

การศึกษาสมบัติทางเคมี-กายภาพของสตาร์ชฟอสเฟตจากเมล็ดขนุน
Study on Physicochemical Properties of Phosphate Starch from Jackfruit Seed
(*Artocarpus heterophyllus* Lamk.)

จิรนาถ บุญคง*

Jiranart boonkong*

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางเคมี-กายภาพของสตาร์ชเมล็ดขนุน ที่ดัดแปรด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน และปฏิกิริยาครอสลิงก์กับสารฟอสเฟต โดยแปรผันชนิดของสารฟอสเฟต คือ โซเดียมไตรโพลีฟอสเฟต (STPP) ความเข้มข้นร้อยละ 5 (โดยน้ำหนักแห้ง) โซเดียมไตรเมทาฟอสเฟต (STMP) ความเข้มข้นร้อยละ 2 (โดยน้ำหนักแห้ง) และโซเดียมไตรโพลีฟอสเฟต ความเข้มข้นร้อยละ 5 (โดยน้ำหนักแห้ง) ร่วมกับโซเดียมไตรเมทาฟอสเฟต ความเข้มข้นร้อยละ 2 (โดยน้ำหนักแห้ง) (STPP+STMP) ผลการศึกษาพบว่า สตาร์ชดัดแปรจากเมล็ดขนุนมีค่าความเป็นกรดต่างอยู่ระหว่าง 6.7-7.2 และค่า water activity อยู่ระหว่าง 0.36-0.40 ซึ่งมีค่าต่ำกว่าค่าที่จุลินทรีย์จะสามารถเจริญได้ เมื่อศึกษารูปร่างของเม็ดแป้งด้วย image analyzer พบว่าการดัดแปรไม่มีผลต่อการทำลายเม็ดแป้ง สตาร์ชเมล็ดขนุนที่ผ่านการดัดแปรมีค่ากำลังการพองตัวลดลง และมีร้อยละการอุ้มน้ำและการละลายใกล้เคียงกับสตาร์ชที่ไม่ดัดแปร เจลแป้งของสตาร์ชเมล็ดขนุนที่ดัดแปรด้วย STPP มีความใสมากที่สุด สตาร์ชดัดแปรทุกชนิดมีร้อยละการแยกตัวของน้ำ (syneresis) จากการแช่แข็งและละลายต่ำกว่าสตาร์ชที่ไม่ดัดแปร โดยสตาร์ชดัดแปรด้วย (STPP และ STMP) มีร้อยละการแยกตัวของน้ำจากการแช่แข็งและละลายต่ำสุด จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงความหนืดด้วยเครื่อง rapid visco analyzer พบว่าสตาร์ชเมล็ดขนุนดัดแปรมี pasting temperature และความหนืดที่จุดพีก (peak viscosity) สูงกว่าสตาร์ชที่ไม่ดัดแปร และสตาร์ชดัดแปรด้วย STPP ร่วมกับ STMP มีปริมาณฟอสฟอรัสต่ำกว่าเกณฑ์ที่มาตรฐานกำหนด

คำสำคัญ : การดัดแปรแป้ง, แป้งเมล็ดขนุน, สตาร์ชฟอสเฟต, ครอสลิงค์

ABSTRACT

This research was conducted to study on physicochemical of modified jackfruit starch by esterification and crosslinking reaction with phosphate compounds. The type of phosphate compounds was varied at 5% (base on dry starch) sodium tripolyphosphate (STPP), 2% (base on dry starch) sodium trimetaphosphate (STMP) and the mixture of 5% sodium tripolyphosphate and 2% sodium trimetaphosphate (STPP+STMP). The result showed that the jackfruit modified starch obtained pH ranged between 6.7-7.2 and water activity was between 0.36-0.40, that lower than the lowest level of water activity that microorganism can grow. The chemical modification was not destruction the starch granule when studied with image analyzer. The modified starch had lower swelling power and the water absorption and water solubility index was similar to native starch. The clarity gel paste of STPP modified starch was the highest. The percentage of syneresis from freeze-thaw of all modified starches was lower than native starch, and the STPP+STMP modified starch had the lowest. The studied on viscosity with rapid visco analyzer (RVA) showed that the pasting temperature and peak viscosity of modified starches were higher than native starch. The phosphorus content of STPP and STPP+STMP modified starch was lower than the standard value.

Keyword: modified starch, jackfruit seed flour, starch phosphate, crosslink

บทนำ

การใช้ประโยชน์จากแป้งในอุตสาหกรรมอาหารมีจำนวนมาก โดยเฉพาะการใช้แป้งเพื่อให้ความหนืดและเพิ่มความคงตัวแก่ผลิตภัณฑ์ เช่น ซอส ชุป อาหารเด็กอ่อน เป็นต้น แต่แป้งที่ได้จากธรรมชาติ (native starch) มีข้อจำกัดคือ มีช่วงความหนืดที่แคบ มีลักษณะเนื้อสัมผัสไม่ดี ไม่คงทนต่อสภาพความเป็นกรด ความร้อนสูง แรงเฉือนระหว่างกระบวนการผลิต ทำให้ผลิตภัณฑ์มีคุณภาพต่ำ [1] ดังนั้นจึงต้องมีการปรับปรุงคุณสมบัติของแป้งที่ได้จากแหล่งธรรมชาติไปผ่านกรรมวิธีที่เหมาะสม เพื่อให้ได้แป้งที่มีสมบัติตามความต้องการมากขึ้น [2] จึงมีการดัดแปรแป้ง โดยการนำแป้ง (starch) มาเปลี่ยนสมบัติทางเคมีและ/หรือทางฟิสิกส์จากเดิมด้วยความร้อน และ/หรือเอนไซม์ และ/หรือสารเคมีชนิดต่างๆ เพื่อให้เหมาะสมกับการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอาหารต่างๆ [3]

สตาร์ชฟอสเฟต เป็นแป้งดัดแปรทางเคมี ที่มีการรายงานว่ามีแป้งดัดแปรที่ได้ เจลแป้งมีความใส มีความคงตัวสูง คงทนต่อการแช่แข็งและการละลาย และมีคุณสมบัติเป็นอิมัลซิไฟเออร์ที่ดี [4] สตาร์ชฟอสเฟตแบ่งเป็น 2 ประเภทคือ สตาร์ชฟอสเฟตโมโนเอสเทอร์ ซึ่งเป็นแป้งดัดแปรที่มีคุณสมบัติของประจุลบ มีความหนืดสูงขึ้น ใสมากขึ้น มีความเสถียรและคงทนต่อการคืนตัวของแป้งได้ดี มีความคงตัวในการแช่แข็งและการละลายสูงกว่าแป้งดัดแปรชนิดอื่นๆ ซึ่งเกิดปฏิกิริยาการเติมฟอสฟอรัส (phosphorylation) ระหว่างแป้งกับสารโซเดียมไตรโพลีฟอสเฟต หมู่ฟอสเฟตในแป้งได้มาจากกรดฟอสฟอริกหรือเกลือละลายน้ำของออร์โท-ไพโรเมตาหรือไตรโพลีฟอสเฟต [2,6,7] และไดสตาร์ชฟอสเฟส (cross linking starch) เป็นการทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารเคมีกับโมเลกุลแป้ง โดยปฏิกิริยาจะเกิดบริเวณหมู่ -OH ตั้งแต่ 2 หมู่ขึ้นไปกับสารเคมี ทำให้เกิดพันธะอีเทอร์หรือเอสเทอร์ของสารเคมี ที่ทำหน้าที่คล้ายสะพานเชื่อมโมเลกุลสตาร์ช

โดยทั่วไปสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการเติมฟอสฟอรัส (phosphorylation) ที่นิยมใช้ได้แก่

ฟอสฟอรัสออกซีคลอไรด์ (POCl_3) และโซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต (sodium trimetaphosphate) ในสภาวะเบส [6] นอกจากนี้ การดัดแปรแบบเชื่อมข้าม (cross linking) จะช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้กับแป้ง เพิ่มความต้านทานกรด ความร้อนและแรงเฉือน ความหนืดที่คงตัวมากขึ้น ไม่แตกออกที่อุณหภูมิสูงโดยเฉพาะกระบวนการผลิตที่ต้องผ่านสภาวะที่มีการกวนอย่างรุนแรง การไหลผ่านระบบท่อ แรงเฉือนที่เกิดขึ้นอาจทำให้เม็ดแป้งแตกได้ง่าย และมีความหนืดลดลง [8] ดังนั้นจึงมีการนำสตาร์ชฟอสเฟตไปใช้ในกระบวนการผลิตที่มีสภาพความเป็นกรด และใช้อุณหภูมิสูงเป็นเวลานาน มีความใสและความหนืดเพิ่มขึ้น มีความคงตัวต่อการแช่แข็งและการละลายเพิ่มขึ้น ใช้เป็นอิมัลซิไฟเออร์ในอาหารที่มีไขมันได้ และใช้เป็นสารให้ความข้นหนืด อย่างไรก็ตามการผลิตแป้งดัดแปรในอุตสาหกรรม อาจใช้กระบวนการดัดแปรต่างๆ ร่วมกันๆ หรือต่อเนื่อง เช่น การดัดแปรด้วยกรด การออกซิเดชัน การเติมฟอสเฟต การเกิดสารอนุพันธ์ สามารถปรับปรุงคุณสมบัติของแป้งให้เหมาะสมต่อการใช้ประโยชน์มากขึ้น ซึ่งมีรายงานวิจัยเกี่ยวกับการดัดแปรแป้งโดยวิธีการหลายๆ แบบร่วมกัน อาทิเช่น Lim และ Seib (1993) [4] ศึกษาการผลิตสตาร์ชฟอสเฟตจากแป้งสาลีและแป้งข้าวโพด โดยมีการแปรผันปริมาณโซเดียมไตรโพลีฟอสเฟต และปริมาณโซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต ร่วมกับการแปรผันค่าพีเอชที่ระดับ 6-11 ซึ่งผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตสตาร์ชฟอสเฟต คือ การใช้เกลือฟอสเฟตทั้ง 2 ชนิดร่วมกันที่ระดับความเข้มข้นของโซเดียมไตรโพลีฟอสเฟตร้อยละ 5 และโซเดียมไตรเมตาฟอสเฟตร้อยละ 2 ค่าพีเอชในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 9.5 [4] นอกจากนี้ Wattanachant และคณะ (2003) [5] ศึกษาการดัดแปรแป้งสาธูแบบคู่ (dual modification) โดยวิธีโครสลิงค์และไฮดรอกซีโพรพิเลชัน ซึ่งใช้โซเดียมไตรโพลีฟอสเฟต ความเข้มข้นร้อยละ 5 และโซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต ความเข้มข้นร้อยละ 2 ร่วมกันในการทำปฏิกิริยาโครสลิงค์ พบว่าแป้งดัดแปรที่ผลิตได้มีความคงทนต่อ

กรดและการแช่แข็ง รวมถึงปรับปรุงเนื้อสัมผัสของเจล แบ่งอีกด้วย [5]

ขนุน (Jackfruit) มีชื่อวิทยาศาสตร์ว่า *Artocarpus heterophyllus* Lamk. อยู่ในวงศ์ Moraceae เป็นผลไม้ที่คนไทยรู้จักดี สามารถรับประทานได้ทุกฤดู โดยส่วนใหญ่นิยมบริโภคเนื้อและนำมาใส่ในอาหารหวาน และยังสามารถแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ได้ เช่น ขนุนอบแห้ง ขนุนในน้ำเชื่อมบรรจุกระป๋อง หรือใช้เป็นสีย้อม เครื่องเรือนเครื่องใช้และเป็นยา โดยปกติมักจะรับประทานแต่เฉพาะเนื้อขนุนแล้วนำส่วนเมล็ด ขนุนทิ้ง เมล็ดขนุนเป็นเมล็ดพืชที่มีคุณค่าทางโภชนาการสูง เช่น คาร์โบไฮเดรต ฟอสฟอรัส และมีสรรพคุณอื่นๆ เช่น บำรุงน้ำนม ขับน้ำนม บำรุงกำลัง เหมาะสำหรับหญิงตั้งครรภ์ [9] เนื่องจากเมล็ดขนุนสามารถนำมาทำอาหารได้อย่างเดียวคือต้มกับเกลือแล้วบริโภค แต่มีการแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์น้อยมาก มีงานวิจัยที่ศึกษาคุณสมบัติทางเคมี-กายภาพของแป้ง และสตาร์ชเมล็ดขนุน เช่น Mukprasirt และ Sajjaanantakun (2004) [10] และ Tulyathan และคณะ (2002) [11] พบว่าแป้งเมล็ดขนุนมีปริมาณโปรตีนและอะมิโลสสูง และเมื่อเม็ดแป้งได้รับความร้อนจนเกิดเจลแป้ง จะมีความคงตัวต่ออุณหภูมิสูง และมีความคงตัวต่อแรงเฉือนสูงกว่าสตาร์ชตัดแปรทางการค้า มีคุณลักษณะที่สามารถนำไปใช้เป็นส่วนผสมหรือเป็นสารให้ความข้นหนืดในผลิตภัณฑ์อาหารได้ จากข้อมูลสมบัติทางกายเคมี-กายภาพของแป้งเมล็ดขนุนที่มีปริมาณอะมิโลสสูงและเจลแป้งมีความหนืดสูง ประกอบกับมีรายงานวิจัยที่เกี่ยวกับการตัดแปรแป้งเมล็ดขนุนค่อนข้างน้อย จึงมีความสนใจที่จะปรับปรุงคุณสมบัติของแป้งเมล็ดขนุนให้มีสมบัติทางเคมี-กายภาพที่ดีโดยวิธีการตัดแปรทางเคมี โดยมีวัตถุประสงค์งานวิจัย เพื่อผลิตสตาร์ชฟอสเฟตจากสตาร์ชเมล็ดขนุน โดยแปรผันชนิดของสารฟอสเฟต ได้แก่ โซเดียมไตรโพลีฟอสเฟต โซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต และโซเดียมไตรโพลีฟอสเฟต ร่วมกับโซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต และศึกษาสมบัติทางเคมี-กายภาพบางประการของแป้งตัดแปรที่ผลิตขึ้น

jboonkong@gmail.com

*อาจารย์ประจำ, ภาควิชาเทคโนโลยีการอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสยาม

*Lecturer, Department of Food Technology, Faculty of Science, Siam University

วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

1. วิธีการเตรียมวัตถุดิบ

1.1 การเตรียมแป้งเมล็ดขนุน (ตามวิธีของ Mukprasirt และคณะ, 2004) [10]

นำเมล็ดขนุนมาล้างทำความสะอาดและปอกเปลือกเมล็ดขนุน แช่ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 0.5 นาน 30 นาทีแล้วหั่นบางๆ จากนั้นนำเมล็ดขนุนที่หั่นบางๆ ไปอบด้วยตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนมีความชื้นร้อยละ 13 แล้วนำมาบดให้ละเอียดและร่อนผ่านเครื่อง sieves tester ที่ผ่านชั้นตะแกรง 80 mesh เก็บรักษาภายในภาชนะปิดสนิท

1.2 การสกัดสตาร์ชจากแป้งเมล็ดขนุน (ตามวิธีของ Bobbio และคณะ, 1978) [12]

นำแป้งเมล็ดขนุนผสมกับโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ (NaHSO_3) ร้อยละ 0.5 (อัตราส่วน 1:5 โดยน้ำหนัก) นาน 30 นาที นำแป้งที่ได้ไปปั่นเหวี่ยงที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ที่ความเร็วรอบ 8,000 รอบต่อนาที นาน 15 นาที ล้างด้วยน้ำกลั่น 2 รอบ แล้วนำแป้งที่ได้ไปอบด้วยตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-6 ชั่วโมง นำมาบดให้ละเอียดและร่อนผ่านเครื่อง sieves tester ที่ผ่านชั้นตะแกรง 80 mesh เก็บรักษาภายในภาชนะปิดสนิท และนำมาตรวจสอบปริมาณความชื้นจะต้องไม่เกินร้อยละ 13 และปริมาณโปรตีน จะต้องไม่เกินร้อยละ 1 ตามลำดับ

1.3 การเตรียมสตาร์ชฟอสเฟต (ตามวิธีของ Lim และ Seib, 1993) [4]

ทำการผลิตสตาร์ชเมล็ดขนุนตัดแปร โดยการแปรผันชนิดของสารฟอสเฟตที่ทำปฏิกิริยา ได้แก่ โซเดียมไตรโพลีฟอสเฟต (STPP) ความเข้มข้นร้อยละ 5 (โดยน้ำหนักแป้งแห้ง) โซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต (STMP) ความเข้มข้นร้อยละ 2 (โดยน้ำหนักแป้งแห้ง) และการใช้โซเดียมไตรโพลีฟอสเฟต ความเข้มข้นร้อยละ 5 ร่วมกับโซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต ความเข้มข้นร้อยละ 2 (STPP+STMP) แสดงใน Figure 1

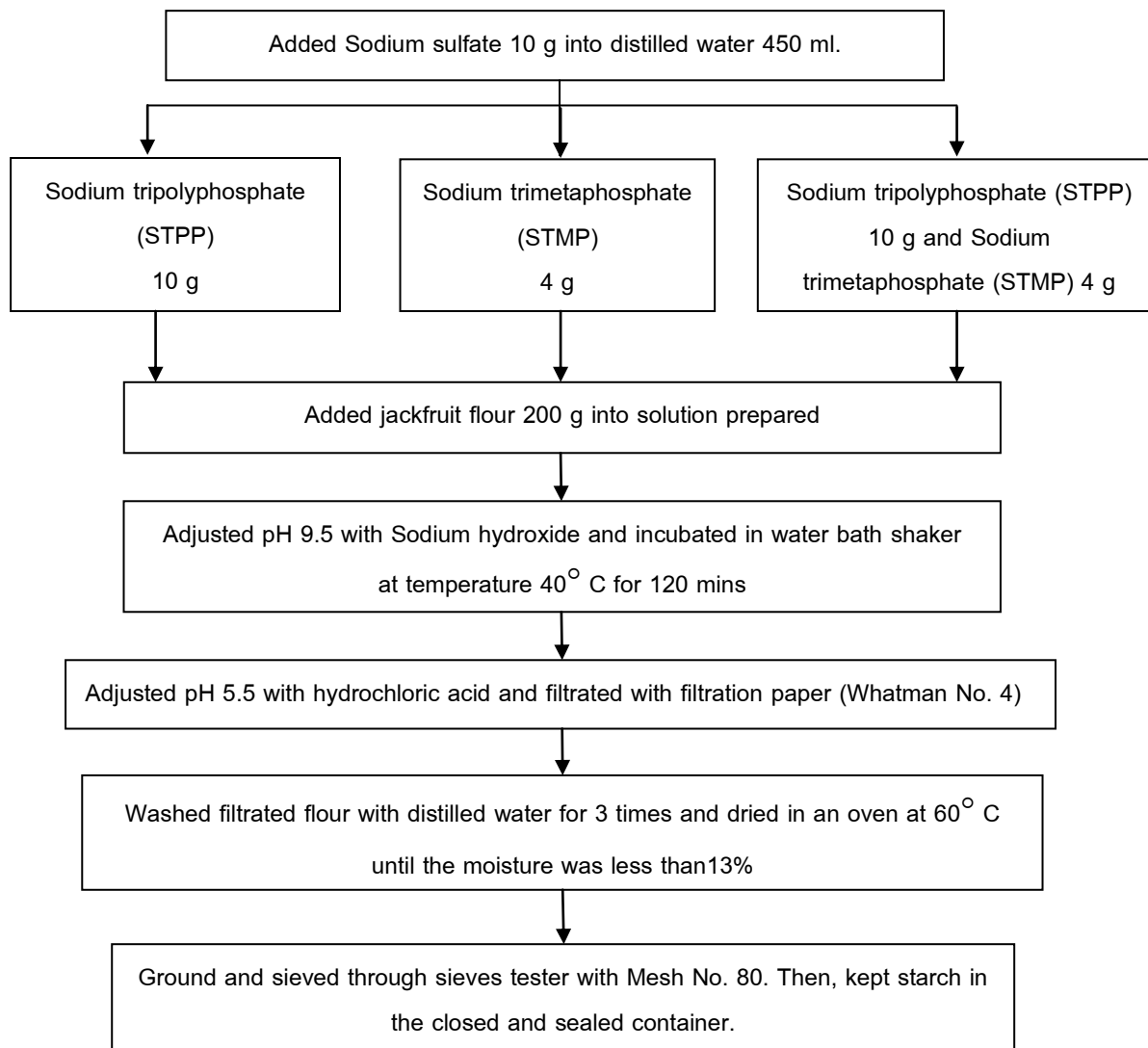


Figure 1 Starch phosphate preparation

2. การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ-เคมี ของสตาร์ช เมล็ดขนุนที่ไม่ตัดแปรรูปและสตาร์ชเมล็ดขนุนตัดแปรรูป

2.1 การวิเคราะห์ความสามารถในการอุ้มน้ำ ตามวิธีของ Anderson และคณะ, 1969 [13]

2.2 การวิเคราะห์กำลังการพองตัวและการละลายตามวิธีของ Schoch, 1964 [14]

2.3 การวิเคราะห์ค่าความโปร่งแสงของเจลแป้งตามวิธีของ Kerr และ Cleveland, 1959 [15]

2.4 การศึกษาลักษณะของเม็ดแป้งด้วยเครื่อง Image Analyzer

2.5 การวิเคราะห์ค่าความหนืดของแป้งที่ความเข้มข้นร้อยละ 10 ด้วยเครื่อง Rapid Visco Analyser (RVA)

2.6 การวิเคราะห์ปริมาณร้อยละการแยกตัวของน้ำจากเจล (syneresis) จากการแช่แข็งและการละลายตามวิธีของ Wu และ Seib, 1990 [16]

2.7 การวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัส (Phosphorus) ตามวิธีของ Smith และ Caruso, 1964 [17]

3. การวิเคราะห์ผลทางสถิติ

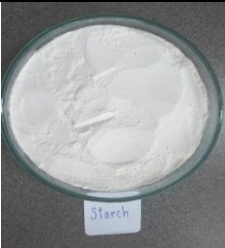
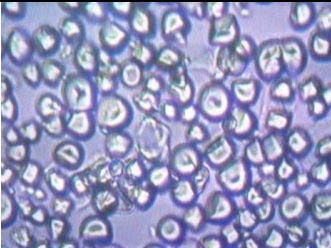
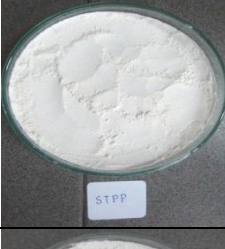
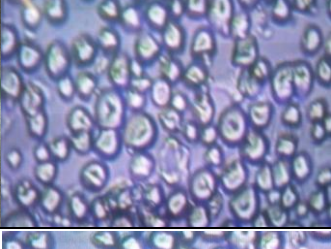
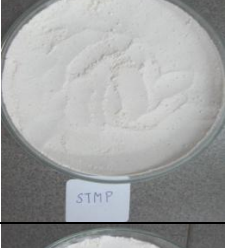
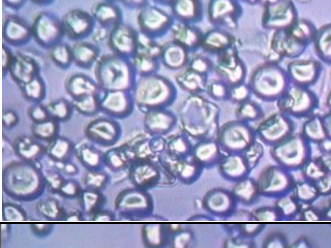
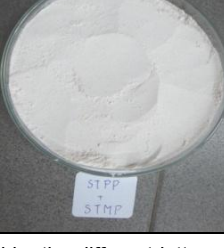

การทดสอบทางเคมีและกายภาพ วางแผนการทดลองแบบ CRD (Complete Randomized Design) หาค่าเฉลี่ยและความแปรปรวนโดยวิธี One-way analysis of variance และตรวจสอบความแตกต่างของผลิตภัณฑ์ด้วย DMRT (Duncan's Multiple Range Test)

ผลการทดลองและวิจารณ์

1. การผลิตสตาร์ชตัดแปรจากสตาร์ชเมล็ดขนุน

จากการตัดแปรสตาร์ชจากเมล็ดขนุนโดยใช้ STPP, STMP และ STPP+STMP และศึกษาลักษณะปรากฏ รูปร่างเม็ดสตาร์ช ด้วยเครื่อง Image Analyzer วัดค่าพีเอชและวัดค่า water activity ผลการทดลองแสดงดัง Table 1

Table 1 The appearance, starch granule, pH and water activity of native and modified jackfruit seed starch

Starch	Appearance	Starch granule	pH	Water activity
Native			7.17±0.04 ^a	0.36±0.003 ^c
STPP			7.17±0.09 ^a	0.40±0.003 ^a
STMP			6.70±0.06 ^b	0.40±0.002 ^a
STMP+STPP			6.70±0.00 ^b	0.36±0.005 ^b

Remark: means followed by the different letters in the same column are not significantly different ($p < 0.05$).

จากการผลิตสตาร์ชตัดแปรเมื่อเปรียบเทียบกับสตาร์ชเมล็ดขนุนที่ไม่ผ่านการตัดแปร พบว่าลักษณะปรากฏของสตาร์ชตัดแปร เป็นผงละเอียด เนื้อเนียน สีขาวสว่างใกล้เคียงกับสตาร์ชเมล็ดขนุนที่ไม่ตัดแปร และ

ร้อยละผลผลิตของการผลิตสตาร์ชตัดแปรทุกชนิด อยู่ในช่วงระหว่างร้อยละ 87-92

ค่าความเป็นกรด-ด่างของสตาร์ชเมล็ดขนุนที่ไม่ตัดแปร และสตาร์ชตัดแปรมีค่าเป็นกลาง อยู่ระหว่าง

6.70-7.17 เนื่องจากขั้นตอนการผลิตสตาร์ชดัดแปร มีขั้นตอนการปรับค่าพีเอชจากสภาวะต่างให้เป็นกลาง และล้างด้วยน้ำกลั่น 3 รอบ และผลการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Mukprasirt และ Sajjaanantakun, (2004) [10] ซึ่งรายงานว่าสตาร์ชจากเมล็ดขนุนมีค่า pH เท่ากับ 6.55

ค่า water activity (a_w) ของสตาร์ชเมล็ดขนุนที่ไม่ดัดแปร และสตาร์ชดัดแปรทุกชนิด มีค่า a_w อยู่ระหว่าง 0.36-0.40 ซึ่งมีค่าต่ำกว่าค่า a_w ที่น้อยที่สุดที่จุลินทรีย์สามารถเจริญได้ (ค่าต่ำสุดที่ทำให้แบคทีเรีย ยีสต์ และราเติบโตได้เท่ากับ 0.90, 0.83 และ 0.80 ตามลำดับ) [18] ซึ่งหากเก็บในสภาวะที่เหมาะสม จะมีโอกาสเสื่อมเสียได้ยาก และเก็บรักษาได้นานขึ้น ค่า a_w เป็นปัจจัยสำคัญที่สุดที่มีอิทธิพลอย่างมากต่อคุณภาพและการนำเสี้ยวของอาหาร เพราะความชื้นในอาหารและค่า a_w จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาเคมีหรือปฏิกิริยาที่เร่งด้วยเอนไซม์อย่างช้าๆ และมีการเจริญของจุลินทรีย์เกิดขึ้น [19]

จากการศึกษารูปร่างเม็ดสตาร์ชของสตาร์ชเมล็ดขนุนที่ไม่ดัดแปร เม็ดแป้งมีลักษณะกลม มีหลายเหลี่ยม มีรอยตัด เมื่อเปรียบเทียบกับลักษณะรูปร่างของแป้งชนิดอื่นพบว่าแป้งเมล็ดขนุนมีรูปร่างคล้ายคลึงกับแป้งข้าวโพด ที่มีลักษณะ กลม แบน มีหลายเหลี่ยม [6] ส่วนสตาร์ชเมล็ดขนุนที่ผ่านการดัดแปร เม็ดแป้งมีรูปร่างและลักษณะไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม โดยยังคงรักษารูปร่างและโครงสร้างแบบที่เกิดการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ (birefringence) ได้ ผลการทดลองสอดคล้องกับการศึกษาของ Wurzburg (1986) [20] ซึ่งรายงานว่าการดัดแปรแป้งด้วยวิธีโครอสลิงกิงค์ จะไม่ส่งผลต่อลักษณะปรากฏของเม็ดแป้งที่ดัดแปร และรายงานวิจัยที่มีการดัดแปรแป้งมันฝรั่งด้วยวิธีโครอสลิงกิงค์โดยใช้ epichlorohydrin พบว่าปฏิกิริยาโครอสลิงกิงค์ไม่มีผลต่อลักษณะโครงสร้างในส่วน crystalline หรือขนาดของเม็ดแป้ง และเม็ดแป้งโครอสลิงกิงค์ยังมีผิวหน้าที่เรียบ ลักษณะของเม็ดแป้งไม่แตกต่างจากเม็ดแป้งที่ยังไม่ผ่านการดัดแปร [21]

jboonkong@gmail.com

*อาจารย์ประจำ, ภาควิชาเทคโนโลยีการอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสยาม

*Lecturer, Department of Food Technology, Faculty of Science, Siam University

2. การศึกษาการอุ้มน้ำและการละลายน้ำ (water absorption and water solubility index)

การศึกษาความสามารถในการอุ้มน้ำและการละลายของที่อุณหภูมิตั้งที่ 30 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที (Table 2) พบว่าสตาร์ชเมล็ดขนุนที่ไม่ดัดแปรและสตาร์ชเมล็ดขนุนที่ดัดแปรมีการอุ้มน้ำค่อนข้างต่ำโดยมีค่าอยู่ระหว่างร้อยละ 3.62-3.90 ซึ่งอธิบายได้ว่าแป้งดิบโดยทั่วไป จะไม่ละลายในน้ำเย็นที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิในการเกิดเจลลาตินซ์ แต่เมื่อเติมน้ำลงในแป้งและตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง แป้งจะดูดซึมน้ำไว้และพองตัวน้อยมากจนไม่สังเกตเห็นได้ ทั้งนี้เนื่องจากการจัดเรียงตัวกันระหว่างโมเลกุลของอะมิโลสและอะมิโลเพคติน (intermixed) ภายในเม็ดแป้ง ในส่วน crystalline โมเลกุลอยู่กันอย่างหนาแน่นและเป็นระเบียบ ช่วยป้องกันการกระจายตัวและทำให้ไม่ละลายในน้ำเย็น ส่วนของ amorphous ซึ่งเป็นส่วนที่เกาะเกี่ยวกันอย่างหลวมๆ ไม่เป็นระเบียบและมีหมู่ไฮดรอกซิลอิสระมาก สามารถเกิดปฏิกิริยาการรับน้ำ (hydration) ได้บ้างแม้ในน้ำเย็น [6]

การศึกษาทำหลังการพองตัวและการละลายที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส พบว่าสตาร์ชเมล็ดขนุนมีกำลังพองตัวสูงสุด เท่ากับ 9.07 ซึ่งกำลังการพองตัวของแป้งจะแสดงเป็นปริมาตรหรือน้ำหนักของเม็ดแป้งที่เพิ่มขึ้นมากที่สุดเมื่อเม็ดแป้งพองตัวได้อย่างอิสระในน้ำ ในขณะที่สตาร์ชเมล็ดขนุนดัดแปรมีกำลังการพองตัวน้อยกว่า เนื่องจากการดัดแปรแป้งด้วยวิธีฟอสเฟตโครอสลิงกิงค์ เม็ดแป้งมีความแข็งแรงมากขึ้นทำให้เม็ดแป้งมีการพองตัวลดลง ทำให้ลดส่วนที่ละลายออกมาจากเม็ดแป้งในขั้นตอนการหุงต้มและทำให้การละลายของเม็ดแป้งลดลงด้วย [22] ซึ่งผลการทดลองที่ได้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยดัดแปรแป้งพุทธรักษาพันธุ์ไทยเขียวด้วยวิธีฟอสเฟตโครอสลิงกิงค์โดยใช้โซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต ซึ่งพบว่าดัดแปรมีกำลังการพองตัวลดลงตามความเข้มข้นของสารเคมีที่เติมลงไป [23]

Table 2 Water absorption (%), swelling power and solubility (%) of native and modified jackfruit seed starch

Starch	Water absorption (%)	Swelling power (g/g dry weight)	Solubility (%)
Native	3.62±0.07 ^a	9.07±0.81 ^a	18.87±1.94 ^b
STPP	3.72±0.08 ^{ab}	7.80±0.18 ^b	26.10±3.79 ^a
STMP	3.90±0.25 ^a	5.52±0.66 ^c	2.77±0.36 ^d
STMP+STPP	3.76±0.04 ^{ab}	5.57±0.63 ^c	7.46±0.76 ^c

Remark: means followed by the different letters in the same column are not significantly different ($p \leq 0.05$).

water absorption was analyzed at 30°C

swelling power and solubility were analyzed at 85°C

4.3 การวิเคราะห์ค่าความโปร่งแสงของเจลแป้ง (Transmittance)

แป้งที่ดัดแปรด้วย STPP มีความใสของเจลแป้งมากที่สุด (Table 3) ซึ่งการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันทำให้แป้งเอสเทอร์มีความใสมากขึ้น [24] และสอดคล้องกับงานวิจัยที่มีการศึกษาการดัดแปรแป้งมันสำปะหลังด้วยไซเตียมไตรฟอสเฟต พบว่าเจลแป้งมีความใสเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับแป้งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปร [25]

Table 3 Starch paste clarity (%T) of native and modified jackfruit seed starch

Starch	Transmittance (%)
Native	25.33±1.20 ^{bc}
STPP	29.66±0.77 ^a
STMP	24.50±0.58 ^c
STMP+STPP	26.00±0.00 ^b

Remark: means followed by the different letters in the same column are not significantly different ($p \leq 0.05$).

4.4 การศึกษาปริมาณร้อยละการแยกตัวของน้ำจากเจล (syneresis)

ศึกษาปริมาณร้อยละการแยกตัวของน้ำของเจลแป้งจากการแช่แข็งและละลาย ซึ่งวัดจากปริมาณของเหลวที่แยกได้จากเจลแป้งสุกที่ผ่านการแช่แข็งจำนวน 4 รอบ ผลการทดลอง แสดงใน Table 4

Table 4 Syneresis (%) of native and modified jackfruit seed starch after freezing and thawing

Starch	Syneresis (%)			
	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4
Native	20.67	30.90	35.60	36.52
STPP	4.32	9.20	11.96	12.68
STMP	6.23	10.72	14.67	16.14
STMP+STPP	4.57	8.04	9.90	10.77

การแยกตัวของน้ำจากเจลแป้ง (syneresis) เป็นผลจากการเกิดรีโทรกราเดชันของแป้ง [6] ซึ่งขยายความได้ว่า เมื่อแป้งเกิดเจลตาดีโนซ์แล้วเมื่อปล่อยให้เย็นตัวลง โมเลกุลของอะมิโลสที่มีขนาดเล็กจะกระจายตัวออกจากเม็ดแป้งและเกิดการจับเรียงตัวเป็นโครงร่างแหสามมิติขึ้น เนื่องจากโมเลกุลของอะมิโลสที่มีลักษณะเป็นสายตรง สามารถหมุนตัวเองไปเรียงขนานกับโมเลกุลของอะมิโลสด้วยตัวเอง หรือส่วนที่เป็นเส้นตรงในโมเลกุลของอะมิโลสเพคติน จนเข้าใกล้มากพอที่จะเกิดพันธะไฮโดรเจนขึ้นระหว่างโมเลกุล การจับเรียงตัวใหม่นี้มีผลทำให้น้ำที่เคยจับกันอยู่ก่อน ถูกกำจัดออกไป ผลลัพธ์ที่มีลักษณะเป็นเจลจะมีการแยกน้ำ ซึ่งสังเกตได้จากการที่น้ำซึมออกมาจากผิวผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้การแยกตัวของน้ำจากเจล จะสัมพันธ์กับคุณสมบัติความคงตัวต่อการแช่เยือกแข็ง (freeze-thaw stability)

[6] ซึ่งจาก Table 4 จะเห็นว่าสตาร์ชเมล็ดขนุนที่ไม่ผ่านการตัดแปรรูป เจลแป้งจะเกิด syneresis ค่อนข้างสูง โดยมีค่าสูงสุดในรอบที่ 4 ส่วนสตาร์ชตัดแปรรูปทุกชนิดมี syneresis ต่ำกว่าสตาร์ชที่ไม่ตัดแปรรูป และสตาร์ชที่ตัดแปรรูปด้วย STPP ร่วมกับ STMP เกิด syneresis น้อยที่สุด ซึ่งเป็นผลจากการทำปฏิกิริยาคออสลิงค์ร่วมกับปฏิกิริยาการเติมฟอสฟอรัส ทำให้แป้งตัดแปรรูปที่ได้มีความคงตัวต่อสภาวะการแช่แข็งและการละลาย [24] มีรายงานวิจัยที่มีผลการทดลองในลักษณะเดียวกันซึ่งศึกษาคุณสมบัติทางเคมีฟิสิกส์ของแป้งตัดแปรรูประหว่างปฏิกิริยาคออสลิงค์และฟอสโฟริเลชันในสภาวะกึ่งแห้ง พบว่าการใช้ STMP ร่วมกับ STPP สามารถทนต่อการแช่แข็งได้มากที่สุด โดยมีอัตราการเกิด syneresis ต่ำสุด [26]

4.5 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงความหนืดของสตาร์ชเมล็ดขนุนตัดแปรรูปเปรียบเทียบกับสตาร์ชที่ไม่ตัดแปรรูป

สตาร์ชที่ผ่านการตัดแปรรูปทุกชนิดมีค่าอุณหภูมิเริ่มเปลี่ยนแปลงความหนืด (pasting temperature)

ความหนืดที่จุดพีก (peak viscosity) ค่าความหนืดสุดท้าย (final viscosity) และค่า setback เพิ่มขึ้น (Figure 1) ซึ่งอธิบายได้ดังนี้ แป้งเอสเทอร์เป็นแป้งที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของแป้งกับหมู่เอสเทอร์ของสารเคมี แป้งที่ได้จึงมีความหนืดสูง ถ้าระดับการแทนที่สูงขึ้น จะยับยั้งการคืนตัวได้อย่างสมบูรณ์ และได้สารละลายที่ใส ส่วนแป้งคออสลิงค์เป็นการเพิ่มพันธะระหว่างโมเลกุลแป้งให้พันธะที่มีความแข็งแรง ซึ่งเกิดจากการแทนที่ของสารฟอสเฟตในหมู่ไฮดรอกซิล และเกิดการเชื่อมพันธะระหว่างโมเลกุลแป้ง ทำให้เม็ดแป้งมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ในระหว่างการให้ความร้อน เม็ดแป้งที่พองตัวยังสามารถรักษาสภาพของเม็ดแป้งไว้ได้ เนื่องจากพันธะที่เพิ่มขึ้นจะช่วยยึดโครงสร้างของเม็ดแป้งไว้ ทำให้เม็ดแป้งยังคงสามารถรักษาความหนืดไว้ได้ตลอดการให้ความร้อนขณะหุงต้ม ทำให้เม็ดแป้งพองตัวได้ช้าลง มีผลทำให้การเกิดเจลลาคีโนเซชันช้าลง อุณหภูมิการเกิดเจลลาคีโนเซชันเพิ่มขึ้น [6]

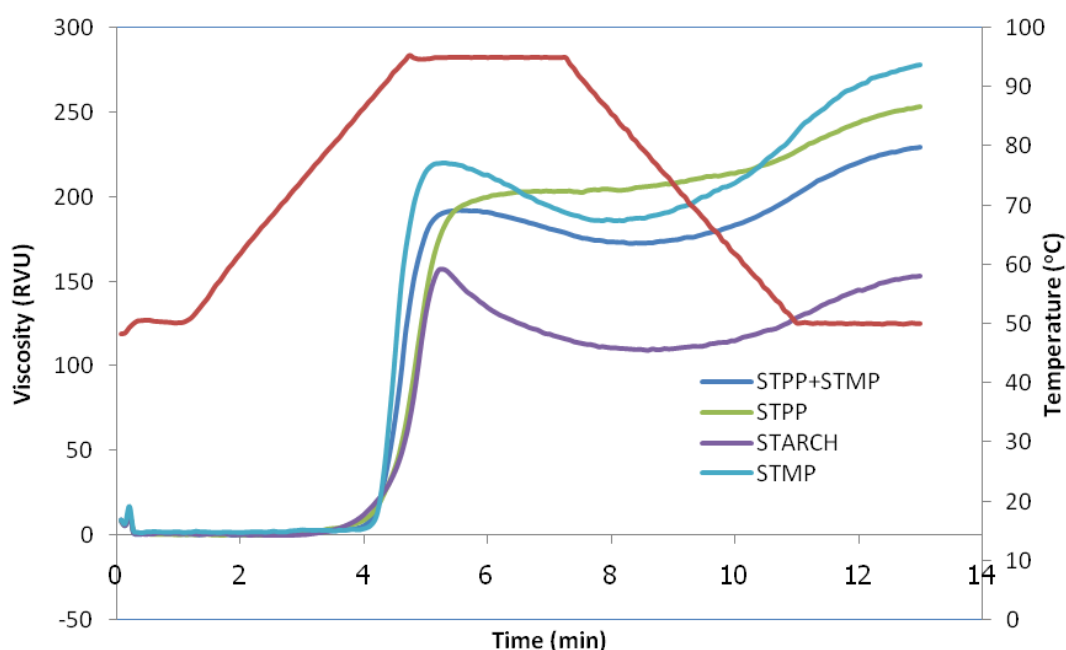


Figure 1 The viscosity changed of native starch and modified jackfruit seed starch by rapid visco analyzer

ผลการทดลองข้างต้น สอดคล้องกับงานวิจัยที่มีการดัดแปรสตาร์ชฟอสเฟต พบว่าการดัดแปรทำให้แป้งมีความหนืดเพิ่มขึ้น และมีความหนืดสูงกว่าแป้งที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปร [22, 24] นอกจากนี้ลักษณะการเปลี่ยนแปลงความหนืดของสตาร์ชเมล็ดขนุนซึ่งแบ่งตามประเภท ตามวิธีของ Schoch และ Maynard (1968) พบว่า มีลักษณะแบบ c ซึ่งเป็นกราฟของเม็ดแป้งที่มีการพองตัวจำกัด (restricted-swelling starch) ได้แก่ แป้งถั่วต่าง ๆ และแป้งแปรสภาพทางเคมีโดยการครอสลิงก์ภายในเม็ดแป้งทำให้การพองตัวและการละลายลดลงและยังทำให้เม็ดแป้งที่พองตัวมีเสถียรภาพมากขึ้น ดังนั้นลักษณะกราฟของความหนืดจึงไม่ปรากฏยอดสูงสุด แต่มีค่าความหนืดสูง ซึ่งอาจจะคงที่หรือเพิ่มขึ้นระหว่างการต้มสุก [6]

4.6 การวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัสของสตาร์ชเมล็ดขนุนดัดแปรเปรียบเทียบกับสตาร์ชที่ไม่ดัดแปร

เมื่อนำสตาร์ชเมล็ดขนุน และสตาร์ชดัดแปรด้วย STPP สตาร์ชดัดแปรด้วย STMP และสตาร์ชดัดแปรที่ใช้ร่วมกันระหว่าง STPP และ STMP มาวิเคราะห์หาปริมาณฟอสฟอรัส ผลการทดลอง ดัง Table 5

Table 5 The phosphorus content of native and modified jackfruit seed starch

Starch	Phosphorus (%)
Native	0.087± 0.005 ^c
STPP	0.200 ± 0.000 ^a
STMP	0.060± 0.000 ^d
STMP+STPP	0.120± 0.010 ^b

Remark: means followed by the different letters in the same column are not significantly different ($p < 0.05$).

สตาร์ชดัดแปร STPP และสตาร์ชดัดแปร STMP ร่วมกับ STPP มีปริมาณฟอสฟอรัสต่ำกว่าค่ามาตรฐานกระทรวงอุตสาหกรรม [3] ซึ่งได้กำหนดว่า แป้งฟอสเฟตโมโนเอสเทอร์ที่ใช้ในอาหาร มีเกณฑ์ที่

กำหนดคือ ต้องมีปริมาณฟอสเฟตเมื่อคำนวณเป็นปริมาณฟอสฟอรัส ไม่เกินร้อยละ 0.4 (ผลการทดลองมีค่าเท่ากับร้อยละ 0.12-0.20) ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่กำหนด

ส่วนสตาร์ชดัดแปรด้วย STMP มีปริมาณฟอสฟอรัสสูงกว่าค่ามาตรฐานกระทรวงอุตสาหกรรม (มอก.1073-2535) เพียงเล็กน้อย ซึ่งมาตรฐานกำหนดว่า ไตสตาร์ชฟอสเฟตต้องมีปริมาณฟอสเฟต คำนวณในรูปของฟอสฟอรัส ไม่เกินร้อยละ 0.14 สำหรับแป้งมันฝรั่งหรือแป้งสาลี และไม่เกินร้อยละ 0.04 สำหรับแป้งที่ทำจากพืชอื่น (ผลการทดลองมีค่าเท่ากับร้อยละ 0.06) ทั้งนี้เนื่องจากสตาร์ชดัดแปรด้วย STMP จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างแป้งกับสารเคมีที่มีการแทนที่มากกว่า 1 ตำแหน่งหรือการเกิดการเชื่อมข้ามแบบครอสลิงก์ ทำให้สารฟอสเฟตเข้าไปแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลของโมเลกุลแป้งได้จำนวนมาก นอกจากนี้ความเข้มข้นของสาร STMP ความเข้มข้นร้อยละ 2 อาจมากเกินไปในการทำปฏิกิริยา

สรุปผล

สตาร์ชฟอสเฟตที่ผ่านการดัดแปรจากเมล็ดขนุน มีค่าความเป็นกรด-ด่างเป็นกลางอยู่ระหว่าง 6.7-7.2 และค่า water activity อยู่ในช่วง 0.36-0.40 ซึ่งต่ำกว่าค่า water activity ต่ำสุดที่จุลินทรีย์จะสามารถเจริญได้ รูปร่างของเม็ดแป้งมีลักษณะกลม หลายเหลี่ยมคล้ายกับแป้งข้าวโพด และการดัดแปรทางไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของเม็ดแป้ง ค่าร้อยละการอุ่มน้ำของสตาร์ชเมล็ดขนุนที่ไม่ดัดแปร และสตาร์ชดัดแปรทุกชนิดมีค่าใกล้เคียงกันและค่อนข้างต่ำ กำลังการพองตัวและการละลายที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียสของสตาร์ชดัดแปรมีค่าลดลง สตาร์ชดัดแปรด้วย STPP และสตาร์ชดัดแปรที่ใช้ STPP ร่วมกับ STMP เจลแป้งมีความใสมากขึ้น และสตาร์ชดัดแปรทุกชนิดมีอัตราการเกิด syneresis ต่ำกว่าสตาร์ชเมล็ดขนุนที่ไม่ดัดแปร สตาร์ชเมล็ดขนุนดัดแปรมี pasting temperature และ peak viscosity สูงขึ้นเมื่อเทียบกับสตาร์ชเมล็ดขนุนที่ไม่ดัดแปร และสตาร์ชเมล็ดขนุนดัดแปร STPP และ STMP

ร่วมกับ STPP มีปริมาณฟอสฟอรัสต่ำกว่าค่าตาม
มาตรฐานกระทรวงอุตสาหกรรม

เอกสารอ้างอิง

- [1] Light, J.M. (1990). Modified food starches: why, what, where, and how. *Cereal Foods World*. 35 (11): 1081-1092.
- [2] Rutenberg, M.W. and Solarek, D.B. (1984). Starch derivatives: technology and uses. pp. 311-388. In R.L. Whistler, J.N. BeMiller, and E.F. Paschall (eds.). *Starch: Chemistry and Technology* (2nd ed.). Florida: Academic Press.
- [3] สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม. (2535). มาตรฐานแป้งตัดแปรสำหรับอุตสาหกรรมอาหาร. มอก. 1073-2535.
- [4] Lim, S. and Seib, P. A. (1993). Preparation and pasting properties of wheat and waxy corn starch phosphates. *Cereal Chemistry*. 70: 137-144.
- [5] Wattanachant, S., Muhammad, K., Hashim, D.M. and Rahman, R.A. (2003). Effect of crosslinking reagents and hydroxy propylation levels on dual-modified sago starch properties. *Food Chemistry*. 80: 463-471.
- [6] กล้าณรงค์ ศรีรอด และเกื้อกุล ปิยจอมขวัญ. (2546). เทคโนโลยีของแป้ง (พิมพ์ครั้งที่ 3). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [7] Solarek, D.B. (1986). Cationic starch. In O.B. Wurzburg (ed.). *Modified Starches: Properties and Uses*. pp. 113-124. Florida: CRC Press.
- [8] นุชฤดี ศิริบุญ และอรอนงค์ นัยวิกุล. (2535). การตัดแปรสตาร์ชข้าวเจ้าแบบครอสลิงกิงด้วยอิพิคลอโรไฮดริน. ในการประชุมวิชาการ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 30. 29 มกราคม-1 กุมภาพันธ์ 2535. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- [9] สำนักงานส่งเสริมและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 6. จังหวัดเชียงใหม่. (2548). ขนุนเชียงใหม่. สำนักงานส่งเสริมและพัฒนาการเกษตร.
- [10] Mukprasirt., A. and Sajjaanantakun., K., (2004). Physico-chemical properties of flour and starch from jackfruit seeds (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) compared with modified starch. *International Journal of Food science and Technology*. 39: 271-276.
- [11] Tulyathan, V., Tananuwong, K., Songjinda, P. and Jaiboon, N. (2002). Some Physicochemical properties of Jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) seed flour and starch. *Science Asia*. 28: 37-41.
- [12] Bobbio, F.O., El-Dash, A.A., Bobbio, P.A. and Rodrigues, L.R. (1978). Isolation and characterization of the physicochemical properties of the starch of jackfruit seeds (*Artocarpus heterophyllus*). *Cereal Chemistry*. 55: 505-511.
- [13] Anderson, R.A., Conwey, H.F., Pfeifer, V.F. and Griffin, E.L. (1969). Gelatinization of corn grits by roll- and extrusion-cooking. *Cereal Science Today*. 14: 4-12.
- [14] Schoch, T.J. (1964). Swelling power and solubility of granular starches. In R.L. Whistler, R.J. Smith and J.N. BeMiller (eds.). *Method in Carbohydrates Chemistry*. pp 106-108. New York: Academic Press.
- [15] Kerr, R.W. and Cleveland, F.C. (1959). Orthophosphate ester of starch. US. Patent 2: 413, 884.

- [16] Wu, Y. and Seib, P.A. (1990). Acetylation and hydroxypropylate distarch phosphates from waxy barley: paste properties and freeze thaw stability. *Cereal Chemistry*. 67(2): 202-208.
- [17] Smith, R.J. and Caruso, J. (1964). Determination of phosphorus. In R.L. Whistler (ed.). *Methods in Carbohydrates Chemistry: Starch*. pp 42-46. Florida: Academic press.
- [18] สุมาลี เหลืองสกุล. (2539). จุลชีววิทยาทางอาหาร. มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒประสานมิตร. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒประสานมิตร.
- [19] นิธิยา รัตนานนท์. (2553). เคมีอาหาร (พิมพ์ครั้งที่ 4). กรุงเทพฯ: โอเดียนสโตร์.
- [20] Wurzburg, O.B. (1986). *Modified starches: Properties and Used*. Florida: CRC Press.
- [21] Kim, M. and Lee, S.J. (2002). Characteristics of Cross- Linked Potato Starch and Starch-Filled Linear Low-Density Polyethylene Films. *Carbohydrate Polymer*. 50: 331-337.
- [22] จำเริญ อัจฉราภิรักษ์. (2537). การปรับปรุงคุณสมบัติของแป้งมันสำปะหลังโดยวิธีแปรสภาพทางกายภาพและเคมี แบบเชื่อมข้ามร่วมกับวิธีอะซิทีเลชันและพรีเจลาตีไนเซชัน. วิทยานิพนธ์. ปริญญาโท สาขาวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [23] อิศราภรณ์ เอ็มรัตน์. (2550). การตัดแปรแป้งพุทธรักษาพันธุ์ไทยเขียวด้วยวิธีฟอสเฟตครอสลิงกิงค์โดยใช้โซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต. วิทยานิพนธ์. ปริญญาโท สาขาวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [24] Mitrevej, A. (1996). Pharmaceuticals and high value from starch. In *Advanced Post-Academic Course on Tapioca starch technology (I)*. January 22-26 and February 19-23, 1996. Asian Institute of Technology, Bangkok, Thailand.
- [25] ศุภวรรณ อณุเวชศิริเกียรติ อัจฉริยา แก้วม่วง และ ปาริฉัตร หงสประภาศ. (2535). การตัดแปรแป้งมันสำปะหลังด้วยโซเดียมไตรโพลีฟอสเฟต. *วารสารวิทยาศาสตร์ มศว*. 9(1): 41-47.
- [26] ภาวิณี ดีแท้. (2546). คุณสมบัติทางเคมีฟิสิกส์ของแป้งตัดแปรระหว่างปฏิกิริยาครอสลิงค์และฟอสโฟรีเลชันในสภาวะกึ่งแห้ง. วิทยานิพนธ์. ปริญญาโท สาขาวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยมหิดล.