูโครสที่มีอยู่ในสารละลายของมาโครโมเลกุลจะเป็นส่วนประกอบหลักในการกำหนดค่าวอเตอร์แอคทิวิตีของระบบ แม้ว่าสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้จะมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาณซูโครสเปลี่ยนแปลงไป มากกว่าค่าวอเตอร์แอคทิวิตี แต่ผลที่ได้จากทั้งค่าวอเตอร์แอคทิวิตี และสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้ แสดงให้เห็นอย่างเด่นชัดว่า คุณสมบัติทางกายภาพของน้ำในระบบ มาโครโมเลกุล/ซูโครส / น้ำ ขึ้นกับความเข้มข้นของซูโครสเป็นส่วนใหญ่

3.2 คุณสมบัติทางรีโอโลยีของระบบอัลจีเนต-น้ำ

3.2.1 ผลของความเข้มข้นต่อความหนืดปรากฏของสารละลายอัลจีเนต

อัลจีเนตทำหน้าที่เป็นสารคงตัวในอาหารโดยมีความสามารถในการดูดซับน้ำและทำให้ความหนืดของระบบเพิ่มขึ้น (Onsøyen, 1992; Marshall และ Arbuckle, 1996) สารละลายอัลจีเนตมีลักษณะที่เรียกว่า shear thinning คือเมื่อ shear rate เพิ่มขึ้น ความหนืดจะมีค่าลดลง ซึ่งเป็นผลจากความยาวและความแข็งตึง (stiffness) ของโมเลกุลอัลจีเนตที่มีน้ำอยู่ด้วยในสารละลาย ภาพที่ 3.7 แสดงการเปลี่ยนแปลงของความหนืดปรากฏที่ shear rate ต่างๆ กัน ที่อุณหภูมิ 25°C พบว่า เมื่อ shear rate สูงขึ้น ความหนืดมีค่าลดลง เนื่องจากภายใต้สภาวะที่มี shear rate ต่ำมาก เช่น ในระหว่างการเก็บหรือการกวนด้วยความเร็วต่ำมาก โมเลกุลของอัลจีเนตจะจัดเรียงตัวกันอย่างสุ่มทำให้มีบางโมเลกุลคาบเกี่ยวกันมีผลให้ความหนืดสูงขึ้น แต่เมื่อ shear rate เพิ่มมากขึ้นโมเลกุลจะจัดเรียงตัวในแนวขนานมากขึ้นทำให้ความหนืดของสารละลายลดลง (Onsøyen, 1992) ที่ shear rate เดียวกัน ความหนืดปรากฏมีค่ามากขึ้นเมื่อสารละลายมีความเข้มข้นมากขึ้น

ภาพที่ 3.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดปรากฏ ณ ความเข้มข้นต่างๆ กัน พบว่าความชันของกราฟมีแนวโน้มที่จะมีการเปลี่ยนแปลงที่ความเข้มข้นค่าหนึ่ง ซึ่งความเข้มข้นปรากฏที่แสดงการเปลี่ยนแปลงความหนืดอย่างมากนี้ บอกให้ทราบว่า ในสารละลายอัลจีเนตที่เจือจางมากๆ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของอัลจีเนตมีผลน้อยมากต่อการเปลี่ยนแปลงความหนืดในสารละลาย เนื่องจากอัลจีเนตที่ความเข้มข้นต่ำมาก โพลีแซคคาไรด์มีลักษณะเป็นคอยล์ (coil) ซึ่งเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ (Morris, 1995) และครอบคลุมปริมาตรในสารละลายน้อยกว่า (รุ่งนภา, 2538) ในสารละลายเจือจางมากอันตรกิริยาของพอลิเมอร์กับตัวทำละลายและผลของการจัดเรียง

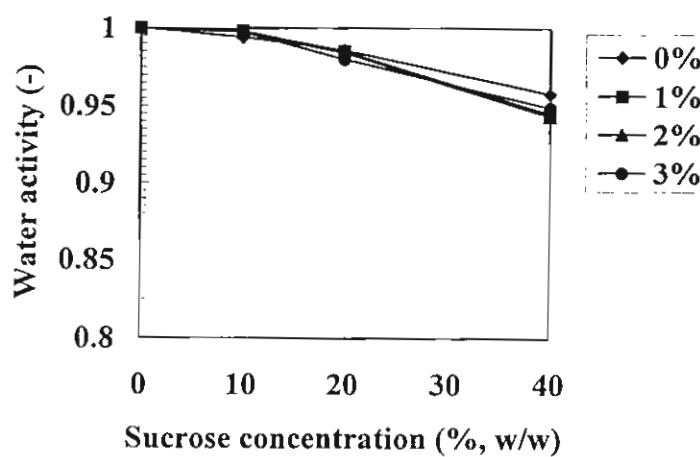


Fig. 3.5 Effect of sucrose on water activity of xanthan dispersed aqueous solutions.

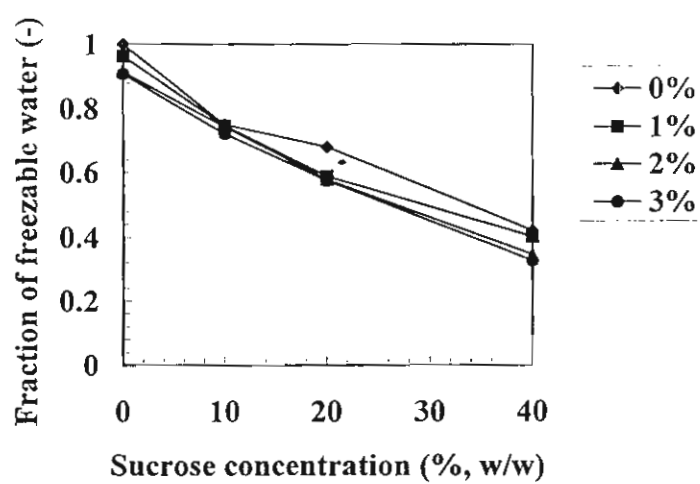


Fig. 3.6 Effect of sucrose on the fraction of freezable water in xanthan dispersed aqueous solutions.

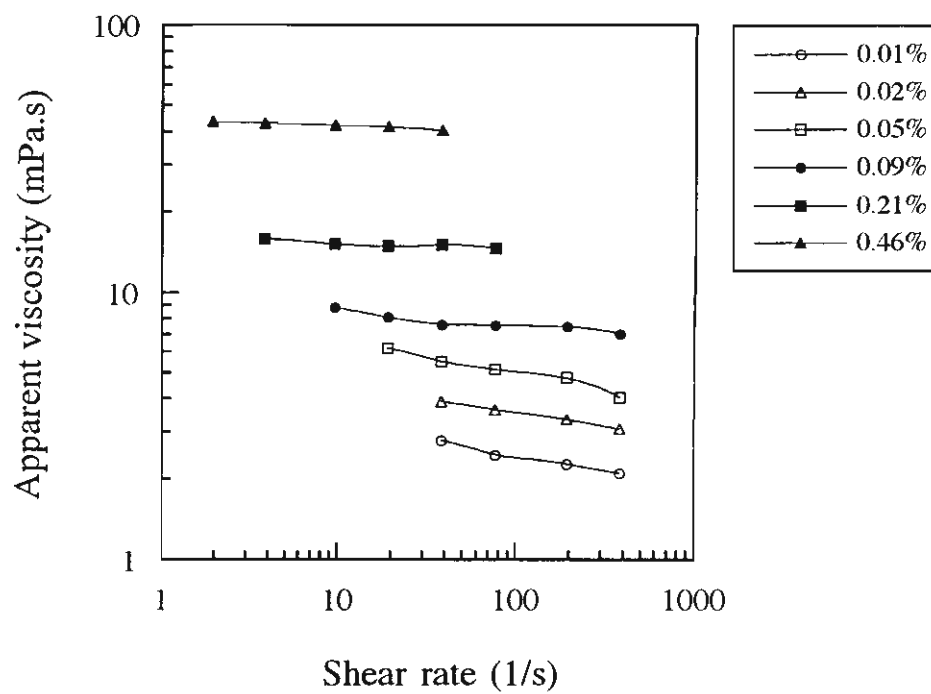


Fig. 3.7 Apparent viscosity of alginate solutions as a function of shear rate at 25°C.

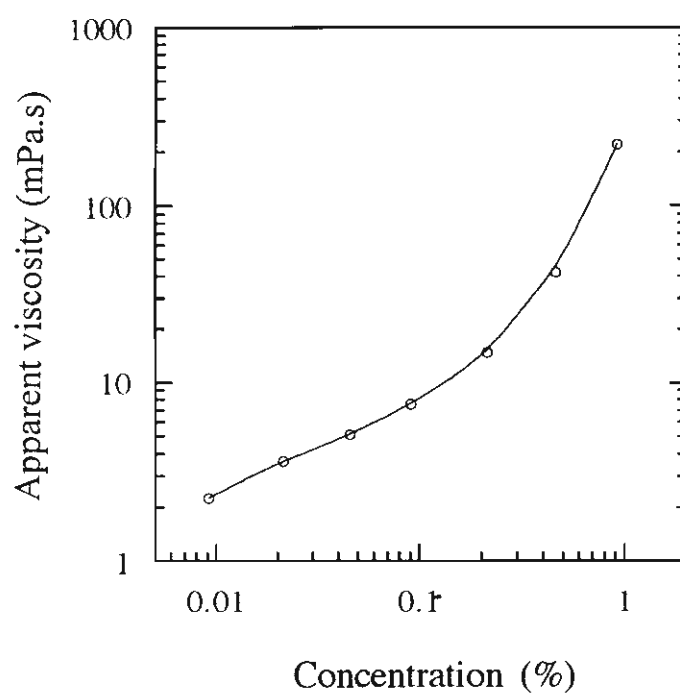


Fig. 3.8 Apparent viscosity of alginate solutions as a function of concentration at 25°C.

ตัวใหม่ของโมเลกุลพอลิเมอร์กับตัวทำละลายล้วนมีบทบาทสำคัญในด้านคุณสมบัติทางรีโอโลจี (Silva และ Rao, 1992) แต่เมื่อความเข้มข้นมากขึ้น ความหนืดจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของอัลจีเนตที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากคอยด์ของโพลีแซคคาไรด์มีการคาบเกี่ยวกันและเกิดเป็นตาข่ายซึ่งทำให้ผลของอันตรกิริยาของพอลิเมอร์กับพอลิเมอร์เด่นขึ้น และครอบคลุมปริมาตรในสารละลายมากขึ้น ความเข้มข้นดังกล่าวจึงเป็นความเข้มข้นปรากฏที่บอกให้ทราบว่า เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นที่สารละลายเข้าสู่ semi-dilute region ซึ่งคอยด์เริ่มคาบเกี่ยวกัน

3.2.2. ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงความหนืดของสารละลายอัลจีเนต

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดปรากฏกับอุณหภูมิ ดังในภาพที่ 3.9 พบว่า ที่ทุกความเข้มข้น ความหนืดปรากฏมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับส่วนกลับของอุณหภูมิ นั่นคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความหนืดปรากฏมีค่าลดลง โดยที่ ณ อุณหภูมิเดียวกัน ความหนืดจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของอัลจีเนตมากขึ้น

3.2.3 ผลของซูโครสต่อการเปลี่ยนแปลงความหนืด

ผลของการเติมซูโครสต่อความหนืดของสารละลายอัลจีเนตที่มีความเข้มข้นต่ำ ดังแสดงในภาพที่ 3.10 พบว่า apparent viscosity ที่ 25°C เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของอัลจีเนตเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาสารละลายที่มีความเข้มข้นของอัลจีเนตคงที่ ระบบที่มีปริมาณของซูโครสสูงกว่า มีค่าความหนืดสูงกว่า ความหนืดปรากฏที่เพิ่มขึ้นอย่างเด่นชัดในทุกความเข้มข้นที่ทำการทดลอง ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากปริมาณน้ำอิสระที่มีอยู่ในระบบน้อยลง (รุ่งนภา, 2540) และวอเตอร์แอกทีวิตี้ที่เหลืออยู่ในระบบน้อยลง ทำให้รีโอโลยีของ aqueous system เปลี่ยนแปลงไป

ผลของการเติมซูโครสต่อความหนืดปรากฏในระบบอัลจีเนต/ซูโครส/น้ำ ที่อุณหภูมิสูงขึ้น (40°C) ให้ผลการทดลองเช่นเดียวกับที่อุณหภูมิ 25°C ดังแสดงในภาพที่ 3.11

3.2.4. ผลของอุณหภูมิและซูโครสต่อค่า storage และ loss moduli

เมื่อความเข้มข้นของโพลีแซคคาไรด์เพิ่มขึ้น ลักษณะทางด้าน elastic ของระบบเนื่องจากการเกี่ยวพันหรือคาบเกี่ยวของสายพอลิเมอร์เด่นขึ้น ด้วยเหตุนี้ ระบบจึงแสดงลักษณะทางด้าน viscoelastic ที่ความเข้มข้นของพอลิเมอร์สูง ในช่วงความเข้มข้นนี้ องค์ประกอบของคุณสมบัติทางด้าน viscoelastic 2 ค่าที่ทำการวัดคือ ค่า storage modulus (G') ซึ่งวัดส่วนที่เป็น elastic ของระบบ อัลจีเนต/ซูโครส/น้ำ หรือแสดงระดับของการเป็นของแข็งของสารโดยบันทึกว่าเป็นปริมาณพลังงานที่เก็บไว้ในระบบต่อรอบ และค่า loss modulus (G'') ซึ่งวัดส่วนที่เป็น viscous ของสารละลายและบันทึกเป็นพลังงานที่สูญเสียไปต่อรอบ (Rao, 1992; Ross-Murphy, 1994)

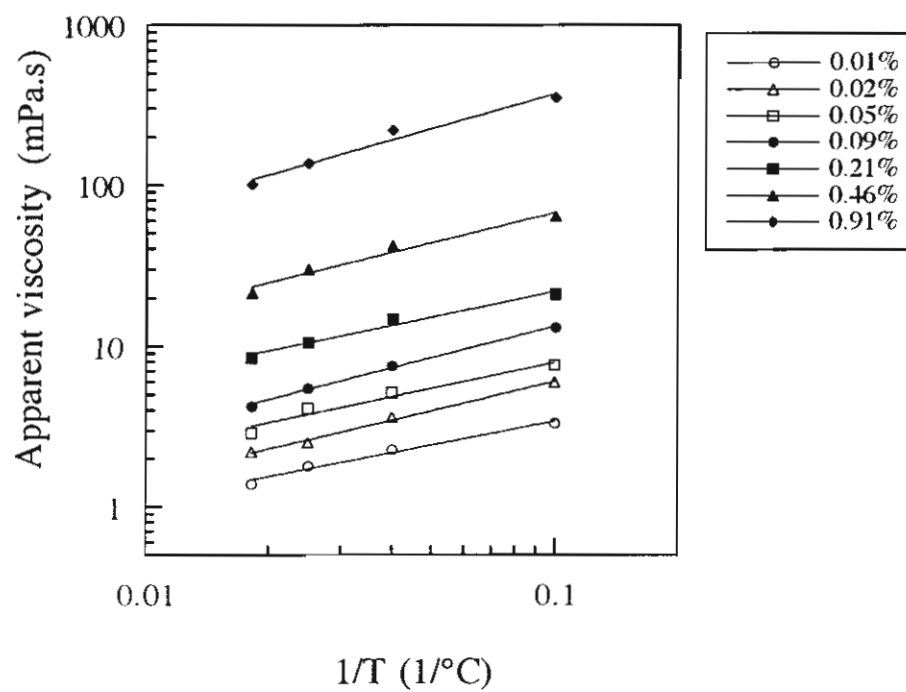


Fig. 3.9 Apparent viscosity of alginate solutions as a function of temperature.

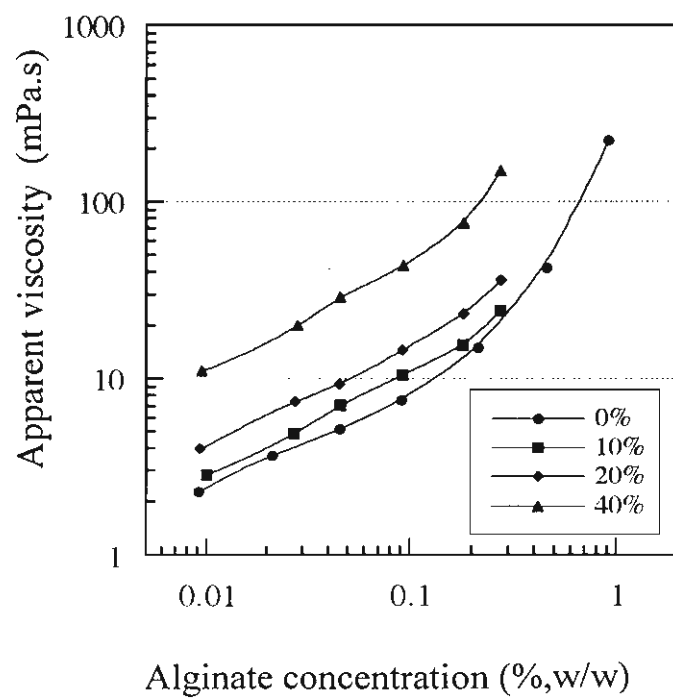


Fig. 3.10 Effect of sucrose concentration on apparent viscosity of alginate solutions as a function of concentration at 25°C.

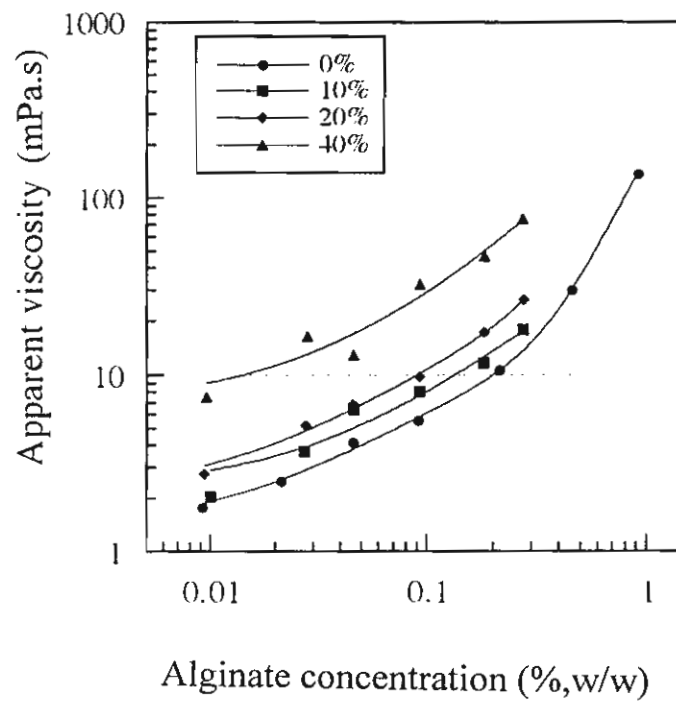


Fig. 3.11 Effect of sucrose concentration on apparent viscosity of alginate solutions as a function of concentration at 40°C.

เมื่อสารละลายอัลจีเนตที่มีความเข้มข้นสูงกว่า 0.5% G' และ G'' จะมีค่ามากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของอัลจีเนตมากขึ้น และมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิทำการวัดสูงขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 3.12 ค่า G' ที่ไม่เป็นศูนย์แสดงให้เห็นว่า มีอันตรกิริยาระหว่าง อัลจีเนต-อัลจีเนต (ภาพที่ 3.12) ในขณะที่ G'' ของสารละลายอัลจีเนตลดลง เมื่ออุณหภูมิทำการวัดสูงขึ้น ค่า G'' มีค่าสูงกว่า G' เมื่อเปรียบเทียบที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิเดียวกัน

การเติมซูโครสทำให้ค่า G' และ G'' มีค่าสูงขึ้นมาก (ภาพที่ 3.13) ที่อุณหภูมิ 25°C เมื่อเติมซูโครสสูงขึ้นถึง 40% พบว่า ยิ่งความเข้มข้นของอัลจีเนตมากขึ้น สารละลายแสดงส่วนที่เป็น elastic และ viscous เด่นชัดมากขึ้นด้วย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารละลายมีความคงตัวสูงขึ้น ในการพัฒนาผลิตภัณฑ์ ผลของความเข้มข้นของอัลจีเนตและซูโครสต่อคุณสมบัติการเก็บรักษาเป็นที่น่าสนใจ เนื่องจากค่า dynamic moduli ทั้งสองของสารละลายที่มีอัลจีเนต/ซูโครสจะขึ้นกับความเข้มข้น โดยเฉพาะระบบที่มีซูโครส 40% แสดงค่า G' และ G'' ค่อนข้างสูง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า สารละลายมีความคงตัวสูงขึ้น เมื่อมีการเติมซูโครส

เมื่อทำการวิเคราะห์หาค่า G''/G' (ที่เรียกว่า $\tan \delta$) แล้วเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง G''/G' กับความเข้มข้นของอัลจีเนต พบว่า G''/G' มีค่าเกือบคงที่ในระบบที่ไม่มีการเติมซูโครส (ภาพที่ 3.14) ในทางตรงกันข้ามระบบที่มีซูโครสอยู่ 10 ถึง 40% (w/w) พบว่า ค่า G''/G' ลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อความเข้มข้นของอัลจีเนตเพิ่มขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่า ค่า G' จะเพิ่มขึ้นมากกว่า G'' เมื่อความเข้มข้นของซูโครสเพิ่มขึ้น จากผลการทดลองที่ได้ชี้ให้เห็นว่า ซูโครสมีผลต่อคุณสมบัติทางด้าน elastic มากกว่าคุณสมบัติทางด้าน viscous ของระบบที่มีความเข้มข้นของอัลจีเนตสูงขึ้น จากภาพที่ 3.14 ค่า G''/G' ของระบบที่มีอัลจีเนต 2.5% (w/w) และซูโครส 40% (w/w) จะมีค่าประมาณ 1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ระบบนี้มีระดับขององค์ประกอบที่เป็นส่วนของ viscous และ elastic เท่ากัน ซึ่งระบบที่มีค่า G''/G' ต่ำอาจเรียกว่า เจลอ่อน (weak gel) (Ross-Murphy, 1994) ดังนั้น สรุปได้ว่า ซูโครสมีผลต่อลักษณะของ elastic มากกว่าลักษณะของ viscous ของระบบที่อัลจีเนตมีความเข้มข้นสูง

3.2.5. สมการที่อธิบายผลของอุณหภูมิและซูโครสต่อคุณสมบัติทางด้านรีโอโลยี

(1) ผลของอุณหภูมิ

ในระหว่างการแปรรูปอาหาร การเก็บ การขนส่ง การตลาดหรือการบริโภค อาหารเหลวมักผ่านอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ด้วยเหตุนี้ จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาคุณสมบัติทางรีโอโลยีซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ผลของอุณหภูมิต่อค่าความหนืดในสารละลายสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ Arrhenius ดังสมการต่อไปนี้

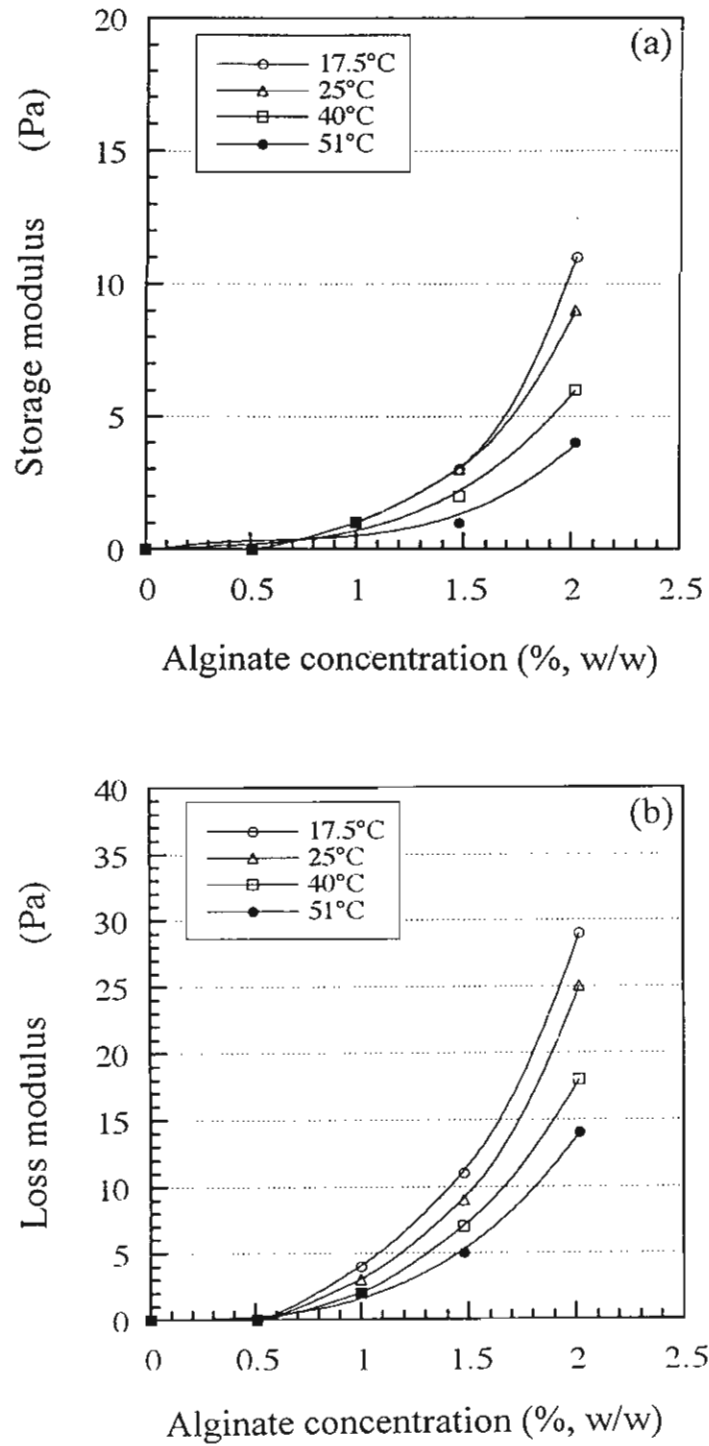


Fig. 3.12 Storage (a) and loss moduli (b) of alginate/water systems for different temperatures.

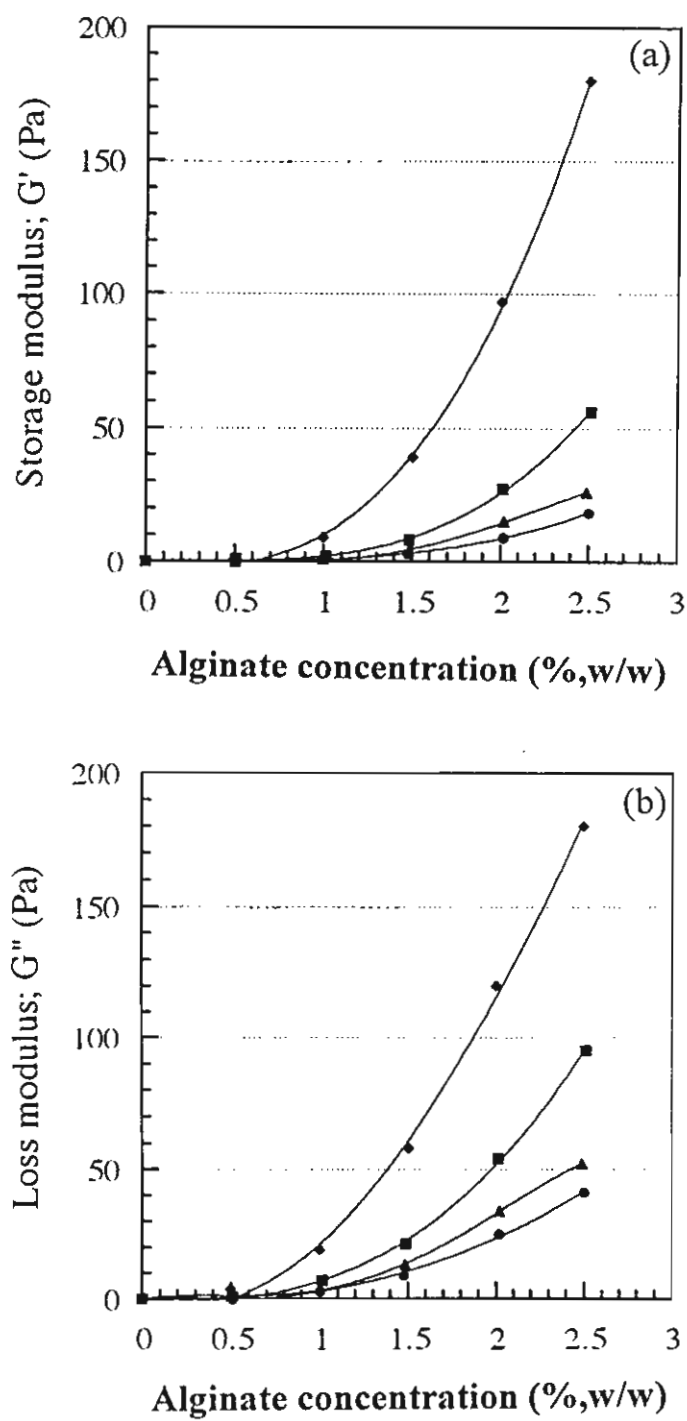


Fig. 3.13 Storage (a) and loss moduli (b) of sucrose/alginate/water systems containing 0% ($\bullet$), 10%(w/w) ($\blacktriangle$), 20%(w/w) ($\blacksquare$), and 40%(w/w) ($\blacklozenge$) sucrose.

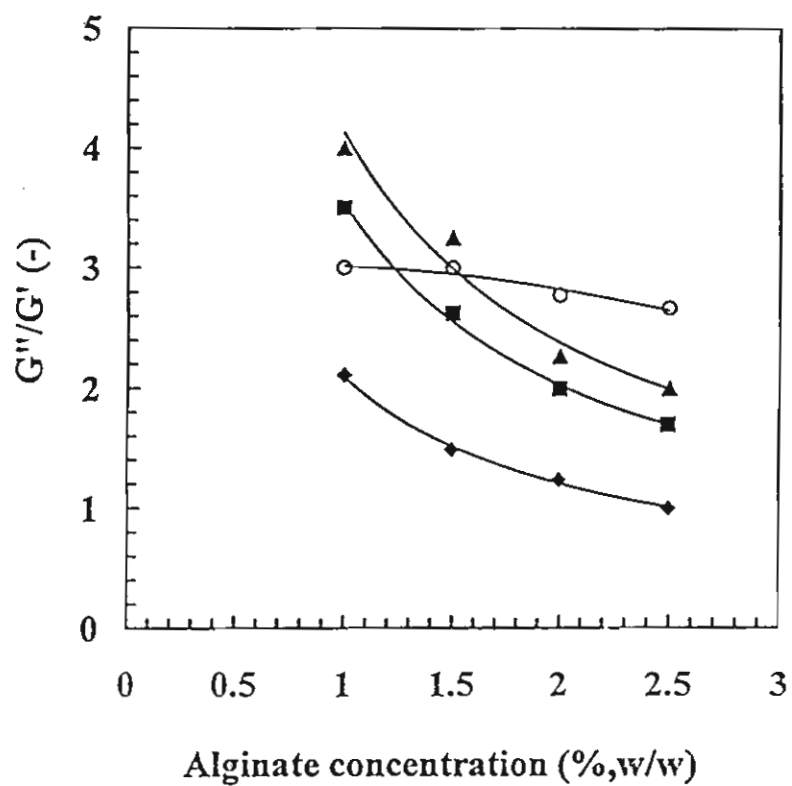


Fig. 3.14 Effect of sucrose on G''/G' value of sucrose/alginate/water systems containing 0% (○), 10% (w/w) (▲), 20% (w/w) (■), and 40% (w/w) (◆) sucrose.

$$\ln \eta_a = \ln \eta_o - E_a/RT \quad (3.2)$$

เมื่อ η_a = apparent viscosity ที่อุณหภูมิ T (K)

η_o = ค่าคงที่

E_a = พลังงานกระตุ้น สำหรับความหนืด

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (= 8.314 J/mole.K)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

การศึกษาความสัมพันธ์ของ Arrhenius กระทำได้โดยการสร้างกราฟของ $\ln$ (viscosity) กับส่วนกลับกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ ดังแสดงในภาพที่ 3.15 ขนาดของพลังงานกระตุ้นของสารละลายพอลิเมอร์ที่ทำการศึกษา ซึ่งคำนวณจากความชันของกราฟ (ภาพที่ 3.15) อยู่ในช่วง 15.0-21.8 kJ/mole ซึ่งจะมีค่าใกล้เคียงกับของน้ำ (ตารางที่ 3.1) จากผลการทดลองที่ได้ชี้ให้เห็นว่า การเปลี่ยนแปลงของความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์เทียบกับอุณหภูมิส่วนใหญ่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงความหนืดของน้ำซึ่งเป็นตัวทำละลาย ณ ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ต่ำ

Table 3.1 Activation energies of the aqueous alginate solutions and water.

Alginate concentration (%, w/w)	Activation energy (kJ/mole)
0 (water)	16.3
0.01	14.9
0.02	20.0
0.05	16.1
0.09	19.2
0.21	15.9
0.46	18.6
0.91	21.8

เพื่อให้เกิดความเข้าใจในเรื่องคุณสมบัติทางด้านโมเลกุลในสารละลายเจือจางของพอลิเมอร์ (Rao, 1995) สำหรับสารละลายพอลิเมอร์ เราสามารถนิยาม specific viscosity (η_{sp}) ได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_s)/\eta_s \quad (3.3)$$

เมื่อ η = ความหนืดของสารละลาย (solution)

η_s = ความหนืดของตัวทำละลาย (solvent)

η_{sp} = specific viscosity

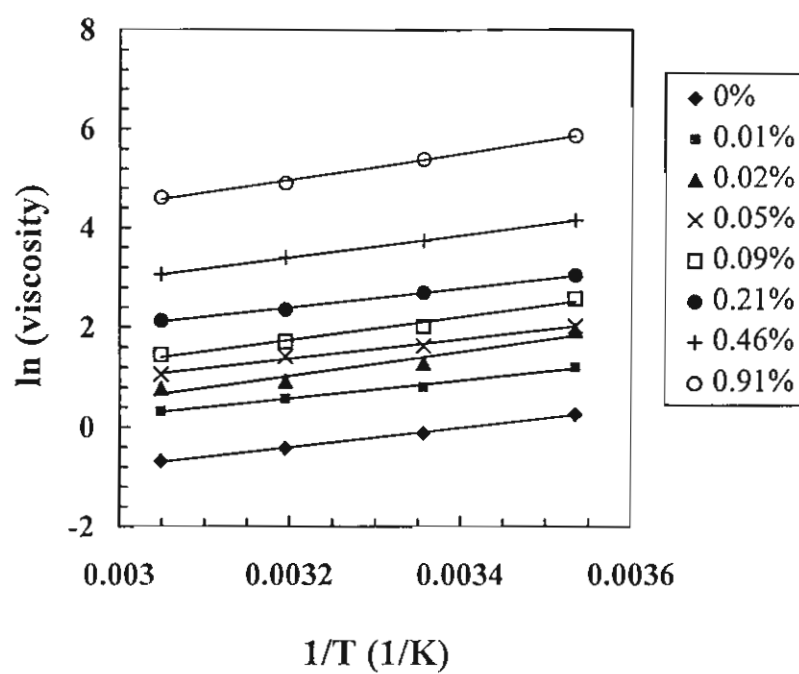


Fig. 3.15 Arrhenius plot between $\ln$ of viscosity and reciprocal of temperature for different alginate concentrations.

ในที่นี้ จะพิจารณาค่า specific viscosity เป็นการ contribution ของพอลิเมอร์ต่อความหนืดที่เกิดขึ้นในระบบ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงปริมาตร (effective volume) ที่ครอบครองโดยพอลิเมอร์

อุณหภูมิมีผลต่อค่า specific viscosity น้อยมาก และผลที่ได้จากทุกระบบสามารถแทนด้วยกราฟหลักเพียงกราฟเดียว (ภาพที่ 3.16) ดังนั้น ณ ความเข้มข้นของอัลจีเนตที่ต่ำ ($<0.5\%$ w/w) อัลจีเนตจะคงอยู่ในรูปของ random coil ที่ไม่เป็นระเบียบในสารละลายโดยแต่ละคอลลอยด์จะแยกออกจากกันได้อย่างเด่นชัดเป็นอิสระต่อกัน (Morris, 1995) ผลจากภาพที่ 3.16 ชี้ให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก 10°C ถึง 55°C ไม่ได้เปลี่ยนรูปร่างและขนาดของแต่ละ random coils ของอัลจีเนตในสารละลาย

(2) ผลของซูโครส

ในระบบของอัลจีเนต/ซูโครส/น้ำ การมีส่วนร่วม (contribution) ของอัลจีเนตต่อความหนืดของสารละลายสามารถประเมินได้จากสมการ (3.3) โดยการใช้ความหนืดของสารละลายซูโครสเป็นค่า η_s (ความหนืดของ solvent) ดังแสดงในภาพที่ 3.17 ซึ่งแสดงค่าของ specific viscosity ที่ได้จากการคำนวณเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของอัลจีเนตที่อุณหภูมิ 25°C ผลของซูโครสต่อ specific viscosity มีค่าน้อยมากในความเข้มข้นของอัลจีเนต $<0.5\%$ และผลที่ได้จากทุกระบบสามารถสามารถแทนด้วยกราฟเส้นเดียว ด้วยเหตุนี้ อัลจีเนตอาจพิจารณาได้ว่าอยู่ในลักษณะที่เป็น random coil ในสารละลาย และแต่ละ coil จะแยกออกจากกันอย่างเป็นอิสระซึ่งสามารถเคลื่อนที่ได้โดยไม่ขึ้นต่อกัน (Morris, 1995) ดังนั้น ผลที่ได้จากภาพที่ 3.17 ชี้ให้เห็นว่า การเติมซูโครสไม่ได้เปลี่ยนแปลงรูปร่างและขนาดของแต่ละ random coil ของอัลจีเนตในสารละลาย เมื่อพิจารณาผลของการเติมซูโครสที่อุณหภูมิสูงขึ้น (40°C) กราฟของ specific viscosity ที่เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้น (ภาพที่ 3.18) ที่ได้จะคล้ายกับภาพที่ 3.17 ที่อุณหภูมิ 25°C คือ แสดงความสัมพันธ์ด้วยกราฟหลักเพียงเส้นเดียว เมื่อเปรียบเทียบกับผลของวอเตอร์แอกทีวิตี้หรือค่าสัดส่วนของน้ำที่แข็งตัวได้ คุณสมบัติทางรีโอโลยีของสารละลายอัลจีเนตที่มีการเติมซูโครสจะขึ้นกับปริมาณของอัลจีเนตแม้ที่ระบบซึ่งมีความเข้มข้นของอัลจีเนตต่ำกว่า 0.5%

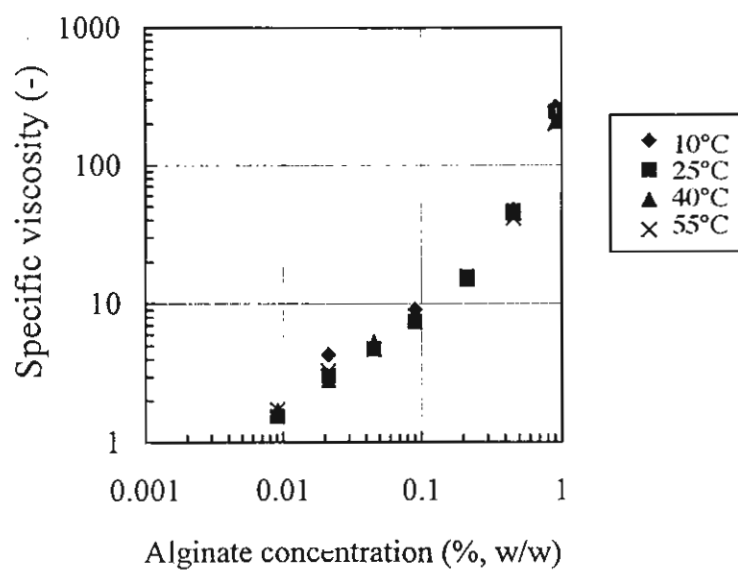


Fig. 3.16 Specific viscosity of alginate/water systems for different temperatures.

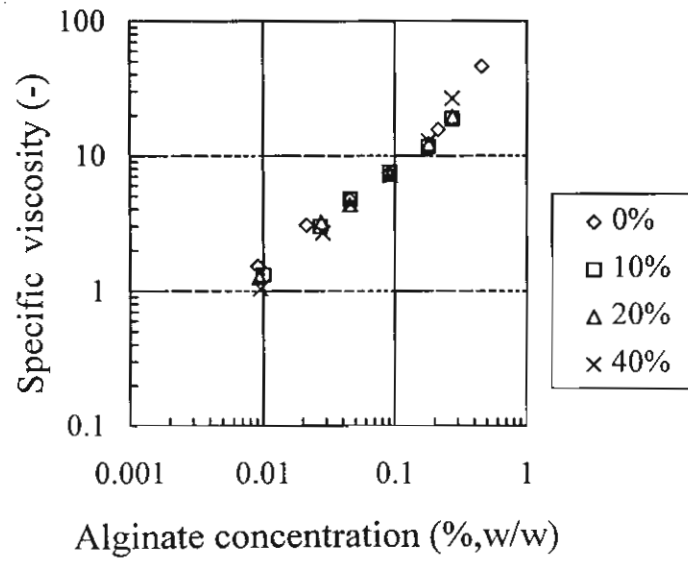


Fig. 3.17 Specific viscosity at 25°C of sucrose/alginate/water systems.

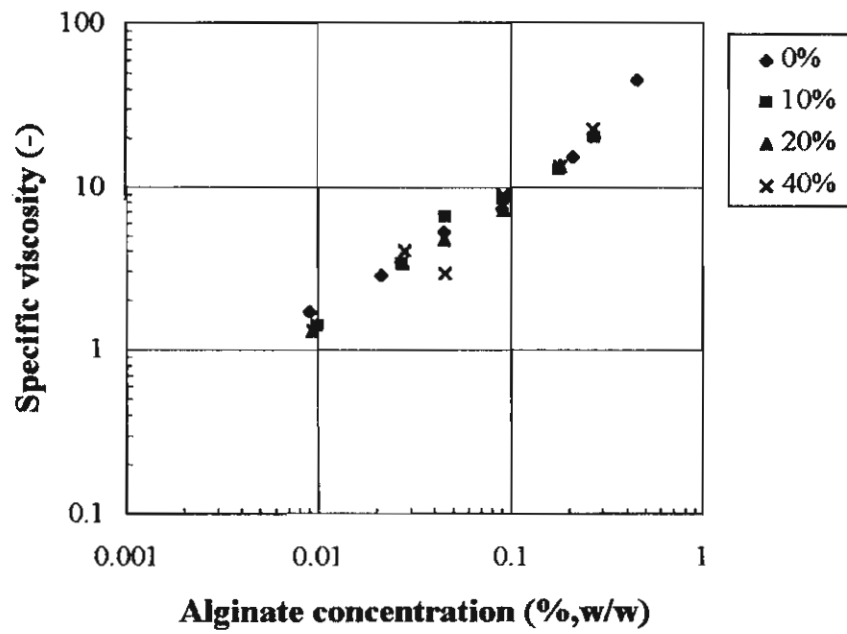


Fig. 3.18 Specific viscosity at 40°C of sucrose/alginate/water systems.

3.3 คุณสมบัติทางรีโอโลยีของระบบ K-คาร์ราจีแนน-น้ำ

3.3.1 ผลของความเข้มข้นและอุณหภูมิต่อความหนืดของสารละลาย

K-คาร์ราจีแนน

K-คาร์ราจีแนนทำหน้าที่ water binder และเป็นสารที่ทำให้เกิดเจล นอกจากนี้ยังเป็นสารที่ทำให้เกิดความคงตัวและทำให้ข้นในอุตสาหกรรมอาหาร (Stanley, 1990) K-คาร์ราจีแนนมักจะเกิดเป็นสารละลายที่มีความหนืดสูงมากเมื่อละลายในน้ำ เนื่องจากโครงสร้างมาโครโมเลกุลที่เป็นเส้นตรง และลักษณะที่เป็น polyelectrolytic ซึ่งมีผลทำให้เกิดความต้านทานต่อการไหล โดยทั่วไปความหนืดของสารละลายคาร์ราจีแนนจะขึ้นกับความเข้มข้น อุณหภูมิและการมีตัวถูกละลายอื่นๆ ร่วมอยู่ด้วย รวมทั้งชนิดของคาร์ราจีแนนและ น้ำหนักโมเลกุล

สารละลาย K-คาร์ราจีแนนแสดงคุณสมบัติการไหลที่เรียกว่า shear thinning คือเมื่อ shear rate เพิ่มขึ้น ความหนืดมีค่าลดลง เมื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดปรากฏ กับความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนต่างๆ กัน พบว่า การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนที่น้อยกว่า 0.1% (w/w) มีผลน้อยมากต่อการเปลี่ยนแปลงความหนืดในสารละลายที่อุณหภูมิสูง 40 - 55°C (ภาพที่ 3.19) อย่างไรก็ตาม ความหนืดปรากฏของระบบ K-คาร์ราจีแนน/น้ำ ที่อุณหภูมิประมาณ 25°C หรือ ต่ำกว่า มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเอกซโพเนนเชียล เมื่อความเข้มข้น K-คาร์ราจีแนนเพิ่มขึ้น ซึ่งพฤติกรรมนี้เป็นลักษณะของพอลิเมอร์ที่เป็นเส้นตรงซึ่งประกอบด้วยกลุ่มที่มีประจุ โดยที่การเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเมอร์เป็นการเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างโซ่ของพอลิเมอร์ (Stanley, 1990) และเมื่อพิจารณาระบบที่มีความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนคงที่ พบว่า ความหนืดปรากฏมีค่าน้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงขึ้นมีผลต่อการเกิด 'domain' (การเกิด helices ที่เป็นระเบียบ) (Stanley, 1990) ซึ่งการทำให้เย็นมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงจาก coil ไปเป็น helix (coil-to-helix transition) (Piculell, 1995) ของโซ่พอลิเมอร์ K-คาร์ราจีแนน

3.3.2 ผลของซูโครสต่อการเปลี่ยนแปลงความหนืด

ผลของการเติมซูโครสต่อความหนืดของสารละลาย K-คาร์ราจีแนนที่มีความเข้มข้นต่ำ ดังแสดงในภาพที่ 3.20 พบว่า ความหนืดปรากฏ (apparent viscosity) ที่ 25°C เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาสารละลายที่มีความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนคงที่ ระบบที่มีปริมาณของซูโครสสูงกว่าจะมีค่าความหนืดปรากฏสูงกว่ามากอย่างเด่นชัด ซึ่งความหนืดปรากฏที่เพิ่มขึ้นอย่างเด่นชัดในทุกความเข้มข้นที่ทำการทดลอง โดยเฉพาะในระบบที่มีความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนมากกว่า 0.1% และมีซูโครสอยู่ด้วย

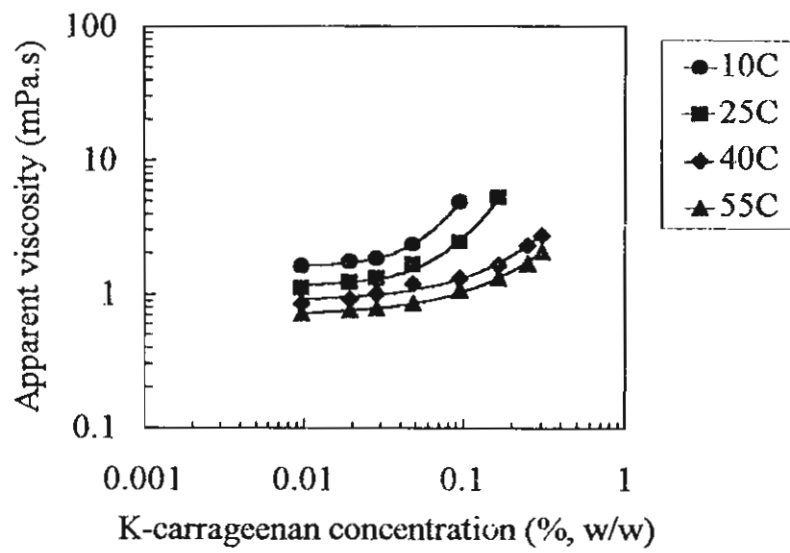


Fig. 3.19 Apparent viscosity of κ -carrageenan solutions for different temperatures.

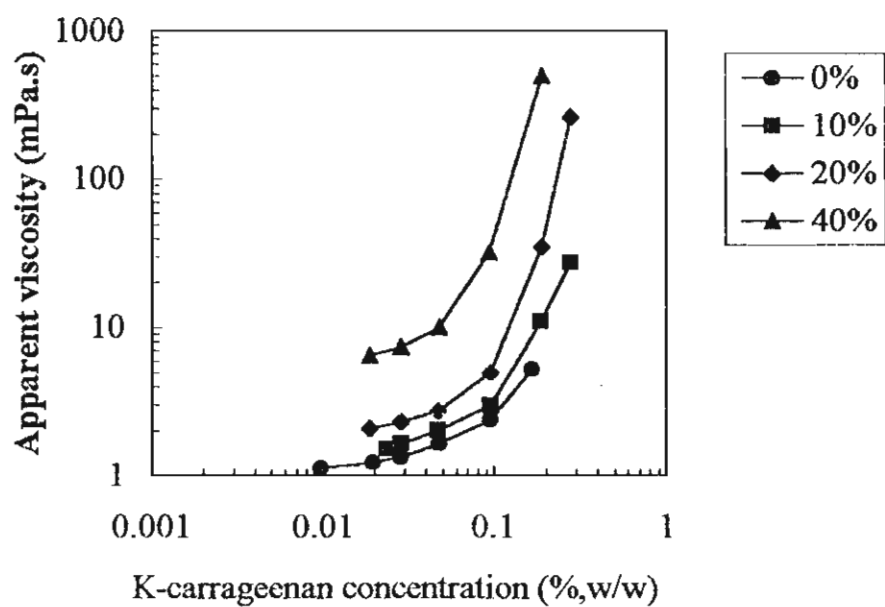


Fig. 3.20 Effect of sucrose on apparent viscosity of κ -carrageenan solutions at 25°C.

ผลของการเติมซูโครสต่อความหนืดปรากฏในระบบ K-คาร์ราจีแนน/ซูโครส/น้ำ ที่อุณหภูมิสูงขึ้น (40°C) ให้ผลการทดลอง (ภาพที่ 3.21) ในทำนองเดียวกับผลที่ได้จากอุณหภูมิ 25°C แต่การเพิ่มขึ้นของกราฟความหนืดที่เด่นชัดมากเป็นกราฟเอกซโปเนนเชียลได้จากระบบที่มีซูโครส 40%

3.3.3. ผลของอุณหภูมิและซูโครสต่อค่า storage และ loss moduli

เมื่อความเข้มข้นของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ลักษณะทางด้าน elastic ของระบบเนื่องจากการเกี่ยวพันหรือคาบเกี่ยวของสายพอลิเมอร์เด่นขึ้น ระบบของมาโครโมเลกุลจึงแสดงลักษณะทางด้าน viscoelastic ที่ความเข้มข้นของพอลิเมอร์สูง ในช่วงความเข้มข้นนี้ องค์ประกอบของคุณสมบัติทางด้าน viscoelastic 2 ค่าที่ทำการวัดคือ ค่า storage modulus (G') ซึ่งวัดส่วนที่เป็น elastic ของระบบ K-คาร์ราจีแนน/น้ำ หรือระบบ K-คาร์ราจีแนน/ซูโครส/น้ำ หรือแสดงระดับของการเป็นของแข็งของระบบโดยบันทึกว่าเป็นปริมาณพลังงานที่เก็บไว้ในระบบต่อรอบ และค่า loss modulus (G'') ซึ่งวัดส่วนที่เป็น viscous ของเจลและบันทึกเป็นพลังงานที่สูญเสียไปต่อรอบ (Rao, 1992; Ross-Murphy, 1994) ดังกล่าวมาแล้ว

(1) ผลของอุณหภูมิและความเข้มข้นต่อ gel cure

วิธีที่นิยมใช้ในการประเมิน gel cure ของไบโอพอลิเมอร์คือ การวัดคุณสมบัติทาง dynamic mechanical ซึ่งส่วนใหญ่จะวัดค่า storage modulus (G') เป็นฟังก์ชันกับเวลา ซึ่งมีข้อได้เปรียบกว่าการวัดค่าความหนืดคือ เราสามารถศึกษาคุณสมบัติของระบบโดยปราศจากการรบกวน (disturbing) เนื่องจากการใช้ small deformation amplitudes (Doublier และ Cuvelier, 1996)

เนื่องจากตัวอย่างของระบบ K-คาร์ราจีแนน/น้ำ เก็บไว้ที่อุณหภูมิสูงประมาณ $50-55^{\circ}\text{C}$ เพื่อป้องกันการเกิดเจลก่อนการวัดค่า ดังนั้นการวัดค่าทางรีโอโลยีต่างๆ ที่อุณหภูมิอื่นๆ ที่ทำการศึกษาจึงเป็นกระบวนการทำให้เย็นลง นอกจากนี้การเติม KCl 0.19% (w/w) ก็มีส่วนช่วยให้โซ่ของพอลิเมอร์ที่มาเกี่ยวพันเป็น double helices ซึ่งรวมตัวกันเป็น 'domain' ที่เป็นระเบียบเกิดเป็นโครงสร้างตาข่าย 3 มิติ (Stanley, 1990) ทำให้ระบบ K-คาร์ราจีแนน/น้ำ เกิดเจลขึ้น (Watase และ Nishinari, 1988) ภาพที่ 3.22, 3.23 และ 3.24 เป็นภาพที่แสดงค่า G' ที่เป็นฟังก์ชันกับเวลา ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 10, 25 และ 40°C ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า G' ของระบบ K-คาร์ราจีแนน/น้ำมีค่าสูง เมื่อความเข้มข้นของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น และอุณหภูมิต่ำลง

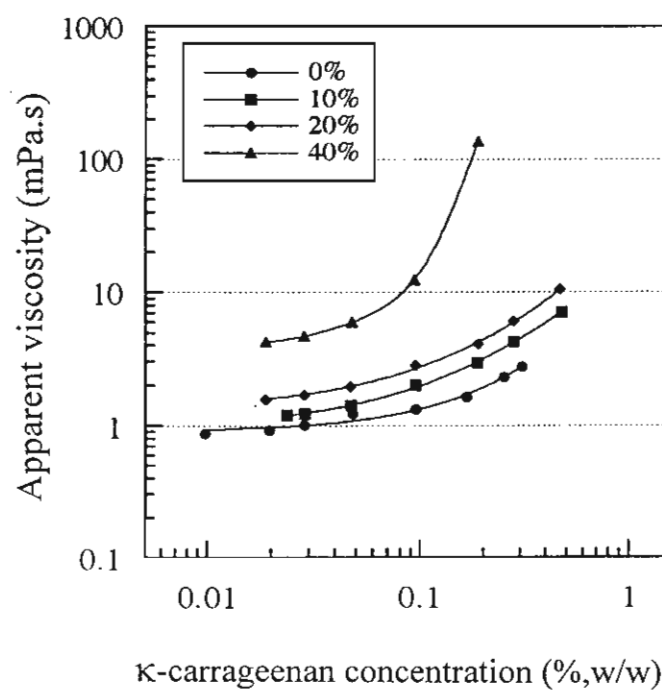


Fig. 3.21 Effect of sucrose on apparent viscosity of κ -carrageenan solutions at 40°C.

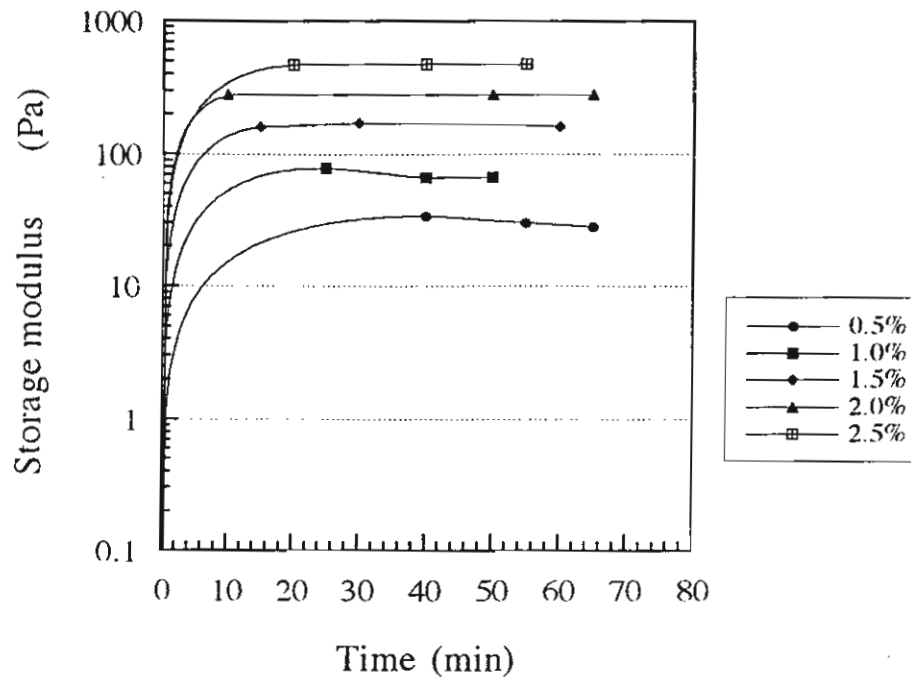


Fig. 3.22 Storage modulus of κ -carrageenan gels at 10°C

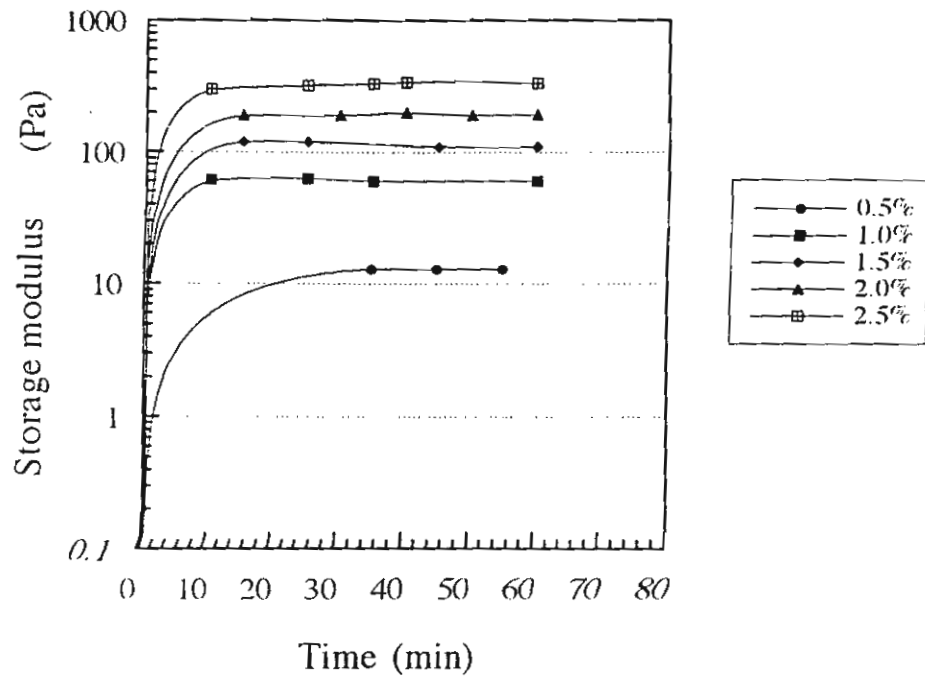


Fig. 3.23 Storage modulus of κ -carrageenan gels at 25°C

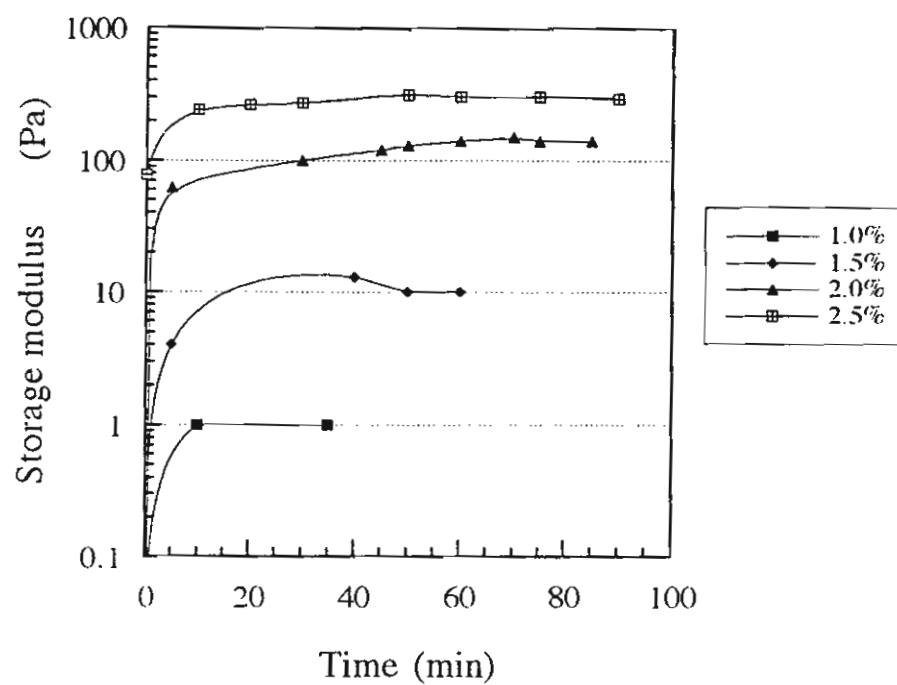


Fig. 3.24 Storage modulus of κ -carrageenan gels at 40°C

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า G' และ G'' กับความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนพบว่า ค่าโมดูลัสทั้งสองสูงขึ้น (ภาพที่ 3.25) เมื่อความเข้มข้นของไบโอพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากความเข้มข้นของไบโอพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้สายโซ่มาเกี่ยวพันกันเป็น double helices มากขึ้น เกิดเป็นเจลได้มากขึ้น และอุณหภูมิที่ต่ำลงทำให้มีส่วนในการทำให้สายโซ่มารวมเป็น 'domain' มากขึ้น ในทุกระบบที่ทำการศึกษาค่า G' มีค่าสูงกว่า G'' เมื่อเปรียบเทียบค่าที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิเดียวกัน ส่วนที่อุณหภูมิ 55°C ไม่สามารถวัดค่า G' และ G'' ได้นอกจาก ระบบที่มีความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนน สูงสุดที่ศึกษา (2.5%) ซึ่งอ่านได้เพียงค่า G'' ประมาณ 1 Pa เท่านั้น จึงอาจกล่าวได้ว่า ที่อุณหภูมิประมาณ 55°C อันตรกิริยาของพอลิเมอร์-พอลิเมอร์แทบจะไม่เกิดขึ้น

(2) ผลของซูโครส

การเติมซูโครสทำให้ค่า G' และ G'' มีค่าสูงขึ้นมาก (ภาพที่ 3.26) ที่อุณหภูมิ 25°C โดยค่า G' มีค่ามากกว่า G'' ในทุกระบบของ K-คาร์ราจีแนน/ซูโครส/น้ำ พบว่า ยิ่งความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนมากขึ้น สารละลายแสดงส่วนที่เป็น elastic และ viscous เด่นชัดมากขึ้นด้วย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเจลของระบบ K-คาร์ราจีแนน/ซูโครส/น้ำ มีความคงตัวสูงขึ้น ผลของความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนและซูโครสต่อคุณสมบัติการเก็บรักษาเป็นที่สนใจ เนื่องจากค่า dynamic moduli ทั้งสองของสารละลายที่มี K-คาร์ราจีแนน/ซูโครสจะขึ้นกับความเข้มข้น โดยเฉพาะระบบที่มีซูโครส 40% แสดงค่า G' และ G'' ค่อนข้างสูง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า เจลมีความแข็งแรงสูงขึ้น เมื่อมีการเติมซูโครส

เมื่อทำการวิเคราะห์หาค่า G''/G' (ที่เรียกว่า $\tan \delta$) แล้วเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง G''/G' กับความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนน พบว่า G''/G' มีค่าเกือบคงที่ในระบบที่ไม่มีการเติมซูโครส (ภาพที่ 3.27) ในทางตรงกันข้ามระบบที่มีซูโครสอยู่ 20 ถึง 40% (w/w) พบว่า ค่า G''/G' ลดลง เมื่อความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนเพิ่มขึ้น และลดลงอย่างมากเมื่อระบบมีซูโครสมากขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่า ค่า G' จะเพิ่มขึ้นมากกว่า G'' เมื่อความเข้มข้นของซูโครสเพิ่มขึ้น จากผลการทดลองที่ได้ชี้ให้เห็นว่า ซูโครสมีผลต่อคุณสมบัติทางด้าน elastic มากกว่าคุณสมบัติทางด้าน viscous ของระบบที่ความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนสูงขึ้น

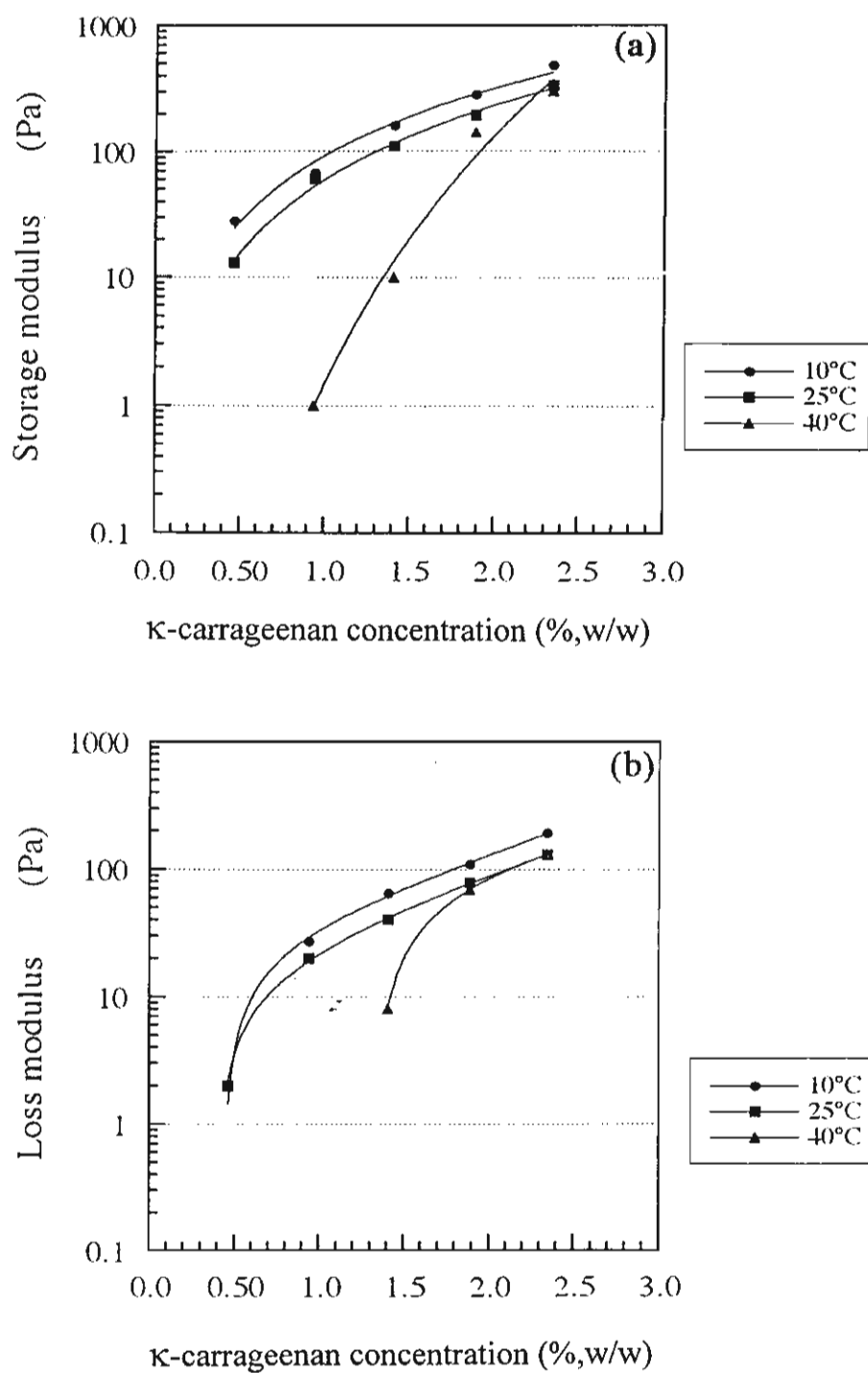


Fig. 3.25 Storage (a) and loss (b) moduli of κ -carrageenan gels for different temperatures.

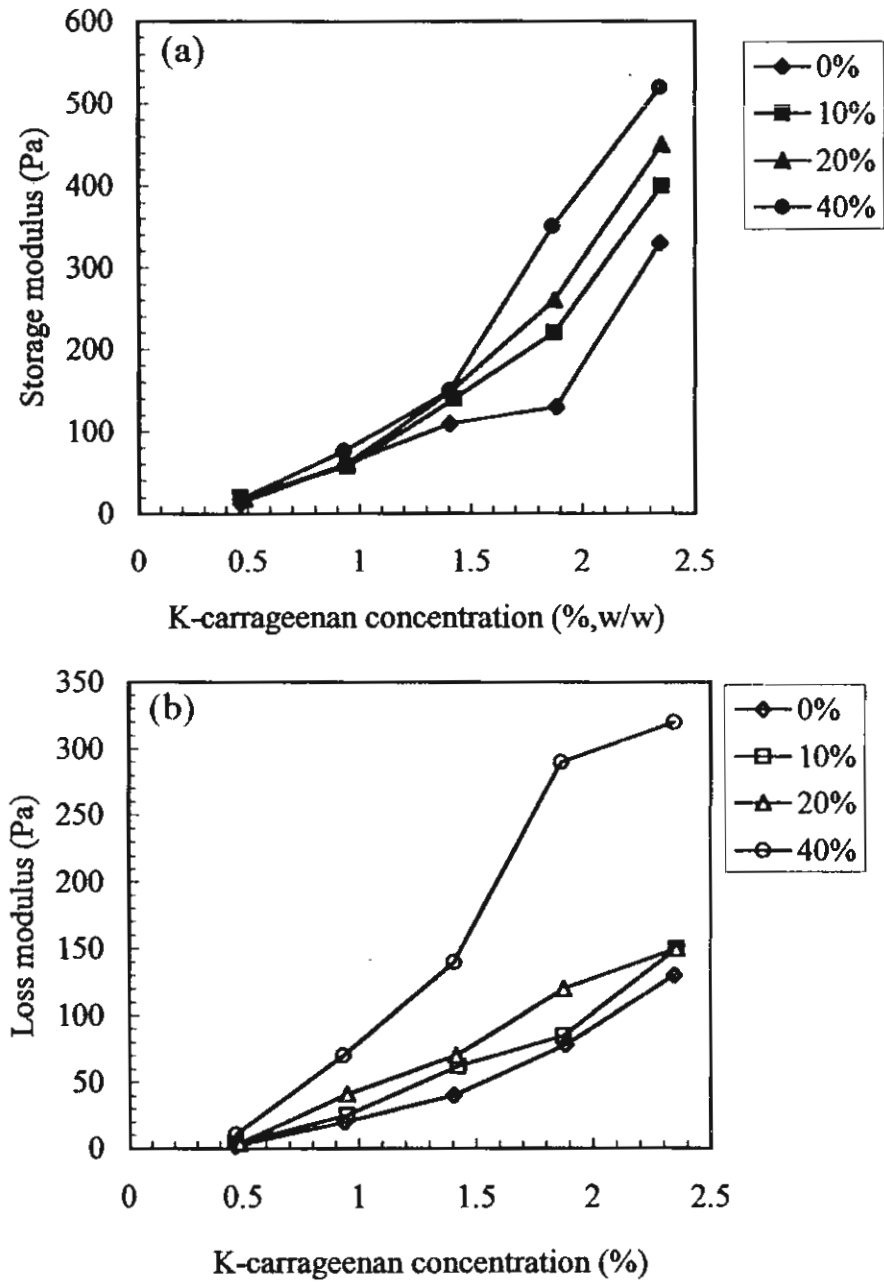


Fig. 3.26 Storage (a) and loss (b) moduli of κ -carrageenan gels containing different sucrose content at 25°C.

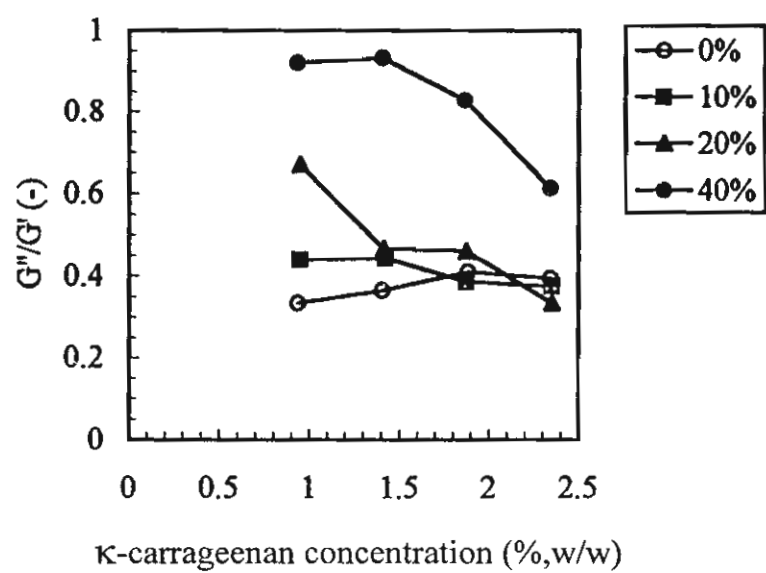


Fig. 3.27 Effect of sucrose on G''/G' values of κ -carrageenan gel systems.

3.3.4. สมการที่อธิบายผลของอุณหภูมิและซูโครสต่อคุณสมบัติทางด้านรีโอโลยี

(1) ผลของอุณหภูมิ

K-คาร์ราจีแนน มักนิยมใช้เป็น food additive ในอาหารที่ต้องผ่านอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ในระหว่างการแปรรูปอาหาร การเก็บ การขนส่ง การตลาดหรือการบริโภคเช่นเดียวกับอัลจีเนต จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาคุณสมบัติทางรีโอโลยีซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิเช่นกัน

ผลของอุณหภูมิต่อค่าความหนืดในสารละลายสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ Arrhenius ดังสมการ (3.2)

$$\ln \eta_a = \ln \eta_o - E_a/RT$$

โดยความสัมพันธ์ของ Arrhenius หาได้จากการสร้างกราฟระหว่าง $\ln$ (viscosity) กับส่วนกลับกับ อุณหภูมิสัมบูรณ์ ดังแสดงในภาพที่ 3.28 พบว่า ขนาดของพลังงานกระตุ้นของสารละลายพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นต่ำที่ทำการศึกษา อยู่ในช่วง 14-22 kJ/mole ซึ่งจะมีค่าใกล้เคียงกับของน้ำ (ตารางที่ 3.2)

Table 3.2 Activation energies of the κ -carrageenan solutions and water

κ -carrageenan concentration (%, w/w)	Activation energy (kJ/mole)
0 (water)	16.3
0.01	13.8
0.02	14.4
0.03	14.5
0.05	16.9
0.10	21.7
0.25	17.3
0.31	17.3

เพื่อให้เกิดความเข้าใจในเรื่องคุณสมบัติทางด้านโมเลกุลในสารละลายเจือจางของพอลิเมอร์ (Rao, 1995) สำหรับสารละลาย K-คาร์ราจีแนน เราสามารถนิยาม specific viscosity (η_{sp}) ได้ดังสมการ (3.3)

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_s)/\eta_s$$

ในที่นี้ จะพิจารณาค่า specific viscosity เป็นการ contribution ของพอลิเมอร์ (K-คาร์ราจีแนน) ต่อความหนืดที่เกิดขึ้นในระบบ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงปริมาตร (effective volume) ที่ครอบครองโดยพอลิเมอร์เช่นเดียวกับในระบบของอัลจีเนต/ซูโครส/น้ำ

ภาพที่ 3.29 แสดงให้เห็นว่า ในกรณีระบบของ K-คาร์ราจีแนน/น้ำ อุณหภูมิมีผลต่อค่า specific viscosity เมื่อความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนน ประมาณ 0.1% (w/w) ขึ้นไป ที่อุณหภูมิ

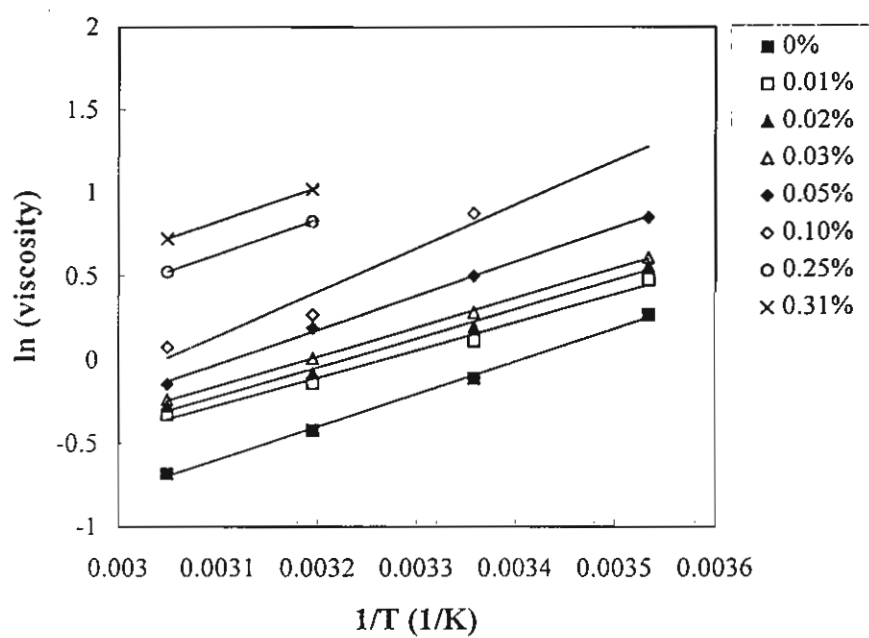


Fig. 3.28 Arrhenius plot of k-carrageenan solutions.

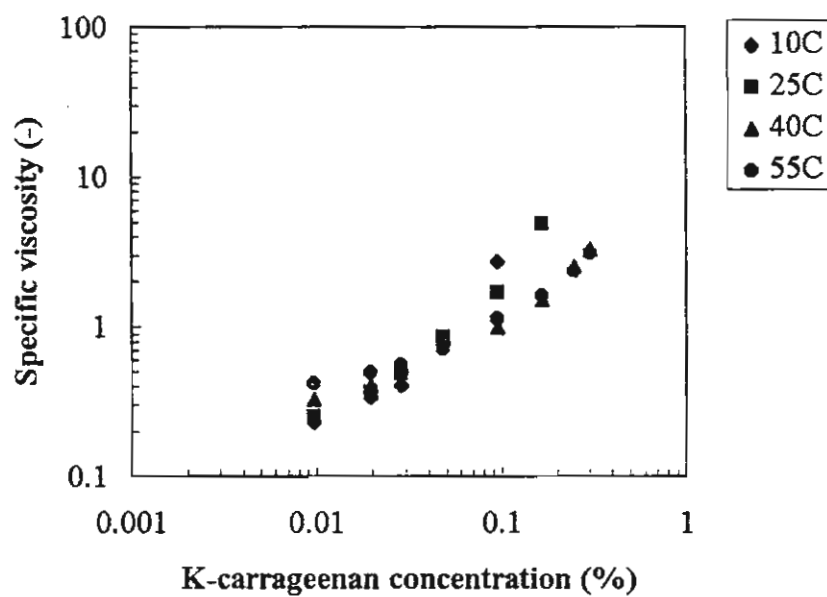


Fig. 3.29 Specific viscosity of K-carrageenan/water systems at different temperatures.

10 และ 25°C จะแสดงค่า specific viscosity สูงขึ้น เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของพอลิเมอร์จากสถานะ coil มาเป็น helix ดังที่ได้อธิบายไปแล้ว ในขณะที่อุณหภูมิ 40 และ 55°C specific viscosity จะมีค่าต่ำกว่า ดังนั้น ณ ความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนน ที่ต่ำ (<0.1% w/w) K-คาร์ราจีแนนจะคงอยู่ในรูปของ random coil ที่ไม่เป็นระเบียบในสารละลายโดยแต่ละคอลลอยด์จะแยกออกจากกันได้อย่างเด่นชัดเป็นอิสระต่อกัน (Morris, 1995)

(2) ผลของซูโครส

ในระบบของ K-คาร์ราจีแนน/ซูโครส/น้ำ การมีส่วนร่วม (contribution) ของ K-คาร์ราจีแนนต่อความหนืดของสารละลายสามารถประเมินได้จากสมการ (3.3) โดยการใช้ความหนืดของสารละลายซูโครสเป็นค่า η_s (ความหนืดของ solvent) ดังแสดงในภาพที่ 3.30 ซึ่งแสดงค่าของ specific viscosity ที่ได้จากการคำนวณเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนที่อุณหภูมิ 25°C ผลของซูโครสต่อ specific viscosity มีค่าน้อยมากในความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนน <0.1% แต่ที่ความเข้มข้นของ K-คาร์ราจีแนนประมาณ 0.1% หรือมากกว่า จะเห็นว่า ระบบที่มีซูโครส 20-40% จะแสดงค่า specific viscosity สูงกว่า ซึ่งแสดงว่า การ contribution ของพอลิเมอร์ (K-คาร์ราจีแนน) ต่อความหนืดเกิดขึ้นในระบบ ผลที่ได้จากภาพที่ 3.30 ชี้ให้เห็นว่า การเติมซูโครสมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและขนาดของแต่ละ random coil ของ K-คาร์ราจีแนนในสารละลาย เมื่อพิจารณาผลของการเติมซูโครสที่อุณหภูมิสูงขึ้น (40°C) กราฟของ specific viscosity ที่เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้น (ภาพที่ 3.31) ที่ได้จะคล้ายกับภาพที่ 3.30 ที่ทุกข้อมูลอาจแสดงด้วยกราฟเส้นเดียวกันเว้นระบบที่ K-คาร์ราจีแนน มีความเข้มข้นสูงกว่า 0.1% (w/w) และมีซูโครส 40%

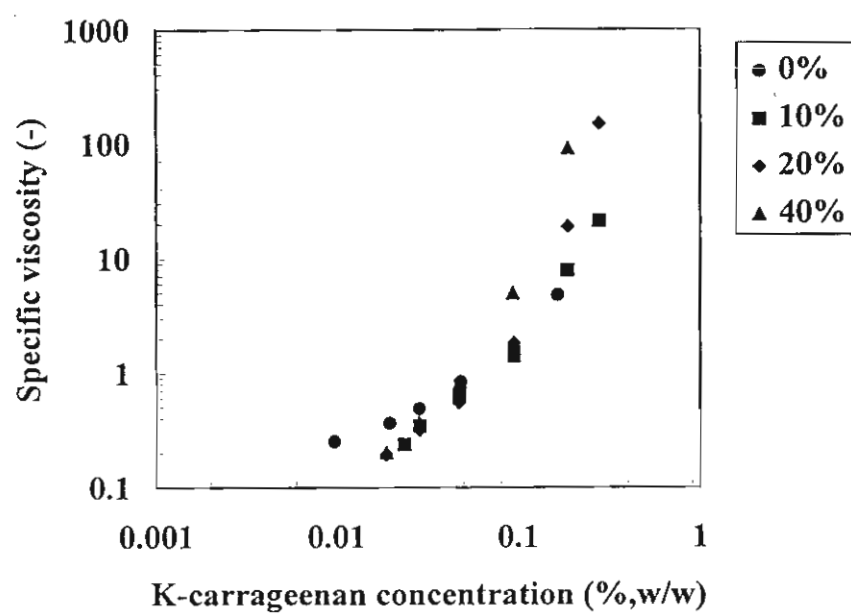


Fig. 3.30 Effect of sucrose on specific viscosity of κ -carrageenan solutions at 25°C

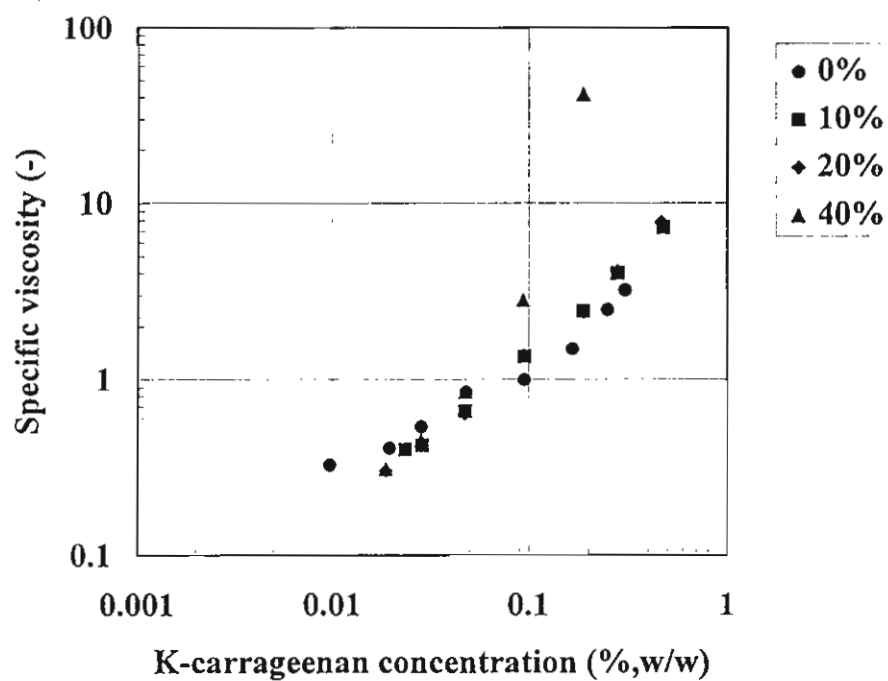


Fig. 3.31 Effect of sucrose on specific viscosity of κ -carrageenan solutions at 40°C.

3.4 คุณสมบัติทางรีโอโลยีของระบบแซนแทน-น้ำ

แซนแทนนิยมใช้ในอุตสาหกรรมอาหารค่อนข้างมาก เนื่องจากคุณสมบัติของแซนแทนในการกระจายตัวได้ทั้งในน้ำร้อนและน้ำเย็นและให้โครงสร้างของสารละลายเป็น weak gel - like structure (Morris, 1995a) และใช้เป็นสารคงตัวในผลิตภัณฑ์อาหารต่างๆ เพื่อทำให้เกิดความข้นและทำให้มีลักษณะของอาหารมีความคงตัว

3.4.1 ผลของความเข้มข้นและอุณหภูมิต่อความหนืดของสารละลายแซนแทน

สารละลายแซนแทนมีลักษณะที่เรียกว่า shear thinning (thixotropy) คือเมื่อ shear rate เพิ่มขึ้น ความหนืดจะมีค่าลดลง ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดปรากฏ (apparent viscosity) กับความเข้มข้นที่มีอุณหภูมิแตกต่างกัน (ภาพที่ 3.32) พบว่า ความหนืดปรากฏ (apparent viscosity) ของสารละลายแซนแทนจะเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของแซนแทนเพิ่มขึ้น และทุกระบบที่มีความเข้มข้นของแซนแทนคงที่ ความหนืดปรากฏไม่มีความแตกต่างกันเมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิ 10-55°C

3.4.2 ผลของซูโครสต่อการเปลี่ยนแปลงความหนืด

ผลของการเติมซูโครสต่อความหนืดของสารละลายแซนแทนที่มีความเข้มข้นต่ำ ดังแสดงในภาพที่ 3.33 พบว่า ความหนืดปรากฏของสารละลายแซนแทน ที่อุณหภูมิ 25°C เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของแซนแทนเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาสารละลายที่มีความเข้มข้นของแซนแทนคงที่ ระบบที่มีปริมาณของซูโครสสูงกว่า จะมีความหนืดสูงกว่า ความหนืดปรากฏเพิ่มขึ้นในทุกความเข้มข้นที่ทำการทดลอง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณน้ำอิสระที่มีอยู่ในระบบน้อยลง (รุ่งนภา, 2540) และวอเตอร์แอคทีวิตี้ที่เหลืออยู่ในระบบน้อยลง ทำให้รีโอโลยีของ aqueous system เปลี่ยนแปลงไป

ผลของการเติมซูโครสต่อความหนืดปรากฏในระบบแซนแทน/ซูโครส/น้ำ ที่อุณหภูมิสูงขึ้น (40°C) (ภาพที่ 3.34) ก็ให้ผลของปริมาณซูโครสต่อความหนืดเช่นเดียวกับที่อุณหภูมิ 25°C

3.4.3. ผลของอุณหภูมิและซูโครสต่อการเปลี่ยนแปลงค่า storage และ loss moduli

เมื่อความเข้มข้นของแซนแทนเพิ่มขึ้น ลักษณะทางด้าน elastic ของระบบเนื่องจากการจัดเรียงตัวของสายพอลิเมอร์เด่นขึ้น ด้วยเหตุนี้ ระบบของมาโครโมเลกุล/ซูโครส/น้ำจึงแสดงลักษณะทางด้าน viscoelastic ที่ความเข้มข้นของพอลิเมอร์สูงขึ้น ในช่วงความเข้มข้นนี้ องค์ประกอบของคุณสมบัติทางด้าน viscoelastic ที่ทำการวัด 2 ค่า คือ ค่า storage modulus (G')

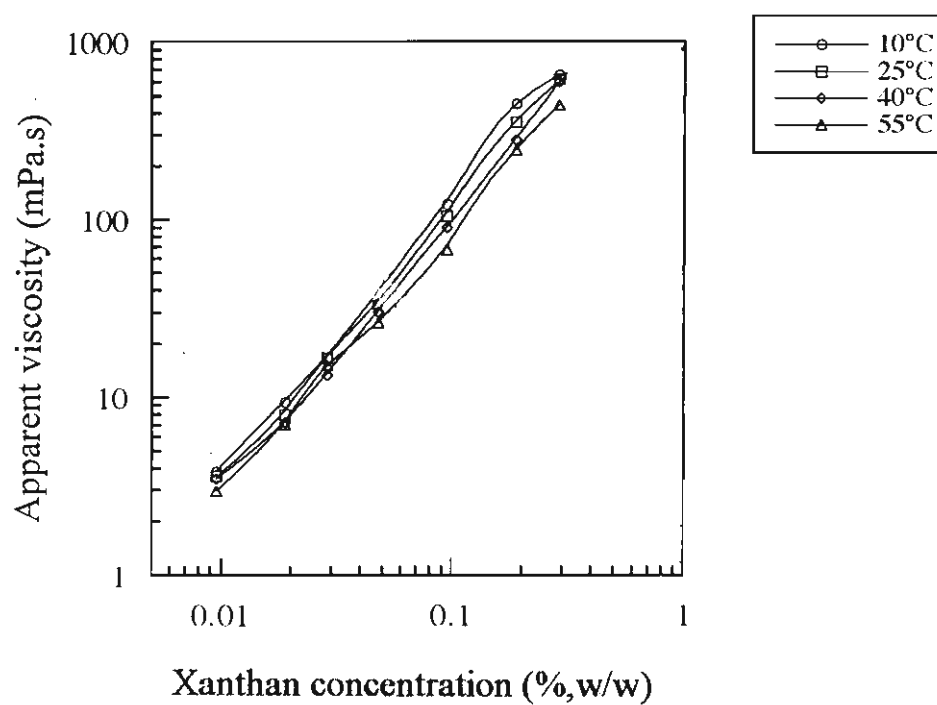


Fig. 3.32 Effect of temperature on the apparent viscosity of xanthan solutions as a function of concentration.