

บทบาทของแอลฟารีแลกเซชันและกลาสทรานซิชัน ต่อการเกาะจับตัวกันของนมผง

Roles of α -Relaxation and Glass Transition on Stickiness of Milk Powderณัฐจิรา ศิลาลัย^{1*} และยัวร์ียา รุส²Nattiga Silalai^{1*} and Yrjö H Roos²

บทคัดย่อ

การเปลี่ยนแปลงทางกล (แอลฟารีแลกเซชันทางกล) ของผลิตภัณฑ์นมผงสามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เครื่องไดนามิกแมคคานิคอล (Dynamic-Mechanical analysis; DMA) ซึ่ง DMA ได้ถูกใช้ในการสังเกตค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (glass transition temperature; T_g) โดยค่า T_g นั้นวิเคราะห์จากเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry; DSC) ส่วนอุณหภูมิของแอลฟารีแลกเซชัน (T_α) ถูกตรวจสอบได้จากจุดที่สโตเรจโมดูลัส เริ่มลดลง ซึ่งพบว่า T_α จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณโปรตีน แต่ T_α จะลดลงเมื่อค่าวอเตอร์แอกติวิตี (a_w) เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่าอุณหภูมิในการจับเกาะตัวกันของนมผง (Sticky-Point Temperature; SPT) ที่ตรวจสอบได้โดยใช้เครื่องวัดความหนืด พบว่า SPT ของผลิตภัณฑ์นมผงมีค่าสูงกว่าค่า T_g แต่จะมีค่าใกล้เคียงกับ T_α และการเปลี่ยนแปลงของค่า storage modulus ของผลิตภัณฑ์นมผงนั้นลดลงเมื่อปริมาณโปรตีนถูกเพิ่มขึ้น จากการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการจับเกาะตัวกันของนมผงได้รับอิทธิพลจากค่า T_g และปริมาณของแข็งที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์นมผง นอกจากนี้ DMA สามารถนำมาใช้ในการสังเกตค่า α -relaxation ที่ได้รับผลกระทบจากค่า T_g ดังนั้นเครื่อง DMA สามารถนำมาใช้ในการตรวจสอบค่า α -relaxation ที่ได้รับผลกระทบจากค่า T_g และสามารถนำข้อมูลที่ได้มานี้ไปใช้ในการตั้งค่าอุณหภูมิและน้ำที่เหมาะสม เพื่อควบคุมการจับเกาะตัวกันของนมผงในระหว่างการผลิตและเก็บรักษา

คำสำคัญ : กลาสทรานซิชัน, แมคคานิคอล รีแลกเซชัน, อุณหภูมิในการจับเกาะตัวกัน

ABSTRACT

Mechanical relaxations of milk powders were determined by dynamic-mechanical analysis (DMA) which was used to observe relaxations around the glass transition temperature (T_g) as determined by differential scanning calorimetry (DSC). The α -relaxation temperature (T_α) was taken from a drop in storage modulus (E') which shifted to higher temperatures with increasing protein content but it decreased with increasing a_w . The sticky-point temperatures (SPT) as determined by a viscometer technique were higher than the T_g but close to the T_α . Change in storage modulus decreased as protein contents were increased in milk powders. Therefore, DMA can be used to observe α -relaxations governed by glass transition and may be used to set guidelines for temperature and water content for the control of stickiness of dairy powders during processes and storage.

Key words: Glass transition, Mechanical relaxation, Sticky-point temperature (SPT)

nattiga.silalia@gmail.com

¹*อาจารย์ประจำ ดร., ภาควิชาเทคโนโลยีการอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสยาม

¹*Lecturer Dr., Department of Food Technology, Faculty of Science, Siam University

²Professor Dr., School of Food and Nutritional Sciences, University College Cork, Cork, Ireland

บทนำ

การจับเกาะตัวกันของนมผงเป็นคุณลักษณะที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ผงต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในผลิตภัณฑ์นมผง [1] ซึ่งน้ำตาลนมหรือที่เรียกกันว่าแลคโตสเป็นน้ำตาลที่มีบทบาทสำคัญอย่างมากในการทำให้เกิดการจับเกาะตัวกันของนมผงในระหว่างการผลิตและเก็บรักษาผลิตภัณฑ์นมผง [2] โดยคุณลักษณะของการจับเกาะตัวกันของนมผงจะสังเกตได้ที่อุณหภูมิที่ไปลดความหนืดของผิวอนุภาคนมผงให้ต่ำกว่าจุดวิกฤตซึ่งจุดนี้ถูกเรียกว่า อุณหภูมิที่ทำให้นมผงจับตัวกันหรือ "Sticky-point temperature" [3] การเกาะกันเป็นก้อนของนมผงสามารถวิเคราะห์ได้หลายวิธีโดยอาจจะวัดจากสมบัติของการไหล (flow properties) ของนมผง [4] การสูญเสียสมบัติการไหลของนมผง ณ ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ หรือ ณ ปริมาณน้ำที่คงที่นั้นจะบ่งชี้ถึง อุณหภูมิ sticky-point ของนมผง โดย sticky-point และค่า T_g ของนมผงจะลดลงเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจาก water plasticization [5] โดยอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเกาะกันเป็นก้อน พบว่าจะเกิดที่อุณหภูมิเหนืออุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T_g) ประมาณ 10-20 องศาเซลเซียส [6] นอกจากนี้ที่บริเวณค่า T_g การลดลงของความหนืดของผิวอนุภาคยังมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงใน α -relaxation [7] โดย Dynamic-mechanical analysis (DMA) เป็นวิธีหนึ่งที่ยอมรับนำมาใช้ในการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของ mechanical relaxations ที่เกิดขึ้นบริเวณอุณหภูมิของ T_g [8] ซึ่งสังเกตได้จากการลดลงของ storage modulus หรือการเพิ่มขึ้นของ loss modulus [9] การเปลี่ยนแปลงทางด้าน mechanical properties ของอาหารนั้นพบว่ามีผลกระทบมาจากองค์ประกอบที่มีอยู่ในอาหารและอุณหภูมิ T_g ซึ่งจะส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลในอาหาร [10,11] ขณะเดียวกันการเปลี่ยนแปลงของ Modulus และสมบัติการไหล (Flow properties) ของนมผงหรือโพลีเมอร์สังเคราะห์ที่เกิดบริเวณ T_g จะขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลด้วย [12] อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าในหลายๆงานวิจัยได้

ชี้ให้เห็นว่าการจับตัวกันเป็นก้อน (stickiness) ของนมผงจะมีผลกระทบมาจากอุณหภูมิ T_g แล้ว แต่ก็ยังไม่มี การทดลองใดเลยที่จะชี้ให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของ stickiness กับการเปลี่ยนแปลงทางกล (mechanical property) และสมบัติการไหล (flow property) ของนมผง บริเวณ T_g ดังนั้นวัตถุประสงค์ของการศึกษาค้นคว้าครั้งนี้คือ เพื่อที่จะชี้ให้เห็นถึงอิทธิพลของโปรตีนที่มีต่อสมบัติทางกลและการเกาะตัวกันเป็นก้อนของผลิตภัณฑ์นมผงที่สามารถวิเคราะห์ได้จากการเปลี่ยนแปลงทาง α -relaxation และ glass transition

วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

1. วิธีการเตรียมวัตถุดิบ

ในการทดลองครั้งนี้วัตถุดิบที่ใช้คือ แลคโตส (Lactose) นมผงที่มีปริมาณแลคโตสสูง (MPC-25) นมผงที่มีปริมาณโปรตีนสูง (MPC-55) และนมผง (SMP) ที่ผ่านการผลิตโดยใช้เครื่องพ่นฝอย (spray dryer) ซึ่งได้รับการอนุเคราะห์จาก Moorepark Technology Ltd, Fermoy, Co. Cork ประเทศไอร์แลนด์ ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีของนมผงได้แสดงไว้ใน Table 1 อุณหภูมิขาเข้าและขาออกที่ใช้ในการผลิตนมผงสำหรับเครื่องพ่นฝอย (spray dryer) ในครั้งนี้คือ 185 และ 85 องศาเซลเซียสตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกเก็บในภาชนะที่แห้งและปิดสนิท ที่อุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียสก่อนนำไปวิเคราะห์ เพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงทางเคมีกายภาพของนมผงที่ได้ก่อนการวิเคราะห์

2. การวิเคราะห์เชิงกล (Dynamic-Mechanical Analysis; DMA)

การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกลของตัวอย่างผลิตภัณฑ์นมผงถูกวิเคราะห์ด้วย Dynamic-mechanical analyser (Tritec 2000 DMA version 1.43.00 software, Triton Technology Ltd.) โดยปริมาณ 1 กรัมของตัวอย่างแต่ละชนิด ถูกทำให้แห้งด้วยตู้อบแห้งแบบสุญญากาศ (WTC binder, Tuttlingen, Germany) ที่

nattiga.silalia@gmail.com

¹*อาจารย์ประจำ ดร., ภาควิชาเทคโนโลยีการอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสยาม

¹*Lecturer Dr., Department of Food Technology, Faculty of Science, Siam University

²Professor Dr., School of Food and Nutritional Sciences, University College Cork, Cork, Ireland

อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน จากนั้นนำไปเก็บในโถสุญญากาศที่มีค่าความชื้นสัมพัทธ์ (Relative humidity; RH) ต่างๆ (11, 23, 33 และ 44% RH) โดยใช้สารละลายเกลืออิ่มตัว คือ LiCl, CH₃COOK, MgCl₂ และ K₂CO₃ (Sigma Chemical Co., St. Louis, Mo., USA) ตามลำดับ เพื่อเป็นตัวปรับค่า %RH ในโถสุญญากาศตั้งการทดลองของ Jouppila และ Roos [13] จนตัวอย่างนมผงมีความชื้นสัมพัทธ์ที่สมดุลย์ ในขณะที่ 0% RH นั้น P₂O₅ ถูกใช้ในการไล่ความชื้นออกจากตัวอย่างนมผงในการทดลองครั้งนี้ จากนั้นตัวอย่างนมผงที่มีความชื้นสัมพัทธ์สมดุลย์แล้ว (60 มิลลิกรัม) ถูกบรรจุลงในแผ่นสแตนเลส หรือเรียกว่า “stainless steel pocket” (Triton Technology Ltd.) แล้วพับครึ่งคล้ายๆ กับแซนวิช และนำไปยึดติดกับเครื่อง DMA ดังที่สาธิตไว้ใน การทดลองของ Royall และคณะ [14] สมบัติทางกล (mechanical relaxations) ได้รับการตรวจสอบด้วยเครื่อง DMA ที่ใช้โปรแกรมระบบคานเดี่ยว (single cantilever bending mode) โดยตัวอย่างนมผงถูกเพิ่มอุณหภูมิในขณะที่ทำการทดลองในอัตราเร็ว 3 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยเริ่มจากอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 40 องศาเซลเซียสไปจนถึงอุณหภูมิที่สูงกว่า 40 องศาเซลเซียส ของค่า T_g ของของแข็งในตัวอย่างนมผง โดยค่าที่ถูกบันทึกคือ storage modulus (E') ที่ความถี่ 0.5, 1, 5, 10 และ 20 Hz ซึ่งค่าอุณหภูมิที่ storage modulus เริ่มลดลงถูกใช้เป็นตัวอุณหภูมิ T_α เนื่องจากค่า T_α นี้จะสัมพันธ์กับค่าอุณหภูมิและจะเปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กับความถี่ [8,10,11] ดังนั้นสมการเอเรเนียนเนียส (Arrhenius equation) ถูกนำมาใช้ในการหาความสัมพันธ์ระหว่าง T_g and α-relaxations ที่ความถี่ต่างๆ [10] ดังสมการต่อไปนี้เป็นคือ $\ln f = \ln A - (Ea/RT)$ ที่ซึ่ง f คือความถี่ (Hz), A คือค่าคงที่, R ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant), Ea คือ activated energy และ T คืออุณหภูมิ (K) ที่ T_α [10]

3. การวิเคราะห์เชิงความร้อน (Differential Scanning Calorimetry; DSC)

ค่า T_g สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เครื่อง DSC (Mettler Toledo 821° ที่ติดตั้งด้วยสารทำความเย็นไนโตรเจนเหลว) โดยใช้โปรแกรมในการวิเคราะห์คือ STAR° Thermal Analysis เวอร์ชัน 6.0 (Mettler Toledo Schwerzenbach Switzerland) ซึ่งปริมาณ 1 กรัมของตัวอย่างแต่ละชนิดถูกทำให้แห้งและเก็บในโถสุญญากาศที่มีค่าความชื้นสัมพัทธ์ (Relative humidity; RH) ต่างๆ (11, 23, 33 และ 44% RH) โดยใช้สารละลายเกลืออิ่มตัวเพื่อให้ตัวอย่างนมผงมีความชื้นสัมพัทธ์ตามที่ต้องการเช่นเดียวกับการวิเคราะห์เชิงกลดังที่กล่าวไว้ข้างต้นแล้ว จากนั้นตัวอย่าง (5-15 มิลลิกรัม) ที่มีความชื้นสัมพัทธ์ที่สมดุลย์แล้วถูกนำมาใส่ในถ้วยอะลูมิเนียมขนาด 40 ไมโครลิตร ที่ใช้สำหรับเครื่อง DSC (DSC aluminium pan; Mettler Toledo-27331, Schwerzenbach, Switzerland) จากนั้นก็นำไปปิดฝาให้แน่น โดยถ้วยเปล่าถูกนำมาใช้เป็นตัวอ้างอิง (reference) ในการวิเคราะห์ ซึ่งตัวอย่างและตัวอ้างอิงถูกเพิ่มอุณหภูมิครั้งแรกในอัตราเร็ว 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เหนือค่า T_g ของของแข็งในตัวอย่าง แล้วทำให้เย็นด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนถึงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 40 องศาเซลเซียสของค่า T_g จากนั้นก็จะเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนถึงอุณหภูมิที่สูงกว่า 40 องศาเซลเซียสของค่า T_g ของของแข็งในตัวอย่างนมผง เช่นเดียวกับการทดลองของ Jouppila และ Roos [13] ส่วนตัวอย่างแห้งที่อยู่ในถ้วย DSC ถูกเจาะรูเล็กก่อนนำไปวิเคราะห์ เพื่อไล่น้ำที่เหลือที่มีอยู่ในตัวอย่างให้ออกไปด้วยในขณะที่วิเคราะห์ สมการ Gordon-Taylor (G-T) equation ถูกนำมาใช้ในการสร้างความสัมพันธ์ระหว่างค่า T_g กับปริมาณน้ำ [13]

4. การวิเคราะห์หาค่าอุณหภูมิที่นมผงเกิดการเกาะจับตัวกัน (Sticky-Point Measurement)

ในการศึกษาครั้งนี้ เครื่องวัดความหนืด Brookfield viscometer รุ่น R/S Rheometer (Harlow Essex CM195TJ, England) ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ค่า Sticky-Point ของนมผงซึ่งมีการปรับปรุงตามวิธีการทดลองของ Özkan และคณะ [15] โดยตัวอย่างนมผงที่ใช้ประมาณ 50 กรัม ถูกนำไปปรับความชื้นสัมพัทธ์ในโถดูดความชื้น (desiccators) ที่มีสารละลายเกลืออิ่มตัวเช่นเดียวกับในการวิเคราะห์ทางกล จากนั้นก็นำไปใส่ในกระบอกอะลูมิเนียมที่ติดกับอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (temperature-controlled water bath) เป็นเวลา 20-30 นาที ณ อุณหภูมิคงที่ จนตัวอย่างมีอุณหภูมิตามที่ต้องการ อุณหภูมิใช้ในการวิเคราะห์คือ 20-80 องศาเซลเซียส ห่างกันทุก 10 องศาเซลเซียส ความเร็วในการหมุนของไบพัด (spindle) คือ 0.3 rpm เป็นเวลา 40 วินาที โดยไบพัดที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์นมผงนี้เป็นไบพัดรูปตัว L ที่ปรับปรุงขึ้นมาตามการทดลองของ Özkan และคณะ [15] จากนั้นค่า Torque ถูกบันทึกด้วยโปรแกรมของ Brookfield RHEO 2000 (เวอร์ชัน 2.7) ทุกๆ 1 วินาที เป็นเวลา 40 วินาที จากนั้นค่าเฉลี่ยของ Torque ถูกคำนวณจาก 20 วินาทีสุดท้าย (20-40 วินาที) โดยค่าเฉลี่ยของ Torque ถูกนำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque กับอุณหภูมิ เพื่อหาค่าอุณหภูมิ sticky-point ของตัวอย่าง [15]

ผลการทดลองและวิจารณ์

1. สมบัติทางเชิงกล (Mechanical α -Relaxation) ของนมผง

ในแต่ละค่า a_w การเปลี่ยนแปลงทางเชิงกล (mechanical α -relaxation) ของนมผงสามารถดูได้จากค่า storage modulus (E') บริเวณอุณหภูมิ T_g ใน Figure 1 และ Table 2 โดยอุณหภูมิของ mechanical

α -relaxation จะลดลงเช่นเดียวกับค่า T_g เมื่อเพิ่มปริมาณน้ำอันเนื่องมาจากสมบัติของพลาสติกไซเซอร์ของน้ำ (water plasticization) [16] นอกจากนี้สมบัติทางด้าน viscoelastic ของนมผงจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมาก ซึ่งสังเกตได้จากการลดลงของค่า storage modulus ที่อุณหภูมิเหนือค่า T_g ซึ่งการลดลงนี้เป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลบริเวณ T_g [8,11] ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้จะพบว่าการเปลี่ยนแปลงของ modulus จะมีความสัมพันธ์กับปริมาณโปรตีนและแลคโตสรวมไปถึงค่า a_w ในนมผงด้วย โดยในแต่ละค่า a_w ที่บริเวณ T_g นั้นค่า storage modulus ของนมผงจะลดลงอย่างมากเมื่อมีการเพิ่มปริมาณแลคโตสและลดปริมาณโปรตีนลง และการเปลี่ยนแปลงของ modulus จะเห็นชัดเจนมากขึ้นเมื่อมีค่า a_w ที่สูงขึ้น โดยค่า a_w ต่ำ ($a_w = 0.11$) การเปลี่ยนแปลงของ modulus จะเกิดขึ้น 2 กระบวนการ โดยขั้นแรกคือการเปลี่ยนแปลงของ modulus ที่ $a_w = 0.11$ ซึ่งจะเกิดขึ้นที่บริเวณ T_g คือจะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของ modulus เพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณแลคโตสในนมผงเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนใน modulus ของแลคโตสเพียงอย่างเดียว (Figure 1a) โดยการเพิ่มการเปลี่ยนแปลงของ modulus ในขั้นแรกนี้จะชี้ให้เห็นถึงปริมาณโมเลกุลของแลคโตสที่สามารถเกิดการจับกับโมเลกุลของโปรตีนในนมผง ตามด้วยกระบวนการขั้นที่ 2 คือ สมบัติ mechanical α -relaxation ซึ่งจะเกิดจากการที่โปรตีนถูกพลาสติกไซซ์ (plasticized) ด้วยแลคโตสและน้ำอันเนื่องมาจากสมบัติของ Plasticizer ของสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำอย่างเช่น น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวและโมเลกุลคู่ [16,17,18] ที่มีอยู่ในนมผง และยังส่งผลให้ α -relaxation และ T_g ของกระบวนการขั้นที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิต่ำลงด้วย (Table 1 และ Table 2)

Table 1 Composition of the spray-dried milk solids (% , w/w) as determined according to Association of Official Analytical Chemists (AOAC) method [26].

Composition (%)		Lactose	MPC-25	SMP	MPC-55
Protein		N/A	27 ± 1.0	40 ± 1.2	57 ± 1.5
Fat		N/A	1 ± 0.05	1 ± 0.05	1 ± 0.05
Ash		N/A	8 ± 1.0	7 ± 1.1	11 ± 1.1
Water		2 ± 0.1	5 ± 0.1	4 ± 0.1	5 ± 0.1
Carbohydrate		98 ± 1.3	59 ± 1.3	48 ± 1.1	26 ± 1.0
(%) Relative amounts of sugars in carbohydrate fraction of powder	lactose	100	97.4 ± 0.02	96.8 ± 0.01	95.6 ± 0.01
	galactose	N/A	1.4 ± 0.01	1.8 ± 0.01	2.3 ± 0.02
	glucose	N/A	1.2 ± 0.01	1.4 ± 0.01	2.1 ± 0.01

Table 2 Glass transition (T_g), α -relaxation and sticky-point (SPT) temperatures for lactose and milk powders stored at room temperature (24°C) for 120 h as measured by DSC.

Powders	$a_w = 0.11$			$a_w = 0.44$		
	T_g (°C)	T_α (°C)	SPT (°C)	T_g (°C)	T_α (°C)	SPT (°C)
Lactose	65 ± 0.3	82.0 ± 0.8	57.8 ± 1.1	13 ± 0.1	24.9 ± 1.7	36.2 ± 1.4
MPC-25	56 ± 0.1	75.6 ± 4.0	58.7 ± 1.3	7 ± 0.4	6.3 ± 0.1	40.2 ± 1.1
SMP	52 ± 0.3	63.0 ± 0.8	60.9 ± 1.0	6 ± 0.1	16.3 ± 0.5	45.0 ± 1.2
MPC-55	63 ± 1.9	61.6 ± 0.3	69.9 ± 0.9	16 ± 0.3	28.6 ± 2.7	61.4 ± 1.1

ผลการทดลองจากตารางทั้ง 2 ตารางนี้ชี้ให้เห็นว่าปริมาณน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวจะมีบทบาทสำคัญอย่างมากต่อการลดลงของค่า T_g ของนมผง เนื่องจากค่า T_g ของนมผง (MPC-25 และ SMP) มีค่าใกล้เคียงกับค่า T_g ของแลคโตสเพียงอย่างเดียว แต่ค่า T_g ของนมผงสูงขึ้นเมื่อปริมาณโปรตีนเพิ่มขึ้นซึ่งสังเกตได้จากค่า T_g ของ MPC-55 นอกจากค่า T_g ของนมผงที่ขึ้นอยู่กับปริมาณสัดส่วนระหว่างโปรตีนและน้ำตาลแล้ว miscibility ระหว่างโปรตีนและน้ำตาลก็มีผลต่อค่า T_g ของนมผงด้วยเช่นกัน [19] นอกจากนี้ที่ $a_w = 0.44$ พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของ α -relaxation ของนมผงที่ T_g ชัดเจนมากขึ้นเมื่อเพิ่มค่า a_w ให้สูงขึ้น ส่งผลให้การเกิด α -relaxation ของโมเลกุลขององค์ประกอบทั้ง 2

(โปรตีนและแลคโตส) ในนมผงนั้นแสดงเพียงค่าเดียว (Figure 1b) ทั้งนี้เนื่องจากการที่โมเลกุลของโปรตีนและแลคโตสสามารถรวมเข้ากันได้มากขึ้นอันเนื่องมาจากโมเลกุลของน้ำ [19,20] นอกจากนี้อุณหภูมิ (T_α) ที่เริ่มทำให้ค่า storage modulus ลดลงของ MPC-25 และ SMP จะมีค่าใกล้เคียงกัน และจะเปลี่ยนแปลงตามค่า T_g ของแลคโตสที่ค่า a_w คงที่ จากผลการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงของ modulus ของนมผงนั้นมีผลมาจากปริมาณแลคโตสที่มีอยู่ในนมผง อย่างไรก็ตามนมผงที่มีปริมาณแลคโตสสูง (MPC-25) ยังแสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของปริมาณน้ำที่มีต่อค่า T_α ด้วย ในขณะที่นมผงที่มีปริมาณโปรตีนสูงอย่าง MPC-55 จะได้รับอิทธิพลจากปริมาณน้ำน้อยกว่าเนื่องจากความสามารถในการ

ละลายน้ำของโปรตีนน้อยกว่าแลคโตส ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงในการเคลื่อนไหวของโมเลกุล (molecular mobility) และการไหล (flowability) จะเกิดขึ้นหลักๆมาจากส่วนของแลคโตสในนมผง ซึ่งเราสามารถตั้งสมมติฐานได้ว่าการเพิ่มปริมาณโปรตีนจะไปจับกับโมเลกุลของแลคโตสและส่งผลให้ลดการเคลื่อนไหวของโมเลกุลแลคโตสในนมผง ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Kalichevsky และคณะ [19] และ Lopez-Diez และ Bone [20] แต่อย่างไรก็ตาม การเพิ่มปริมาณน้ำหรือค่า a_w ก็สามารถส่งผลถึงการเปลี่ยนแปลงของ modulus และ T_α ซึ่งจะลดลงตามค่า T_g ของแลคโตสที่มีอยู่ในนมผงเมื่อค่า a_w สูงขึ้นทั้งนี้เนื่องมาจากอิทธิพลของ water plasticization [20] ดังนั้นจากการทดลองนี้มี

ข้อเสนอแนะว่าแลคโตสอาจจะผสมกับโปรตีนได้เป็นบางส่วน (partially-miscible phase) ในนมผง ซึ่งส่งผลให้ค่า T_g ของ MPC-25 และ SMP มีค่าใกล้เคียงกับค่า T_g ของแลคโตส เพียงแต่การเติมโปรตีนจะช่วยลดการเคลื่อนไหวโมเลกุลของแลคโตสที่อุณหภูมิบริเวณ T_g ของนมผง สังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงของ modulus ที่น้อยลง นอกจากนี้การลดลงของ storage modulus ของตัวอย่างนมผง (MPC-25) ที่ 0.33 a_w ที่วัดด้วยเครื่อง DMA ที่ความถี่ต่างๆ (0.5, 1, 5, 10 และ 20 Hz) แสดงใน Figure 2 ซึ่งพบว่าค่า α -relaxation ของนมผงนั้นขึ้นอยู่กับความถี่โดยการเปลี่ยนแปลงของ modulus จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความถี่ซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกับการทดลองอื่นๆ [8,9,10,14]

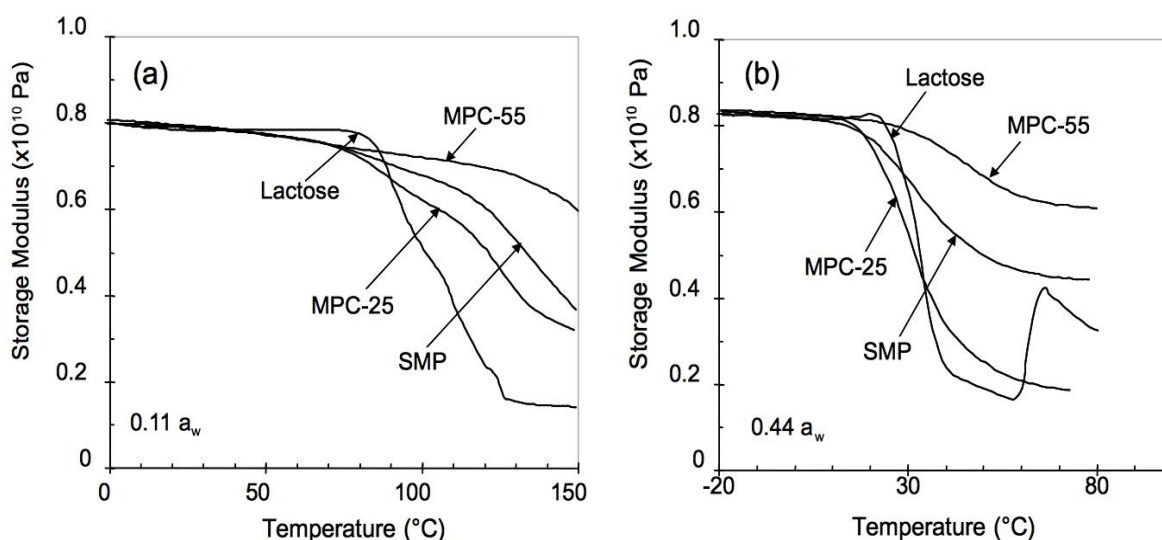


Figure 1 Modulus changes (storage modulus; E') measured by DMA at frequency = 0.5 Hz for lactose and milk powders stored at $a_w = 0.11$ (a) and $a_w = 0.44$ (b). The data were obtained using dynamic heating at 3°C/min. The onset temperature of α -relaxation (T_α) was obtained from the temperature at the drop in storage modulus around the T_g

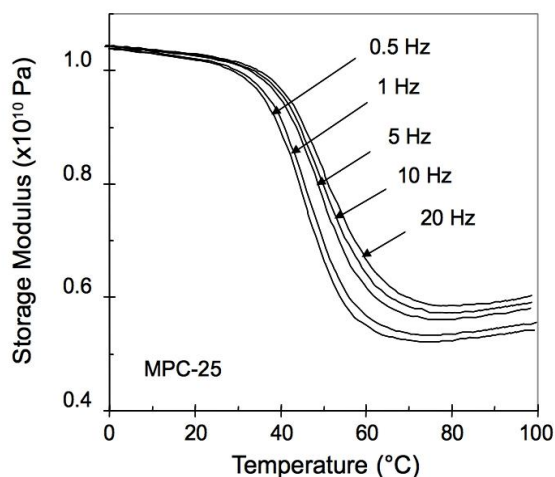


Figure 2 Storage modulus (E') of high-lactose milk powder (MPC-25) stored a_w at = 0.33. Mechanical relaxations of the powders were measured by DMA with various frequencies (0.5, 1, 5, 10 and 20 Hz) at heating rate of $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

2. การเกาะจับตัวกันของนมผง (Powder stickiness)

กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Torque และความแตกต่างของอุณหภูมิ ($T-T_g$) ได้ถูกแสดงใน Figure 3 เป็นกราฟที่ใช้ในการวิเคราะห์การเกาะจับตัวกันของนมผง การวิเคราะห์การจับตัวกันของนมผง (stickiness) สามารถทำได้หลายวิธี [15,22,23,24] ในการศึกษาครั้งนี้เราจะพัฒนาวิธีของ Özkan และคณะ [15] เพื่อใช้ใน

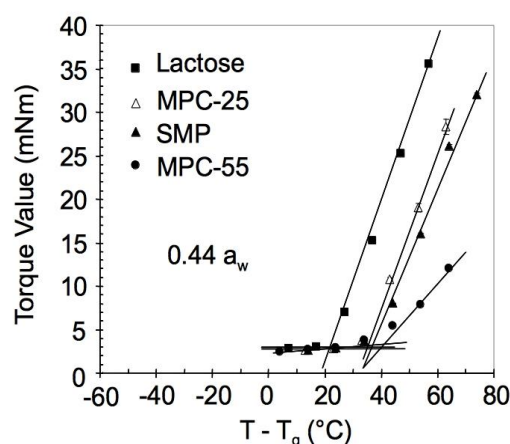
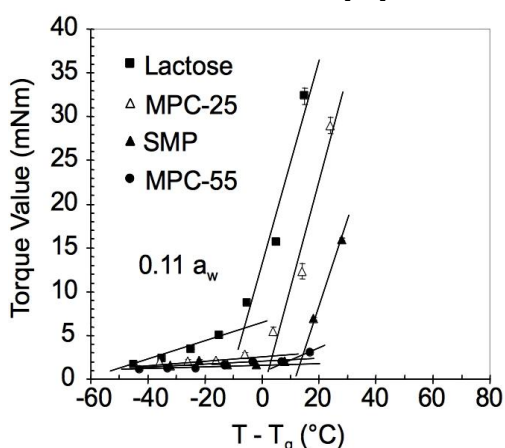


Figure 3 Torque value at different water activities (a_w) for lactose and milk powders as a function of temperature difference to the glass transition temperature ($T-T_g$), measured using a Brookfield viscometer.

Values are mean \pm SD ($n=3$).

nattiga.silalia@gmail.com

¹*อาจารย์ประจำ ดร., ภาควิชาเทคโนโลยีการอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสยาม

¹*Lecturer Dr., Department of Food Technology, Faculty of Science, Siam University

²Professor Dr., School of Food and Nutritional Sciences, University College Cork, Cork, Ireland

การวัดการจับตัวกันของนมผง (stickiness) และ อุณหภูมิที่เกิด stickiness ผลการทดลองที่พบคือค่า torque, ลักษณะการไหล และ stickiness ของนมผง ได้รับผลกระทบจากค่า T_g , a_w และองค์ประกอบของแข็ง ที่มีอยู่ในนมผง ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับการทดลองด้วยวิธี Particle gun ของ Murti และคณะ [25] โดยค่า torque ในการหมุนใบพัด (spindle) ในตัวอย่างนมผงจะเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญบริเวณ T_g ซึ่งก็คือส่วน T_g ของ คาร์โบไฮเดรต (แลคโตสในนมผง) ในขณะที่ค่า torque ของ MPC-55 จะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆในบริเวณ T_g เนื่องจากการลดการเคลื่อนไหวของโมเลกุลของแลคโตส ด้วยโมเลกุลของโปรตีน ส่งผลให้เกิดการลดลงของ stickiness ในนมผงที่มีการเพิ่มโปรตีน [19,20] ถึงแม้ว่าการเติมโปรตีนจะช่วยลดการเคลื่อนไหวของโมเลกุลแลคโตสหรือการเกิด stickiness ในนมผงได้ก็ตาม แต่ที่ อุณหภูมิสูงขึ้นก็สามารถส่งผลต่อการเกิด stickiness ของนมผงอันเนื่องมาจาก thermal plasticization ซึ่งนำไปสู่การสร้าง liquid bridge ระหว่างอนุภาคของนมผงและเกิดการเกาะตัวกันเป็นก้อนในที่สุด นอกจากนี้ที่ ค่า a_w สูงๆ นำไปสู่การเคลื่อนไหวของโมเลกุลแลคโตส และสร้าง liquid bridge ระหว่างอนุภาคของนมผงได้ อันเนื่องมาจาก water plasticization ของโมเลกุลแลคโต [2,21]

3. ความสัมพันธ์ระหว่าง T_g , α -Relaxation และ Stickiness

ความสัมพันธ์ของ Stickiness ของนมผงที่มีน้ำตาลเป็นองค์ประกอบสูงกับความหนืดที่ผิวถูกรายงานโดย Downton และคณะ [3] และความสัมพันธ์นี้ได้นำมาศึกษาอธิบายร่วมกับค่า T_g โดย Roos และ Karel [6] ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่าง T_g , α -Relaxation และ Stickiness ของนมผงได้แสดงใน Figure 4 และ Figure 5 ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้ สมการ Gordon-Taylor (G-T) และ Arrhenius equation ได้ถูกนำมาใช้ในการสร้างความสัมพันธ์ระหว่าง T_g , α -Relaxation และ Stickiness ของนมผง (SMP) พบว่าค่า T_α และ Stickiness เกิดที่อุณหภูมิเหนือค่า T_g และค่าเหล่านี้จะลดลงเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น (Figure 4) เนื่องจาก water plasticization [15,16] อย่างไรก็ตามช่วงความกว้างของอุณหภูมิระหว่าง T_g และ Stickiness นั้นจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของแข็งที่มีอยู่ในนมผง จากการทดลองพบว่าความกว้างของอุณหภูมิระหว่าง T_g และ Stickiness ของตัวอย่างนมผงก็จะมากขึ้นเมื่อมีปริมาณโปรตีนสูงขึ้น (Figure 5) ซึ่งผลที่ได้นี้จะสอดคล้องกับการเคลื่อนไหวของโมเลกุลแลคโตสในนมผงสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงของ modulus ของนมผงใน Figure 1 และ Table 2 โดยการเพิ่มปริมาณโปรตีนไปทำให้ที่ผิวของอนุภาคของนมผงมีปริมาณโปรตีนสูงขึ้นซึ่งส่งผลให้การเคลื่อนไหวของโมเลกุลแลคโตสที่ลดลงหรือช้าลงเนื่องจากการจับกันระหว่างโมเลกุลโปรตีนและแลคโตส [20] และยังไปลดการสร้าง liquid bridge ระหว่างอนุภาคที่นำไปสู่การเกาะตัวกันของอนุภาคนมผงหรือ stickiness [1,3] ในการทดลองนี้เราพบว่า อุณหภูมิที่เกิด stickiness ของ MPC-25 อยู่ต่ำกว่าค่า T_g ที่มีปริมาณน้ำต่ำ (Figure 4) ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการเคลื่อนที่ของน้ำจากภายในอนุภาคไปสู่ผิวนอกของอนุภาคนมผงขณะที่ทำการวัด ทำให้ความหนืดที่ผิวของ

อนุภาคนมผงลดลง ส่งผลต่อการเกาะติดกันระหว่างอนุภาคที่อุณหภูมิบริเวณค่า T_g อย่างรวดเร็ว [3] ซึ่งการเกาะตัวกันของอนุภาคนมผงหรือ stickiness เกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า T_g ประมาณ 20 องศาเซลเซียส [6] ในการทดลองครั้งนี้ชี้ให้เห็นว่า T_α ที่วัดได้จาก DMA มีค่าสูงกว่า T_g แต่จะเกิดใกล้ๆกับ sticky-point นั้นหมายความว่าค่า α -Relaxation เกิดขึ้นพร้อมๆกับการเกิด stickiness บริเวณค่า T_g ของนมผง และค่า α -Relaxation ยังได้รับผลกระทบจากค่า glass transition ของคาร์โบไฮเดรตในนมผงอีกด้วย

สรุปผล

องค์ประกอบของแข็งและความชื้นจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกลของนมผง โดย mechanical α -relaxation ของนมผงจะได้รับผลกระทบมาจากปริมาณแลคโตส อย่างไรก็ตามค่า T_α จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโปรตีนสูงขึ้น และการเคลื่อนไหวของโมเลกุลแลคโตสบริเวณ T_g ลดลงเมื่อปริมาณโปรตีนเพิ่มขึ้นสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงของ modulus ซึ่งการเพิ่มปริมาณโปรตีน จะไปลดปริมาณคาร์โบไฮเดรตในนมผง ทำให้โมเลกุลของโปรตีนสามารถจับโมเลกุลของแลคโตสได้มากขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มความชื้นก็สามารถลดค่า T_α และ T_g ของนมผงได้ เนื่องจากสมบัติของ water plasticization ซึ่งสังเกตในการเปลี่ยนแปลงของ modulus ของนมผงที่มีความชื้นสูงบริเวณ T_g และการเปลี่ยนแปลงของ modulus ยังมีความสัมพันธ์กับการเกิด stickiness บริเวณ T_g ของนมผงด้วย ดังนั้นการวิจัยนี้ชี้ให้เห็นว่าองค์ประกอบของของแข็งและน้ำที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์นมผง ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและการเกาะตัวกันของนมผง นอกจากนั้นค่า α -relaxation สามารถนำมาใช้ในการควบคุมอุณหภูมิปริมาณน้ำ และของแข็งในนมเพื่อลดการเกิด stickiness ของนมผงในระหว่างการผลิตและเก็บรักษา

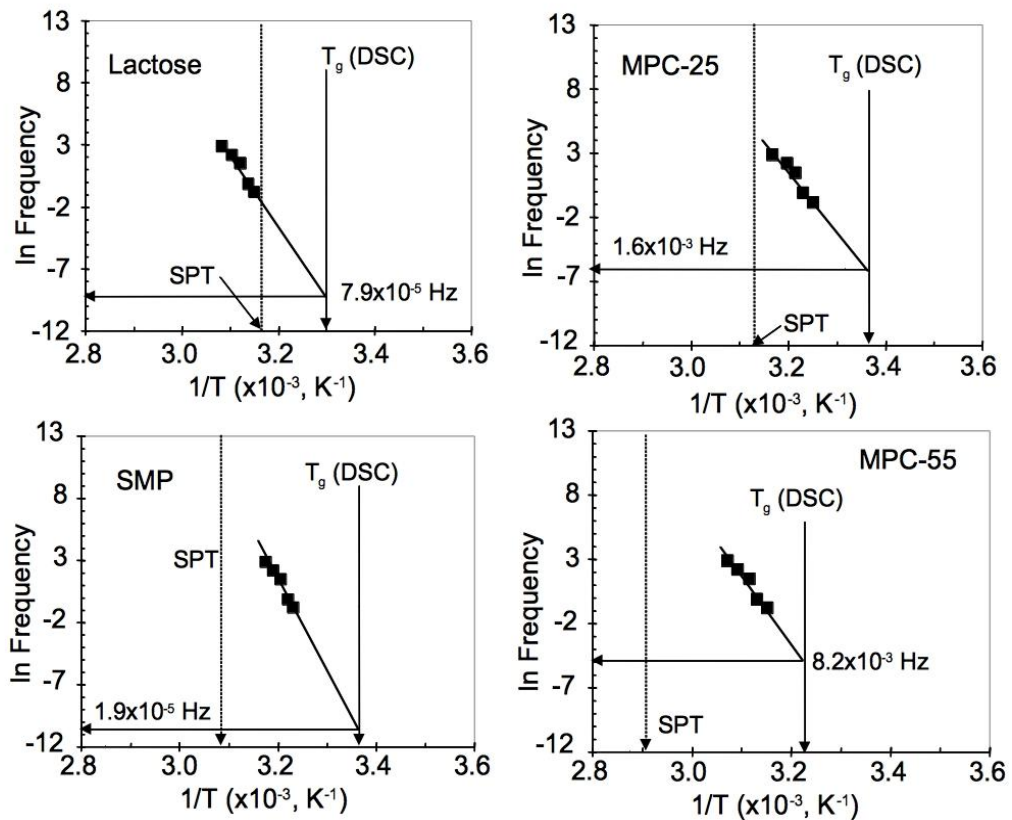


Figure 4 Arrhenius plots of mechanical α -relaxation temperature (T_{α}) for lactose and milk powder at $a_w = 0.33$. The lines follow the Arrhenius Eq. (1) fitted to the experimental data. Intersection points of the vertical arrow and Arrhenius plots of DMA give a frequency corresponding to T_g determined by DSC. Values are mean \pm SD ($n=3$).

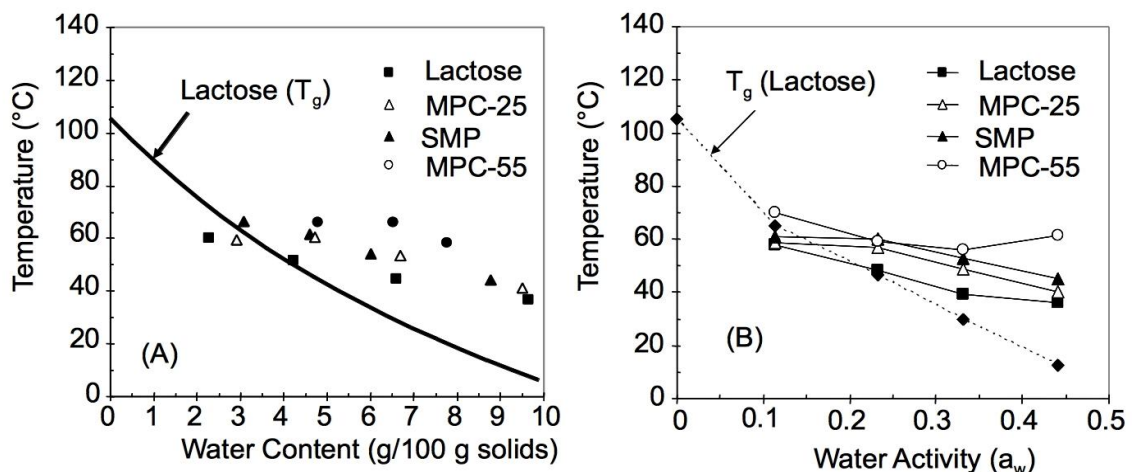


Figure 5 Comparison of glass transition temperatures, T_g , and sticky-point temperatures, SPT, of milk powders with various lactose-protein contents (A). The SPT were measured using a Brookfield viscometer. (B) shows SPT of the milk powders with various protein contents against water activity. The T_g of amorphous lactose is shown for comparison. Values are mean \pm SD ($n=3$).

nattiga.silalia@gmail.com

¹*อาจารย์ประจำ ดร., ภาควิชาเทคโนโลยีการอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสยาม

¹*Lecturer Dr., Department of Food Technology, Faculty of Science, Siam University

²Professor Dr., School of Food and Nutritional Sciences, University College Cork, Cork, Ireland

เอกสารอ้างอิง

- [1] Peleg, M. (1977). Flowability of food powders and methods for its evaluation: a review. *Journal of Food Process and Engineering*. 1(4): 303-328.
- [2] Rennie, P.R., Chen, X.D., Hargreaves, J.B., and Mackereth, A.R. (1999). A study of the cohesion of dairy of powders. *Journal of Food Engineering*. 39: 277-284.
- [3] Downton, G.E., Flores-Luna, J.L. and King, C.J. (1982). Mechanism of stickiness in hygroscopic amorphous powders. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 21: 447-451.
- [4] Boonyai, P., Bhandari, B.R. and Howes, T. (2004). Stickiness measurement techniques for food powders: a review. *Powder Technology*. 145: 34-46.
- [5] Chuy, L.E. and Labuza, T.P. (1994). Caking and stickiness of dairy-based food powders as related to glass transition. *Journal of Food Science*. 59: 43-46.
- [6] Roos, Y.H. and Karel, M. (1991a). Phase transition of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars. *Biotechnology Progress*. 7: 49-53.
- [7] Angell, C.A. (1995). Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*. 267: 1924-1935.
- [8] Champion, D., Le Meste, M. and Simotos, D. (2000). Towards and improved understanding of glass transition and relaxations in foods: Molecular mobility in the glass transition range. *Trends in Food Science and Technology*. 11: 41-55.
- [9] Moates, G.K., Noel, T.R., Parker, R. and Ring, S.G. (2001). Dynamic mechanical and dielectric characterisation of amylase-glycerol films. *Carbohydrate Polymers*. 44: 247-253.
- [10] Talja, R.A. and Roos, Y.H. (2001). Phase and state transition effects on dielectric, mechanical, and thermal properties of polyols. *Thermochimica Acta*. 380: 109-121.
- [11] Roudaut, G., Simatos, D., Champion, D., Contreras-Lopez, E. and Le Meste, M. (2004). Molecular mobility around the glass transition temperature. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 5: 127-134.
- [12] Bengoechea, C., Arrachid, A., Guerrero, A., Hill, S.E. and Mitchell, J.R. (2007). Relationship between the glass transition temperature and the melt flow behavior for gluten, casein and soya. *Journal of Cereal Science*. 45: 275-284.
- [13] Jouppila, K. and Roos, Y.H. (1994). Glass transition and crystallization in milk powders. *Journal of Dairy Science*. 77: 2907-2915.
- [14] Royall, P.G., Huang, C., Tang, S.J., Duncan, J., Van-de-Velde, G. and Brown, M.B. (2005). The development of DMA for the detection of amorphous content in pharmaceutical powdered materials. *International Journal of Pharmaceutics*. 301: 181-191.
- [15] Özkan, N., Walisinghe, N. and Chen, X.D. (2002). Characterization of stickiness and cake formation in whole milk and skim milk

- powders. *Journal of Food Engineering*. 55: 293-303.
- [16] Roos, Y.H. and Karel, M. (1991b). Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food model. *Journal of Food Science*. 56: 38–43.
- [17] Bhandari, B.R., Datta, N. and Howes, T. (1997). Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. *Drying Technology* 15(2): 671–684.
- [18] Bhandari, B.R. and Howes, T. (1999). Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. *Journal of Food Engineering*. 40(1–2): 71-79.
- [19] Kalichevsky, M.T., Blanshard, J.M.V. and Tokarczuk P.F. (1993). Effect of water content and sugars on the glass transition of casein and sodium caseinate. *International Journal of Food Science and Technology*. 28: 139-151.
- [20] Lopez-Diez, E. and Bone, S. (2000). An investigation of the water-binding properties of protein + sugar systems. *Physics in Medicine and Biology*. 45: 3577-3588.
- [21] Roos, Y.H. (2002). Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders. *Lait*. 82: 475–484.
- [22] Lazar, W.E., Brown, A.H., Smith, G.H., Wong, F.F. and Lindquist, F.E. (1956). Experimental production of tomato powder by spray drying. *Food Technology*. 10: 129-134.
- [23] Hennigs, C., Kockel, T.K. and Langrish, T.A.G. (2001). New measurements of the sticky behavior of skim milk powders. *Drying Technology*. 19: 471-484.
- [24] Paterson, A.H.J., Bronlund, J.E., Zuo, J.Y. and Chatterjee, R. (2007). Analysis of particle-gun derived dairy powder stickiness curves. *International Dairy Journal*. 17(7): 860-865.
- [25] Murti, R.A., Paterson, A.H.J., Pearce, D.L. and Bronlund, J.E. (2009). Stickiness of skim milk powder using the particle gun technique. *International Dairy Journal*. 19: 137-141.
- [26] AOAC. 1999. Official methods of Analysis of AOAC International. In: Cunniff P, editor. Food composition, additives, natural contaminants. 16th ed., Vol. 2 (5th Revision). Arlington, Va.: Journal of AOAC International. pp 1–74.

nattiga.silalia@gmail.com

¹*อาจารย์ประจำ ดร., ภาควิชาเทคโนโลยีการอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสยาม

¹*Lecturer Dr., Department of Food Technology, Faculty of Science, Siam University

²Professor Dr., School of Food and Nutritional Sciences, University College Cork, Cork, Ireland