

วารวิทย์ดา เกียรติพงษ์ลาภ : การประกอบตัวเองและการเกิดผลึกของสตาร์ชข้าวตัดกิ่งใน  
ความสัมพันธ์กับการย่อยด้วยเอนไซม์ (SELF-ASSEMBLY AND CRYSTALLIZATION  
OF DEBRANCHED RICE STARCHES IN RELATION TO ENZYME DIGESTIBILITY)  
อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุณันทา ทองทา, 233 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาความเข้าใจพื้นฐานของการเกิดผลึก และการประกอบ  
ตัวเองแบบสเฟียรูไลต์ของโพลิเมอร์แป้งในสารละลายน้ำ สตาร์ชข้าวจากข้าวไทยสี่สายพันธุ์ที่  
แตกต่างกันนำมาศึกษาการตัดกิ่ง การเกิดผลึกที่สภาวะอุณหภูมิคงที่ การเกิดผลึกที่สภาวะการรักษา  
ความร้อนขึ้น และการเกิดผลึกแบบสเฟียรูไลต์ในสารละลายน้ำ

สตาร์ชตัดกิ่งตกผลึกเป็นผลึกมวรวม (polycrystalline aggregate) ภายใต้สภาวะอุณหภูมิ  
คงที่ การเกิดผลึกที่ความเข้มข้นต่ำและอุณหภูมิต่ำสนับสนุนการก่อตัวของโครงสร้างผลึกชนิดบี  
(B-type) ในขณะที่การเกิดผลึกที่ความเข้มข้นสูงและอุณหภูมิสูงทำให้เกิดโครงสร้างผลึกชนิดเอ  
(A-type) ที่มีอุณหภูมิการหลอมเหลวที่สูงขึ้น (100-120 องศาเซลเซียส) และปริมาณแป้งด้านทานที่  
สูงขึ้น (ร้อยละ 52) การตัดแปรต่อมาด้วยการอบอ่อนหรือความร้อนขึ้นแสดงให้เห็นการเพิ่มขึ้นของ  
ปริมาณแป้งด้านทาน ปริมาณผลึกสัมพัทธ์ และอุณหภูมิการหลอมเหลว แต่แสดงการลดลงในค่า  
เอนทาลปี นอกจากนี้ การตัดแปรด้วยความร้อนขึ้นแสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกชนิดบี  
เป็นชนิดเอที่มีปริมาณผลึกสูงขึ้น ในทางตรงกันข้ามกับโครงสร้างผลึกชนิดบี ปริมาณผลึกรวมชนิด  
เอลดลงโดยการตัดแปรด้วยการอบอ่อน ผลเหล่านี้ชี้ให้เห็นถึงการทำลายผลึกที่ไม่สมบูรณ์ การก่อ  
ตัวของผลึกใหม่ และการเจริญเติบโตหรือความสมบูรณ์ของนิวเคลียสหรือผลึกที่เกิดขึ้นในระหว่าง  
การรักษาความร้อนที่มีผลในการเพิ่มการเกิดแป้งด้านทาน

พฤติกรรมเกิดผลึกของสตาร์ชในช่วงการตัดกิ่งและการบ่มที่มีปริมาณของแข็งและ  
อุณหภูมิแตกต่างกันได้ตรวจสอบโดยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอกซ์มุมกว้างจากแหล่งกำเนิดแสง  
ซินโครตรอนเชิงเวลา (Time-resolved synchrotron radiation wide-angle x-ray scattering)  
แบบจำลองสมการอฟรามิ (Avrami) นำมาใช้ในเพื่อวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ของการเกิดผลึก ค่าเอ็ก  
โปเนนเชียลเอินและค่าเค (exponent  $n$  and  $k$ ) พบว่า การเกิดผลึกในช่วงการตัดกิ่งได้รับการ  
สนับสนุนโดยสายโซ่ยาวพิเศษ และรูปแบบของการเกิดผลึกเป็นการเจริญเติบโตของผลึกลักษณะ  
คล้ายแท่งยาว (rod-like) จากนิวเคลียสแบบกระจายไม่แน่นอน (sporadic nuclei) ในขณะที่การเกิด  
ผลึกในช่วงการบ่มได้รับการสนับสนุนโดยสายโซ่สั้นที่มีการเจริญเติบโตของผลึกเป็นรูปทรง  
เรขาคณิตคล้ายแท่งยาวหรือคล้ายจาน (disc-like) เมื่อตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำหรือสูงตามลำดับ

สุดท้ายได้ทำการศึกษาความสามารถของสตาร์ชตัดกิ่งในการประกอบเป็นสเฟียรูไลต์  
สเฟียรูไลต์สมบูรณ์ที่แสดงลักษณะมอลทีสโครอส (Maltese cross) พบในสตาร์ชตัดกิ่งซึ่งมีส่วน

ของสายโซ่ยาวพิเศษสูง โดยอนุภาคเหมือนซินเตอร์ (sintered-like) ที่มีพื้นผิวหยาบ มีลักษณะไบรฟริงเจนซ์แบบบวก (positive birefringence) และการจัดเรียงสายโซ่ในแนวรัศมี (radial orientation) เกิดจากสตาร์ชตัดกิ่งอะมิโลสสูง สเฟียรูไลต์ขนาดใหญ่ที่มีพื้นผิวเรียบ มีไบรฟริงเจนซ์แบบลบ (negative birefringence) และการจัดเรียงสายโซ่ในแนววง (tangential orientation) สร้างจากสตาร์ชตัดกิ่งข้าวเหนียว สเฟียรูไลต์ทั้งสองชนิดแสดง โครงสร้างผลึกชนิดบีที่มีปริมาณผลึกสูงและมีพฤติกรรมหลอมเหลวแบบเดียวกัน อย่างไรก็ตาม สเฟียรูไลต์จากสตาร์ชตัดกิ่งข้าวเหนียวแสดง การต้านทานการย่อยจากเอนไซม์สูงกว่าสเฟียรูไลต์จากสตาร์ชตัดกิ่งอะมิโลสสูงซึ่งอาจสัมพันธ์กับการจัดเรียงสายโซ่ในแนววง ความแน่นและความเรียบของพื้นผิวของสเฟียรูไลต์



สาขาวิชาเทคโนโลยีอาหาร

ปีการศึกษา 2557

ลายมือชื่อนักศึกษา \_\_\_\_\_

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา \_\_\_\_\_

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม \_\_\_\_\_

WORAWIKUNYA KIATPONGLARP : SELF-ASSEMBLY AND  
CRYSTALLIZATION OF DEBRANCHED RICE STARCHES IN  
RELATION TO ENZYME DIGESTIBILITY. THESIS ADVISOR :  
ASST. PROF. SUNANTA TONGTA, Ph.D., 233 PP.

CRYSTALLIZATION/SELF-ASSEMBLY/DEBRANCHED STARCH/RESISTANT  
STARCH/SPHERULITES

The purpose of this research was to develop a fundamental understanding of the crystallization and spherulitic self-assembly of starch polymers in aqueous solution. The rice starches from four different Thai rice varieties were used to study debranching, isothermal crystallization, hydrothermal crystallization and spherulitic crystallizations in aqueous solution.

Debranched starch was crystallized into polycrystalline aggregates under isothermal crystallization. The crystallization at low concentration and low temperature favored the formation of B-type structure, whereas the crystallization at high concentration and high temperature led to an A-type structure with a higher melting temperature (100-120 °C) and higher resistant starch (RS) content (52%). Subsequent annealing or heat moisture treatment (HMT) showed an increased RS content, relative crystallinity and melting temperatures, but decreased enthalpy. Furthermore, HMT showed a transition from B to A-type structure with a higher crystallinity. In contrast to B-type crystallinity, the coexisted A-type crystallinity was reduced by annealing. These suggested the disruption of imperfect crystallites, the formation of new crystallites and growth or perfection of nuclei/crystallites formed during

hydrothermal treatment resulting in the enhancement of RS formation.

Crystallization behavior of starches during debranching and incubation with different solid contents and temperatures was investigated using time-resolved synchrotron radiation wide-angle x-ray scattering. The Avrami model was applied to determine the crystallization parameters,  $n$  and  $k$ . It was found that crystallization during debranching was favored by extra-long chains and the mode of crystallization was rod-like growth from sporadic nuclei, whereas crystallization during incubation was favored by short chains with a preferential growth into rod-like or disc-like geometry when crystallization at low or high temperature respectively.

Finally, the ability of debranched starches to form spherulites was investigated. Well-formed spherulites exhibiting a Maltese cross pattern were obtained in debranched starches which contained a high proportion of extra-long chains. Sintered-like particles with rough surface, positive birefringence and radial orientation were formed in debranched high-amylose rice starches (DBCN1). Larger spherulites with smooth surface, negative birefringence and tangential orientation were obtained in debranched waxy starch (DBRD6). Both spherulites showed a B-type crystalline structure with an exceptionally high crystallinity and a similar melting behavior. However, DBRD6 spherulites exhibited higher resistance to enzymatic hydrolysis than DBCN1 spherulites. This probably associated with tangential orientation, compactness and smooth surface of spherulites.

School of Food Technology

Academic Year 2014

Student's Signature\_\_\_\_\_

Advisor's Signature\_\_\_\_\_

Co-advisor's Signature\_\_\_\_\_