

KAJIAN RESONANS MAGNET NUKLEUS DENYUT  
DAN KALORIMETRI PENSKANAN DIFERENSIAL  
KE ATAS RETROGRADASI KANJI

oleh

TEO CHIN HENG

Tesis yang diserahkan untuk memenuhi

keperluan bagi Ijazah Sarjana Sains

November 1992

— Kepada ibubapa saya  
dan Lay Boon —

## PENGHARGAAN

Pertamanya saya ingin mengucapkan ribuan terima kasih kepada penyelia saya Dr. Seow Chee Choon yang telah memberi bimbingan serta tunjuk ajar yang amat berguna sepanjang projek penyelidikan ini.

Saya juga ingin mengucapkan terima kasih kepada semua kakitangan makmal Pusat Pengajian Teknologi Industri terutamanya Puan Lee, Encik Joseph, Encik Zainoddin dan Encik Zakaria. Ucapan terima kasih juga ditujukan kepada Cik Suseela dan Encik Muniandy yang telah banyak membantu saya.

*Yeh.*  
1992

## JADUAL KANDUNGAN

## MUKA SURAT

SENARAI JADUAL	viii
SENARAI RAJAH	ix
SENARAI LAMBANG DAN SINGKATAN	xiv
ABSTRAK	xvi
ABSTRACT	xviii
1 PENDAHULUAN	1
2 TINJAUAN LITERATUR	3
2.1 Kanji	3
2.1.1 Penghasilan dan ciri-ciri kanji komersial	4
2.1.2 Penggunaan kanji asli dan kanji terubahsuai	5
2.1.3 Aspek kimia kanji	8
2.1.4 Struktur granul kanji	13
2.2 Kajian Sifat-Sifat Termal Kanji Melalui Pendekatan Sains Polimer	18
2.2.1 Keadaan fizikal polimer-polimer berhablur separa	18
2.2.2 Sifat-sifat termal kanji	21
2.2.2.1 Gelatinisasi	21
2.2.2.2 Kesan bahan-bahan larut ke atas gelatinisasi	27
2.3 Retrogradasi	30
2.3.1 Peggelan	30
2.3.2 Mekanisme dan kinetiks	32
2.3.3 Faktor-faktor yang mempengaruhi retrogradasi	36
2.3.3.1 Asal usul botanikal dan pengubahsuaian kanji	36

2.3.3.2	<i>Suhu</i>	38
2.3.3.3	<i>Kandungan lembapan</i>	40
2.3.3.4	<i>Pelarut dan ramuan makanan</i>	41
<b>2.4</b>	<b>Tinjauan Kaedah-kaedah Untuk Mengkaji Retrogradasi Kanji</b>	<b>45</b>
2.4.1	Penyukatan reologi	45
2.4.2	Analisis termal	51
2.4.3	Pembelauan sinar-X	55
2.4.4	Spektroskopi NMR denyut	58
2.4.5	Penyukatan keturbidan	63
2.4.6	Spektroskopi Raman	64
2.4.7	Rintangan kanji terhadap hidrolisis	64
2.4.8	Kaedah-kaedah lain	66
<b>3</b>	<b>PERKEMBANGAN KAEDAH NMR DENYUT UNTUK MENGAJARI RETROGRADASI KANJI</b>	<b>67</b>
<b>3.1</b>	<b>Pengenalan</b>	<b>67</b>
<b>3.2</b>	<b>Bahan Dan Kaedah</b>	<b>68</b>
3.2.1	Bahan-bahan'	68
3.2.2	Analisis Kimia	69
3.2.2.1	<i>Kandungan lembapan</i>	69
3.2.2.2	<i>Kandungan amilosa</i>	70
3.2.3	Penyediaan gel kanji	71
3.2.4	Penyukatan NMR denyut	72
3.2.4.1	<i>Penyukatan <math>T_1</math></i>	72
3.2.4.2	<i>Penyukatan FID</i>	73
3.2.4.3	<i>Kaedah NMR denyut piawai</i>	73

3.2.5	Kajian NMR denyut terhadap kinetiks retrogradasi	74
3.2.5.1	<i>Kinetiks retrogradasi pelbagai jenis kanji</i>	74
3.2.5.2	<i>Kesan kepekatan kanji</i>	74
3.2.5.3	<i>Kesan pemanasan semula</i>	75
3.2.5.4	<i>Campuran-campuran binari kanji</i>	75
<b>3.3</b>	<b>Keputusan Dan Perbincangan</b>	<b>75</b>
3.3.1	Penentuan masa pengenduran	75
3.3.2	Kesan retrogradasi ke atas FID	78
3.3.3	Kesan retrogradasi ke atas isyarat NMR pada 11 $\mu$ s dan 70 $\mu$ s	79
3.3.4	Kecenderungan pelbagai jenis kanji untuk meretrograd	84
3.3.5	Kesan suhu penstoran	88
3.3.6	Kesan kepekatan kanji	89
3.3.7	Kesan pemanasan semula	94
3.3.8	Kelakuan retrogradasi campuran-campuran binari kanji	94
<b>3.4</b>	<b>Kesimpulan</b>	<b>106</b>
<b>4</b>	<b>KAJIAN REOLOGI DAN NMR DENYUT KE ATAS PROSES PENGHAPAKAN MAKANAN BERKANJI</b>	<b>107</b>
<b>4.1</b>	<b>Pengenalan</b>	<b>107</b>
<b>4.2</b>	<b>Bahan Dan Kaedah</b>	<b>108</b>
4.2.1	Bahan-bahan	108
4.2.2	Kajian NMR	109
4.2.3	Kajian reologi	109

**MUKA SURAT**

<b>4.3</b>	<b>Keputusan Dan Perbincangan</b>	110
4.3.1	Latarbelakang teori	110
4.3.2	Korelasi di antara NMR dan penyukatan reologi	111
<b>4.4</b>	<b>Kesimpulan</b>	120
<b>5</b>	<b>KAJIAN DSC TENTANG KESAN GULA KE ATAS RETROGRADASI KANJI BERAS</b>	121
<b>5.1</b>	<b>Pengenalan</b>	121
<b>5.2</b>	<b>Bahan Dan Kaedah</b>	122
5.2.1	Bahan-bahan	122
5.2.2	Kaedah	122
<b>5.3</b>	<b>Keputusan Dan Perbincangan</b>	124
5.3.1	Kesan gula ke atas retrogradasi	124
5.3.2	Suhu peralihan kaca gel kanji dan retrogradasi	133
5.3.3	Mekanisme gula mempengaruhi retrogradasi	139
<b>5.4</b>	<b>Kesimpulan</b>	143
	<b>RUJUKAN</b>	144
	<b>LAMPIRAN</b>	162

## SENARAI JADUAL

<u>JADUAL</u>	<u>JUDUL</u>	<u>MUKA SURAT</u>
2.1	Saiz granul, bentuk, suhu gelatinisasi dan kandungan amilosa bagi beberapa jenis kanji yang penting.	5
2.2	Ciri-ciri penting dan kegunaan kanji-kanji terubahsuai (dipetik dan diubahsuai dari Galliard, 1987).	7
2.3	Perbezaan-perbezaan utama di antara amilosa dan amilopektin [dipetik dari Zobel (1988a) dan Encyclopedia of Polymer Science and Technology (1970)].	13
3.1	Perubahan $T_1$ untuk pelbagai jenis gel kanji (1:2 kanji/air) selepas penstoran selama dua minggu pada 5°C.	76
3.2	Perubahan $T_1$ untuk gel-gel kanji beras dengan kepekatan kanji yang berlainan selepas penstoran selama dua minggu pada 5°C.	76
3.3	Pemalar kadar (k) dan eksponen Avrami (n) untuk pelbagai jenis gel kanji (1:2 kanji/air) yang distorkan pada suhu yang berlainan.	85
3.4	Takat retrogradasi ( $S_1 - S_0$ ) pelbagai jenis kanji (1:2 kanji/air) yang distorkan pada suhu yang berlainan.	88
3.5	Kesan pemanasan semula ke atas gel kanji jagung yang dituakan pada 5°C.	94
4.1	Pemalar kadar (k) dan eksponen Avrami (n) yang diperolehi dari penyukatan NMR dan kekerasan untuk gel kanji jagung, roti dan <i>huat-kuih</i> yang distorkan pada 15°C.	120
5.1	Kesan kepekatan gula (g/100g kanji kering) ke atas suhu peleburan puncak kanji terretrograd (3:4 kanji/air).	126

## SENARAI RAJAH

<u>RAJAH</u>	<u>JUDUL</u>	<u>MUKA SURAT</u>
2.1	Struktur $\alpha$ -D-glukosa ( $^4C_1$ ).	9
2.2	Struktur kimia amilosa.	10
2.3	Struktur kimia amilopektin.	11
2.4	Model gugusan amilopektin yang dicadangkan oleh Robin <i>et al.</i> (1974).	12
2.5	Corak sinar-X kanji (Zobel <i>et al.</i> , 1988)	15
2.6	Model kristalit kanji yang menunjukkan posisi-posisi yang mungkin wujud dan interaksi di antara pelbagai komponen (Blanshard, 1987).	17
2.7	Perubahan haba dan isipadu spesifik yang unggul bagi polimer-polimer amorfus, berhablur dan berhablur separa (diubahsuai dari Slade & Levine, 1988b).	20
2.8	Pengaruh paras lembapan ke atas suhu gelatinisasi kanji ubi kentang (ditentukan dengan $\bullet$ -DTA, $\square$ -DSC) dan $\circ$ - Kanji gandum (ditentukan dengan kehilangan dwibiasan (Colonna <i>et al.</i> , 1987).	22
2.9	Termogram-termogram DSC kanji ubi kentang pada pelbagai paras lembapan (Donovan, 1979). Nombor menunjukkan pecahan isipadu air.	23
2.10	Kinetiks penghabluran kanji jenis B yang dianggap sebagai polimer berhablur separa (Slade & Levine, 1991).	33
2.11	Kesan kepekatan kanji ke atas penghabluran semula gel yang distorkan pada $4^{\circ}\text{C}$ (Longton & LeGreys, 1981).	41
2.12	Peningkatan kekerasan roti semasa penstoran (—) dan kesan pemanasan ke atas roti yang distorkan selama 5 hari (---) (Ghiasi <i>et al.</i> , 1984).	47
2.13	Amiloviskogram Brabender yang tipikal bagi suatu sluri kanji gandum dengan kepekatan 8-12% (berdasarkan berat kering) (Dengate, 1984).	48

<u>RAJAH</u>	<u>JUDUL</u>	<u>MUKA SURAT</u>
2.14	Perbezaan di antara amiloviskogram remah roti yang mengandungi surfaktan atau tanpanya selepas penstoran selama 10 min (Morad & D'Appolonia, 1980).	50
2.15	Termogram DSC yang diperolehi daripada pemanasan amilosa, amilopektin, gel kanji gandum (50% bahan kering) dan remah roti yang mengalami penuaan (Eliasson, 1985).	53
2.16	Termogram-termogram DSC gel kanji jagung berlilin hidrosipropil dengan pelbagai darjah penukargantian : (A) 1.24, (B) 2.34 dan (D) 6.06 (Kwak & Winter, 1989).	55
2.17	Perhubungan di antara $T_1$ , $T_2$ dan masa korelasi ( $\tau_c$ ) (Weisser, 1980).	60
2.18	Perubahan amaun kanji `seperti pepejal' semasa pembengkakan dan retrogradasi pelbagai jenis kanji (Lechert, 1981).	62
2.19	Struktur kanji terretrograd yang dicadangkan oleh Matsukura et al. (1983).	66
3.1	Suatu plot tipikal untuk penentuan masa pengenduran spin-kekisi bagi gel kanji jagung segar (1:2 kanji/air).	77
3.2	Susutan pengaruh bebas isyarat NMR dari gel-gel kanji beras (1:1 kanji/air) pada pelbagai masa penstoran (suhu penstoran 25°C) selepas suatu denyutan r.f. 90°.	80
3.3	Pembesaran ke atas peringkat awal penyusutan pemagnetan bagi lengkuk-lengkuk FID yang ditunjukkan pada Rajah 3.2.	81
3.4	Perubahan amplitud isyarat NMR bagi suatu gel ubi kentang (1:2 kanji/air) semasa penstoran pada 5°C.	83
3.5	Retrogradasi pelbagai jenis gel kanji (1:2 kanji/air) semasa penstoran pada 5°C.	86
3.6	Plot-plot Avrami untuk pelbagai jenis kanji (1:2 kanji/air) yang distorkan pada 15°C.	87
3.7	Kesan suhu penstoran ke atas retrogradasi gel kanji kacang hijau (1:2 kanji/air).	90

<u>RAJAH</u>	<u>JUDUL</u>	<u>MUKA SURAT</u>
3.8	Kesan suhu penstoran ke atas retrogradasi gel kanji beras pulut (1:2 kanji/air).	91
3.9	Retrogradasi gel kanji dengan pelbagai nisbah kanji kepada air semasa penstoran pada 5°C.	92
3.10	Kesan kepekatan kanji ke atas kadar retrogradasi gel kanji beras yang distorkan pada 5°C.	93
3.11	Kesan peratusan kanji ubi kentang ke atas retrogradasi campuran binari kanji beras-ubi kentang semasa penstoran pada 5°C. Nombor menunjukkan peratusan kanji ubi kentang.	96
3.12	Kesan peratusan kanji sagu ke atas retrogradasi campuran binari kanji beras-sagu semasa penstoran pada 5°C. Nombor menunjukkan peratusan kanji sagu.	97
3.13	Kadar retrogradasi campuran-campuran binari kanji beras dengan peratusan kanji kacang hijau yang berbeza-beza (1:2 kanji/air) yang distorkan pada 5°, 15° dan 25°C.	98
3.14	Kadar retrogradasi campuran-campuran binari kanji beras dengan peratusan kanji ubi kentang yang berbeza-beza (1:2 kanji/air) yang distorkan pada 5°, 15° dan 25°C.	99
3.15	Kadar retrogradasi campuran-campuran binari kanji beras dengan peratusan kanji sagu yang berbeza-beza (1:2 kanji/air) yang distorkan pada 5°, 15° dan 25°C.	100
3.16	Kadar retrogradasi campuran-campuran binari kanji beras dengan peratusan kanji jagung yang berbeza-beza (1:2 kanji/air) yang distorkan pada 5°, 15° dan 25°C.	101
3.17	Kadar retrogradasi campuran-campuran binari kanji beras dengan peratusan kanji Hylon 7 yang berbeza-beza (1:2 kanji/air) yang distorkan pada 5°, 15° dan 25°C.	102
3.18	Gambaran skematik kecenderungan campuran-campuran binari kanji untuk meretrograd.	103

<u>RAJAH</u>	<u>JUDUL</u>	<u>MUKA SURAT</u>
4.1	Susutan pengaruh bebas isyarat NMR dari huat-kuih yang segar dan lama (14 hari pada 15°C).	112
4.2	Perubahan amplitud isyarat NMR huat-kuih semasa penstoran pada 15°C.	113
4.3	Perubahan kekerasan dan S bagi gel kanji jagung semasa penstoran pada 15°C.	114
4.4	Perubahan kekerasan dan S bagi roti semasa penstoran pada 15°C.	115
4.5	Perubahan kekerasan dan S bagi huat-kuih semasa penstoran pada 15°C.	116
4.6	Perhubungan di antara kekerasan dan S bagi gel kanji jagung, roti dan huat-kuih.	117
4.7	Plot-plot Avrami untuk gel kanji jagung, roti dan huat-kuih yang diperolehi dari data kekerasan dan NMR.	119
5.1	Termogram-termogram DSC bagi gel kanji beras terretograd (3:4 kanji/air) dengan kepekatan sukrosa (g/100g kanji kering) yang berbeza-beza selepas penstoran selama 14 hari pada 15°C. Nombor menunjukkan kepekatan sukrosa. Kesemua termogram berasaskan satu gram kanji kering.	127
5.2	Termogram-termogram DSC bagi gel kanji beras terretograd (3:4 kanji/air) dengan kepekatan xilosa (g/100g kanji kering) yang berbeza-beza selepas penstoran selama 14 hari pada 15°C. Nombor menunjukkan kepekatan xilosa. Kesemua termogram berasaskan satu gram kanji kering.	128
5.3	Kesan kepekatan sukrosa (g/100g kanji kering) ke atas suhu-suhu peralihan peleburan gel kanji beras terretograd (3:4 kanji/air).	129
5.4	Kesan kepekatan sukrosa (g/100g kanji kering) ke atas takat kehabluran ( $\Delta H_R$ ) dan suhu peralihan kaca ( $T_g$ ) gel kanji beras terretograd (3:4 kanji/air).	130

<u>RAJAH</u>	<u>JUDUL</u>	<u>MUKA SURAT</u>
5.5	Kesan kepekatan gula (g/100g kanji kering ke atas takat kehabluran ( $\Delta H_R$ ) dan suhu peralihan kaca ( $T_g$ ) gel kanji beras terretrograd (3:4 kanji air).	131
5.6	Kesan kepekatan larutan sukrosa (g/100g larutan) ke atas takat penghabluran semula gel kanji (3:4 kanji/air).	132
5.7	Termogram DSC yang diperolehi dari penskanan semula ke atas gel kanji beramorfus (3:4 kanji/air). Termogram berasaskan satu gram kanji kering.	134
5.8	Kesan kepekatan sukrosa ke atas termogram-termogram suhu rendah DSC dari penskanan semula ke atas gel kanji beras yang mengalami penuaan (3:4 kanji/air). Nombor menunjukkan kepekatan sukrosa (g/100g kanji kering). Kesemua termogram berasaskan satu gram kanji kering.	136
5.9	Kesan kepekatan xilosa ke atas termogram-termogram suhu rendah DSC dari penskanan semula ke atas gel kanji beras yang mengalami penuaan (3:4 kanji/air). Nombor menunjukkan kepekatan xilosa (g/100g kanji kering). Kesemua termogram berasaskan satu gram kanji kering.	137
5.10	Termogram-termogram suhu rendah DSC larutan sukrosa. Nombor menunjukkan kepekatan sukrosa dalam fasa cecair adalah bersamaan dengan kepekatan gula sistem sukrosa-kanji-air yang bersepadan. Termogram berasaskan satu gram larutan gula.	138

## SENARAI LAMBANG DAN SINGKATAN

$A_w$	Keaktifan air
DMA	Analisis dinamik mekanikal ( <i>dynamic mechanical analysis</i> )
DP	Darjah pempolimeran
DSC	Kalorimetri penskanan diferensial ( <i>differential scanning calorimetry</i> )
DTA	Analisis termal diferensial ( <i>differential thermal analysis</i> )
EDM	Experimental definition module
FID	Penyusutan pengaruh bebas ( <i>free induction decay</i> )
$\Delta H_R$	Entalpi peralihan peleburan kristalit-kristalit kanji terretrograd
k	Pemalar kadar
n	Eksponen Avrami
NMR	Resonans magnet nukleus ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )
$R_{11}$	Isyarat NMR pada 11 $\mu s$
$R_{70}$	Isyarat NMR pada 70 $\mu s$
r.f.	Frekuensi radio ( <i>radiofrequency</i> )
S	Isyarat NMR fasa 'seperti-pepejal' ternormal ( <i>normalised 'solid-like' signal</i> )
$S_1$	Isyarat NMR menghad fasa 'seperti-pepejal' ternormal
$S_0$	Isyarat NMR permulaan fasa 'seperti-pepejal' ternormal
$S_s$	Isyarat NMR fasa pepejal ( $R_{11} - R_{70}$ )
$S_t$	Isyarat NMR pada masa t fasa 'seperti pepejal' ternormal
$T_1$	Masa pengenduran spin-kekisi ( <i>spin-lattice relaxation time</i> )

$T_2$	Masa pengenduran spin-spin ( <i>spin-spin relaxation time</i> )
$\tau_c$	Masa korelasi ( <i>correlation time</i> )
$T_c$	Suhu penamat peleburan kristalit-kristalit kanji terretograd
$T_d$	Suhu penyahkacaan ais ( <i>ice devitrification temperature</i> )
$T_g$	Suhu peralihan kaca ( <i>glass transition temperature</i> )
$T_g^\circ$	Suhu peralihan kaca larutan sukrosa
$T_{im}$	Suhu permulaan peleburan ais
$T_m$	Suhu peleburan
$T_o$	Suhu permulaan peleburan kristalit-kristalit kanji terretograd
$T_p$	Suhu puncak peleburan kristalit-kristalit kanji terretograd
WLF	Williams-Landel-Ferry

## ABSTRAK

Suatu kaedah NMR denyut yang cepat dan tak memusnah telah diperkembangkan untuk mengkaji retrogradasi kanji. Kaedah ini berdasarkan prinsip bahawa isyarat NMR dari komponen 'seperti pepejal' dan komponen cecair bagi sesuatu sistem menyusut pada kadar yang amat berbeza berikutan satu denyutan frekuensi radio  $90^\circ$ . Penghabluran semula dan persekutuan molekul kanji yang berlaku semasa penuaan gel kanji menyebabkan peningkatan komponen 'seperti pepejal' di dalam sistem. Sebaliknya, isyarat dari komponen cecair berkurangan. Kaedah ini telah digunakan untuk mengkaji kinetiks retrogradasi kanji-kanji dari asal usul botanikal yang berlainan dan kelakuan retrogradasi campuran-campuran binari kanji. Persamaan Avrami telah digunakan untuk mengkaji kinetiks retrogradasi.

Penghapakan makanan berkanji juga boleh dikaji dengan kaedah NMR denyut tersebut. Ini adalah kerana mobiliti molekul atau segmen biopolimer berkurangan dengan berlakunya penghabluran semula atau silang-paut antara biopolimer. Kaedah NMR denyut berkorelasi secara signifikan ( $P < 0.001$ ) dengan pengukuran kekerasan yang dilakukan dengan menggunakan Instron Food Testing Instrument.

Kalorimetri penskanan diferensial (DSC) telah digunakan untuk mengkaji kesan pelbagai jenis gula ke atas retrogradasi kanji beras. Gula didapati menurunkan suhu peralihan kaca ( $T_g$ ) kanji beras tergelatinisasi. Gula dengan berat molekul yang lebih rendah adalah lebih

berkesan untuk menindas  $T_g$  daripada gula dengan berat kristalit-kristalit kanji terretrograd pula meningkat dengan peningkatan kepekatan gula di dalam gel. Ini mungkin disebabkan molekul-molekul gula boleh menstabilkan zon-zon simpangan gel kanji. Perkembangan penghabluran maksima gel kanji tercapai apabila kepekatan gula mencapai suatu kepekatan kritikal. Selepas itu, peningkatan kepekatan gula merencatkan penghabluran semula molekul kanji. Kesan gula ke atas retrogradasi kanji boleh dijelaskan dengan kesan-kesan pemplastik analogus dengan proses pemplastikan polimer sintetik.

PULSED NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE AND DIFFERENTIAL  
SCANNING CALORIMETRIC STUDIES ON STARCH RETROGRADATION

ABSTRACT

A rapid and non-destructive pulsed NMR method of monitoring starch retrogradation was developed based on the principle that the signals from the 'solid-like' and liquid components in a system decay at significantly different rates following a  $90^\circ$  radiofrequency pulse. As molecular association or recrystallization proceeds during aging of a starch gel, the proportion of the 'solid-like' component in the system increases. The resulting decrease in the segmental or molecular mobility of starch chains causes a decrease in the signal from the liquid component, but a concomitant increase in the signal attributed to protons in the 'solid-like' fraction. The method was applied to study the retrogradation tendency of starches from different botanical sources at various storage temperatures and the retrogradation behaviour of binary mixtures of starches. The kinetics of retrogradation was studied by applying the Avrami equation to the experimental data.

The pulsed NMR method also provides a means of monitoring staling during storage of starch-based products. This is because the molecular or segmental mobility of biopolymer (primarily starch and protein) chains decrease as a result of starch recrystallization or crosslinking

between biopolymers. Measurements by the present method gave very highly significant correlations ( $P < 0.001$ ) with firmness measurements using the Instron Food Testing Instrument.

Differential scanning calorimetry (DSC) was used to study the effects of different sugars on retrogradation of rice starch. Sugars were found to lower the glass transition temperature ( $T_g$ ) of gelatinized rice starch, those of higher molecular weight being less effective than those of lower molecular weight. The transition temperatures involved in the melting of retrograded starch crystallites increased with increasing sugar concentration in the system. This was due possibly to the stabilization of starch gel junction zones by the sugar molecules. Maximum development of crystallinity was achieved at a certain critical sugar concentration, and thereafter, recrystallization was suppressed by further increases in sugar concentration. The overall effects of sugars on starch retrogradation could be explained on the basis of plasticizer action analogous to plasticization of synthetic polymers.

## 1 PENDAHULUAN

Kanji merupakan satu unsur utama dalam tepung yang diambil kira dalam industri pembekuan dan pembuatan makanan berkanji. Selain daripada itu, kanji juga digunakan dalam formulasi makanan untuk tujuan-tujuan tertentu (Smith & Bell, 1986). Penggunaan kanji dalam sektor industri selalunya bermula dengan proses gelatinisasi kanji. Proses ini boleh dicapai dengan pengolahan termal pada pelbagai keadaan seperti suhu, masa dan kandungan lembapan bergantung kepada keperluan pemprosesan. Pes kanji yang dihasilkan akan mengalami pelbagai perubahan fizikokimia dalam proses penyejukan dan penyimpanan selanjutnya. Semua perubahan ini dikenali sebagai retrogradasi. Retrogradasi selalu dikaitkan dengan pelbagai masalah ketidaksempurnaan tekstur atau penghapakan makanan-makanan berkanji. Akan tetapi, fenomena ini adalah diingini dalam proses-proses tertentu. Sejak kebelakangan ini, gelatinisasi dan retrogradasi mulai dikaji berdasarkan prinsip-prinsip sains polimer (Slade & Levine, 1989).

Pengetahuan tentang fenomena retrogradasi telah dipertingkatkan melalui perkembangan kaedah-kaedah untuk mengkajinya. Ini meliputi penyukat reologi, kalorimetri, analisis enzimatik, pembelauan sinar-X dan penentuan kebolehlarutan. Tetapi kebanyakan kaedah yang tersebut di atas adalah ujian pemusnahan yang memakan masa atau melibatkan kaedah yang rumit. Semua kelemahan ini membebankan kajian terhadap kinetiks retrogradasi.

Perkembangan kaedah analisis spektroskopik seperti resonans magnet nukleus denyut (NMR) yang cepat dan tidak memusnah boleh mengatasi kelemahan-kelemahan tersebut di atas.

Manipulasi kadar serta takat retrogradasi adalah penting dari segi teknologi industri makanan. Tempoh penyimpanan makanan berkanji boleh dipanjangkan sekiranya retrogradasi dapat disekat atau seelok-eloknya dielakkan. Sebaliknya, retrogradasi adalah digalakkan di dalam pemprosesan roti hapak (*breadings*) ataupun penghasilan pasta tertentu (Slade et al., 1987). Kanji-kanji komersial berasal dari sumber-sumber botani yang berlainan mempunyai ciri-ciri yang berbeza di antara satu sama lain. Pencampuran kanji merupakan salah satu cara untuk memanipulasikan retrogradasi (Usui, 1987). Akan tetapi, kelakuan retrogradasi campuran kanji jarang dilaporkan.

Gula adalah satu ramuan biasa dalam hasil-hasil pembekuan yang dipercayai dapat menghalang retrogradasi atau mempunyai ciri-ciri anti-penghapakan. Akan tetapi, tinjauan literatur yang mendalam menunjukkan ciri-ciri gula ini masih dibahaskan (Chang & Liu, 1991; Slade & Levine, 1991). Pengetahuan mengenai mekanisme bagaimana gula mempengaruhi retrogradasi mungkin dapat memberi panduan untuk mengawal penghapakan ataupun memanipulasi tekstur makanan berkanji.

Penyelidikan ini bertujuan untuk menyelesaikan masalah-masalah seperti yang dibincangkan.

## 2 TINJAUAN LITERATUR

### 2.1 Kanji

Kanji merupakan karbohidrat simpanan utama di dalam tumbuhan fotosintetik. Ia selalunya wujud dalam organ-organ simpanan seperti biji benih, akar dan buah yang dibungkus padat dalam bentuk granul berhablur separa yang tidak larut air (French, 1984; Imberty et al., 1991). Dari pandangan ahli-ahli kimia dan teknologi, kanji boleh ditakrifkan sebagai karbohidrat reaktif yang berfungsi tinggi dan boleh diubahsuaikan secara kimia, fizikal atau enzimatik untuk penggunaan tertentu (Smith & Bell, 1986).

Kanji-kanji komersial yang penting boleh diperolehi dari bijian (seperti jagung, gandum, beras dan kacang hijau), ubi (seperti kentang, ubi kayu dan ubi keledak) dan batang pokok (seperti sagu). Jagung merupakan sumber kanji komersial yang paling penting kerana hasilnya yang tinggi, mudah ditanam, dituai dan disimpan serta memberi hasil sampingan yang bernilai tinggi. Walau bagaimanapun, pemilihan bahan-bahan mentah untuk penghasilan kanji dan penggunaan seterusnya juga bergantung kepada beberapa faktor lain seperti sifat-sifat khas kanji tertentu, faktor-faktor geografi dan cuaca, kos penghasilan dan faktor-faktor politik seperti cukai mengimpot (Galliard, 1987).

### 2.1.1 Penghasilan dan ciri-ciri kanji komersial

Butir-butir yang lengkap mengenai penghasilan kanji-kanji komersial boleh didapati daripada beberapa tinjauan literatur (Knight, 1969; Radley, 1976; Whistler *et al.*, 1984). Proses-proses industri yang digunakan untuk memencilkan pelbagai jenis kanji ditentukan terutamanya oleh hasil-hasil sampingan yang diperolehi daripada pemprosesan bahan-bahan mentah. Contohnya, kanji gandum dipencil dengan proses-proses yang membolehkan pengembalian optimum gluten yang berharga. Faktor-faktor lain yang perlu dipertimbangkan ialah jumlah air yang digunakan dan kos pengolahan effluen loji pemprosesan (Galliard, 1987; Kollacks & Rekers, 1988).

Kanji terpencil adalah satu pepejal putih yang berhablur separa, tidak berasa dan tidak terlarut air, tanpa mengambil kira sumber asalnya. Apabila diperiksa dengan mikroskop cahaya, semua jenis kanji kelihatan seperti granul kecil dengan julat saiz yang tertentu. Kebanyakan granul kanji juga menunjukkan darjah dwibiasan yang berbeza apabila diperiksa di bawah cahaya silang terkutub. Ciri-ciri am untuk beberapa jenis kanji komersial yang penting disenaraikan di dalam Jadual 2.1.

Jadual 2.1. Saiz granul, bentuk, suhu gelatinisasi dan kandungan amilosa bagi beberapa jenis kanji yang penting.

Jenis kanji	Saiz granul diameter ( $\mu\text{m}$ )	Bentuk	Suhu gelatinisasi ( $^{\circ}\text{C}$ )	Kandungan amilosa (%)	*Rujukan
Jagung	5 - 25	bulat, poligonal	62 - 72	22 - 28	a, b, c
Jagung beramilo	5 - 25	cacat, bentuk sosej	66 - 92	52 - 80	a, d
Jagung berlilin	5 - 25	seperti jagung	63 - 72	0 - 1	a, b, c
Beras	3 - 8	poligonal, wujud dalam gugusan	68 - 78	14 - 32	a, b, c
Gandum	2 - 38	bulat, berbentuk elip	62 - 74	26 - 31	a, b, c
Kacang hijau	5 - 27	berbentuk ginjal	63 - 69	34.9	e, f
Ubi kayu	5 - 35	bulat, bujur	49 - 70	16.5 - 22	b, c
Ubi kentang	15 - 100	berbentuk elip	59 - 68	24	a, b, c
Sagu	5 - 35	bujur	60 - 72	25.8	b, c

\* a: Blanshard (1987)

b: Encyclopedia of Polymer Science and Technology (1970)

c: Knight (1969)

d: Greenwood (1976)

e: Zhu *et al.* (1990)

f: Biliaderis *et al.* (1980)

### 2.1.2 Penggunaan kanji asli dan kanji terubahsuai

Menurut tradisi manusia, makanan berkanji merupakan sumber khasiat yang utama. Industri makanan menggunakan lebih kurang 70% daripada kanji komersial (Galliard, 1987; Koch & Roper, 1988). Kanji biasanya digunakan dalam rumusan makanan untuk mempertingkatkan fungsi makanan dan nilai khasiat. Kanji adalah penting dalam industri makanan sebagai bahan pelikat untuk makanan semipejal seperti sos, kastard, bahan pengisi pai, pembasuh mulut dan lain-lain lagi. Selain daripada itu, kanji juga berfungsi sebagai pelekat, pengabuk dan sebagai agen-agen pembantu

pengaliran, penggelan, pengikatan, pengemulsi dan mentekstur (Smith & Bell, 1986). Walau bagaimanapun, kanji asli mungkin kekurangan ciri-ciri seperti kejernihan, kestabilan terhadap haba, kericihan atau pH dan kerintangan terhadap retrogradasi. Oleh itu, kanji-kanji asli diubah-suaikan secara fizikal atau kimia untuk mengatasi kelemahan-kelemahan ini. Kanji yang diubahsuaikan secara fizikal termasuklah kanji pragelatinisasi dan kanji larut air sejuk. Kanji yang diubahsuaikan secara kimia pula boleh dikelaskan sebagai kanji terubahsuai asid, kanji terpaut-silang, kanji teroksida dan kanji tertukarganti. Ciri-ciri dan kegunaan kanji terubahsuai disenaraikan di dalam Jadual 2.2. Kanji yang diubahsuaikan secara genetik seperti jagung beramilo dan jagung berlilin juga mempunyai kegunaan yang khusus.

Jenis-jenis kanji terubahsuai secara kimia yang dibenarkan kegunaannya dalam makanan semakin menyusut khasnya dalam formulasi makanan bayi (Galliard, 1987). Industri makanan kini lebih berminat untuk mencari kanji daripada bahan mentah baru yang mempunyai ciri-ciri yang dikehendaki ataupun mengubahsuaikan kanji secara fizikal. Pengubahsuaian kanji secara kimia adalah dielakkan kerana ujian-ujian toksikologikal yang berkos tinggi perlu dijalankan.

Jadual 2.2. Ciri-ciri penting dan kegunaan kanji-kanji terubahsuai (dipetik dan diubahsuai dari Galliard, 1987).

Jenis kanji terubahsuai	Pengolahan (contoh)	Kelebihan dari kanji asli	Kegunaan dalam makanan (contoh)
Pragelatinisasi	haba/lembapan	larut air sejuk	bahan pengisi pai
Terubahsuai asid	asid	pes panas dengan kelikatan rendah, kekuatan gel tinggi	gam, jeli
Pengoksidaan	hipoklorit	meningkatkan kejernihan	pemekat sos dan kuah
Paut-silang	fosforus oksiklorida	menambah kelikatan, rintang terhadap haba, pH, kericihan dan sejukbeku	makanan tin dan sejukbeku
Tukargantian (hidroksi ester)	propilin oksida	meningkatkan kejernihan dan kestabilan	bahan penyiapan salad dan pengisi pai

Penggunaan kanji juga penting di dalam perusahaan minuman. Penukaran kanji kepada D-glukosa dan seterusnya kepada sirap jagung berfruktosa tinggi (HFCS) kini boleh dilakukan dengan kemajuan yang dicapai dalam teknologi enzim. HFCS memberi persaingan yang kuat kepada sukrosa dalam pasaran bahan pemanis dan berpotensi untuk mengambil alih sukrosa dalam industri minuman. Selain daripada itu, kanji juga digunakan dalam penghasilan minuman beralkohol.

Kanji serta terbitannya digunakan dengan meluas dalam industri kertas, tekstil dan pelekat. Ia juga merupakan suatu sumber yang murah untuk penghasilan alkohol dan bahan kimia industri (Kennedy *et al.*, 1987). Kanji adalah

satu bahan mentah yang boleh diperbaharui. Ia menjadi semakin penting dengan kesedaran orang ramai tentang kepentingan untuk memelihara persekitaran. Pengumpulan polimer-polimer sintetik yang tidak boleh mengalami biodegradasi telah mendatangkan kesan buruk kepada persekitaran dan penggunaan polimer-polimer berkanji boleh menyelesaikan masalah ini. Negara-negara Eropah sedang berusaha secara intensif untuk menggabungkan kanji dengan bahan pembungkusan polimer sintetik supaya ancaman polimer sintetik ke atas persekitaran dapat dikurangkan (Koch & Roper, 1988; Roper & Koch, 1990).

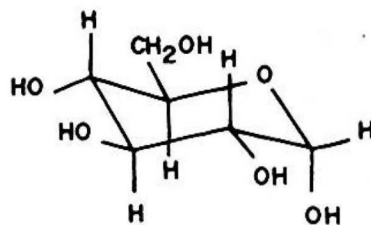
### **2.1.3 Aspek kimia kanji**

Kanji adalah campuran dua polimer iaitu amilosa linear dan amilopektin bercabang. Selain daripada kedua-dua pecahan yang disebut di atas, satu pecahan ketiga yang terdiri daripada amilopektin dengan darjah percabangan yang rendah telah dilaporkan hadir di dalam kanji jagung biasa (Young, 1984; Manners, 1985; Takeda et al., 1988). Kanji biasanya mengandungi 20-30% amilosa (Jadual 2.1). Akan tetapi, kandungan amilosa di dalam jagung beramilosa tinggi boleh mencapai setinggi 85%. Sebaliknya, kanji-kanji berlilin seperti jagung berlilin dan beras pulut hanya mengandungi amilopektin (Whistler, 1984). Walaupun 99% daripada berat kering kanji adalah terdiri daripada karbohidrat, komponen-komponen minor seperti lipid, protein (termasuk enzim) dan fosforus boleh mempengaruhi ciri-ciri

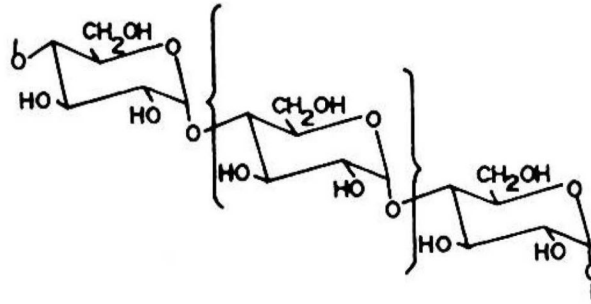
fizikokimia kanji secara signifikan (Morrison & Milligan, 1982; Bowler et al., 1985; Swinkles, 1985; Galliard & Bowler, 1987). Contohnya, lipid kanji boleh membentuk kompleks dengan amilosa yang mempunyai rintangan tinggi terhadap hidrolisis. Ini mungkin mempengaruhi sifat-sifat menses dan penuaan gel kanji.

$\alpha$ -D-Glukosa merupakan blok pembinaan amilosa dan amilopektin. Konformasi yang biasanya dibentuk ialah konformasi kerusi ( ${}^4C_1$ ) seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.1 (Whistler & Daniel, 1984).

Dalam amilosa linear, unit-unit  $\alpha$ -D-anhidroglukosa digabungkan dengan ikatan  $\alpha$ -D-1,4- glukosidik. Rajah 2.2 menunjukkan struktur amilosa. Walaupun amilosa biasanya dianggap satu molekul linear, terdapat bukti-bukti yang menunjukkan amilosa adalah bercabang sedikit (Kerr & Cleveland, 1952; Greenwood, 1976; Hizukuri et al., 1981; Takeda et al., 1984). Hizukuri dan rakan-rakannya (1981) telah menunjukkan setiap molekul amilosa mengandungi purata 2-8 cabang. Kehadiran rangkaian  $\alpha$ -D-1,6 pada titik-titik percabangan dianggap tidak akan mempengaruhi sifat-sifat fizikal amilosa secara signifikan (Young, 1984).



Rajah 2.1. Struktur  $\alpha$ -D-Glukosa ( ${}^4C_1$ ).

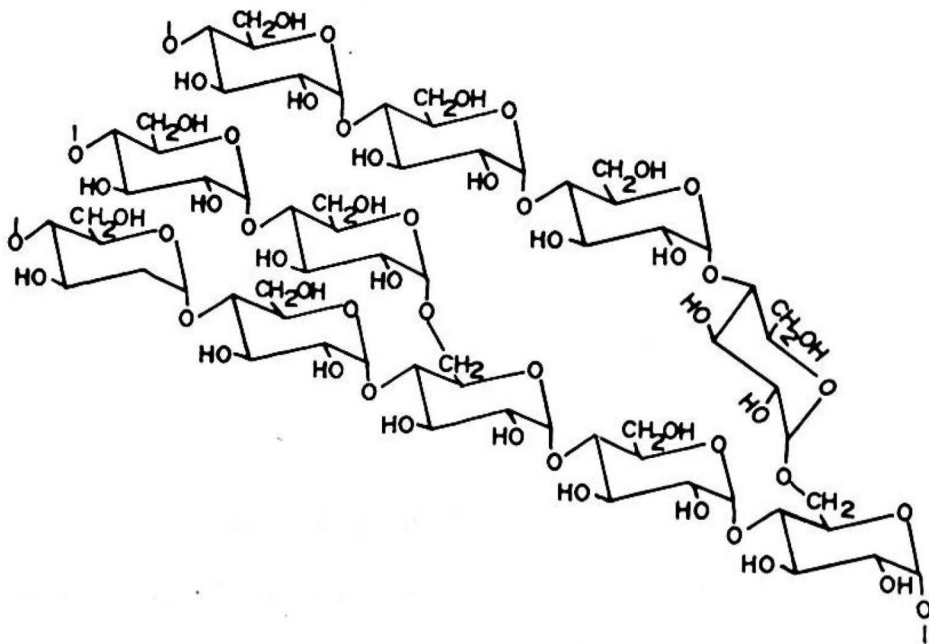


Rajah 2.2. Struktur kimia amilosa.

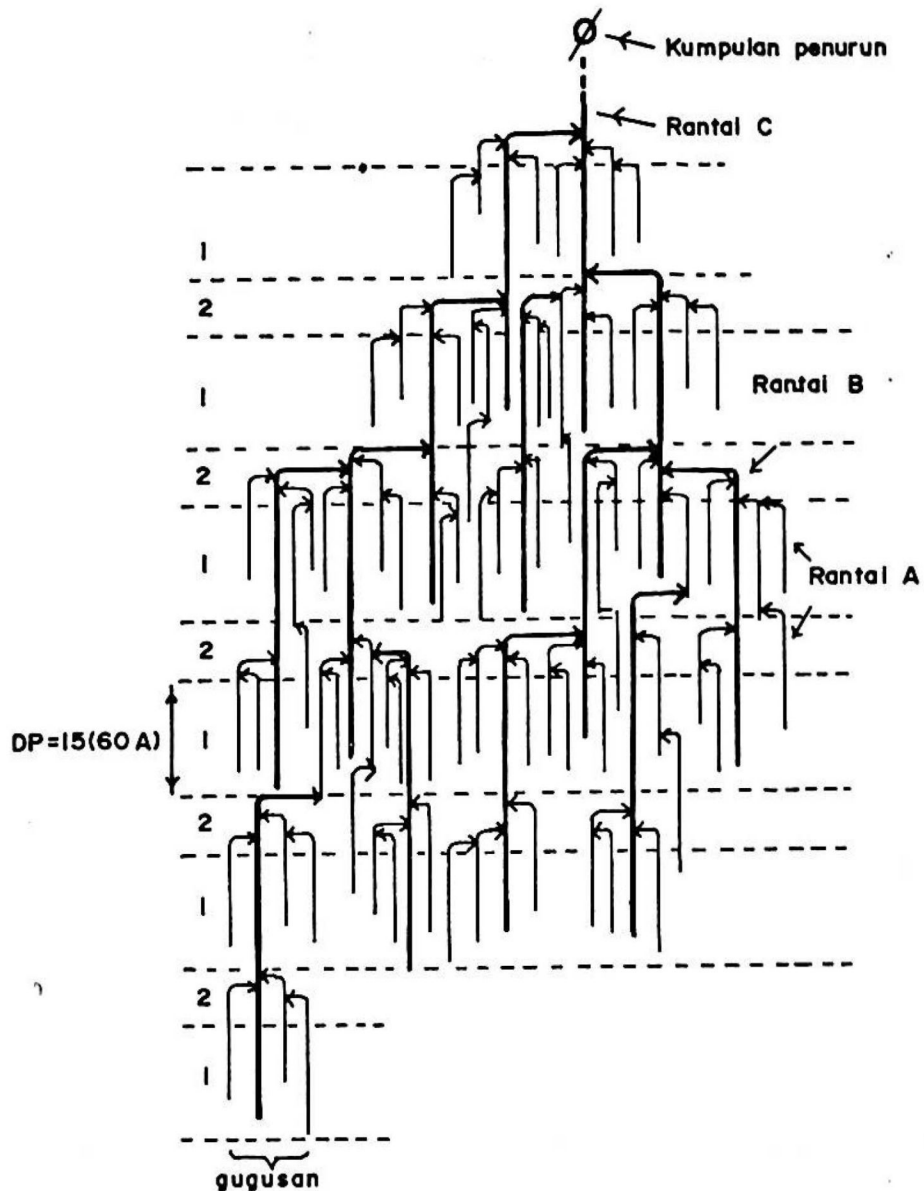
Konformasi amilosa tidak dapat dipastikan dengan tepat walaupun struktur kimianya telah lama diketahui. Model-model yang dicadangkan untuk konformasi amilosa termasuk gegelung rawak, heliks dan heliks celuhan (French & Murphy, 1977; French, 1984). Konformasi amilosa dalam larutan didapati bergantung kepada sifat-sifat pelarut, agen-agen pengkompleks dan berat molekul amilosa (Kodama & Noda, 1978; French, 1984). Di dalam air, konformasi gegelung rawak amilosa diterima secara meluas. Dalam keadaan tertentu, penukaran konformasi boleh berlaku dan mengakibatkan perubahan sifat-sifat fizikokimia amilosa.

Amilopektin merupakan molekul yang bercabang tinggi dengan rangkaian-rangkaian  $\alpha$ -D-1,4 pada bahagian yang lurus manakala rangkaian-rangkaian  $\alpha$ -D-1,6 adalah pada titik-titik percabangan (Rajah 2.3). Purata panjang rantai adalah di antara 20-25 (Greenwood, 1976; Blanshard, 1987; Eliasson et al., 1987). Berbagai-bagai model struktur molekul amilopektin telah dicadangkan. Walau bagaimanapun, model gugusan yang dicadangkan oleh French (1973), Robin et

al. (1974) dan Manners & Matheson (1981) kini diterima secara meluas. Rajah 2.4 menunjukkan model gugusan yang dicadangkan oleh Robin et al. (1974). Rantai A terikat kepada molekul melalui ikatan-ikatan  $\alpha$ -1,6 manakala rantai-rantai B juga terikat dalam cara yang sama tetapi membawa satu atau lebih rantai-rantai A ataupun B pada kumpulan-kumpulan hidroksil primer. Rantai C mengikat kumpulan penurun tunggal dalam molekul. Nisbah rantai A : B berbeza-beza daripada 2.6 : 1 hingga 1 : 1 (Manners, 1985; Eliasson et al., 1987). Satu sifat yang istimewa bagi model gugusan yang dicadangkan ialah penyelangan kawasan-kawasan amorfus (1) dan berhablur (2).



Rajah 2.3. Struktur kimia amilopektin.



Rajah 2.4. Model gugusan amilopektin yang dicadangkan oleh Robin et al. (1974).

Sifat-sifat fizikokimia amilosa dan amilopektin amat berbeza. Amilopektin adalah salah satu molekul yang terbesar wujud di alam semulajadi. Berat molekul amilopektin adalah setinggi  $10^7$ - $10^8$  manakala berat molekul amilosa berjulat di antara  $1.6 \times 10^5$  hingga  $1 \times 10^6$

(Banks & Greenwood, 1975; Eliasson et al., 1987; Zobel, 1988a). Sifat-sifat am amilosa dan amilopektin disenarai-kan di dalam Jadual 2.3.

Jadual 2.3. Perbezaan-perbezaan utama di antara amilosa dan amilopektin [dipetik daripada Zobel (1988a) dan Encyclopedia of Polymer Science and Technology (1970)].

Ciri-ciri	Amilosa	Amilopektin
Hidrolisis oleh $\beta$ -amilase	hampir lengkap	60%
Warna iodin	biru tua	ungu atau merah
Tipisan	kuat, boleh lentur .	lemah, rapuh
Larutan cair	meretrograd dengan cepat	meretrograd dengan perlahan
Darjah pempolimeran	1500 - 1600	$3 \times 10^5 - 3 \times 10^6$

#### 2.1.4 Struktur granul kanji

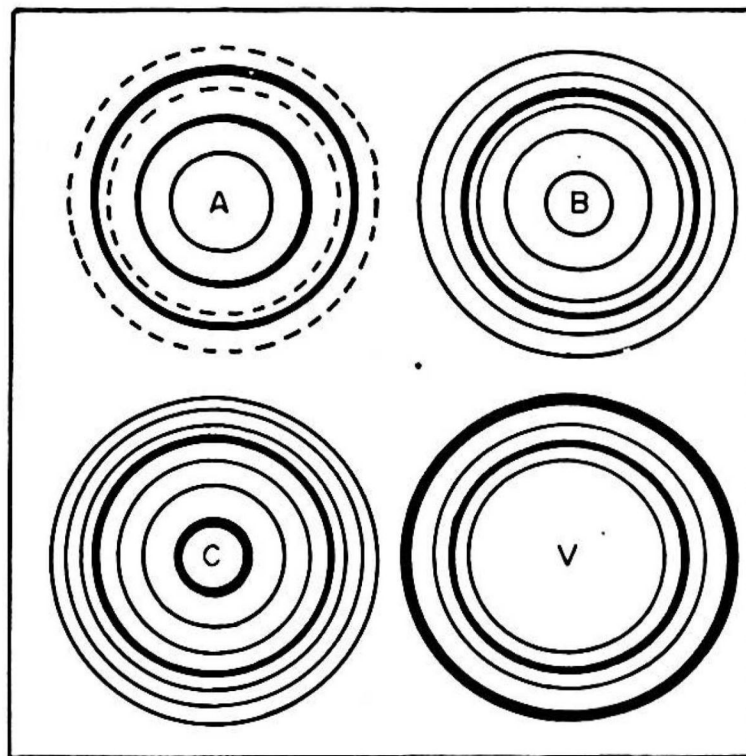
Granul kanji, yang membesar bermula daripada satu titik pembesaran atau hilum secara pemendakan berlapisan, adalah satu struktur yang sangat teratur (French, 1984). Kanji asli biasanya adalah berhablur separa dengan darjah penghabluran di antara 15 dan 45% (Zobel, 1988a). Sifat dwibiasan atau silang 'Maltese' granul kanji dapat diperhatikan dengan menggunakan mikroskop cahaya silang terkutub. Ini membuktikan granul mempunyai struktur teratur. Walau bagaimanapun, sifat dwibiasan granul kanji adalah disebabkan terutamanya oleh susunan teratur

rantai-rantai molekul kanji dalam kawasan amorfus dan bukannya dalam kawasan berhablur (Zobel, 1988a). Sebilangan penyelidik mempercayai bahawa granul kanji mempunyai struktur sferulitik yang agak sama dengan polimer berhablur separa (Banks & Greenwood, 1975; Biliaderis et al., 1980).

Pada tahun 1934, Katz telah menunjukkan sifat kehabluran granul kanji. Kanji-kanji bijirin menunjukkan corak A apabila dikaji dengan pembelauan serbuk sinar-X manakala kanji-kanji ubi, buah dan batang menunjukkan corak B. Kanji asli dari famili *Leguminosae* pula menunjukkan corak C yang dianggap sebagai campuran kristalit jenis A dan B (Rajah 2.5). Gel kanji yang terretrograd akan menunjukkan corak sinar-X jenis B sedangkan kehadiran kompleks amilosa-lipid akan menyebabkan corak V (French, 1984; Eliasson et al., 1987; Zobel, 1988a, b; Imberty et al., 1991). Amilosa boleh melarut resap dari granul kanji tanpa menjejaskan corak sinar-X dan merosakkan struktur granul. Ini membuktikan bahawa sifat-sifat pukal dan kehabluran granul adalah disebabkan oleh amilopektin. Kini, penjelasan ini telah diterima secara meluas.

Polimorfisme dan penerangan teliti struktur hablur kanji telah ditinjau oleh beberapa orang penyelidik (French & Murphy, 1977; French, 1984; Zobel, 1988 b; Imberty et al., 1991). Berdasarkan pemerhatian dalam eksperimen *in vitro*, sebilangan penyelidik mempercayai bahawa polimorfisme kanji asli mungkin diakibatkan oleh keadaan persekitaran pembesaran yang berlainan bagi organ-organ

yang berkanji (Imberty et al., 1991). Akan tetapi, Hizukuri (1985) telah menunjukkan faktor penentuan polimorfisme kanji ialah perbezaan dalam panjang purata rantai amilopektin. Transformasi hablur kanji mungkin berlaku pada keadaan yang sesuai. Zobel (1988b) telah meninjau secara meluas aspek-aspek transformasi kanji serta kepentingannya dalam industri.

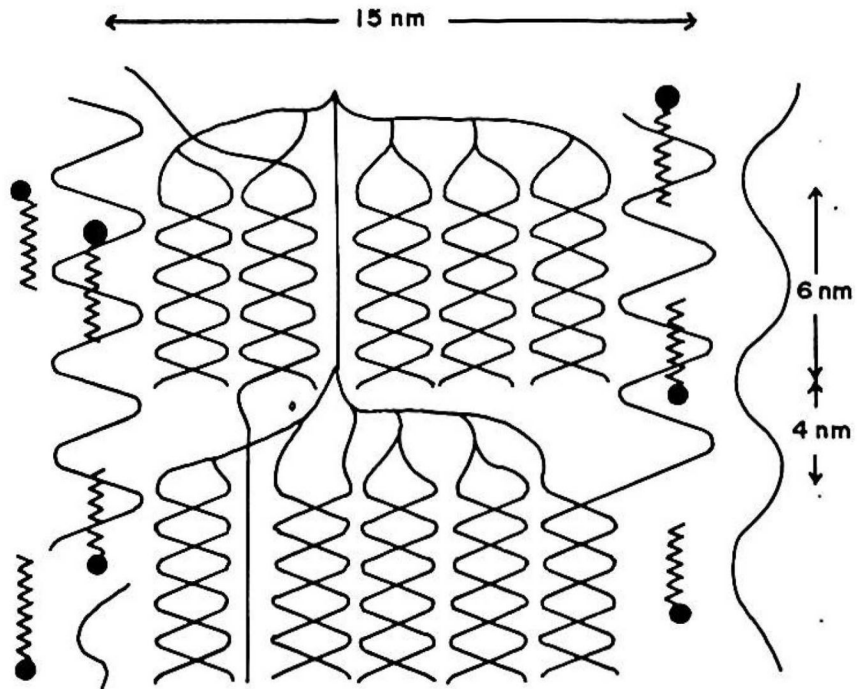


Rajah 2.5. Corak sinar-X kanji (Zobel et al., 1988).

Kajian-kajian struktur ultra granul kanji dengan mikroskop elektron dan pembelauan sinar-X bersudut kecil menunjukkan kehadiran tertib julat panjang di dalam granul kanji. Dalam kajian-kajian ini, perkalaan yang berjulat 5-10 nm telah diperhatikan (French, 1984; Blanshard, 1987; Eliasson et al., 1987; Zobel, 1988 a; Oostergetel & Van

Bruggen, 1989; Imberty'et al., 1991; Lund, 1991). Perkalaan ini dipercayai wujud daripada lamela berhablur dan zon-zon amorfus amilopektin yang berselang-seli seperti yang dicadangkan oleh model gugusan (Rajah 2.4).

Kajian-kajian struktur ultra juga menunjukkan rantaian-rantaian polimer adalah tersusun secara jejarian dengan hujung-hujung yang bukan penurun pada molekul-molekul kanji menuju ke permukaan granul (Blanshard, 1987). Walaupun 70% daripada granul adalah terdiri daripada kawasan amorfus, akan tetapi kajian ke atasnya adalah kurang intensif. Walau bagaimanapun, adalah dipercayai secara umum bahawa kawasan-kawasan amorfus adalah terdiri daripada amilosa dan titik-titik percabangan amilopektin. Terdapat juga bukti yang menunjukkan amilosa dan amilopektin mungkin membentuk heliks kacukan amilosa-amilopektin. Hibrid ini menyumbangkan kepada tertib berjulat pendek dalam kawasan amorfus dan kawasan antara hablur (Blanshard, 1987; Russell, 1987a, b). Blanshard (1987) telah mengemukakan satu model untuk kristalit kanji seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.6.



- XXXXX Heliks amilopektin
- XXXX Heliks kacukan amilosa /amilopektin
- XXXX Heliks V-amilosa
- ~~~~~ Lipid bebas
- ~~~~~ Amilosa bebas

Rajah 2.6. Model kristalit kanji yang menunjukkan posisi-posisi yang mungkin wujud dan interaksi di antara pelbagai komponen (Blanshard, 1987).

## **2.2 Kajian Sifat-sifat Termal Kanji Melalui Pendekatan Sains Polimer**

Sifat-sifat kanji yang berhablur separa telah lama diketahui, tetapi ahli-ahli kimia dan teknologi kanji hanya sadar pentingnya kegunaan pendekatan sains polimer untuk mengkaji sifat-sifat termal kanji pada dekad yang lalu. Slade dan Levine (1984, 1988a, b, 1989, 1991) merupakan perintis dalam bidang ini.

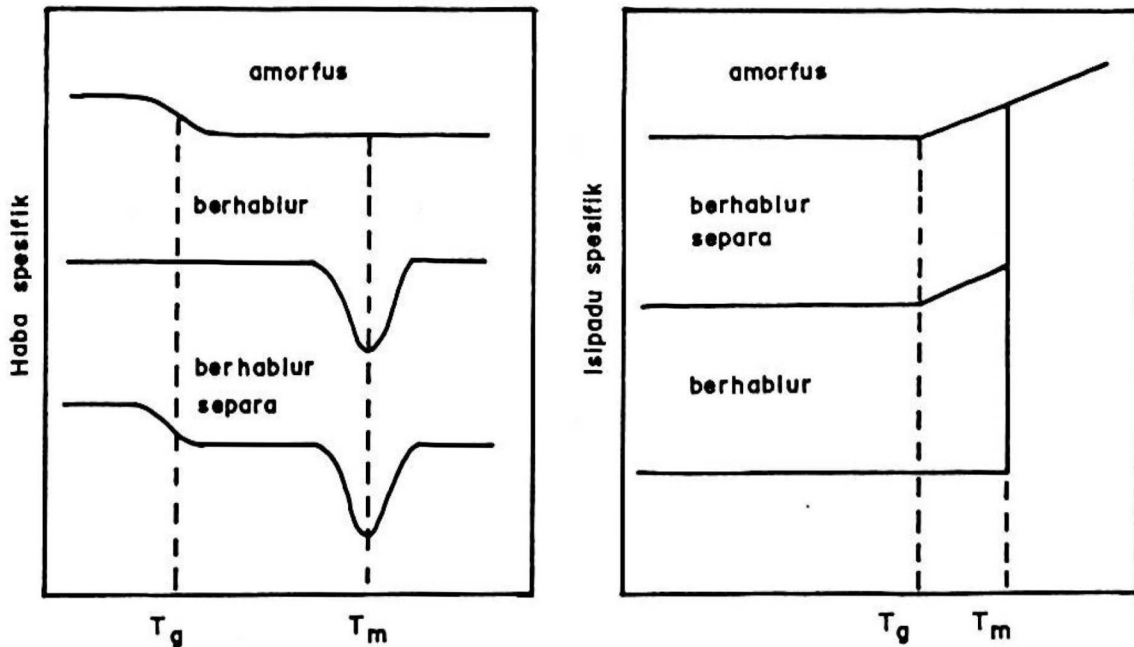
### **2.2.1 Keadaan fizikal polimer-polimer berhablur separa**

Polimer-polimer wujud sebagai pepejal atau cecair bergantung kepada suhu persekitaran. Dalam keadaan pepejal, mungkin terdapat beberapa konformasi seperti amorfus sempurna (berkaca), berhablur sempurna atau berhablur separa (Slade & Levine, 1988b). Molekul-molekul polimer berhablur mempunyai tertib tiga dimensi berjulat panjang manakala ini tidak wujud dalam keadaan amorfus (Eisenberg, 1984; Mandelkern, 1984; Gowariker et al., 1987). Keadaan kaca boleh dianggap sebagai suatu cecair dengan kelikatan yang amat tinggi ( $> 10^{13}$  poise). Walau bagaimanapun, suatu bahan berhablur tinggi boleh dijadikan kaca dengan penyejukan lampau cepat atau penyingkiran pelarut dengan cepat dari keadaan cecair. Proses-proses pendehidratan makanan seperti pengeringan sejukbeku dan pengeringan sembur menghasilkan produk-produk kaca pada keadaan-keadaan yang tersebut di atas (White & Cakerbread, 1969;

Roos & Karel, 1991a).

Polimer-polimer amorfus sempurna hanya menunjukkan peralihan tertib kedua dari pepejal berkaca kepada cecair amorfus yang tidak stabil pada suhu peralihan kaca tertentu ( $T_g$ ). Sebaliknya, polimer-polimer berhablur tinggi hanya mengalami peralihan tertib pertama, iaitu dari pepejal dengan molekul-molekul yang amat tersusun kepada cecair pada takat lebur,  $T_m$  (Elias, 1977). Polimer-polimer berhablur separa menunjukkan kedua-dua  $T_g$  dan  $T_m$  seperti yang dijangkakan. Penghabluran semula berlaku apabila sesuatu polimer terlebur disejukkan dengan perlahan. Kesemua peralihan termal yang dibincangkan di atas dapat dikaji dengan pelbagai teknik eksperimen seperti kalorimetri penskanan diferensial (DSC), analisis dinamik mekanikal (DMA), analisis termal mekanikal (TMA) dan dilatometri.

Apabila suhu sesuatu polimer berhablur separa ditingkatkan melebihi  $T_g$ , sifat-sifat termodinamik dan fizikalnya berubah secara mendadak sejajar dengan pergerakan segmen-segmen rangkaian polimer (Eisenberg, 1984). Rajah 2.7 menunjukkan perubahan haba dan isipadu spesifik pada  $T_g$  dan  $T_m$ .  $T_g$  dipengaruhi oleh banyak faktor dan kesan-kesan air sebagai bahan pemplastik diberi perhatian dalam makanan (van den Berg, 1986, Roos & Karel, 1991a; Slade & Levine, 1991).



Rajah 2.7. Perubahan haba dan isipadu spesifik yang unggul bagi polimer-polimer amorfus, berhablur dan berhablur separa (diubahsuai dari Slade & Levine, 1988b).

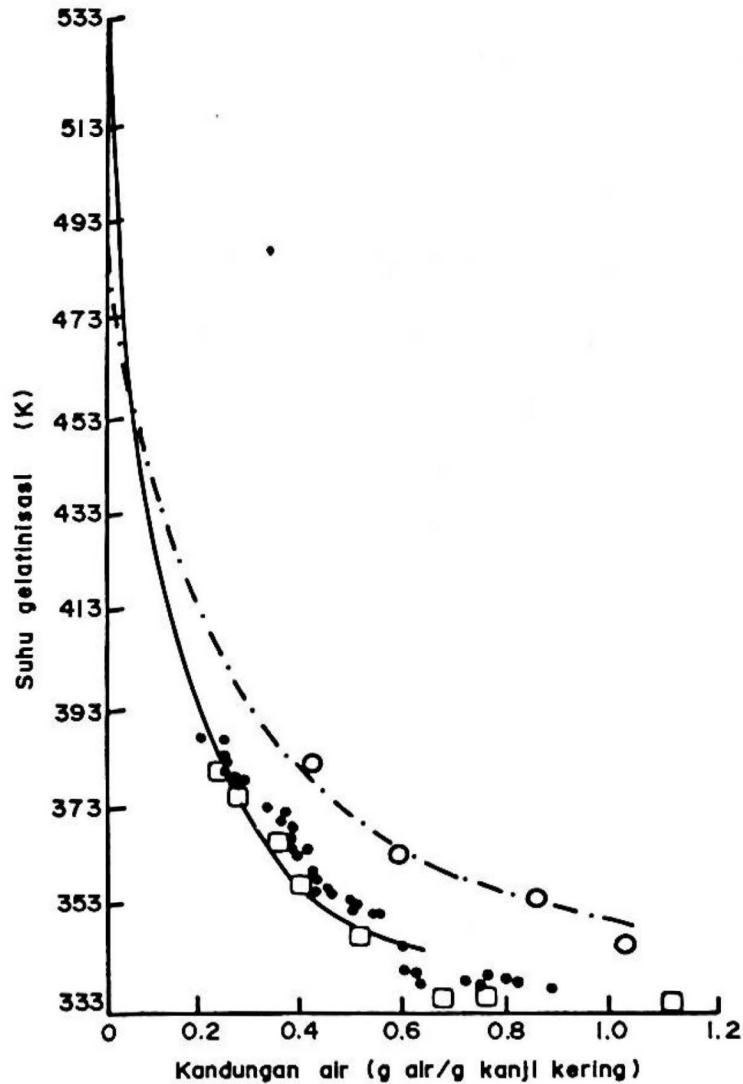
Sifat-sifat kehabluran separa kanji telah dibincangkan dalam Bahagian 2.1.4. Sebilangan penyelidik telah mencadangkan bahawa struktur granul kanji asli dan kanji tergelatinisasi boleh diuraikan dengan model misel terumbai (*fringed micelle*) (Slade & Levine, 1987, 1989, 1991; Zobel, 1988b). Dalam model ini, suatu rangkaian polimer yang panjang boleh mempunyai segmen-segmen heliks atau segmen-segmen teratur yang lain yang ditempatkan di dalam satu atau lebih mikrokristalit dan segmen-segmen gegelung rawak yang berkedudukan di satu atau lebih kawasan amorfus (Billmeyer, 1984). Dengan ini, kanji seharusnya menunjukkan kedua-dua  $T_g$  dan  $T_m$ .

## 2.2.2 Sifat-sifat termal kanji

### 2.2.2.1 Gelatinisasi

Kegunaan granul kanji kering dalam industri makanan adalah terhad. Pengolahan-pengolahan termal pada pelbagai keadaan suhu, masa dan kandungan air adalah dikehendaki untuk membolehkan kanji berfungsi dalam makanan (Maurice et al., 1985). Peleburan kristalit-kristalit kanji berlaku sejajar dengan kehilangan sifat-sifat dwibiasan dan kehabluran apabila kanji dipanaskan dengan kandungan air yang terhad (French, 1984; Blanshard, 1987). Akan tetapi, dengan air yang mencukupi, pembengkakan tak terbalik serta keruntuhan struktur granul dan peleburan kristalit-kristalit kanji berlaku. Pada umumnya, proses-proses ini dikenali sebagai gelatinisasi yang disebabkan oleh pemecahan ikatan-ikatan hidrogen antara rantaian-rantaian kanji di dalam kristalit. Pelarut-pelarut yang menyebabkan pemecahan ikatan-ikatan hidrogen seperti larutan natrium hidroksida dan dimetilsulfoksida boleh mengelatinisasikan kanji walaupun pada suhu bilik. Ciri-ciri gelatinisasi kanji adalah bergantung kepada kandungan lembapan, sumber asal botani dan sejarah termanya. Rajah 2.8 menunjukkan pengaruh kandungan lembapan dan sumber asal botani ke atas suhu gelatinisasi kanji gandum dan kanji ubi kentang.

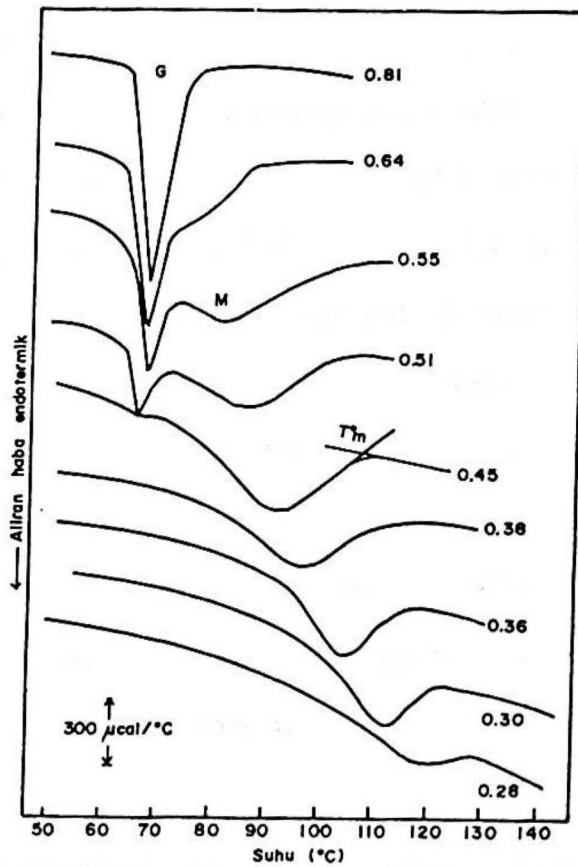
Pelbagai teknik makmal boleh digunakan untuk mengkaji ciri-ciri gelatinisasi kanji (Lund, 1984; Zobel, 1984). DSC telah digunakan secara meluas kerana ia dapat



Rajah 2.8. Pengaruh paras lembapan ke atas suhu gelatinisasi. Kanji ubi kentang (ditentukan dengan ● DTA, □- DSC) dan ○ - Kanji gandum (ditentukan dengan kehilangan dwibiasan) (Colonna et al., 1987).

menentukan suhu-suhu gelatinisasi (suhu peralihan permulaan, suhu peralihan puncak dan suhu peralihan penamat) dan entalpi peralihan. Penggunaan DSC untuk mengkaji gelatinisasi dilaporkan buat kali pertamanya oleh Zobel et al. (1965). Akan tetapi, Donovan (1979) menun-

jukkan pada paras lembapan pertengahan, termogram yang didapati tidak menunjukkan peralihan endotermik tunggal tetapi suatu peralihan endotermik dwifasa (Rajah 2.9). Penyelidik-penyelidik lain kemudiannya mengesahkan fenomena ini (Biliaderis et al., 1980, 1986; Lund, 1984). Satu lagi endoterm yang dapat diperhatikan pada suhu tinggi (105<sup>o</sup>-120<sup>o</sup>C) adalah disebabkan oleh peleburan kompleks amilosa-lipid. Kugimiya dan Donovan (1981) telah menggunakan peralihan suhu tinggi ini untuk menentukan kandungan amilosa kanji.



Rajah 2.9. Termogram-termogram DSC kanji ubi kentang pada pelbagai paras lembapan (Donovan, 1979). Nombor menunjukkan pecahan isipadu air.

Beberapa hipotesis telah dikemukakan untuk menerangkan fenomena endoterm dwifasa bagi sistem kanji-air pada paras lembapan pertengahan. Donovan (1979) telah mencadangkan bahawa dua puncak yang diperhatikan mewakili dua mekanisme yang berlainan di mana penyahorganisasi granul berlaku. Dengan kehadiran air yang berlebihan, penghidratan dan pembengkakan rantaian-rantaian polimer dalam kawasan-kawasan amorfus menyahstabilkan sistem ini dan peleburan kristalit-kristalit kanji berlaku dengan serentak. Akan tetapi, apabila air dalam sistem adalah terhad, kesan penyahstabilan ini akan berkurangan dan peleburan kristalit-kristalit kanji berlaku pada suhu yang lebih tinggi (puncak M). Evans dan Haisman (1982) pula berpendapat bahawa endoterm dwifasa ini melibatkan dua jenis peleburan hablur yang diakibatkan dari kandungan air berkesan yang berbeza. Apabila suatu sistem kanji-air dipanaskan sehingga satu suhu di antara puncak G dan M, kehilangan kehabluran sinar-X yang dapat dicatatkan boleh diabaikan (Blanshard, 1987). Ini membuktikan bahawa hipotesis Evans dan Haisman tidak memberi penerangan yang sempurna untuk fenomena dwifasa ini. Biliaderis et al. (1986) mencadangkan bahawa profil-profil termal pada kandungan lembapan pertengahan adalah disebabkan peleburan separa, penyepuh-lindapan (*annealing*), penghabluran semula dan peleburan akhir pada hablur-hablur amilopektin. Liu dan Lelievre (1991) menunjukkan bahawa penghabluran semula adalah tidak mungkin wujud khasnya dalam jangkamasa pengukuran dengan