

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ประวัติความเป็นมา

กรดมะนาว ( citric acid ) หรือ 2-ไฮดรอกซี -1-2-3 โพรเพนไตรคาร์บอกซิลิก เป็นกรดอินทรีย์ชนิดหนึ่งในวัฏจักรเครบส์ (Kreb's cycle) ซึ่ง Karl Wilhelm Scheele สามารถสกัดและตกผลึกกรดมะนาวจากน้ำมะนาวได้เป็นครั้งแรกในปี 1784 ( อ้างถึงใน Prescott และ Dunn , 1959 ) โดยการผ่านน้ำมะนาวร้อนๆ ไปบนแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อทำให้เกิดตะกอนแคลเซียมซิเตรต จากนั้นจึงแยกกรดมะนาวออกโดยใช้กรดซัลฟิวริก ซึ่งเป็นการแยกกรดมะนาวโดยวิธี ไลม์-ซัลฟิวริก ( lime sulfuric ) ที่ยังนิยมใช้กันอยู่จนถึงปัจจุบัน นอกจากนี้กรดมะนาวยังพบในพืชตระกูลส้ม ( citrus fruits ) เช่น ส้ม องุ่น สับปะรด และราสเบอร์รี่ เป็นต้น โดยกรดมะนาวที่ผลิตได้จากผลไม้เหล่านี้ เรียกว่า กรดมะนาวธรรมชาติ ( natural citric acid ) ( Milson และ Meer , 1985 ) แต่การผลิตกรดมะนาวธรรมชาติดังกล่าวไม่เพียงพอต่อความต้องการ ต่อมาในปี ค.ศ. 1893 Wehmer เป็นบุคคลแรกที่พบว่าเชื้อจุลินทรีย์ในกลุ่ม *Mucor* และ *Penicillium* สามารถผลิตกรดมะนาวได้ในอาหารที่มีน้ำตาลซูโครสเป็นองค์ประกอบและเรียกกรดมะนาวชนิดนี้ว่า กรดมะนาวจากการหมัก ( fermentation citric acid ) ( อ้างถึงใน Marison , 1988 ) ซึ่ง Currie และคณะได้รายงานถึงวิธีการผลิตกรดมะนาวโดยใช้เชื้อรา *Aspergillus niger* ได้สำเร็จเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1917 ( อ้างถึงใน Kubicek และ Rohr , 1982 ) ซึ่งตรงกับรายงานของ Doelger และ Prescott ในปี ค.ศ. 1934 ที่พบว่าการผลิตกรดมะนาวจากน้ำตาลทรายโดยใช้เชื้อรา *A. niger* เป็นวิธีการที่เหมาะสมที่สุดและเป็นวิธีการที่ยังนิยมใช้จนถึงปัจจุบัน อย่างไรก็ตามการผลิตกรดมะนาวนอกจากเชื้อราแล้วพบว่ายีสต์และแบคทีเรียบางสายพันธุ์สามารถผลิตกรดมะนาวได้ ( Grewal และ Kalra , 1995 ) ในปี ค.ศ. 1932 มีรายงานว่า Wieland และ Sanderhoff สามารถผลิตกรดมะนาวโดยยีสต์ได้เป็นครั้งแรกโดยใช้อะซิเตดเป็นวัตถุดิบในการผลิต ( อ้างถึงใน Cartledge , 1987 ) สำหรับแบคทีเรียดังกล่าวให้ผลผลิตกรดมะนาวต่ำกว่ายีสต์และเชื้อรา จึงไม่ค่อยได้รับความสนใจในการผลิตระดับอุตสาหกรรม ( Marsion , 1988 ) ในปัจจุบันการผลิตกรดมะนาวเพื่อเป็นการค้าจะผลิตจากกระบวนการหมักโดยใช้เชื้อรา *Aspergillus niger* และบางส่วนผลิตจากยีสต์ *Yarrowia lipolytica* ( Matthey , 1992 )

### 1.1.1 กรดมะนาวที่พบในธรรมชาติ

กรดมะนาวปรากฏได้ในพืชและสัตว์ ในพืชจะพบมากในพืชตระกูลส้มโดยจะอยู่ในรูปกรดอัสระ หรือรูปของเกลือผลไม้ เมล็ด และน้ำผลไม้ เป็นต้น ในสัตว์กรดมะนาวจะพบที่บริเวณกล้ามเนื้อและของเหลวในร่างกายโดยจะอยู่ในรูปซิเตรตไอออน กรดมะนาวจะพบในซีรัมปริมาณ 1 มิลลิกรัมต่อน้ำหนัก 1 กิโลกรัม ในระบบหมุนเวียนของร่างกายมนุษย์จะมีการขับออกทางปัสสาวะประมาณ 0.2 - 1.0 กรัม ต่อวัน นอกจากนี้ยังมีกรดมะนาวที่พบในธรรมชาติอื่น ๆ ดังรายละเอียดตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ปริมาณกรดมะนาวที่พบในธรรมชาติ ( Gray และ Philip , 1991 )

พืช	ผักและผลไม้		กล้ามเนื้อและของเหลวในร่างกายของสัตว์	
		% น้ำหนัก	บริเวณที่พบ	ppm
มะนาว		4.0 - 8.0	เลือด	15
องุ่น		1.2 - 2.1	พลาสมา	25
ส้ม		0.6 - 1.0	เซลล์เม็ดเลือดแดง	10
องุ่นแห้งสีดำ		1.5 - 3.0	น้ำนม	500 - 1250
องุ่นแห้งสีแดง		0.7 - 1.3	ปัสสาวะ	100 - 750
ราสเบอร์รี่		1.0 - 1.3	ต่อมไทรอยด์	750 - 900
สตรอเบอร์รี่		0.6 - 0.8	ไต	20
แอปเปิ้ล		0.008	กระดูก	7500
มันฝรั่ง		0.3 - 0.5	น้ำลาย	4 - 24
มะเขือเทศ		0.25	เหงื่อ	1 - 2
หน่อไม้ฝรั่ง		0.08 - 0.2	น้ำตา	5 - 7
ถั่ว		0.05		
ข้าวโอ๊ต		0.02		
ผักกาดหอม		0.016		
มะเขือขาวหรือม่วง		0.01		

### 1.1.2 จุลินทรีย์ที่สามารถผลิตกรดมะนาว

มีจุลินทรีย์หลายชนิด เช่น ยีสต์ แบคทีเรีย และราที่สามารถผลิตกรดมะนาวได้ เช่น ยีสต์ *Candida oleophila* (Ishi, Nakajima และ Iwakura, 1972), *.lipolytica*, *C. tropicalis* (Okashi et al., 1987) *C. subtropicalis*, เชื้อรา *Aspergillus niger*, *A. wenti* (Karaw และ Waksman, 1964), *A. carbonarius*, *A. aculeatus* (Dein และ Emaiish, 1979) *Penicillium luteum*, *P. citrinum*, *P. resticum*, *P. janthiellum* และแบคทีเรีย *Bacillus licheniformis* (Sardinas, 1972), *B. subtilis* (Kubicek และ Rohr, 1982) เป็นต้น

### 1.2 คุณสมบัติทางกายภาพ

กรดมะนาวมีลักษณะเป็นผลึกสีขาว มีรสเปรี้ยว มีความเป็นพิษต่ำ มีความสามารถในการละลายน้ำได้สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สามารถถูกย่อยสลายได้ง่าย กรดมะนาวแอนไฮดรัสมีลักษณะผลึกเป็น monoclinic holohedral น้ำหนักโมเลกุล 192.12 จุดหลอมเหลวเท่ากับ  $153^{\circ}\text{C}$  ค่าความหนาแน่นเท่ากับ 1.665 กรัม . ลบ. ซม.<sup>-1</sup> ที่อุณหภูมิ  $25^{\circ}\text{C}$  (Matha และ Rosemary, 1983; Robert, Melrin และ William, 1988-1989) ค่าการแตกตัวของกรดมะนาวเมื่อเป็นสารละลาย ค่า  $\text{pK}_1 = 3.128$ ,  $\text{pK}_2 = 4.761$  และ  $\text{pK}_3 = 6.396$

กรดมะนาวโมโนไฮเดรตมีลักษณะผลึกเป็น orthorhombic น้ำหนักโมเลกุล 210.14 ผลึกกรดมะนาวสูญเสียน้ำในผลึกที่อุณหภูมิ  $70 - 75^{\circ}\text{C}$  มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ  $135 - 152^{\circ}\text{C}$  ค่าความหนาแน่นเท่ากับ 1.542 กรัม. ซม.<sup>-1</sup> และสมบัติอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 สมบัติของกรดมะนาว ( Israel และ Richard , 1991 )

สมบัติกรดมะนาว	กรดมะนาวแอนไฮไดรต์	กรดมะนาวโมโนไฮเดรต
สูตรโมเลกุล (formula)	$C_6H_8O_7$	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
น้ำหนักโมเลกุล ดาลตัน (molecular mass)	192.12	210.14
ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity)	1.665	1.542
จุดหลอมเหลว ( $^{\circ}C$ ) (melting point)	153	135-152
สารละลาย 1 นอร์มัล	พีเอช 2	พีเอช 1.95
ความสามารถในการละลาย ที่อุณหภูมิ $25^{\circ}C$ (ก./100 มล.)		
น้ำ	162	209
เอทานอล	59	90
อีเธอร์	0.75	1.6

### 1.3 มาตรฐานของกรดมะนาว

กรดมะนาวที่มีคุณภาพดีนั้น จะต้องมียุณลักษณะที่ได้มาตรฐานตามเกณฑ์ที่กำหนด สำหรับประเทศไทยนั้นกรดมะนาวจะต้องมียุณลักษณะที่ต้องการเป็นไปตามเกณฑ์มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมกรดซิตริก โดยกำหนดคุณลักษณะดังนี้ คือ

1. ลักษณะทั่วไป : เป็นผลึกไม่มีสีหรือเป็นผงสีขาว ไม่มีกลิ่น เมื่อตรวจพินิจละลายได้ดีในน้ำ ในอัตราส่วนประมาณ 1 : 1 และในเอทานอลในอัตราส่วนประมาณ 1 : 5
2. คุณลักษณะทางเคมี : จะต้องแสดงคุณลักษณะทางเคมีที่ต้องการ เช่น ร้อยละของความบริสุทธิ์, น้ำ และกากที่เหลือจากการเผา เป็นต้น โดยได้แสดงรายละเอียดไว้ในตารางที่ 1.3

ส่วนเกณฑ์มาตรฐานของต่างประเทศที่กำหนดไว้ใน Food Chemicals Codex คือ

1. ลักษณะทั่วไป : เป็นผลึกไม่มีสีหรือเป็นผงสีขาว ไม่มีกลิ่น เมื่อตรวจพินิจละลายได้ดีในน้ำ กรดมะนาว 1 กรัม ละลายได้ในน้ำ 0.5 มิลลิลิตร ในเอทานอล 2 มิลลิลิตร และในอีเธอร์ 30 มิลลิลิตร

#### 2. คุณลักษณะทางเคมี

กรดมะนาวจะต้องมีความบริสุทธิ์ในสภาพแห้งร้อยละ 99.5 – 100.5 น้ำร้อยละไม่เกิน 0.5 ในกรดซิตริกแอนไฮไดรต และไม่เกิน 8.8 สำหรับกรดมะนาวโมโนไฮเดรต กากที่เหลือจากการเผา ร้อยละไม่เกิน 0.05 เป็นต้น ซึ่งใกล้เคียงกับเกณฑ์มาตรฐานของประเทศไทย แต่ก็มีบางหลักเกณฑ์ที่แตกต่าง เช่น โลหะหนัก (คำนวณเป็นตะกั่ว) ไม่เกิน 0.5 มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม กรดซิตริกจะมีไพโรโคเคซิมอนีนไม่เกิน 0.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เป็นต้น

(Robinson, 1996)

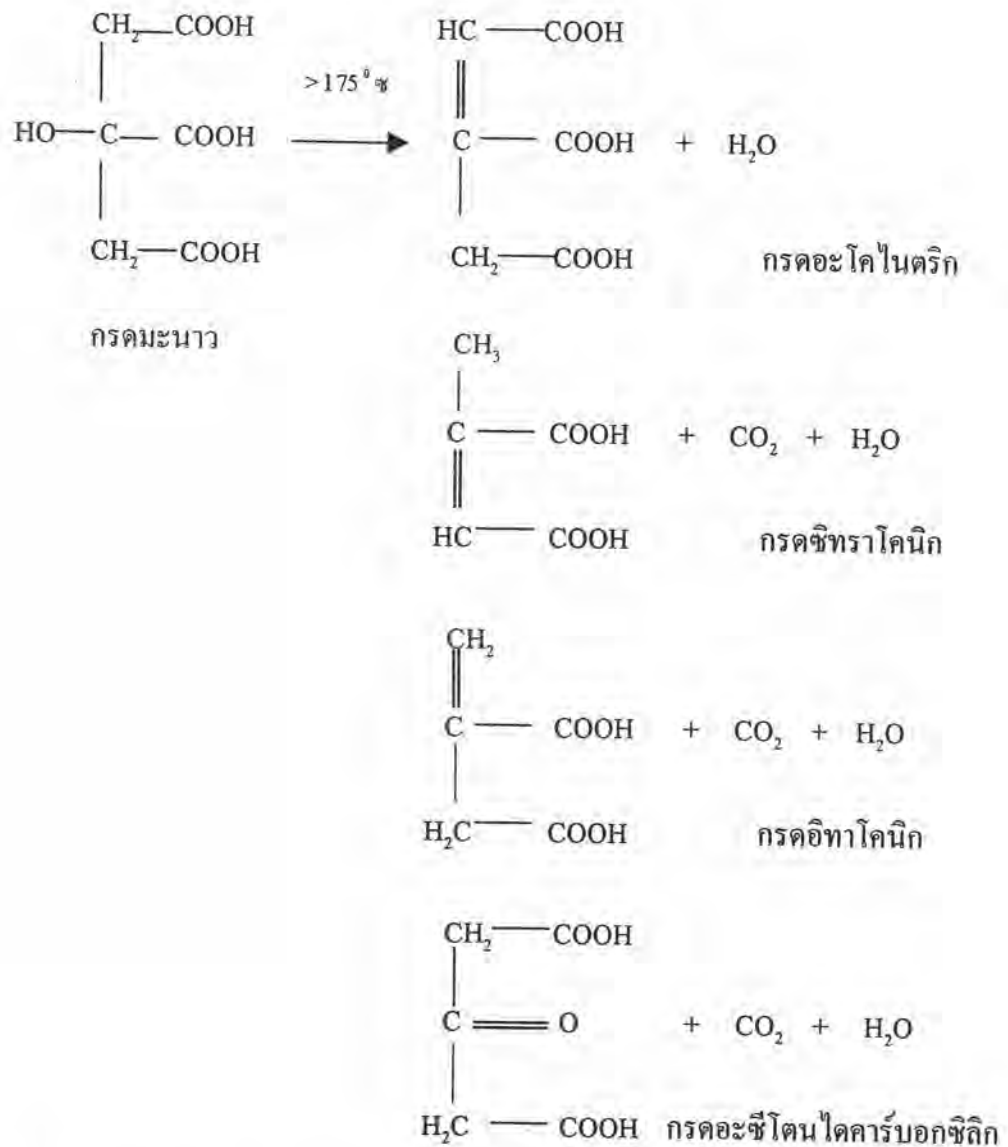
ตารางที่ 1.3 คุณลักษณะทางเคมีตามมาตรฐานของกรดมะนาว

รายการ ที่	คุณลักษณะ	เกณฑ์ที่กำหนด	
		กรดซิทริกโมโนไฮเดรต	กรดซิทริกแอนไฮดริต
1	ความบริสุทธิ์ $C_6H_8O_7$ , จำนวนใน สภาพแห้ง ร้อยละ	99.5 ถึง 101.0	99.5 ถึง 101.0
2	น้ำ ร้อยละ	7.5 ถึง 8.8	ไม่เกิน 0.5
3	กากที่เหลือจากการเผา ร้อยละ ไม่เกิน	0.05	0.05
4	ออกซาเลต มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ไม่เกิน	350	350
5	ซัลเฟต มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ไม่เกิน	150	150
6	สารหนู มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ไม่เกิน	3	3
7	โลหะหนัก ( จำนวนเป็นตะกั่ว ) มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ไม่เกิน	10	10
8	แบเรียม	สารละลายตัวอย่างต้องไม่ขุ่นกว่าสาร ละลายมาตรฐาน สอบเทียบ	
9	แคลเซียม มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ไม่เกิน	200	200
10	เหล็ก มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ไม่เกิน	50	50
11	คลอไรด์ มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ไม่เกิน	50	50
12	สารที่สลายให้คาร์บอนได้ง่าย (ready carbonizable substrate)	สีของสารละลายตัวอย่าง ต้องไม่เข้มกว่าสี ของสารละลายมาตรฐาน	

ที่มา : พระราชบัญญัติมาตรฐานอุตสาหกรรม ( กรดซิทริก ) พ.ศ. 2535

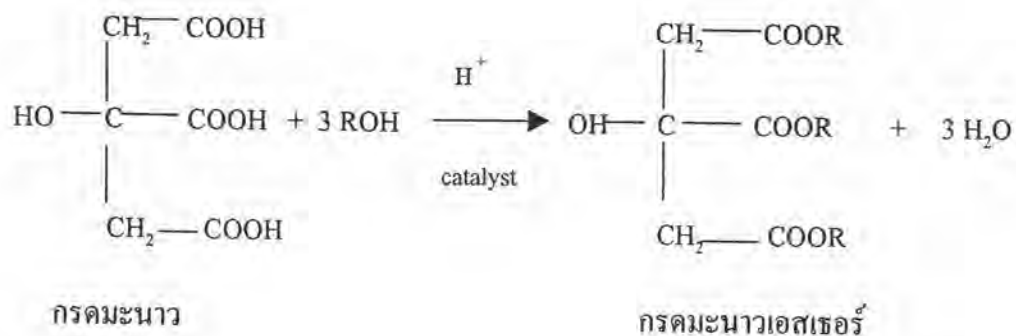
#### 1.4 คุณสมบัติทางเคมี ( Gray และ Philip, 1991 )

1.4.1 ปฏิกิริยาการสลายตัว (decomposition) กรดมะนาวจะสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า  $175^{\circ}\text{C}$  กลายเป็น กรดอะโคนิตรีก (aconitric acid) กรดซิทร้าโคนิก (citraconic acid) กรดอิทาโคนิก (itaconic acid) กรดอะซีโตนไดคาร์บอกซิลิก (acetonedicarboxylic acid) คาร์บอนไดออกไซด์ และ น้ำ ดังแสดงในรูปที่ 1.1



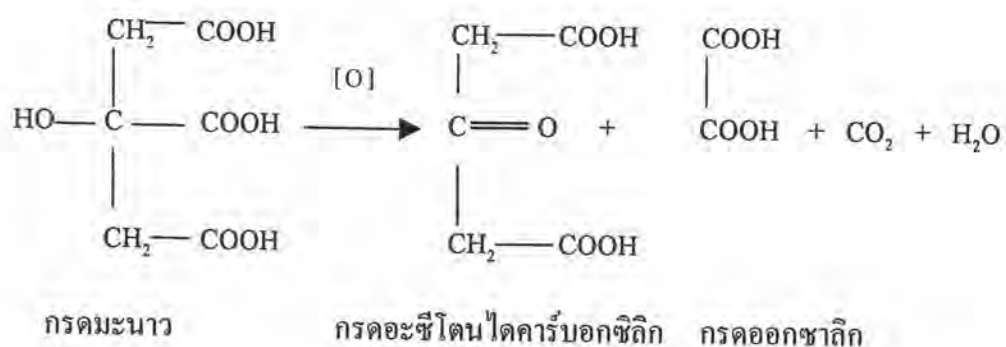
รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดมะนาวที่อุณหภูมิสูงกว่า  $175^{\circ}\text{C}$  ( Gray และ Philip, 1991 )

1.4.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (esterification) กรดมะนาวสามารถเกิดปฏิกิริยานี้โดยทำปฏิกิริยากับสารประเภทแอลกอฮอล์ ภายใต้สภาวะอะซีโอโทรปิก (azeotropic) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กรดซัลฟิวริก หรือ พารา-โทลูอินซัลโฟนิก (p-toluenesulfonic acid) เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดมะนาว (Gray และ Philip, 1991)

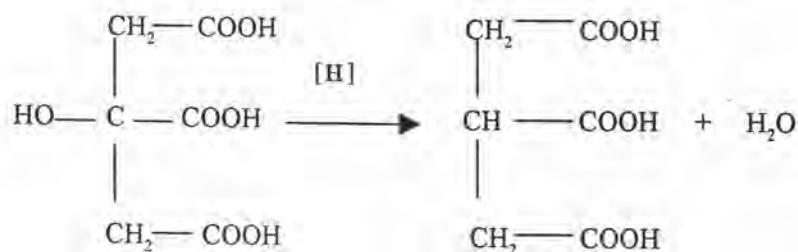
1.4.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) กรดมะนาวสามารถเกิดปฏิกิริยานี้โดยทำปฏิกิริยากับสารประเภทออกซิไดซ์ เช่น ไฮโปคลอไรท์ กรดไนตริก เปอร์มังกานेट ฯลฯ ได้ผลิตผลเป็น กรดอะซีโตนไดคาร์บอกซิลิก กรดออกซาลิก คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดมะนาว (Gray และ Philip, 1991)



1.4.4 ปฏิกริยารีดักชัน ( reduction ) กรดมะนาวสามารถเกิดปฏิกริยานี้โดยทำปฏิกริยากับสารประเภทรีดิวซ์ ได้ผลิตผลเป็น กรด 1-2-3- โพรเพนไตรคาร์บอกซิลิก ดังแสดงในรูปที่ 1.4



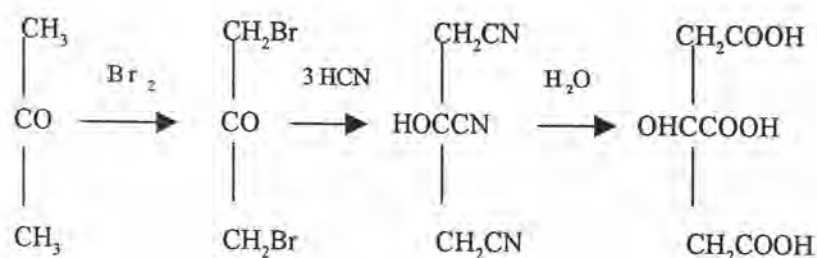
กรดมะนาว

กรด 1-2-3 โพรเพนไตรคาร์บอกซิลิก

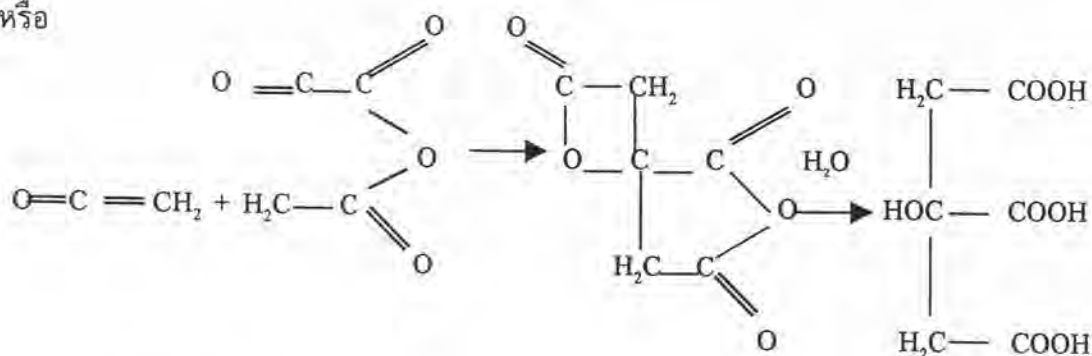
รูปที่ 1.4 ปฏิกริยารีดักชันของกรดมะนาว ( Gray และ Philip , 1991 )

### 1.5 การสังเคราะห์กรดมะนาว

กรดมะนาวสามารถสังเคราะห์จากห้องปฏิบัติการ โดยเริ่มต้นจากสารอะซีโตนทำปฏิกริยากับสารโบรมีนและสารไฮโดรเจนไซยาไนด์ ซึ่งถือว่าสารประกอบเหล่านี้เป็นสารอันตราย ดังนั้นการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จึงไม่เป็นที่นิยม ดังแสดงในรูปที่ 1.5



หรือ



รูปที่ 1.5 ปฏิกริยาการสังเคราะห์กรดมะนาว ( Verhoff, 1986 ; McKetta , 1976 )

## 1.6 การแยกและการตกผลึกกรรมะนาว

การแยกกรรมะนาวเริ่มจากกระบวนการแยกจุลินทรีย์ออกจากน้ำหมัก ในกรณีที่หมักด้วย รากจะใช้เครื่องเหวี่ยงกรองแยกสายใยรากออกจากน้ำหมัก และในกรณีที่หมักด้วยแบคทีเรียหรือยีสต์ นั้นจุลินทรีย์จะถูกแยกในขั้นตอนการละลายตะกอนแคลเซียมซิเตรต ส่วนสารปนเปื้อนในน้ำหมัก ขึ้นกับวัตถุดิบเริ่มต้นที่ใช้ในการหมักกรรมะนาว เช่น คาร์โบไฮเดรต โปรตีน เกลือ โลหะหนัก เป็นต้น วิธีการแยกกรรมะนาวโดยทั่วไปมี 4 วิธี ดังต่อไปนี้

### 1.6.1 การสกัดแยกกรรมะนาว ( Solvent Extraction )

ได้มีการพัฒนาการแยกกรรมะนาวด้วยวิธีนี้ในปี 1970 ( Gray และ Philip , 1991 ) ซึ่งวิธีนี้มีข้อดีคือ ไม่มีของเหลือทิ้งจากกระบวนการแยก เช่น แคลเซียมซัลเฟต ( ยิปซัม ) ซึ่งเกิดขึ้นในขั้นตอนการแยกกรรมะนาวโดยการตกตะกอน แต่ก็มีข้อเสีย คือ สารเคมีที่ใช้สกัดมีราคาแพงและไม่เหมาะสมกับน้ำหมักที่ใช้กากน้ำตาลเป็นวัตถุดิบ เพราะการแยกด้วยวิธีนี้จะมีสารปนเปื้อนอื่นๆ จากน้ำหมักขั้นตอนการสกัดกรรมะนาวด้วยตัวทำละลายสามารถจำแนกได้ดังต่อไปนี้ ( Lockwood , 1979; Beniel , Blumberg และ Hajdu , 1981 )

#### 1.6.1.1 การสกัดกรรมะนาวด้วยตัวทำละลายอินทรีย์

โดยการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ซึ่งต้องมีคุณสมบัติละลายน้ำได้น้อยหรือไม่ละลายเลย ได้แก่สารจำพวกอะลิฟาติกอัลกอฮอล์ คีโตน และอีเธอร์ เป็นต้น ข้อจำกัดของตัวทำละลายอินทรีย์เหล่านี้คือใช้ได้กับน้ำหมักที่มีกรรมะนาวเข้มข้นสูงเท่านั้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้ตัวทำละลายเอมีน ที่มีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำ ซึ่งสามารถสกัดกรรมะนาวจากน้ำหมักความเข้มข้นต่ำได้ เมื่อแยกกรรมะนาวออกจากตัวสกัดแล้วส่วนเอมีนต้องนำไปกลั่นลำดับส่วนเพื่อแยกให้บริสุทธิ์ก่อนนำไปใช้สกัดอีก ( Beniel , Blumberg และ Hajdu , 1981 )

1.6.1.2 การสกัดกรรมะนาวด้วยเกลือเอมีน การสกัดด้วยเกลือเอมีนเพื่อแยกกรรมะนาวอินทรีย์ในน้ำหรือน้ำหมักด้วยเกลือเอมีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ เกลือเอมีนอาจประกอบด้วยเอมีน 1, 2, 3 หมู่ เกาะรวมกันอยู่กับหมู่คาร์บอน 20 อะตอมขึ้นไป หรือเป็นส่วนผสมของหมู่เอมีน 2 หมู่ หรือมากกว่า 2 หมู่ เป็นเกลือเอมีนสายยาว การสกัดกรรมะนาวด้วยตัวทำละลายเกลือเอมีนขึ้นกับสภาวะที่ใช้ในการสกัด เช่นอุณหภูมิที่ใช้ในการสกัดกรรมะนาวต้องไม่ต่ำกว่า 20 °C เกลือเอมีนที่ใช้ต้องมีความจำเพาะสูง เป็นต้น หลังจากนั้นต้องสกัดแยกกรรมะนาวออกจากตัวทำละลายเอมีนอีกครั้ง ( back - extraction ) ด้วยน้ำ อุณหภูมิที่ใช้ในขั้นตอนสกัดกลับ ต้องใช้อุณหภูมิสูงคือไม่ต่ำ

กว่า 80% เพื่อแยกกรดมะนาวให้อยู่ในน้ำ สารละลายกรดมะนาวจะถูกทำให้เข้มข้นขึ้น และตกผลึกกรดมะนาวในขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ ต่อไปการสกัดกรดมะนาวจากน้ำหมักโดยวิธีนี้ เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการแยกกรดมะนาวสูง สามารถสกัดซ้ำได้หลายครั้ง เปลือกของเอมีนที่นิยมใช้เป็นตัวสกัด ได้แก่

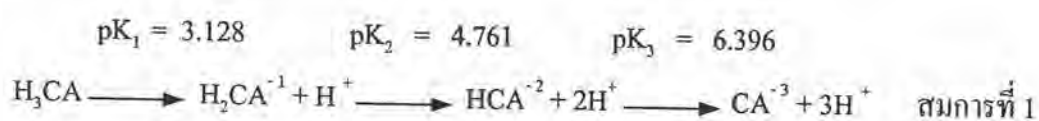
1. ไทรลอริลเอมีน กับ กรดโอเลอิก ในตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน
2. ไทรลอริลเอมีน กับ กรดไดเอทิลเฮกซิล ฟอสฟอริก ในตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน
3. ไทรลอริลเอมีน กับ กรด 2-โบรโมเฮกซาโนนิก ในตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน
4. ไทรลอริลเอมีน กับ โซลีน

ประสิทธิภาพการสกัดกรดมะนาวจากน้ำหรือน้ำหมักขึ้นกับคุณสมบัติเฉพาะของสารเคมีที่ใช้เป็นตัวสกัด สภาวะที่ใช้สกัด และจำนวนขั้นตอนที่ใช้ในการสกัดเพื่อให้สูญเสียกรดมะนาวน้อยที่สุด ( Beniel และ Isarael , 1982 )

#### 1.6.2 การใช้เรซินแยกกรดมะนาวจากน้ำหมัก

กระบวนการแยกกรดมะนาวใช้หลักการจับกรดมะนาวจากน้ำหมักด้วยเรซิน ซึ่งเป็นสารโพลีเมอร์ต่อกันเป็นสายยาว โครงสร้างหลักส่วนใหญ่ คือ styrene-poly-( vinyl ) benzene มีคุณสมบัติไม่แตกตัวในสารละลาย ( nonionogenic ) ไม่ชอบน้ำ ( hydrophobic ) ไม่ละลายน้ำ ( water insoluble ) ซึ่งเรซินแต่ละชนิดก็จะมีคุณสมบัติแตกต่างกันคือ เปอร์เซ็นต์ปริมาตรของช่องว่าง ( porosity volume percent ) ความหนาแน่นของโครงสร้าง ( skeletal density ) ขนาดของเม็ดเรซิน ( mesh size ) และพื้นที่ผิวโดยเฉลี่ย พื้นที่ผิวของเรซินอยู่ในช่วง 10-2,000 ตารางเมตรต่อกรัม แต่ที่นิยมใช้คือ 100-1,000 ตารางเมตรต่อกรัม ( Meitzner และ Oline , 1983 )

สารละลายกรดมะนาวจะอยู่ในรูปเสถียรไม่แตกตัว หรืออยู่ในรูปการแตกตัวเป็นซิเทรตไอออน ไฮโดรเจนไอออน ขึ้นกับค่าพีเอชของกรดมะนาว ซึ่งมีค่าคงที่ของการแตกตัวในสารละลาย  $pK_1 = 3.128$  ,  $pK_2 = 4.761$  และ  $pK_3 = 6.396$  ดังแสดงในรูปที่ 1.6 ( Kulprathipanja และ Hoffman , 1988 )



รูปที่ 1.6 การแตกตัวของกรดมะนาวในสารละลาย ( Kulprathipanja และ Hoffman , 1988 )

จากสมการของการแตกตัวกรดมะนาวในสารละลายเปลี่ยนตามพีเอชของกรดมะนาว เมื่อพีเอชของสารละลายกรดมะนาวมีค่าต่ำ กรดมะนาวจะอยู่ในรูปไม่แตกตัว คือ จะอยู่ในรูป  $H_2CA$  เป็นส่วนใหญ่ ทำให้กรดมะนาวที่อยู่ในรูปรีดิวซิง คือ ซิทรตไอออน ลดลงด้วย

การผ่านน้ำหมักกรดมะนาวไปยังเรซินในคอลัมน์เพื่อแยกกรดมะนาวออกจากสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ (raffinate component) โดยใช้เรซินที่เป็นเบสอ่อนๆ เมื่อผ่านน้ำหมักในคอลัมน์เรซินจะจับกรดมะนาวไว้ โดยสารปนเปื้อนในน้ำหมักจะไหลผ่านคอลัมน์ออกไป หลังจากนั้นจึงชะกรดมะนาวออกจากคอลัมน์ด้วยน้ำหรือกรดซัลฟิวริกเจือจาง ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 0.01 – 1.0 นอร์มัล (Kulprathipanja และ Hoffman, 1989) กรดอื่นๆที่ใช้ไล่แทนที่กรดมะนาว ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก แต่ประสิทธิภาพการแทนที่ต่ำกว่ากรดซัลฟิวริก จากรายงานการแยกกรดมะนาวให้บริสุทธิ์โดยวิธีจับด้วยเรซิน ต้องคำนึงถึงคุณสมบัติของเรซิน เรซินที่เหมาะสมควรมีความจำเพาะกับกรดมะนาวได้แม่นยำ และจับได้ดีกว่าสารปนเปื้อนในน้ำหมัก โดยพิจารณาได้จากค่าคงที่จำเพาะในการจับกรดมะนาว นอกจากความจำเพาะของเรซินในการจับกรดมะนาวควรมีความจำเพาะสูง และมีความจุในการจับกรดมะนาวสูง

### 1.6.3 การแยกกรดมะนาวออกจากน้ำหมักโดยวิธีอิเล็กโตรไดอะไลซิส

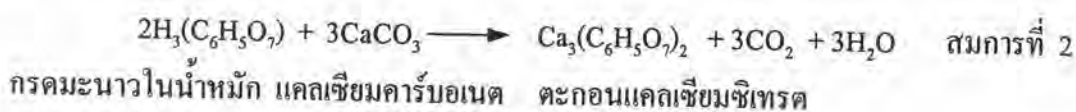
อิเล็กโตรไดอะไลซิส เป็นวิธีการแยกโดยใช้กระแสไฟฟ้าในการทำให้สารละลายแตกตัวเป็นไอออน และใช้เมมเบรนของการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นเชื้อเลือกผ่านไอออนที่ต้องการ โดยที่แคโทดไอออนเมมเบรนจะยอมให้แคโทดไอออนผ่านเท่านั้น ขณะที่แอนไอออนและสารที่ไม่แตกตัวจะไม่สามารถผ่านได้ เช่นเดียวกับแอนไอออนเมมเบรนจะยอมให้แอนไอออนผ่านเท่านั้น ขณะที่แคโทดไอออนและสารที่ไม่แตกตัวไม่สามารถผ่านได้ (Douglas, 1997) ข้อดีของเทคนิควิธีการนี้คือ สารเคมีที่ใช้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้นผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมจะน้อยมาก (Simon, 1991) ซึ่งปัจจุบันอุตสาหกรรมต่าง ๆ ก็เริ่มหันมาสนใจวิธีการนี้มากขึ้น และจากข้อดีดังกล่าวจึงได้มีการนำวิธีการนี้มาใช้กับการแยกกรดมะนาวออกจากน้ำหมัก โดยที่กรดมะนาวจะอยู่ในรูปของโซเดียมซิเตรต (Sappino, Mancini และ Moresi, 1996) แต่ข้อเสียของวิธีการนี้คือ เกิดปัญหาเนื่องจากการอุดตันที่เมมเบรน และจากการที่กรดมะนาวมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ต่ำ ดังนั้นจึงต้องใช้พลังงานสูงเพื่อที่ทำให้ไอออนเกิดการเคลื่อนที่ (Novalic, Okwor และ Kulbe, 1996) นอกจากนี้อุปกรณ์ที่ใช้ค่อนข้างมีราคาแพง

#### 1.6.4 การแยกกรดมะนาวจากน้ำหมักโดยการตกตะกอน

วิธีการแยกสารละลายกรดมะนาวในน้ำหมักออกจากสารปนเปื้อนอื่น ๆ สามารถตกตะกอนแยกได้สารประกอบของเกลืออัลคาไลน์เอริทจากน้ำหมักที่มีสารปนเปื้อนมาก เช่น สารจำพวกคาร์โบไฮเดรต โปรตีน เกลือ และกรดอินทรีย์อื่นๆ เป็นต้น ถึงแม้ว่าการแยกสารละลายกรดมะนาวออกจากน้ำหมักโดยวิธีนี้จะเกิดของแข็งปริมาณมาก ( แคลเซียมซัลเฟตหรือยิปซัม ) แต่ก็ได้มีการลดปริมาณของแข็งโดยการนำยิปซัมไปใช้ในการทำปูนปลาสเตอร์ ถมที่ หรือใช้ในการปรับสภาพดิน เป็นต้น นอกจากนี้เราสามารถเปลี่ยนแคลเซียมซัลเฟตให้กลับมาอยู่ในรูปแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยการนำแคลเซียมซัลเฟตมาทำปฏิกิริยากับ แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตกับสารละลายแอมโมเนีย ( Kaczmarowicz , Olasik และ Walisch , 1985 ) ดังนั้นในปัจจุบันวิธีการผลิตด้วยวิธีนี้ก็ยังเป็นที่ยอมรับกันอยู่ อย่างไรก็ตามยังไม่มีรายงานการตกผลึกกรดมะนาวจากน้ำหมักได้โดยตรง ต้องมีขั้นตอนการแยกและตกผลึกกรดมะนาวให้บริสุทธิ์หลายขั้นตอน ( Matthey , 1992 ) สามารถอธิบายได้ดังนี้

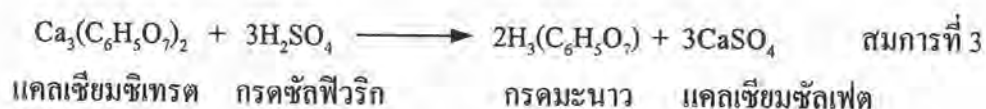
ขั้นตอนที่ 1 การแยกจุลินทรีย์ออกจากน้ำหมัก ในกรณีถ้าน้ำหมักได้จากการหมักจากเชื้อรา การแยกสายใยราสามารถกรองออกจากน้ำหมักหรือเหวี่ยงด้วยเครื่องเหวี่ยง ( centrifuge )

ขั้นตอนที่ 2 การตกตะกอนแยกกรดมะนาวออกจากน้ำหมัก สารที่ใช้ตกตะกอนได้แก่แคลเซียมคาร์บอเนต หลังจากได้ตกตะกอนของกรดมะนาวในรูปเกลืออัลคาไลน์เอริทแล้ว กรองแยกตะกอนออกจากน้ำหมัก ขณะกรองต้องล้างสารปนเปื้อนที่จับตะกอนออกด้วยน้ำให้สะอาด ซึ่งปฏิกิริยาการตกตะกอนกรดมะนาวด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตแสดงในรูปที่ 1.7



รูปที่ 1.7 ปฏิกิริยาการตกตะกอนกรดมะนาวด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ( Matthey , 1992 )

ขั้นตอนที่ 3 การละลายตะกอนกรดมะนาว หลังจากการล้างตะกอนเกลือของกรดมะนาวด้วยน้ำ สารปนเปื้อนต่างๆ รวมไปถึงเซลล์ยีสต์หรือแบคทีเรียบางส่วนในน้ำหมักจะถูกแยกออกไป ตะกอนกรดมะนาวจะถูกละลายด้วย กรดซัลฟิวริก หรือ กรดอินทรีย์อื่นๆ เช่น กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริก และกรดไนตริก เป็นต้น ซึ่งปฏิกิริยาการละลายตะกอนเกลือแคลเซียมซิทเรตด้วยกรดซัลฟิวริกแสดงในรูปที่ 1.8

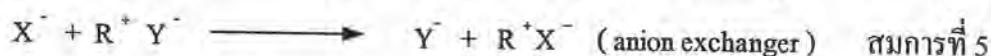
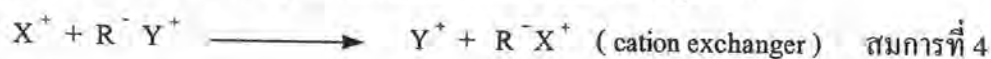


รูปที่ 1.8 ปฏิกิริยาการละลายตะกอนเกลือแคลเซียมซีเทรตด้วยกรดซัลฟิวริก (Mattey, 1992)

จากสมการที่ 3 เมื่อละลายเกลือของกรดมะนาวด้วยกรดซัลฟิวริก ไอออนของแคลเซียมจะรวมตัวกับไอออนซัลเฟตกลายเป็นตะกอนแคลเซียมซัลเฟต และได้สารละลายกรดมะนาวกลับคืนมา ดังนั้นจึงสามารถแยกสารละลายกรดมะนาวออกจากแคลเซียมซัลเฟตรวมทั้งเซลล์ยีสต์จากการกรอง ส่วนภาวะที่เหมาะสมในการละลายตะกอนแคลเซียมซีเทรตด้วยกรดซัลฟิวริกขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการละลาย ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก เป็นต้น แต่ถ้าหากอุณหภูมิในการละลายตะกอนสูงเกินไปจะทำให้กรดมะนาวบางส่วนไม่เสถียรและเสียสภาพ (Edwin, 1960)

ขั้นตอนที่ 4 การแยกสารปนเปื้อนออกจากกรดมะนาวด้วยเรซิน

โลหะอัลคาไลน์เอิร์ทและสารปนเปื้อนที่อยู่ในสารละลายกรดมะนาว สามารถกำจัดออกจากสารละลายกรดมะนาวด้วยเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออนและแคทไอออน หลักการแยกไอออนปนเปื้อน โดยโมเลกุลที่มีประจุจะถูกดูดซับด้วยเรซิน โมเลกุลเหล่านี้อาจจะถูกยึดหรือปล่อยออกมาได้โดยการแลกเปลี่ยนไอออน การแยกสารปนเปื้อนโดยใช้เรซินอาจแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน คือขั้นตอนแรกจับสารปนเปื้อนที่มีแคทไอออน คือ แคลเซียม ( $\text{Ca}^{2+}$ ) โพแทสเซียม ( $\text{K}^+$ ) โซเดียม ( $\text{Na}^+$ ) ด้วยเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออน และขั้นตอนการจับสารปนเปื้อนที่มีแอนไอออน เช่นคาร์บอเนต ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ซัลเฟต ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ด้วยเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออน หลังจากนั้นจึงชะไอออนสารปนเปื้อนด้วยกรดและเบส ทำให้สารปนเปื้อนหลุดออกจากคอลัมน์ ดังกลไกแบบง่าย ๆ ที่แสดงในสมการที่ 4 และ 5 ในรูปที่ 1.9



โดยที่ X = ไอออนของสารปนเปื้อน

Y = ไอออนที่เคลื่อนย้ายได้

R = โครงสร้างหลักของตัวแลกเปลี่ยนไอออน

รูปที่ 1.9 กลไกการแลกเปลี่ยนไอออนที่เคลื่อนย้ายได้ของเรซินกับไอออนของสารปนเปื้อน

ในสมการที่ 4 การแลกเปลี่ยนแคทไอออน สารเจือปน ( $X^+$ ) จะแข่งที่กับไอออนที่เคลื่อนย้ายได้ (counter ion) ( $Y^+$ ) ที่ตำแหน่ง  $R^-$  บนตัวแลกเปลี่ยนไอออน (cation exchanger) สำหรับการแลกเปลี่ยนไอออนแบบแอนไอออน (anion exchanger) (สมการที่ 5) แอนไอออนของสารเจือปน ( $X^-$ ) จะแข่งที่กับไอออนที่เคลื่อนย้ายได้ ( $Y^-$ ) ที่ตำแหน่ง  $R^+$  การแยกสารปนเปื้อนดังกล่าวอาศัยความแตกต่างของ ionic strength ของไอออนในสารละลายและของเรซิน (Helfferich, 1962; Leader และ Leader, 1962)

#### สมบัติของเรซิน

โครงสร้างเป็นแบบเชื่อมขวาง (cross linked) หรือร่างแหสามมิติ (three-dimensional network) ที่มีพันธะโควาเลนต์ต่อกับหมู่ที่มีประจุ ถ้าหมู่ที่มาต่อ (fixed ion) นี้เป็นประจุลบก็ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก ที่เรียกว่า ตัวแลกเปลี่ยนแคทไอออน (cation exchanger resin) โดยหมู่ที่ใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนแคทไอออน (counter ion) คือ  $-SO_3H$  ซึ่งจัดเป็น strong cation exchanger resin หรือ  $-COOH$  ซึ่งจัดเป็น weak cation exchanger resin มันสามารถแลกเปลี่ยน  $H^+$  หนึ่งอะตอมต่อ  $Na^+$  หนึ่งอะตอม หรือ  $H^+$  สองอะตอมต่อ  $Ca^{2+}$  หนึ่งอะตอม

สำหรับหมู่ที่มาต่อกับเรซิน โดยพันธะโควาเลนต์ที่มีประจุบวก เรียกว่า ตัวแลกเปลี่ยนแอนไอออน (anion exchanger resin) ถ้าเป็น quaternary ammonium group ( $-N^+R_3$ ) มาต่อจะเป็นตัวแลกเปลี่ยนชนิด strong anion exchanger resin ส่วน weak anion exchanger resin จะเป็นพวก aromatic หรือพวก aliphatic amino group

#### ขั้นตอนที่ 5 การฟอกสีสารละลายกรดมะนาว

การฟอกสีเป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญ เพื่อให้กรดมะนาวมีความบริสุทธิ์ มากขึ้น สมบัติบางอย่าง เช่น สี กลิ่นและรสดีขึ้น กรดมะนาวมีความเสถียรมากขึ้น การฟอกสีเริ่มแรกใช้ถ่านกระดูก (bone char) ต่อมาได้พัฒนามาใช้ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) ชนิดเม็ด (granular activated carbon) และชนิดผง (powder activated carbon) การฟอกสีเกิดจากแรงกระทำช่วยกันระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลของสารปนเปื้อนที่ต้องการฟอกสี ยึดจับกับผิวถ่านด้วยพันธะแข็งแรงจนถึงพันธะอ่อนของ Van De Waals โดยประสิทธิภาพของการฟอกสีขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง ที่มีอิทธิพลเกี่ยวข้องในการฟอกสีกรดมะนาวได้แก่ (John, 1974)

##### 1. ชนิดของถ่านที่ใช้ฟอกสี

ในการคัดเลือกถ่านที่ดีต้องพิจารณาลักษณะการนำไปใช้งานที่เหมาะสม ถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ดเหมาะสำหรับฟอกสีแบบคอลัมน์ ชนิดผงเหมาะสำหรับฟอกสีแบบครั้งคราว (batch)

## 2. เวลาในการพอกสี

ถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ด ใช้เวลาในการพอกสีจนถึงสมดุลช้นานกว่าชนิดผง ประสิทธิภาพของการพอกสีด้วยถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ดจะบอกเป็นอัตราการใช้ไหลผ่านคอลัมน์ หากไหลผ่านเร็ว แสดงประสิทธิภาพการพอกสีที่ดี สำหรับการพอกสีแบบครั้งคราวที่ใช้ถ่านกัมมันต์ชนิดผงนั้น เวลาที่ใช้ในการพอกสีขึ้นกับสถานะที่ใช้ในการพอกสี

## 3. อุณหภูมิ

อุณหภูมิในการพอกสีกรดมะนาวเป็นการเร่งปฏิกิริยาในการพอกสีให้เกิดได้เร็วขึ้น ระบบการพอกสีเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการพอกสี การพอกสีในระบบสุญญากาศสามารถใช้ อุณหภูมิต่ำได้ แต่ต้นทุนการผลิตจะสูงขึ้น

## 4. ความเป็นกรด - ด่าง

การพอกสีกรดมะนาวที่มีค่าความเป็นกรดสูง ควรเลือกชนิดของถ่านที่สามารถพอกสี กรดมะนาวได้อย่างมีประสิทธิภาพในสถานะที่เป็นกรด

## 5. ความเข้มข้นของกรดมะนาว

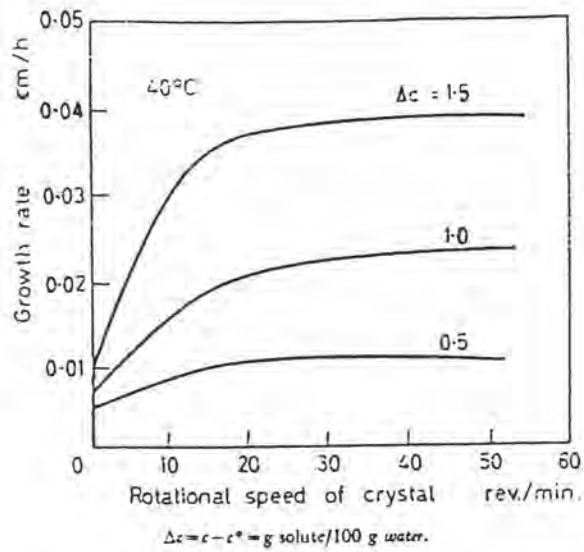
ระดับความเข้มข้นที่เหมาะสมในการพอกสีกรดมะนาวจะต้องต่ำกว่าจุดอิ่มตัว เนื่องจาก ที่ความเข้มข้นในระดับอิ่มตัวนั้น การพอกสีจะทำให้กรดมะนาวจับเกาะกับถ่านทำให้สูญเสียประสิทธิภาพการแยกกรดมะนาว การพอกสีกรดมะนาวในระดับอุตสาหกรรม อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำงานต้องออกแบบให้มีความเหมาะสม เช่น วัสดุที่ใช้ทำอุปกรณ์เป็นสแตนเลสที่ทนการกัดกร่อน เป็นต้น

## ขั้นตอนที่ 6 การตกผลึกกรดมะนาว

การตกผลึกกรดมะนาวเป็นขั้นตอนสุดท้ายของการแยกกรดมะนาวให้บริสุทธิ์ก่อน ทำให้แห้งเพื่อคัดขนาดและบรรจุต่อไป ซึ่งการตกผลึกเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสารละลายที่เป็นของเหลว หรือแก๊ส แล้วมีการรวมตัวเป็นวิภาคของแข็งแยกออกมาเรียกว่าผลึก โดยส่วนมากจะเป็นวิภาคของแข็งแยกออกจากของเหลว (Mulim, 1972) การที่ของเหลวจะสามารถตกผลึกได้ สารละลายนั้นจะต้องมีความเข้มข้นมาก ๆ หรือสารละลายนั้นอิ่มตัวขยงจนกระทั่งเกิดผลึกขึ้น ซึ่งเรียกว่า นิวเคลียไอ (nuclei) ปรากฏการณ์นี้จะเรียกว่า นิวเคลียเอชัน (nucleation) ส่วนปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการขยายขนาดของผลึกได้แก่

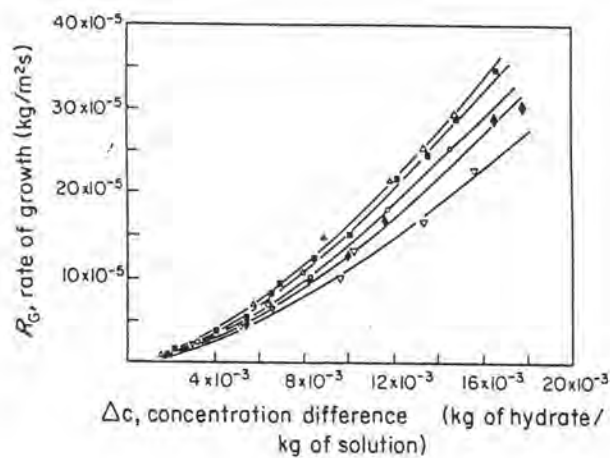
1. การปั่น ในช่วงแรกอัตราการขยายขนาดจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเร็วในการปั่นเพิ่มขึ้น แต่เมื่อถึงจุดหนึ่งความเร็วในการปั่นจะไม่มีผลต่ออัตราการขยายขนาด ซึ่งแสดงไว้ดังรูปที่ 1.10





รูปที่ 1.10 ผลของความเร็วในการปั่นต่ออัตราการขยายขนาดของโซเดียมไรโอซัลเฟต ที่ 40 °C (Mulin, 1972)

- ขนาดของผลึก ผลของขนาดของผลึกที่มีต่อการขยายขนาดยังไม่แน่นอน
- ค่าการอิมิตัววดยิ่ง ยิ่งสารละลายมีค่าการอิมิตัววดยิ่งมากก็จะยิ่งมีการขยายขนาดมากขึ้นด้วย ดังผลที่แสดงในรูปที่ 1.11



รูปที่ 1.11 อัตราการขยายขนาดของอลูมิเนียมโพแทสเซียมซัลเฟตที่อุณหภูมิ 32 °C (ขนาดของผลึก :  $\Delta = 1.96$  ,  $\blacklozenge = 1.4$  ,  $\circ = 0.99$  ,  $\blacktriangle = 0.75$ ) (Mulin, 1972)

4. อุณหภูมิ ผลของอุณหภูมิต่อการตกผลึกนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแนวโน้มของการขยายขนาดของผลึกจะมีมากขึ้น ดังตัวอย่างที่แสดงในตารางที่ 1.4

ตารางที่ 1.4 อัตราการตกผลึกของซูโครสที่อุณหภูมิต่าง ๆ (Mulin , 1972 )

อุณหภูมิ (°C)	อัตราการขยายขนาด (growth rate , g.m <sup>-2</sup> .min)
20	0.42
30	1.34
40	2.10
50	5.40
60	13.50
70	30.00

5. สิ่งเจือปน การมีสิ่งเจือปนจะให้ผลที่ไม่แน่นอนว่าจะเพิ่มหรือลดการขยายขนาด แต่ที่แน่นอนคือ จะเปลี่ยนคุณสมบัติทางกายภาพของการละลายซึ่งอาจเกิดสภาพ salt-in คือจะทำให้ตัวถูกละลายละลายได้มากขึ้น หรือ เกิดสภาพ salt-out คือ จะทำให้ตัวถูกละลายตกตะกอนออกมา

ผลึกของกรดมะนาวโมโนไฮเดรตและกรดมะนาวแอนไฮดริส แตกต่างกันที่กรดมะนาวโมโนไฮเดรตตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำ โดยต่ำกว่า 36.6 °ซ ส่วนกรดมะนาวแอนไฮดริสควรจะตกผลึกภายใต้สภาวะอากาศที่สูงกว่าอุณหภูมิ 36.6 °ซ แต่อุณหภูมิที่เหมาะสมควรจะเป็น 50 °ซ หรือสูงกว่า (McKetta , 1976 ) การแยกผลึกออกจากน้ำหมักโดยการเหวี่ยงด้วยเครื่องเหวี่ยง น้ำหมักจะถูกย่นกลับ ไประเหยน้ำออกทำให้เข้มข้นเพื่อตกผลึกซ้ำ (Kubicek และ Rohr , 1986 )

### 1.7 ประโยชน์ของกรดมะนาว

กรดมะนาวเป็นกรดอินทรีย์ที่นิยมใช้กันมาก พบว่าทั่วโลกมีความต้องการกรดมะนาวประมาณปีละ 400,000 ตัน (Mattey, 1992 ) เนื่องจากกรดมะนาวเป็นกรดอ่อน ที่ให้รสเปรี้ยว มีความเป็นพิษต่ำ ค่า LD<sub>50</sub> ของกรดมะนาวในหนูมีค่าเท่ากับ 975 มิลลิกรัม / กิโลกรัม และสามารถถูกย่อยสลายได้ง่าย ดังนั้นจึงเป็นที่ยอมรับขององค์การอาหารและยา (FDA) และจากคุณสมบัติดังกล่าว จึงนิยมใช้กรดมะนาวกันมากในอุตสาหกรรมต่าง ๆ คยประมาณร้อยละ 60-75 ใช้ในอุตสาหกรรมอาหารและเครื่องดื่ม ประมาณร้อยละ 10 ของกรดมะนาวใช้ในอุตสาหกรรมยา ส่วนที่

เกลืออีกประมาณร้อยละ 15-30 ใช้ในอุตสาหกรรมอื่นๆ (Crueger, 1987) ดังรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 1.7.1 อุตสาหกรรมอาหารและเครื่องสำอาง

กรดมะนาวเป็นสารปรุงแต่งในอาหารและเครื่องสำอาง โดยช่วยส่งเสริมรสเปรี้ยว ในอาหารและเครื่องสำอาง ในผลิตภัณฑ์ประเภท เจลลี่ แยม ผู้ประกอบการนิยมใส่กรดมะนาวเพื่อปรับค่าความเป็นกรดต่าง และเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดเป็นเจล ในอาหารแช่แข็งกรดมะนาวจะช่วยป้องกันการเปลี่ยนสีและรสชาติโดยการยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ในอาหาร ส่วนในอาหารทะเลจะช่วยป้องกันการบูดเสียโดยรักษาค่าความเป็นกรดต่าง ของอาหารให้ต่ำเพื่อป้องกันการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ นอกจากนี้กรดมะนาวจะช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำมันและไขมัน เป็นต้น (Gray และ Philip, 1991)

#### 1.7.2 อุตสาหกรรมยา

กรดมะนาวและเกลือของกรดมะนาวสามารถใช้เป็นสารรักษาเลือดไม่ให้เลือดแข็งตัว ใช้เป็นตัวปรับกรด-ด่างในยา และเพิ่มความคงตัวของผลิตภัณฑ์ยา นอกจากนี้นิยมใช้ผสมกับสารไบคาร์บอเนตเพื่อให้เกิดฟองฟูในน้ำดื่ม เป็นต้น (Bouchard และ Merritt, 1979)

#### 1.7.3 อุตสาหกรรมอื่นๆ

จากคุณสมบัติการเป็นคีเลตติง (chelating) ของกรดมะนาว จึงใช้ผสมในน้ำยาขัดโลหะ น้ำยาล้างสนิม เพื่อป้องกันการเกิดโลหะออกไซด์บนผิวโลหะ ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางจะใช้เป็นสารละลายควบคุมความเป็นกรด-ด่าง ในน้ำยาทำความสะอาดใบหน้า ครีมนวดนม น้ำยาดัดผม เป็นต้น กรดมะนาวในรูปเอสเทอร์จะใช้เป็นพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) สำหรับภาชนะพลาสติกที่ใช้กับอาหาร ในอุตสาหกรรมผลิตผงซักฟอกและน้ำยาทำความสะอาด ได้มีการนำโซเดียมซิเตรตมาใช้แทนฟอสเฟต เนื่องจากเป็นสารที่ละลายและสลายได้ง่ายที่ pH และอุณหภูมิ สูงหรือต่ำ และไม่ส่งเสริมการเจริญเติบโตของวัชพืชในน้ำ นอกจากนี้ยังใช้กรดมะนาวในระบบการกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดจากเหมืองแร่และโรงงานต่าง ๆ เป็นต้น (Verhoff, 1986)

## 1.8 มุลเหตุจูงใจในการทำวิจัย

เนื่องจากว่าประเทศไทยยังมีความจำเป็นต้องนำเข้ากรดมะนาวจากต่างประเทศทุก ๆ ปี ดังข้อมูลที่แสดงในตารางที่ 1.5 ทั้งนี้ประเทศไทยก็สามารถผลิตส่งออกได้แต่จะส่งออกในแถบประเทศเพื่อนบ้านเนื่องจากคุณภาพของกรดมะนาวที่ผลิตได้ค่อนข้างต่ำ ( แต่ถ้าเปรียบเทียบราคาต่อหน่วยแล้วจะพบว่ามีความสูงกว่าการนำเข้า อาจเป็นไปได้ว่ากรดมะนาวที่ส่งออกจะอยู่ในรูปสารประกอบของกรดมะนาว ไม่ใช่อยู่ในรูปกรดมะนาวเพียงอย่างเดียว ) แต่ประเทศไทยกลับต้องนำเข้ากรดมะนาวส่วนใหญ่จากประเทศทางยุโรปและสหรัฐอเมริกา ( กรมศุลกากร ) เพื่อใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ภายในประเทศ ดังนั้นวัตถุประสงค์ของงานวิจัยและพัฒนานี้เพื่อแยกและดกผลึกกรดมะนาวจากน้ำหมักให้บริสุทธิ์จากการหมัก และจากรายงานผลการวิจัยการแยกและดกผลึกกรดมะนาวในปัจจุบันมีน้อยและไม่มีรายละเอียดในขั้นตอนต่างๆ ไม่เพียงพอที่จะนำไปปฏิบัติในกระบวนการผลิตได้ ดังนั้นการวิจัยครั้งนี้จึงได้ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการแยกและดกผลึกกรดมะนาวจากน้ำหมัก เพื่อใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นสำหรับการพัฒนาการผลิตกรดมะนาวในระดับอุตสาหกรรมรวมทั้งอุตสาหกรรมอื่น ๆ ที่มีกระบวนการผลิตที่ใกล้เคียงกันต่อไป

## 1.9 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. หากภาวะการละลายตะกอนแคลเซียมซิทเรตด้วยกรดซัลฟิวริก
2. หากภาวะการลดไอออนปนเปื้อนในสารละลายกรดมะนาวด้วยเรซินแลกเปลี่ยนไอออน
3. หากภาวะการฟอกสีสารละลายกรดมะนาวด้วยถ่านกัมมันต์
4. หากภาวะที่เหมาะสมในการดกผลึกกรดมะนาวในรูปแอนไฮดริส
5. ตรวจสอบสมบัติความบริสุทธิ์ของผลึกกรดมะนาวที่ได้เปรียบเทียบกับมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมกรดมะนาว

ตารางที่ 1.5 ปริมาณและมูลค่าการนำเข้า-การส่งออกกรรมมาของประเทศไทยระหว่างปี  
2531 - 2542

ปี พ.ศ.	การนำเข้า		การส่งออก	
	ปริมาณ (กิโลกรัม)	มูลค่า (บาท)	ปริมาณ (กิโลกรัม)	มูลค่า (บาท)
2531	771,111	26,127,593	122,335	4,497,815
2532	1,460,893	45,802,953	26,800	958,778
2533	2,113,734	57,264,118	-	-
2534	2,398,451	64,844,372	633,881	25,507,323
2535	3,985,387	131,742,434	1,600	79,477
2536	2,226,539	72,735,321	-	-
2537	3,484,410	101,905,659	-	-
2538	5,568,146	171,830,940	9,238	4,866,375
2539	3,056,073	102,561,454	6,725	3,901,360
2540	4,535,422	150,003,744	2,752,438	90,634,188
2541	1,285,372	52,478,529	60,923	58,005,738
2542	4,741,274	178,966,713	72,957	62,347,711

ที่มา : กรมศุลกากร