บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

ลิ้นจี่ (*Litchi chinensis Sonn.*)เป็นผลไม้ที่มีแหล่งปลูกดั้งเดิมอยู่ทางตอนใต้ของประเทศจีน แถบมณฑลกวางเจา เสฉวน และยูนาน ชาวจีนในแถบนั้นรู้จักปลูกลิ้นจี่มาไม่ต่ำกว่า 2,000 ปี และต่อมาก็มีการแพร่กระจายไปสู่อินเดีย ศรีลังกา ไต้หวัน ฮ่องกง อาฟริกาใต้ รัฐควีนส์แลนด์ของออสเตรเลีย รัฐฟลอริดาและรัฐฮาวายของสหรัฐอเมริกา (ศรีมูล บุญรัตน์,2531)

ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของลิ้นจี่ (กรมส่งเสริมการเกษตร,2523 ; กลุ่มเกษตรสัญจร,2530)

ลิ้นจี่เป็นไม้ผลยืนต้น เป็น non - climacteric fruit จัดอยู่ในตระกูล Nephelium วงศ์ Sapindaceae อันเป็นสกุลเดียวกับเงาะ ลำใย และคอแลน ลิ้นจี่มีชื่อสามัญเรียกกันหลายอย่าง ได้แก่ Litchi , Lichee , Laichi , Leechee และ Lychee ชาวอินเดียเรียกลิ้นจี่ว่า 'ลิทจี' ชาวเขมรเรียกว่า 'ตระเสรเหมือน' ซึ่งแปลว่าลูกหงอนไก่ และคนไทยแถบภาคตะวันออกเรียกว่า 'สีรามัญ'

ลำต้น มีความสูงประมาณ 10-20 ฟุต จัดว่าเป็นไม้ผลขนาดใหญ่ ลำต้นแข็งแรง แตกกิ่งก้านสาขากว้างมาก เป็นไม้ผลัดใบ ทรงพุ่มค่อนข้างทึบ เปลือกลำต้นสีน้ำตาลอมเทา ผิวเปลือกไม่ขรุขระ (ต้นลำใยขรุขระกว่า) มีการเจริญเติบโตช้า แต่ก็ค่อนข้างสม่ำเสมอ

ใบ จัดเป็นพวกใบประกอบ(compound leaves) มีใบตั้งแต่ 2-4 คู่ ใบย่อยเป็นรูปหอกหรือรี ๆ แตกออกเป็นคู่ ๆ โดยที่โคนใบและปลายใบค่อนข้างแหลม สีของใบสีเข้มเป็นมัน ที่ท้องใบจะมีสีเขียวเข้มอมเทา แต่ถ้าเป็นใบอ่อนที่แตกออกใหม่สีจะค่อนข้างแดง

ดอก เป็นช่อสีเหลืองอมเขียวอ่อน ช่อดอกอาจจะยาวถึง 1 ฟุต เกิดดอกที่ปลายกิ่งหรือปลายยอด ออกดอกราวๆ ต้นเดือนมกราคม แล้วดอกบานติดผลราวๆ ปลายเดือนกุมภาพันธ์

ผล ลิ้นจี่ออกผลเป็นช่อ ๆ โดยในแต่ละช่ออาจมีผลตั้งแต่ 2-30 ผล รูปร่างของผลมีอยู่หลายแบบ เช่น คล้ายรูปไข่ หรือออกไปทางผลกลมหรือผลคล้ายรูปหัวใจ เส้นผ่าศูนย์กลางโดยประมาณ 1-1.5 นิ้ว ผิวเปลือกขรุขระเป็นหนามเล็ก ๆ เมื่อผลยังอ่อนอยู่จะเป็นสีเขียว แต่พอแก่ก็จะเปลี่ยนสีไปหลายสีตามแต่พันธุ์ โดยทั่วไปจะเป็นสีชมพูปนเหลือง หรือชมพูปนแดง หรืออาจจะเป็นสีแดงคล้ำและแดงสด

เนื้อ เกิดจากเนื้อเยื่อเจริญของก้านเมล็ดและเยื่อหุ้มรังไข่ชั้นนอก เนื้อสีขาวขุ่นหรือขาวนวลมีทั้งเนื้อหนาและเนื้อบาง เนื้อล่อนไม่ติดเมล็ด มีทั้งรสหวานหอม หวานอมเปรี้ยว เปรี้ยว หรือหวานอมฝาด

เมล็ด สีน้ำตาลดำเป็นมัน หนึ่งผลมีเพียงเมล็ดเดียว อาจมีทั้งเมล็ดกลมและเมล็ดรี และบางครั้งอาจมีเมล็ดลีบ

ลิ้นจี่ที่ปลูกกันอย่างแพร่หลายในภาคเหนือของประเทศไทยส่วนมากเป็นพันธุ์ที่มาจากประเทศจีน เช่น พันธุ์องอวย พันธุ์กิมเจง พันธุ์โอเฮียะ และพันธุ์จุดบี้ ส่วนพันธุ์ที่นิยมปลูกในภาคกลาง ได้แก่ พันธุ์ค่อมหรือพันธุ์หอมลำเจียก พันธุ์กะโหลกใบยาว และพันธุ์สาแหรกทอง เป็นต้น

คุณค่าทางอาหารของลิ้นจี่ในส่วนที่รับประทานได้ 100 กรัม มีดังนี้ (Department of Agricultural Extension,1987)

พลังงาน	57	กิโลแคลอรี	ฟอสฟอรัส	41.0	มิลลิกรัม
ความชื้น	85.2	กรัม	เหล็ก	1.3	มิลลิกรัม
โปรตีน	0.9	กรัม	แคลเซียม	7.0	มิลลิกรัม
ไขมัน	0.1	กรัม	วิตามินบีหนึ่ง	0.11	มิลลิกรัม
คาร์โบไฮเดรต	13.1	กรัม	วิตามินบีสอง	0.04	มิลลิกรัม
เส้นใย	0.1	กรัม	วิตามินซี	167.0	มิลลิกรัม
			ไนอะซิน	0.3	มิลลิกรัม

ในงานวิจัยนี้จะเลือกใช้ลิ้นจี่พันธุ์องอวย ซึ่งเป็นพันธุ์ที่ชาวสวนทางภาคเหนือปลูกกันมากที่สุด เนื่องจากสามารถติดผลเกือบทุกปี และนิยมนำมาผลิตเป็นลิ้นจี่กระป๋อง

ลิ้นจี่พันธุ์องอวย (ศรีมูล บุญรัตน์,2531)

ภาษาจีนเรียกลิ้นจี่พันธุ์นี้ว่า 'แซพ้วย' หรือ 'ลิ้นจี่เปลือกเขียว' ลักษณะต้นเป็นพุ่มกว้างใหญ่ กิ่งห่าง ผิวเปลือกของต้นหม่น ตกกระสีขาว ใบใหญ่ยาว ดอกบานกลางเดือนกุมภาพันธ์ และดอกจะมีโอกาสที่จะผสมพันธุ์กันมากกว่าลิ้นจี่พันธุ์อื่น ๆ ผลแก่ในเดือนพฤษภาคม ช่วงกลางเดือนถึงปลายเดือน รูปทรงของผลกลมรีรูปไข่ ไหล่กว้าง ผลโตปานกลาง ขนาด 30-40 ผลต่อกิโลกรัม หนามของผลห่าง ถ้าแก่จัดหนามจะเป็นตุ่มสั้นกว่าตอนยังไม่แก่ เปลือกสีชมพูแกมเหลือง หรือแดงระเรื่อ เปลือกบาง ช้ำง่าย เนื้อหนาปานกลาง สีของเนื้อขาวขุ่น มีกลิ่นหอม รสหวานอมเปรี้ยวเล็กน้อย

อตสาหกรรมลิ้นจี่กระป๋อง

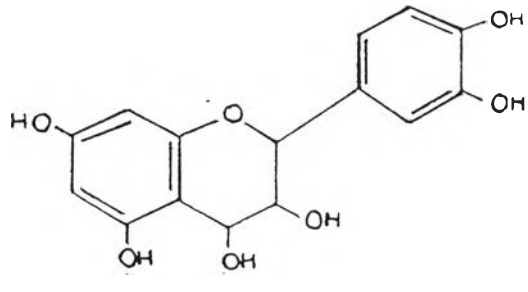
ลิ้นจี่กระป๋องนับว่าเป็นผลไม้กระป๋องที่รู้จักกันแพร่หลายกว่าเงาะและลำใยกระป๋อง นอกจากนี้ยังขายได้ในราคาสูงกว่า และได้รับความนิยมมากทั้งในประเทศไทยและต่างประเทศ(ประชา บุญญสิริกุล,2516) การผลิตลิ้นจี่กระป๋องในประเทศไทยจะทำในช่วงเดือน

พฤษภาคมเท่านั้น เพราะฤดูกาลของลิ้นจี่สั้นมาก โรงงานผู้ผลิตส่วนใหญ่คือโรงงานที่ผลิตผลไม้กระป๋องทั่วๆไป โดยทำตามฤดูกาล หมุนเวียนกันตลอดปี ส่วนใหญ่อยู่ในภาคเหนือ(ใกล้แหล่งวัตถุดิบ) และภาคกลาง โดยไปรับซื้อวัตถุดิบในภาคเหนือและจากแหล่งในกรุงเทพฯ

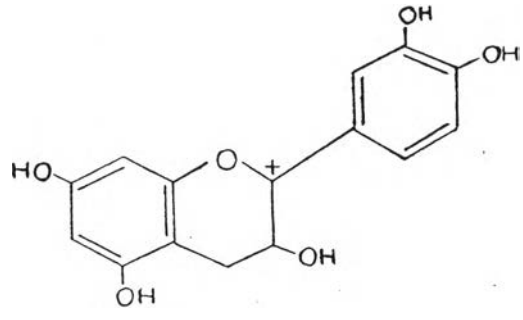
การเกิดสีชมพูในลิ้นจี่กระป๋อง

การเกิดสีชมพู (pink discoloration) ในผักและผลไม้กระป๋อง เป็นลักษณะการเปลี่ยนสีของผลิตภัณฑ์จากสีขาวหรือสีครีมเป็นสีชมพูเรื่อ ๆ ปัญหานี้นอกจากจะพบในลิ้นจี่แล้วยังพบในผัก และผลไม้อื่นๆ เช่น ลูกแพร์ กล้วย กะหล่ำปลีดอง(sauerkraut) ฝรั่ง แอปเปิ้ล และ gooseberry เป็นต้น เป็นที่เชื่อกันว่าสีชมพูนี้เกิดจาก leucoanthocyanin ในวัตถุดิบ (Chakaborty et al.,1974 ; 1980 ; Chandler and Clegg,1970 ; Cheng and Hwang,1986 ; Czerkaskyj,1970 ; Luh et al.,1960)

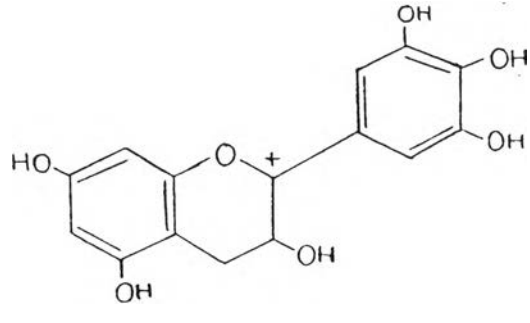
Leucoanthocyanin (รูปที่ 1) เป็นสารตั้งต้น (precursors) ของ antho cyanins ปกติจะเป็นสารประกอบที่ไม่มีสี แต่จะมีสีแดงถึงม่วงดำเมื่ออยู่ในสภาวะที่เป็นกรด โดยผลที่ได้จากปฏิกิริยานี้ส่วนใหญ่จะเป็น cyanidin และที่เหลือคือ delphinidin (รูปที่ 2 และ 3) cyanidin มีสีแดงส่วน delphinidin มีสีออกฟ้า สารทั้งสองตัวนี้เป็น glycosides ของ pseudobase ซึ่งมีลักษณะเดียวกับ anthocyanins และมักจะเกิดในบริเวณที่มี tannins ในเนื้อเยื่อของพืช พืชแต่ละชนิดจะมีลักษณะของ anthocyanins ในรูปแบบที่แตกต่างกัน ตั้งแต่แบบง่าย ๆ จนถึงส่วนผสมของสารประกอบเชิงซ้อน (complex mixture) (Braverman,1969 ; King,1980 ; Mackinney,1962 ; Mayer,1978; The British Food Manufacturing Industries Research Association,1979)



รูปที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของ leucoanthocyanin (Flavan 3,4-diol)



รูปที่ 2 โครงสร้างโมเลกุลของ cyanidin



รูปที่ 3 โครงสร้างโมเลกุลของ delphinidin

องค์ประกอบของรงควัตถุสีชมพูในลิ้นจี่กระป๋อง

Cheng และ Hwang (1981,1984) ได้ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของรงควัตถุสีชมพูในลิ้นจี่กระป๋อง โดยเก็บผลิตภัณฑ์ไว้เป็นเวลา 18 เดือน เพื่อให้เกิดสีชมพูมากพอที่จะวิเคราะห์ได้ เขาพบว่ารงควัตถุเชิงซ้อนสีแดง(red pigment complex) ที่สกัดออกมาได้เป็นสารโมเลกุลใหญ่ น้ำหนักโมเลกุลมากกว่า 200,000 ดาลตัน องค์ประกอบโดยประมาณได้แสดงไว้ในตารางที่ 2 ซึ่งจะเห็นได้ว่า ประกอบด้วยโปรตีนและเพคตินในปริมาณสูง และยังมีโลหะเช่น ดีบุก และ เหล็กเป็นส่วนประกอบ นอกจากนี้ยังให้ผลการตรวจสอบ leucoanthocyanidin เป็นบวกด้วย หลังจากทำการแยก leucoanthocyanidin ออกไปแล้วจึงนำรงควัตถุนี้ไปไฮโดรไลซ์ และวิเคราะห์ด้วยการใช้เทคนิคของโครมาโตกราฟีกระดาษและ High performance liquid chromatography พบว่ามี cyanidin ซึ่งเป็น anthocyanidin ชนิดหนึ่งประกอบอยู่ด้วย

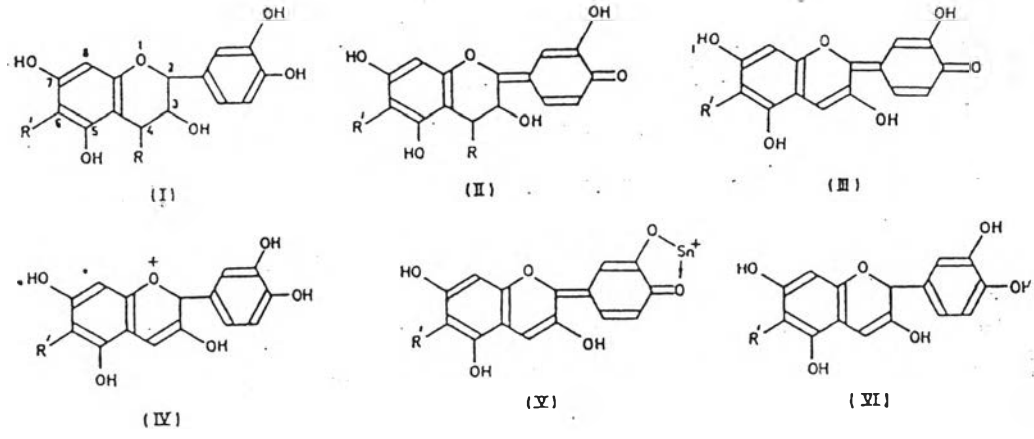
ตารางที่ 2 องค์ประกอบของรงควัตถุสีแดงในลิ้นจี่กระป๋อง

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนักแห้ง
crude protein	25.2
เพคติน	32.1
เถ้า	6.7
ดีบุก	0.53
เหล็ก	0.10
แมกนีเซียม	0.16
โปแตสเซียม	1.13
ตะกั่ว	ตรวจไม่พบ

ขั้นตอนการเปลี่ยนแปลง (pathway) ของการเกิดสีชมพูในลิ้นจี่กระป๋อง

Chandler และ Clegg (1970) ได้พยายามอธิบายถึงขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงของการเกิดสีชมพูในลูกแพร์กระป๋อง ดังได้แสดงไว้ในรูปที่ 4 เขาอธิบายว่าเมื่อ leucoanthocyanidin(I) สลายตัว (breakdown) จะเกิดเป็น quinone methines (II) โดยปฏิกิริยาของเอนไซม์ หรือ atmospheric oxidation ของleucoanthocyanidin จากนั้นเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็น anhydrobase (III) ก่อนที่จะเป็น cyanidin(IV) และทำปฏิกิริยากับดีบุกเกิดเป็น tin-anthocyanidin complex

(V) แต่ถ้าไม่มีอิออนของดีบุกมาทำปฏิกิริยาแล้ว anhydrobase ส่วนใหญ่จะเปลี่ยนเป็น pseudobase (VI) และบางส่วนจะเปลี่ยนเป็น cyanidin ซึ่งจะเปลี่ยนเป็นสีออกแดงที่ pH ต่ำกว่า 3 เป็นสีม่วงที่ pH 8.5 และเป็นสีน้ำเงินที่ pH 11



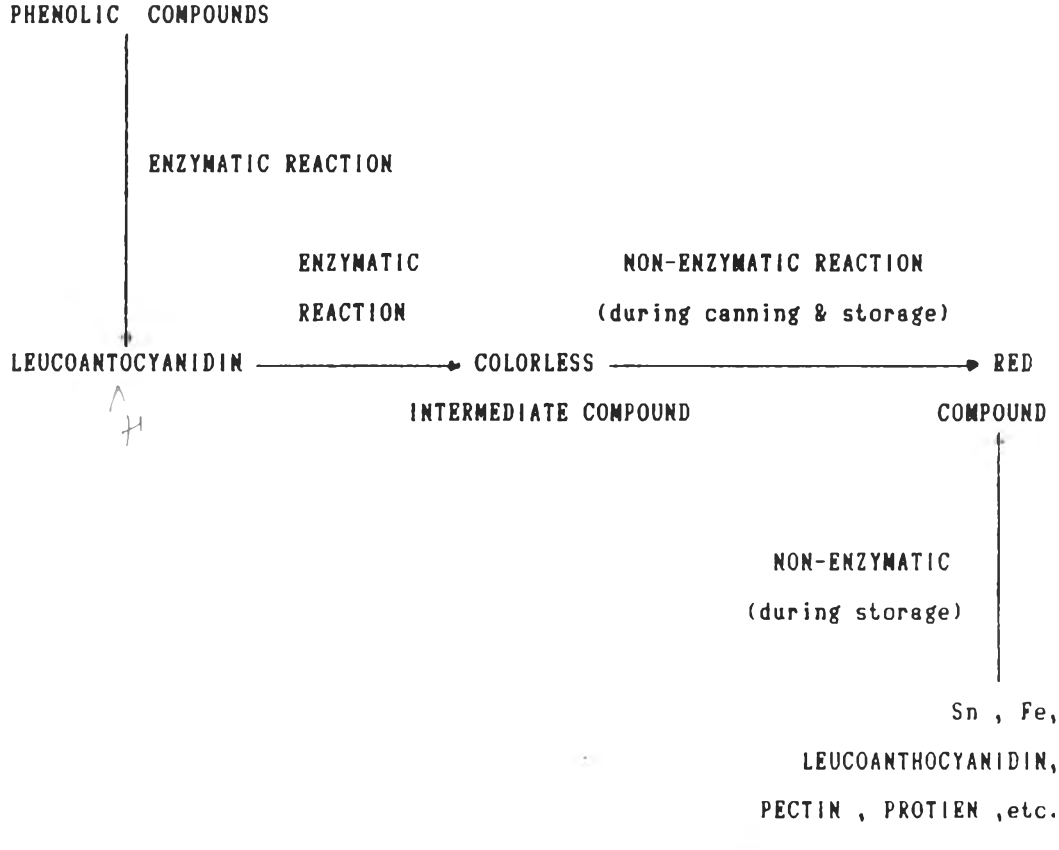
รูปที่ 4 ขั้นตอนการเกิดสีชมพูในลูกแพร์บรรจุกระป๋อง

แต่ว่าการอธิบายถึงรายละเอียดของขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงในกระบวนการนี้ยังคลุมเครือและไม่มีหลักฐานของการค้นพบที่ชัดเจน จึงเป็นเพียงสมมติฐานเท่านั้น ต่อมา Cheng และ Hwang(1981) ได้ศึกษาถึงขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงของการเกิดสีชมพูในลิ้นจี่กระป๋อง โดยทำการทดลอง 2 ชุด ชุดหนึ่งลวกวัตถุดิบที่ 100 °C 5 นาทีก่อนบรรจุ แต่อีกชุดหนึ่งไม่ลวกวัตถุดิบ แล้วนำวัตถุดิบทั้ง 2 ชุดไปบรรจุกระป๋องในสภาวะเดียวกัน จากนั้นวิเคราะห์ปริมาณ leucoanthocyanidin chlorogenic acid และ total phenols ในเนื้อลิ้นจี่ที่มีอายุการเก็บต่าง ๆ กัน พบว่า chlorogenic acid มีปริมาณน้อยมาก (น้อยกว่า 1 ppm) ดังนั้นสารนี้จึงไม่น่าจะเป็นสาเหตุของการเกิดสีชมพู จากการทดลองพบว่า ตัวอย่างชุดที่ไม่ได้ลวกจะมีปริมาณ leucoanthocyanidin น้อยกว่าตัวอย่างที่ผ่านการลวก และปริมาณจะลดลงในระหว่างการเก็บ(เนื่องจาก leucoanthocyanidin ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยา) แสดงว่าปฏิกิริยานี้ถูกยับยั้งได้โดยการลวก แต่การสูญเสียของ total phenols เกิดขึ้นก่อนเข้ากระบวนการบรรจุกระป๋องและสามารถยับยั้งได้โดยการลวกเช่นเดียวกัน

นอกจากนี้ยังทำการวิเคราะห์ปริมาณดีบุกและเหล็กในลิ้นจี่กระป๋อง ที่บรรจุในกระป๋อง 2 ชนิด คือ กระป๋องเคลือบดีบุกและกระป๋องเคลือบแลกเกอร์ พบว่าเมื่อระยะเวลาการเก็บเพิ่มขึ้น ปริมาณของดีบุกในกระป๋องทั้ง 2 ชนิดก็เพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งเกิดจากการละลายของดีบุก (detinnig) จากตัวกระป๋อง แต่ในกระป๋องเคลือบแลกเกอร์จะมีปริมาณของดีบุกน้อยกว่า และปริมาณของเหล็กในกระป๋องทั้ง 2 ชนิดก็เพิ่มขึ้นตามระยะเวลาการเก็บเช่นกัน แต่ในกระป๋องเคลือบแลกเกอร์จะมีปริมาณเหล็กมากกว่า ซึ่งก็อาจจะเกิดจากการเคลือบแลกเกอร์ไม่ดีพอ

จนเกิดรอยถลอกเล็ก ๆ ทำให้เหล็กละลายออกมาได้ และปริมาณสีชมพูที่เกิดขึ้นในกระป๋องทั้งสองชนิดพบว่าไม่มีความแตกต่างกัน นอกจากนี้ปริมาณ leucoanthocyanidin ที่ลดลงมีความสัมพันธ์กับปริมาณดีบุกที่เพิ่มขึ้นโดยมีค่า correlation เท่ากับ -0.877 แสดงว่าการสลายตัวของ leucoanthocyanidin เป็นสัดส่วนกับการเพิ่มของดีบุกและความเข้มของสีชมพูในลิ้นจี่กระป๋อง

Cheng และ Hwang (1986) ได้เสนอขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงที่เป็นไปได้ (possible pathway) ของการสร้างสีชมพูในลิ้นจี่กระป๋อง ดังแสดงในรูปที่ 5 คือ ในขั้นแรก phenolic compounds จะถูกเปลี่ยนแปลงไปเป็น leucoanthocyanidin โดยปฏิกิริยาของเอนไซม์และ leucoanthocyanidin จะถูกเปลี่ยนแปลงไปเป็น intermediate compound ที่ไม่มีสีโดยเอนไซม์ และสารนั้นจะรวมตัวกับโปรตีน เพคติน ดีบุก และเหล็ก เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนโมเลกุลใหญ่สีชมพู(หรือออกแดง)ระหว่างกระบวนการผลิตและการเก็บรักษาในเวลาต่อมา



รูปที่ 5 possible pathway ของการสร้างสีชมพูในลิ้นจี่กระป๋อง

การวิเคราะห์ปริมาณสีชมพู

Luh และคณะ (1960) ได้เสนอวิธีวิเคราะห์สีชมพูในลูกแพร์กระป๋อง โดยนำลูกแพร์และน้ำเชื่อมทั้งกระป๋องมาบดผสมรวมกันเป็นเวลา 30 วินาที แล้วสุ่มตัวอย่างมา 10 กรัม

ใส่ในบีกเกอร์ ขนาด 150 มิลลิลิตร เติมโซเดียมคลอไรด์ลงไป 1.5 กรัม เพื่อยับยั้งปฏิกิริยาสีน้ำตาลโดยเอนไซม์ เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 นอร์มอล 2 มิลลิลิตร และ บิวทานอล 50 มิลลิลิตร คนอย่างสม่ำเสมอเป็นเวลา 10 นาที แยกเอาส่วนที่ไม่ละลายในบิวทานอลออกโดยการ centrifuge จากนั้นนำส่วนที่เป็นสารละลายใสไปให้ความร้อนในน้ำเดือด 15 นาที ทำให้เย็น แล้ววัดค่าการดูดกลืนแสง(absorbance)ด้วย No.42 blue filter ของ Klett - Summerson photoelectric colorimeter ต่อมา Chandler และ Clegg (1970) ได้ปรับปรุงวิธีการวิเคราะห์แบบเดิมเล็กน้อย คือ เพิ่มความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก เป็น 10 นอร์มอล และวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วย spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 530 นาโนเมตร ผลที่ได้นำไปคูณด้วย 1000 รายงานเป็นค่า leucocyanidin number(LN) และเขายังใช้ reflectance photometer สำหรับการวัด shade และ depth ของสีชมพูที่เกิดขึ้นโดยตรง โดยการแปรค่าการสะท้อนแสง (reflectance) ให้อยู่ในรูปของ x และ y ในระบบ C.I.E. โดยที่

$$x = \frac{782\,R_x + 198\,R_y}{782\,R_x + 1000\,R_y + 1379\,R_z} \times 10^3$$

$$y = \frac{1000\,R_y}{782\,R_x + 1000\,R_y + 1379\,R_z} \times 10^3$$

ค่า x จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มของสีชมพูในตัวอย่างเพิ่มขึ้น ส่วนค่า y จะลดลงเมื่อสีม่วงอ่อน (purple)ในตัวอย่างเข้มขึ้น ตัวอย่างของลูกแพร์ที่เริ่มเกิดสีชมพูจะให้ค่า x ตั้งแต่ 365 ขึ้นไป

การสกัด leucoanthocyanidinด้วยบิวทานอลและกรดนี้ เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากและเป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไป(Chandler and Clegg,1970) leucoanthocyanidin ที่สกัดออกมาได้นี้จะถูกเปลี่ยนรูปให้เป็น cyanidin ในสภาวะกรด และการให้ความร้อนในช่วงสุดท้ายของขั้นตอนการสกัดจะทำให้ cyanidin ที่เกิดขึ้นมีความคงตัว และวัดปริมาณออกมาในรูปของค่าการดูดกลืนแสง

นอกจากนี้ยังมีการใช้เทคนิคโครมาโตกราฟีในการวิเคราะห์ปริมาณสีชมพู (Luh et al.,1960 ; Cheng et al.,1981) แต่กรรมวิธียุ่งยาก จึงไม่เป็นที่นิยม ในปัจจุบันมีการพัฒนาเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพ และใช้เทคโนโลยีชั้นสูงในการวิเคราะห์คุณภาพทางด้านสีของผลิตภัณฑ์ที่สามารถวัดความเข้มของแต่ละสีได้โดยตรง จึงเป็นวิธีที่สะดวก รวดเร็ว และมีความผิดพลาดน้อยมาก เช่น Gardner XL - 845 Tristimulus Colorimeter และ Hunter Lab's Labscan Spectrocolorimeter ซึ่งรายงานผลเป็นค่า Hunter 'a' value

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดสีชมพูในลิ้นจี่กระป๋อง

ผลการศึกษาเกี่ยวกับปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดสีชมพูในลิ้นจี่กระป๋องมีดังนี้

1. สภาพการปลูก

Luh และคณะ(1960) รายงานว่า แหล่งปลูก ชนิดของดิน และชนิดของปุ๋ยที่ใช้ในการปลูกพืชมีผลต่อการเกิดสีชมพูใน Bartlett pears โดยเฉพาะดินที่มีความเป็นกรดสูงและมีปริมาณ tannin สูง Czerkaskyj (1970) พบว่า ความเข้มของสีผิวที่เปลือกของ Williams' Bon Chretien pears มีความสัมพันธ์กับการเกิดสีชมพูหลังจากนำมาบรรจุกระป๋อง นอกจากนี้ยังเป็นที่เชื่อกันว่า การเกิดสีชมพูเกี่ยวข้องกับการสะสมของ leucoanthocyanidin ในส่วนของผลไม้ด้านที่ถูกแสงแดด

สำหรับในงานวิจัยนี้ใช้ลิ้นจี่ที่ปลูกในจังหวัดเชียงราย จึงไม่น่าจะมีปัญหาในด้านความแตกต่างของสภาพการปลูก

2. พันธุ์

พันธุ์ของลิ้นจี่มีผลต่อการเกิดสีชมพูในระดับที่แตกต่างกัน (Chakaborty et al.,1980 ; Cheng and Hwang,1986) มีการทดลองเพื่อศึกษาถึงพันธุ์ที่เหมาะสมในการผลิตลิ้นจี่กระป๋อง Cheng และคณะ(1981) พบว่าพันธุ์ Hue-yeh ของจีน เป็นพันธุ์ที่เกิดสีชมพูน้อยกว่าพันธุ์ Quey - wei Chakrabotryและคณะ (1980) พบว่าพันธุ์ Sahi และ China จาก Muzaffarpur ของอินเดียเป็นพันธุ์ที่เหมาะสมในการผลิตลิ้นจี่กระป๋องในทุก ๆด้าน และเกิดสีชมพูน้อยกว่าพันธุ์อื่น ๆ ด้วย

ลิ้นจี่พันธุ์ที่นิยมนำมาผลิตเป็นลิ้นจี่กระป๋องในประเทศไทย คือ พันธุ์จงฮวย เนื่องจากมีผลผลิตที่สม่ำเสมอ ปริมาณมากพอสำหรับการผลิตในระดับอุตสาหกรรม คุณภาพดี และราคาถูกกว่าลิ้นจี่พันธุ์อื่น ๆ จึงกำหนดจะใช้ในงานวิจัยนี้ด้วย

3. ปริมาณ leucoanthocyanidinในผลลิ้นจี่สด

ในผลไม้สดบางชนิดจะมี leucoanthocyanidin อยู่แล้ว และจะเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนสีได้เมื่ออยู่ในสภาวะที่เหมาะสม การวิเคราะห์ปริมาณ leucoanthocyanidin เริ่มต้นทำในอุตสาหกรรมลูกแพร์กระป๋อง (Luh et al.,1960 ; Czerkaskyj, 1970) โดยวิเคราะห์วัตถุดิบก่อนเข้ากระบวนการบรรจุกระป๋อง และคัดผลที่มีปริมาณ leucoanthocyanidin สูงออกไป การทำเช่นนี้ยุ่งยาก สิ้นเปลืองแรงงานและมีการสูญเสียวัตถุดิบมาก เนื่องจากไม่สามารถสรุปได้ว่าผลไม้จากต้นเดียวกัน พวงเดียวกันจะมีปริมาณ leucoanthocyanidin เท่ากัน เพราะผลไม้มีความหลากหลายมาก ดังนั้นการวิเคราะห์นี้จึงไม่น่าจะมีประโยชน์กับการผลิตในระดับอุตสาหกรรม

4. ระดับความอ่อน-แก่ของวัตถุดิบ (maturity)

ลิ้นจี่เป็นผลไม้ประเภท non-climacteric fruit ซึ่งจะไม่สุกเพิ่มขึ้นหลังจากที่เก็บมาจากต้น ความอ่อน-แก่ของผลสามารถบ่งชี้ได้จาก การนับอายุของผล ขนาด

ของผล อัตราส่วนของสารประกอบต่างๆ กลิ่น total soluble solid อัตราการหายใจ และปริมาณกรด (total acidity) ปริมาณกรดจะลดลงในผลไม้ที่แก่แล้ว ซึ่งจะสัมพันธ์กับสีเปลือกด้านในและด้านนอกของผล (Tongdee et al.,1981) ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 หลักเกณฑ์ที่ใช้ในการแบ่งระดับความอ่อน-แก่ของผลลิ้นจี่

ระดับความอ่อน-แก่	สีเปลือกด้านนอก	สีเปลือกด้านใน	pH เฉลี่ย
เริ่มแก่	เหลืองอมส้ม	ขาว	3.47
แก่พอดี	ส้มอมแดง	ชมพู	3.68
แก่จัด	แดง	ชมพูเข้ม	4.03

นอกจากนี้ระดับความอ่อน-แก่ของลิ้นจี่ยังพิจารณาได้จากลักษณะหนามที่เปลือกได้ คือเมื่อลิ้นจี่ยังไม่สุกหนามจะแหลมและถี่ แต่เมื่อเริ่มสุกหนามจะห่างกันมากขึ้น มีความแหลมน้อยลง และผิวเปลือกเรียบขึ้น

Cheng และคณะ(1981) พบว่าลิ้นจี่ที่เหมาะสมในการผลิตคือลิ้นจี่ที่ไม่สุกจนเกินไปเพราะลิ้นจี่ที่สุกมากจะมีปริมาณของ leucoanthocyanidin และเอนไซม์ต่างๆ มากกว่าลิ้นจี่ที่ยังไม่สุก ดังนั้นระดับความอ่อน-แก่ของวัตถุดิบน่าจะอยู่ในระดับปานกลาง

5. สภาวะในการผลิต

สาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดสีชมพูในระหว่างกระบวนการผลิต คือ การใช้ความร้อนสูงในการฆ่าเชื้อ (Chakaborty et al.,1974 ; Cheng and Hwang,1986 ; Luh and Kean,1986 ; Nip,1988) Wu(1970) รายงานว่าการฆ่าเชื้อในลิ้นจี่กระป๋องที่ 105 °C เพียง 3 นาทีก็ทำให้เกิดสีชมพู แต่ที่ 88 °C นานถึง 25 นาที ก็ไม่เกิดสีชมพู แม้ว่าจะเก็บผลิตภัณฑ์ไว้นานถึง 10 เดือนก็ตาม เนื่องจากว่าความร้อนสูงมีส่วนช่วยให้ colorless intermediate compound เปลี่ยนแปลงไปเป็น red compoundโดยปฏิกิริยาที่ไม่ใช้เอนไซม์ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว นอกจากนี้ความล่าช้าของการทำให้เย็น (delayed cooling) ก็มีส่วนทำให้เกิดสีชมพูด้วย

6. กระป๋องที่ใช้บรรจุผลิตภัณฑ์

6.1 กระป๋องเคลือบดีบุก (plain can) เป็นกระป๋องที่นิยมใช้บรรจุลิ้นจี่ในน้ำเชื่อมมากที่สุด น้ำหนักของดีบุกที่เคลือบต่อหนึ่งด้าน คือ 11.2 g/m^2 หรือ 1 lb/B.B (ประชา บุญสิริกุล,2516 ; สุเทพ วิรุฬหปัญญา,สัมภาษณ์) ซึ่งเป็นชนิดที่เคลือบอย่างหนา เพราะว่าดีบุกมีโอกาสจะละลายลงสู่ผลิตภัณฑ์ได้บ้าง และเป็นที่เชื่อกันว่าดีบุกที่ละลายออกมา

จะช่วยให้เกิดการฟอกสีของผลไม้ให้สดใสได้ เช่น ในผลิตภัณฑ์สับปะรด ลำใย แอปเปิ้ล ลูกแพร์ ลูกพีช เงาะ และลิ้นจี่ กระป๋องชนิดนี้จึงไม่นำมาใช้กับผลไม้ที่ประกอบด้วย anthocyanins ในปริมาณสูง เช่น สตรอเบอรี่ และพวกเบอรี่ต่าง ๆ เพราะจะทำให้สีของผลไม้ซีด ไม่น่ารับประทาน ไม่เป็นที่ยอมรับของผู้บริโภค (กนกทิพย์ สันตะบุตร,2533) แต่ Cheng และคณะ (1984) รายงานว่า ดีบุกและเหล็กจะทำให้เกิดการสร้าง metal-anthocyanin complex ทำให้เกิดสีชมพูเพิ่มขึ้น และจากการศึกษาการเกิดสีชมพูในลูกแพร์กระป๋องพบว่า รงควัตถุหลัก (major pigment) ที่ทำให้เกิดสีชมพูคือ tin-anthocyanin complex ที่ไม่ละลายน้ำ (Chandler and Clegg,1970 ; Czerkaskyj,1970 ; Luh et al.,1960)

6.2 กระป๋องเคลือบแลกเกอร์ (lacqured can) แลกเกอร์ที่ใช้เคลือบกระป๋องบรรจุลิ้นจี่ในงานวิจัยนี้คือ epoxy phenolic resin (สุเทพ วิรุฬหปัญญา) แลกเกอร์ชนิดนี้ทนต่อความร้อนสูงได้ดีและมีความยืดหยุ่นสูง การละลายของดีบุกในกระป๋องชนิดนี้เกิดขึ้นไม่มากนัก ดังนั้นจึงน่าจะลดการสร้าง metal-anthocyanin complex แต่ในประเทศไทยยังไม่เคยมีการใช้กระป๋องเคลือบแลกเกอร์ในอุตสาหกรรมลิ้นจี่กระป๋องมาก่อนทั้ง ๆ ที่กระป๋องทั้ง 2 ชนิดนี้มีราคาใกล้เคียงกันด้วย

แนวทางในการป้องกันการเกิดสีชมพูในลิ้นจี่กระป๋อง

1. วิธีทางกายภาพ

1.1 การลดปริมาณความร้อนที่ใช้ในการฆ่าเชื้อ

เนื่องจากความร้อนที่สูงเกินไปเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดสีชมพู Nip (1988) แนะนำว่าสำหรับผลไม้ที่มีความเป็นกรดสูง เช่น ลิ้นจี่ การฆ่าเชื้อในน้ำเดือดไม่ควรนานเกิน 10 นาที หรือการใช้เทคโนโลยีชั้นสูงปรับปรุงกระบวนการฆ่าเชื้อให้ใช้เวลาน้อยลงแต่มีประสิทธิภาพ เช่น การใช้ high speed spin cooker ที่อุณหภูมิ 90.6 °C นานเพียง 2-3 นาที (Luh and Kean,1986) หลังจากผ่านกระบวนการทางความร้อนแล้วจะต้องรีบทำให้เย็นอย่างเร็วที่สุด

1.2 การลวกวัตถุดิบ (Blanching)

Chakabotry และคณะ (1974) รายงานว่า การแช่หรือการลวกลิ้นจี่ทั้งผลในโปแตสเซียมเมตาไบซัลไฟท์ก่อนบรรจุกระป๋องไม่มีผลในการป้องกันการเกิดสีชมพู แต่ Cheng และ Hwang (1986) พบว่าการลวกผลลิ้นจี่ทั้งผลในน้ำเดือด 2-5 นาที ก่อนบรรจุกระป๋องช่วยลดการเกิดสีชมพูได้ เพราะว่าการลวกจะช่วยยับยั้งปฏิกิริยาของเอนไซม์ในการสร้างสีชมพู แต่ก็ยังมีปัญหาในระหว่างการเก็บ คือ เมื่ออายุการเก็บของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นสีชมพูก็จะเพิ่มขึ้นด้วย

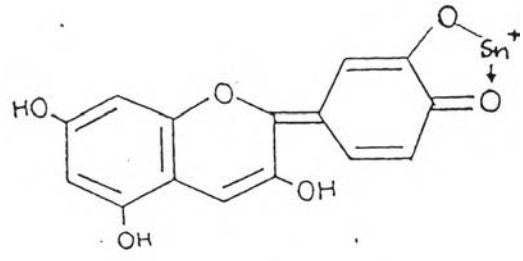
2. วิธีทางเคมี

2.1 การใช้กรด

การใช้กรดเป็นวิธีที่นิยมใช้ในกระบวนการผลิตผักและผลไม้กระป๋องมานานแล้ว กรดที่นิยมใช้คือกรดซิตริก (ประชา บุญญสิริกูล,2516 ; Chakaborty et al.,1974 ; Chandler et al.,1970 ; Luh and Kean,1986 ; Nip,1988) มักจะใช้กับผักและผลไม้ทั่วไปเพื่อยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาสีน้ำตาล โดยใช้แช่วัตถุดิบในสารละลายกรด แล้วจึงแยกออกมาบรรจุกระป๋องหรือใช้เติมลงไปในน้ำเชื่อมเพื่อปรับ pH Chakaborty และคณะ(1974) รายงานว่า การเติมกรดซิตริก 0.015 และ 0.10 % ในน้ำเชื่อม (pH มีค่าประมาณ 4.5) สามารถป้องกันการเกิดสีชมพูในลิ้นจี่กระป๋องได้ การใช้กรดทาร์ทาริกก็ให้ผลเช่นเดียวกันที่ pH 4.4-4.5 แต่ว่าจะทำให้เกิดรสชาติที่ผู้บริโภคไม่ยอมรับ การใช้กรดมากเกินไปจน pH มีค่าต่ำกว่า 4.0 จะทำให้เกิดสีชมพูได้และเกิดรสเปรี้ยวมากเกินไป มีการทดลองใช้กรดแอสคอร์บิกในผลิตภัณฑ์ Chakaborty และคณะ(1974 ;1980) พบว่ากรดแอสคอร์บิกนี้ไม่มีผลในการยับยั้งการเกิดสีชมพูอย่างเด่นชัด สามารถยับยั้งได้ในบางพันธุ์เท่านั้น คือ ปริมาณกรดแอสคอร์บิก 100 มิลลิกรัม ผสมกับกรดซิตริก 0.05 กรัม ในน้ำเชื่อม 100 กรัม สามารถป้องกันการเกิดสีชมพูในลิ้นจี่พันธุ์ China ของอินเดียได้ แต่ไม่มีผลต่อพันธุ์ Sahi

2.2 การใช้อิออนของดีบุก (Stannous ion)

เป็นที่เชื่อกันว่า การเกิดสีชมพูในลูกแพร์กระป๋องมีสาเหตุมาจากปฏิกิริยาของอิออนของดีบุกซึ่งเกิดจากการกัดกร่อนของกระป๋องกับสารประกอบที่มีลักษณะคล้าย cyanidin ในลูกแพร์ โดยมีความร้อนเป็นตัวเร่ง ทำให้เกิด tin - anthocyanin complex (Chandler and Clegg,I,II,1970 ; Czerkaskyj,1970 ; Luh et al.,1960) แต่ Chandler และ Clegg (III)(1970) ได้ทำการทดลองเติมอิออนของดีบุกในรูปของ stannous chloride , stannous citrate และ stannic chloride ความเข้มข้นตั้งแต่ 0 - 200 ppm ลงในลูกแพร์บดละเอียด (pear puree) และลูกแพร์ผ่าเสี้ยว (pear quarters) บรรจุใน nylon pouch เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีดีบุกละลายออกมาจากภาชนะบรรจุ เขาพบว่าอิออนของดีบุกที่เติมลงไปในลูกแพร์บดละเอียดสามารถป้องกันการเกิดสีชมพูได้ดี แม้ว่าจะให้ความร้อนเป็นเวลานานก็ตาม เพราะว่าดีบุกจะทำหน้าที่เป็น reducing agent ในการยับยั้งปฏิกิริยา oxidation ของ leucoanthocyanidinเป็น quinone methine ซึ่งเป็น intermediate ตัวสำคัญที่จะทำให้เกิดสีชมพูในลูกแพร์กระป๋อง ถ้าหาก leucoanthocyanidin เกิดการ break down เป็น quinone methine แล้ว การเติมอิออนของดีบุกลงไปน่าจะทำให้เกิดสีชมพูมากขึ้น เพราะจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีความคงตัว (stable purple-pink complex) (รูปที่ 6) เช่น อิออนของดีบุกที่เกิดจากการกัดกร่อนของกระป๋องซึ่งจะเกิดขึ้นภายหลังการ break down นี้ จึงทำให้เกิดสีชมพูได้ แต่ในลูกแพร์ผ่าเสี้ยวนั้นการ penetrate ของดีบุกไปสู่เนื้อเยื่อใช้เวลานาน จึงใช้วิธีนี้ไม่ได้ผล



รูปที่ 6 โครงสร้างโมเลกุลของ stable purple-pink complex

2.3 การใช้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และเกลือซัลไฟท์

การใช้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และเกลือซัลไฟท์ในการถนอมอาหารมีมานานแล้ว จัดเป็น preservative ที่มีการใช้มากที่สุด (Furia,1972 ; Taylor,1980) สารนี้มีประสิทธิภาพในการทำลายจุลินทรีย์ ป้องกันการเปลี่ยนสีจากปฏิกิริยาสีน้ำตาล (enzymatic และ non-enzymatic browning) ป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่น และมีสมบัติในการฟอกสี หรือควบคุมการเปลี่ยนสีของผลิตภัณฑ์ (ศิวาพร ศิวเวช,2529 ; อรุณี อภิชาติสรางกูร, 2530 ; Barnett,1985 ; Desrosier,1963 ; Taylor et al.,1987 ; Wedzieha, 1984)

สารประกอบที่สลายตัวเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ที่นิยมใช้ ได้แก่

- กรดซัลฟูรัส (H_2SO_3)
- เกลือซัลไฟท์ (Na_2SO_3 , $NaHSO_3$, K_2SO_3)
- กรดไฮโดรซัลฟูรัส ($H_2S_2O_4$)และเกลือของกรด ($Na_2S_2O_4$)
- กรดไพโรซัลฟูรัส ($H_2S_2O_6$)และเกลือของกรด ($Na_2S_2O_5$, $K_2S_2O_6$)

ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และเกลือซัลไฟท์ เมื่อละลายน้ำจะได้กรดซัลฟูรัส (H_2SO_3),ไบซัลไฟท์อิออน (HSO_3^-) และซัลไฟท์อิออน (SO_3^{2-}) ซึ่งอัตราส่วนที่เกิดขึ้นนี้จะขึ้นกับความเป็นกรดด่างของอาหาร และประสิทธิภาพในการทำลายจุลินทรีย์จะขึ้นกับปริมาณของกรดซัลฟูรัสที่ไม่แตกตัว (ศิวาพร ศิวเวช,2529 ; อรุณี อภิชาติสรางกูร,2530) ปริมาณที่อนุญาตให้ใช้ในอาหารกระป๋องตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 84 คำนวณเป็น SO_2 ไม่เกิน 500 ppm

การนำ SO_2 มาใช้ในอาหารกระป๋องต้องระวังไม่ให้อาหารสัมผัสกับโลหะที่ใช้ทำกระป๋อง เพราะซัลไฟท์จะสร้างไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ทำให้เกิดสีดำในผลิตภัณฑ์ ดังนั้นจึงใช้ได้กับกระป๋องเคลือบแลกเกอร์เท่านั้น

Chakaborty และคณะ (1974) รายงานว่า SO_2 300 ppm จะช่วยป้องกันการเกิดสีชมพูในลิ้นจี่กระป๋องได้ แต่ผลิตภัณฑ์จะมีกลิ่นรสของกำมะถัน ส่วน Cheng และคณะ(1981) พบว่า การเติมโซเดียมไบซัลไฟท์ลงในน้ำเชื่อม 100-250 ppm ช่วยลดการเกิดสีชมพูลงได้