

การแยกองค์ประกอบของไซร่าข้าวโดยการแยกลำดับส่วนแบบชะที่เพิ่มอุณหภูมิ (ทีอาร์อีเอฟ)



นางสาวปวีตรา บุญเอก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SEPARATION OF RICE BRAN WAX COMPONENTS  
BY TEMPERATURE RISING ELUTION FRACTIONATION (TREF)

Miss Pawitra Booneak



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science  
Faculty of Science  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2015  
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การแยกองค์ประกอบของไซรัข้าวโดยการแยกลำดับส่วน
	แบบเซที่เพิ่มอุณหภูมิ (ทีอาร์อีเอฟ)
โดย	นางสาวปวีตรา บุญเอก
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปรีชา เลิศปรัชญา

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวงนิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ชวศิริ)  
.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปรีชา เลิศปรัชญา)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนวัช อาชวาคม)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมใจ เพ็งปรีชา)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(อาจารย์ ดร.ดำรงค์ สมมิตร)

ปวีตรา บุญเอก : การแยกองค์ประกอบของไขรำข้าวโดยการแยกลำดับส่วนแบบชะที่เพิ่มอุณหภูมิ (ที่อาร์อีเอฟ) (SEPARATION OF RICE BRAN WAX COMPONENTS BY TEMPERATURE RISING ELUTION FRACTIONATION (TREF)) อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์  
 หลัก: ผศ. ดร.ปรีชา เลิศปรัชญา, 91 หน้า.

การประยุกต์ใช้เทคนิคการแยกลำดับส่วนแบบชะที่เพิ่มอุณหภูมิ (Temperature rising elution fractionation; TREF) ที่ใช้แยกสารโดยอาศัยความสามารถในการละลายในตัวทำละลายและการตกผลึกที่แตกต่างกันสำหรับแยกไขพืชชนิดไขรำข้าว ศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางเคมีของไขและสภาพละลายได้ของไขรำข้าวดิบเพื่อเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับการแยกด้วยเทคนิคนี้ ศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการแยกซึ่งได้แก่ ตัวทำละลาย (เฮกเซน ไอโซโพรพานอล และตัวทำละลายผสมระหว่างเฮกเซนกับไอโซโพรพานอล อัตราส่วน 70:30, 50:50 และ 30:70) บนตัวรองรับเฉื่อย (ซิลิกาเจลขนาด 60-200 ไมครอน) การเปรียบเทียบผลการแยกแวกซ์เอสเทอร์จากไขรำข้าวด้วยเทคนิค TREF กับผลการแยกด้วยวิธีทางเคมี การแยกด้วยเทคนิคการตกผลึกลำดับส่วน และเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี พบว่าสามารถใช้เทคนิค TREF แยกแวกซ์เอสเทอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ โดยสภาวะที่เหมาะสมคือ ใช้ เฮกเซนกับไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลายผสมในอัตราส่วน 30:70 บนซิลิกาเจลขนาด 60-200 ไมครอน ที่เป็นตัวรองรับเฉื่อย ที่อุณหภูมิการชะ 30, 40, 50 และ 60 °C และการแยกด้วยเทคนิค TREF ได้ผลการแยกที่ดีที่สุด ส่วนยางเหนียวของไขรำข้าวมีองค์ประกอบคือ อะลิฟาติกอัลดีไฮด์ กรดไขมัน แอลกอฮอล์ไขมัน และแวกซ์เอสเทอร์ การวิเคราะห์แวกซ์เอสเทอร์บริสุทธิ์จากไขรำข้าวด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีที่อุณหภูมิสูงพบว่าแวกซ์เอสเทอร์จากไขรำข้าวเป็นของผสมของเอสเทอร์อย่างน้อย 20 ชนิด วิเคราะห์กรดไขมันและไขมันแอลกอฮอล์ที่ได้จากปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันแวกซ์เอสเทอร์พบว่าเป็นของผสมของ  $C_{16}$ - $C_{24}$  กรดไขมันอิ่มตัว และ  $C_{22}$ - $C_{34}$  แอลกอฮอล์ไขมัน โดยกรดไขมันหลักคือ กรดลิโนเชอริก ( $C_{24}$ ) และแอลกอฮอล์ไขมันหลักคือ ไตรอะคอนทานอล ( $C_{30}$ )

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

ปีการศึกษา 2558

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

# # 5572044323 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: FRACTIONATION / TREF / WAX ESTER / RICE BRAN WAX

PAWITRA BOONEAK: SEPARATION OF RICE BRAN WAX COMPONENTS BY TEMPERATURE RISING ELUTION FRACTIONATION (TREF). ADVISOR: ASST. PROF. PREECHA LERTPRATCHYA, Ph.D., 91 pp.

Temperature Rising Elution Fractionation (TREF) was applied to separate rice bran wax components on the basis of solubility and crystallizability. Physical property, chemical property and solubility of crude rice bran wax were studied in order to select the suitable solvent for this separation technique. The factors affecting the separation by TREF technique including solvent (hexane, isopropanol and mixed solvent of hexane: isopropanol at ratio of 70:30, 50:50 and 30:70) upon an inert support (silica gel 60-200  $\mu\text{m}$ ) were studied. Comparison of the separation of wax esters from rice bran wax by TREF technique with chemical separation, fractional crystallization technique and column chromatography, pure wax esters with high purity were successfully separated from rice bran wax by TREF using hexane: isopropanol at ratio of 30:70 as the mixed solvent upon silica gel 60-200  $\mu\text{m}$  as the inert support at 30, 40, 50 and 60  $^{\circ}\text{C}$ . The resinous matter was a mixture of aliphatic aldehyde, fatty acid, fatty alcohol and wax ester. High-temperature GC analysis of the pure wax ester indicated that it contained at least 20 esters. Analysis of fatty acid and fatty alcohol from saponification of wax ester was found to be a mixture of saturated  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{24}$  fatty acids and  $\text{C}_{22}$ - $\text{C}_{34}$  fatty alcohols, with Lignoceric acid ( $\text{C}_{24}$ ) and Triacontanol ( $\text{C}_{30}$ ) being the predominant fatty acid and fatty alcohol, respectively.

Field of Study: Petrochemistry and  
Polymer Science

Student's Signature .....

Advisor's Signature .....

Academic Year: 2015

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงไปได้โดยดีด้วยความอนุเคราะห์ช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่าย ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณทุกท่านไว้ ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปรีชา เลิศปรัชญา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่ายิ่งในการให้ความรู้ แนวคิด คำแนะนำ ให้ความเห็น และตรวจแก้ไขข้อผิดพลาด ตลอดจนให้ความช่วยเหลือต่างๆ มาโดยตลอดระยะเวลาในการทำงานวิจัย ซึ่งมีส่วนสำคัญมากในการทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ชวศิริ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร.อนวัช อาชวาคม รองศาสตราจารย์ ดร.สมใจ เพ็งปรีชา และ อาจารย์ดำรงค์ สมมิตร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ความคิดเห็น รวมถึงคำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ทุกๆ ท่าน ภายในสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ได้อบรมสั่งสอนและให้ความรู้ตลอดหลักสูตรการศึกษา

ขอขอบคุณบริษัท น้ำมันบริโกคไทย จำกัด ผู้ผลิตน้ำมันรำข้าว ตรา คิง สำหรับการอนุเคราะห์ตัวอย่างไขมันรำข้าวที่ใช้ในงานวิจัย

นอกจากนี้ขอขอบคุณเพื่อนร่วมหัวข้อมวิจัย ที่ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ และกำลังใจในการแก้ปัญหาต่างๆ และขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ภายในสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษาและคอยให้กำลังใจเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกคนที่ให้การสนับสนุนทุนทรัพย์ ให้คำปรึกษาต่างๆ อันเป็นประโยชน์ รวมทั้งผู้อยู่เบื้องหลังที่เป็นกำลังใจในการทำวิจัยในครั้งนี้จนสำเร็จการศึกษาได้ด้วยดี

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์.....	3
2.1 ไช (waxes).....	3
2.2 แวกซ์เอสเทอร์ (wax ester).....	5
2.3 ไชรำข้าว (rice bran wax).....	6
2.3.1 การศึกษาประโยชน์ของไชรำข้าว.....	8
2.3.2 การสกัดไชรำข้าวบริสุทธิ์.....	9
2.4 การเกิดผลึก (crystallization).....	10
2.4.1 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ มีดังต่อไปนี้.....	11
2.4.2 สารก่อผลึก (nucleating agent).....	12
2.4.3 การเกิดนิวเคลียส (nucleation).....	13
2.4.4 การเติบโตของผลึก (crystal growth from the melt).....	13
2.5 ผลึกของไข (wax crystal).....	14

2.6	สภาพการละลายได้ของไขพืช (Solubility).....	16
2.7	การตกผลึกแบบชะที่เพิ่มอุณหภูมิ (TREF).....	17
2.8	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	18
2.8.1	การแยกองค์ประกอบของไข .....	18
2.8.2	การตกผลึกของไข .....	19
2.8.3	การศึกษาองค์ประกอบของไขรำข้าวและแวกซ์เอสเทอร์ของไขรำข้าว .....	20
2.8.4	การประยุกต์ใช้เทคนิค TREF .....	23
บทที่ 3	วิธีการทดลอง.....	28
3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์ .....	28
3.2	ไขวัดจุดดับและสารเคมี .....	28
3.3	ตรวจสอบคุณสมบัติทางภาพของไขรำข้าว .....	29
3.3.1	คุณสมบัติทางความร้อน (thermal property).....	29
3.3.2	หาสภาพละลายได้ (solubility).....	29
3.3.3	ศึกษาลักษณะสัณฐาน (Morphology).....	30
3.3.4	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินเลเยอร์โครมาโทกราฟี (Thin Layer Chromatography หรือ TLC).....	30
3.3.5	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ( <sup>1</sup> H-Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer หรือ <sup>1</sup> H-NMR).....	30
3.3.6	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy หรือ FTIR) .....	30
3.3.7	การวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีที่อุณหภูมิสูง (High Temperature Gas Chromatography).....	31
3.4	ตรวจสอบคุณสมบัติทางเคมีของไขรำข้าว .....	33
3.4.1	หาค่าสะพอนิฟิเคชัน (saponification number) (ASTM D 1387) .....	33



3.4.2	หาค่าไอโอดีน (iodine value) (ASTM D 5554).....	33
3.4.3	หาค่าความเป็นกรด (Acid number) (ASTM D 1386).....	34
3.5	การตกผลึกลำดับส่วนแบบชะที่เพิ่มอุณหภูมิ (TREF) .....	34
3.6	ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อเทคนิค TREF .....	36
3.6.1	ตัวทำละลาย.....	36
3.6.2	ตัวรองรับเฉื่อย .....	36
3.7	การเตรียมแวกซ์เอสเทอร์จากวิธีทางเคมี.....	36
3.8	ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification).....	37
3.9	การตกผลึกลำดับส่วน (fractional crystallization).....	38
3.10	คอลัมน์โครมาโทกราฟี (column chromatography).....	38
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	39
4.1	ตรวจสอบคุณสมบัติของไขรำข้าวดิบ.....	39
4.1.1	คุณสมบัติทางความร้อน (thermal property).....	41
4.1.2	สภาพละลายได้ (solubility) .....	42
4.2	แวกซ์เอสเทอร์ที่ได้จากวิธีทางเคมี .....	43
4.3	การตกผลึกลำดับส่วนแบบชะที่เพิ่มอุณหภูมิ (TREF) .....	46
4.4	ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อเทคนิค TREF .....	46
4.4.1	ตัวทำละลาย.....	46
4.4.1.1	กรณีตัวทำละลาย คือ เฮกเซน .....	46
4.4.1.2	กรณีตัวทำละลายผสม ระหว่างเฮกเซนกับไอโซโพรพานอล.....	47
4.4.2	ศึกษาความสำคัญของตัวรองรับเฉื่อย .....	54
4.5	พิสูจน์ทราบเอกลักษณ์ของแต่ละส่วนที่แยกได้.....	54
4.6	ศึกษาลักษณะพื้นฐาน.....	60

4.7 ปฏิกริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification).....	61
4.8 การตกผลึกลำดับส่วน (fractional crystallization).....	65
4.9 คอลัมน์โครมาโทกราฟี (column chromatography).....	65
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	68
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	68
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	69
รายการอ้างอิง.....	70
ภาคผนวก ก สมบัติทางกายภาพ.....	76
ภาคผนวก ข คุณสมบัติทางเคมี.....	79
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	91



## สารบัญตาราง

หน้า

ตาราง 4.1	คุณสมบัติของไซรัข้าวดิบเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานขององค์การอาหารและยา สหรัฐอเมริกา.....	40
ตาราง 4.2	คุณสมบัติของไซรัข้าวที่ผ่านกระบวนการสกัดทางเคมี.....	45
ตาราง 4.3	คุณสมบัติของไซที่แยกออกได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยตัวทำละลายผสม เฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 70:30.....	49
ตาราง 4.4	คุณสมบัติของไซที่แยกออกได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยตัวทำละลายผสม เฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 50:50.....	51
ตาราง 4.5	คุณสมบัติของไซที่แยกออกได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยตัวทำละลายผสม เฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 70:30.....	53
ตาราง 4.6	แสดงสมบัติทางเคมีของไซที่ใช้ในเครื่องสำอางชนิดต่างๆ.....	58
ตาราง 4.7	เปรียบเทียบคุณสมบัติของแก๊ซเอสเทอร์อ้างอิงกับแก๊ซเอสเทอร์ จากเทคนิค TREF.....	59
ตาราง 4.8	ผลการวิเคราะห์แอลกอฮอล์ไขมันจากไซรัข้าวด้วยเทคนิค GC.....	64
ตาราง 4.9	ผลการวิเคราะห์เอสเทอร์ของกรดไขมันจากไซรัข้าวด้วยเทคนิค GC.....	65

## สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 2.1	การประพุดิตัวของผลึกไซพาราฟิน ; (a) แบบแผ่น (b) แบบ mal (c) แบบเข็ม.....	15
ภาพที่ 2.2	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไซที่ละลายในตัวทำละลาย ปริมาตร 10 มิลลิลิตรกับ อุณหภูมิ.....	16
ภาพที่ 2.3	กลไกการแยกด้วยเทคนิค TREF.....	18
ภาพที่ 2.4	โครมาโทแกรมแสดงผลการแยกพอลิไอเลฟินส์ด้วยเทคนิค TREF.....	25
ภาพที่ 2.5	กราฟแสดงผลการแยกไซสังเคราะห์ 3 ชนิด ด้วยเทคนิค TREF โดยใช้ตัวทำละลาย ไอโซโพรพานอล และมีทรายขนาด 510 ไมครอน เป็นตัวรองรับเฉื่อย;.....	27
ภาพที่ 3.1	แสดงอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับแยกสารด้วยเทคนิค TREF.....	35
ภาพที่ 4.1	ไซรัข้าวดิบ .....	39
ภาพที่ 4.2	เทอร์โมแกรม DSC ของไซรัข้าวดิบ .....	41
ภาพที่ 4.3	กราฟแสดงสภาพละลายได้ของไซรัข้าวดิบในตัวทำละลายเฮกเซน ไอโซโพรพานอล และตัวทำละลายผสมระหว่างเฮกเซนกับไอโซโพรพานอล.....	42
ภาพที่ 4.4	แก๊ซเฮสเทอร์ที่ได้จากการสกัดด้วยวิธีทางเคมี.....	44
ภาพที่ 4.5	กรณีตัวทำละลายเฮกเซน ; ซ้าย : คอลัมน์ขณะแยกสาร, ขวา : ส่วนสีขาวที่สามารถชะออกมาได้.....	46
ภาพที่ 4.6	$^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของไซรัข้าวส่วนที่แยกได้ด้วยตัวทำละลายเฮกเซน.....	47
ภาพที่ 4.7	คอลัมน์ในขั้นตอนการเกิดผลึก กรณีตัวทำละลายผสมระหว่างเฮกเซนกับ ไอโซโพรพานอล.....	48
ภาพที่ 4.8	สารที่เหลืออยู่ในขวดก้นกลมหลังจากแยกตัวทำละลายออกแล้ว กรณีเฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 70:30.....	48
ภาพที่ 4.9	สารที่เหลืออยู่ในขวดก้นกลมหลังจากแยกตัวทำละลายออกแล้ว กรณีเฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 50:50.....	50

ภาพที่ 4.10	สารที่เหลืออยู่ในขวดก้นกลมหลังจากแยกตัวทำละลายออกแล้ว กรณีเฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 30:70.....	52
ภาพที่ 4.11	ผล TLC ของ ; ซ้าย : ตัวทำละลายผสมในอัตราส่วน 50:50 ขวา : ตัวทำละลายผสมในอัตราส่วน 30:70.....	55
ภาพที่ 4.12	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมของไซรัข้าวแต่ละส่วนที่แยกด้วย ตัวทำละลายผสม ในอัตราส่วน 30:70 .....	56
ภาพที่ 4.13	ผล FTIR ของไซรัข้าวแต่ละส่วนที่แยกด้วยตัวทำละลายผสม ในอัตราส่วน 30:70 .....	57
ภาพที่ 4.14	แสดงหมู่ฟังก์ชันหลักของแก๊สเอสเตอร์บริสุทธิ์ .....	57
ภาพที่ 4.15	แก๊สเอสเตอร์จากไซรัข้าว ; ซ้าย : แก๊สเอสเตอร์ที่ได้จากวิธีทางเคมี ขวา : แก๊สเอสเตอร์ที่ได้จากเทคนิค TREF .....	58
ภาพที่ 4.16	ภาพถ่ายผ่านเทคนิค SEM ลักษณะผลึกของไซที่แยกออกได้ด้วย ตัวทำละลายเฮกเซน .....	60
ภาพที่ 4.17	ภาพถ่ายผ่านเทคนิค SEM ลักษณะผลึกของไซที่แยกได้ด้วยตัวทำละลายผสม เฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 30:70.....	61
ภาพที่ 4.18	โครมาโทแกรมแสดงองค์ประกอบของแก๊สเอสเตอร์จากไซรัข้าว.....	62
ภาพที่ 4.19	ผลการวิเคราะห์แอลกอฮอล์ไขมันจากไซรัข้าวด้วยเทคนิค GC .....	63
ภาพที่ 4.20	ผลการวิเคราะห์เมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมันจากไซรัข้าวด้วยเทคนิค GC.....	64
ภาพที่ 4.21	การตกผลึกของพอลิเมอร์ ; ภาพบน : การตกผลึกทั่วไป, ภาพล่าง : การตกผลึกโดยมีตัวรองรับ .....	66

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ไขพืชเป็นผลพลอยได้ราคาถูกจากขั้นตอนการขจัดไขของการแยกน้ำมันในอุตสาหกรรมน้ำมันพืช เช่น น้ำมันรำข้าว น้ำมันปาล์ม ฯลฯ จากการศึกษาองค์ประกอบของไขจากธรรมชาติพบว่ามีส่วนประกอบของน้ำมัน (triglyceride) ปริมาณมากที่สุด รองลงมาคือแว็กซ์เอสเทอร์ (wax ester) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันอิ่มตัว (saturated fatty acid) กับแอลกอฮอล์ไขมันอิ่มตัว (saturated fatty alcohol) และแอลกอฮอล์ไขมันอิสระสายยาว (free fatty alcohol) นอกจากนี้ ยังมีกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) ไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) และอื่นๆ อย่างไรก็ตามการนำไขพืชมาใช้ประโยชน์มักทำในต่างประเทศ ทั้งๆ ที่ในประเทศไทยเป็นแหล่งผลิตน้ำมันจากพืชหลายชนิด แต่การนำไขพืชมาใช้ประโยชน์กลับไม่มากเท่าที่ควร ส่วนใหญ่มักกำจัดทิ้ง ขายเป็นเชื้อเพลิงหรือใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อการผลิตในราคาถูก หากสามารถกำจัดน้ำมันและสิ่งเจือปนต่างๆ ออกได้ จะได้แว็กซ์เอสเทอร์ที่บริสุทธิ์ซึ่งจะเพิ่มมูลค่าไขพืชให้สูงขึ้นได้

ไขรำข้าวเป็นไขพืชที่ถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง มีงานวิจัยมากมายศึกษาเกี่ยวกับการนำไขรำข้าวไปใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง เช่น ครีมเก็บกักความชุ่มชื้น ยา และองค์ประกอบในครีมนวดผม บางงานวิจัยก็เปรียบเทียบการประยุกต์ใช้ไขรำข้าวกับไขคาร์โนบาและไขอื่นๆ [3] เนื่องจากไขรำข้าวมีคุณสมบัติคล้ายกับไขคาร์โนบา นอกจากนี้ไขรำข้าวยังเป็นแหล่งของอะลิฟาติกแอลกอฮอล์ที่มีมวลโมเลกุลสูงที่เรียกว่าพอลิโคซานอล (policosanol) อีกด้วย แต่การเตรียมไขรำข้าวให้บริสุทธิ์นั้นทำได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากไม่สามารถกำจัดยางเหนียว (resinous matter) ได้โดยการดูดซับทางกายภาพบนเคลย์ (clay) หรือ ถ่าน จึงต้องใช้วิธีทางเคมีเพื่อแยกและกำจัดสีของไข แต่วิธีทางเคมีก็ไม่นิยมทางการค้าเนื่องจากการใช้สารกัดกร่อน ต้องทำปฏิกิริยานาน และสารที่ใช้อาจเป็นสารก่อมะเร็ง

เทคนิคการตกผลึกลำดับส่วนแบบชะที่เพิ่มอุณหภูมิ (Temperature Rising Elution Fractionation; TREF) เป็นเทคนิคการแยกทางกายภาพที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการแยกสารที่มีลักษณะเป็นผลึกหรือกึ่งผลึกและมีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน เทคนิคนี้

มีขั้นตอนที่สำคัญ 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการเกิดผลึก ต้องละลายสารในตัวทำละลายที่เหมาะสมที่อุณหภูมิสูง แล้วลดอุณหภูมิลงเพื่อปล่อยให้สารตกผลึกบนตัวรองรับเฉื่อยเป็นชั้นๆ ตามความสามารถในการตกผลึกของสารนั้นๆ สารที่ตกผลึกได้เร็วที่สุดจะอยู่ที่ชั้นในสุด ขณะที่สารที่ตกผลึกได้ช้ากว่าจะอยู่ในชั้นถัดออกมา ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญมาก จะต้องลดอุณหภูมิลงอย่างช้าๆ เพื่อให้สารเกิดผลึกได้สมบูรณ์ที่สุด ขั้นตอนที่สองคือขั้นตอนการชะ ค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์ขึ้นพร้อมกับการเติมตัวทำละลายลงในคอลัมน์ เพื่อให้ผลึกสารที่มีการละลายสูงสุดซึ่งอยู่ชั้นนอกสุดละลาย แล้วถูกชะออกจากคอลัมน์เป็นอันดับแรก สารที่มีความสามารถในการละลายต่ำกว่าซึ่งอยู่ในชั้นถัดไปด้านในจะถูกชะออกมาทีหลังตามลำดับตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

งานนี้จึงสนใจนำเทคนิค TREF ซึ่งเป็นเทคนิคการแยกทางกายภาพมาทดลองแยกไโซร่าข้าว เพื่อให้ได้ไโซร่าข้าวที่บริสุทธิ์ และมีคุณสมบัติเหมาะสมอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานอาหารและยา

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อประยุกต์ใช้เทคนิค TREF สำหรับการแยกองค์ประกอบของไโซร่าข้าว
2. เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการแยกไโซร่าข้าวให้บริสุทธิ์

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ใช้เทคนิค TREF สำหรับแยกองค์ประกอบของไโซร่าข้าวให้บริสุทธิ์
2. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับแยกองค์ประกอบของไโซร่าข้าว
3. ศึกษาองค์ประกอบหลักของไโซร่าข้าว
4. เปรียบเทียบผลการแยกด้วยเทคนิค TREF กับเทคนิคการตกผลึกลำดับส่วนและเทคนิค

คอลัมน์โครมาโทกราฟี

## บทที่ 2

### วารสารปริทรรศน์

#### 2.1 ไช (waxes)

ไขหรือแว็กซ์ (wax) คือสารในกลุ่มลิพิด (lipid) ไขที่พบในธรรมชาติเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และเป็นแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเพียงหมู่เดียว (monohydric alcohol) ไขมีจุดหลอมเหลวสูงจึงมีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง จึงเป็นองค์ประกอบสำคัญในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง สารขัดมัน สารหล่อลื่น สารเคลือบผิว เป็นต้น

สามารถจำแนกไขได้ 4 ประเภท [4] คือ

##### 1. ไชสัตว์ (insect and animal waxes)

###### ขี้ผึ้ง (beeswax)

ขี้ผึ้งเป็นที่รู้จักมามากกว่า 2000 ปี โดยเฉพาะการใช้ในงานศิลปะ ผึ้งใช้ขี้ผึ้งในการสร้างรังผึ้ง เมื่อกำจัดน้ำผึ้งออกแล้วหลอมรังผึ้งในน้ำเดือดแล้วกรองจะได้ขี้ผึ้ง ขี้ผึ้งมีลักษณะเป็นไขสีเหลืองสามารถฟอกขาวได้ด้วยตัวออกซิไดซ์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตเครื่องสำอาง บางส่วนนำไปใช้ในอุตสาหกรรมยา และเทียนไข

องค์ประกอบของขี้ผึ้งขึ้นอยู่กับแหล่งที่ได้มา มีองค์ประกอบหลักคือ เอสเทอร์ของแอลกอฮอล์ความยาว 30 และ 32 คาร์บอน กับกรดยาว 16 คาร์บอน กรดคาร์บอกซิลิก 25-31 คาร์บอน และไฮโดรคาร์บอนยาว 25-31 คาร์บอน ขี้ผึ้งมีจุดหลอมเหลวประมาณ 64 องศาเซลเซียส ความแข็ง 20 dmm ที่ 25 องศาเซลเซียส และ 76 dmm ที่ 43.3 องศาเซลเซียส (ASTM D1321) ค่าความหนืด 1470 mm<sup>2</sup>/s ที่ 98.9 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรด 20 และมีค่าสะพานนิโคเซน 84

###### ไขวาฬเปิร์ม (Spermaceti)

เป็นไขที่ได้มาจากส่วนหัวของวาฬเปิร์ม มีองค์ประกอบหลักคือ ซิทิล พาลมิเทท มีส่วนของไตรกลีเซอไรด์เล็กน้อย แต่ไม่เป็นที่นิยมนำมาใช้งานมากนักเนื่องจากการได้มาซึ่งไขอาจจะเป็นการคุกคามสัตว์ในธรรมชาติ



## 2. ไชพีช (vegetable waxes)

### คาร์นوبا (carnuaba)

เป็นไขที่ได้จากใบของปาล์มคาร์นوبا (*Copernicia prunifera*) ซึ่งขึ้นเฉพาะทางทิศตะวันออกเฉียงเหนือของบราซิล มีลักษณะเป็นเกล็ดสีเหลืองน้ำตาล คาร์นوباเป็นไขจากธรรมชาติที่แข็งที่สุด ไชคาร์นوباอยู่ที่ใบของปาล์ม และแยกออกโดยการตัดใบ ทำให้แห้ง และแยกแวกซ์เชิงกล สิ่งเจือปนจะถูกกำจัดออกจากไขด้วยการกรองหรือการหมุนเหวี่ยง

องค์ประกอบหลักของไขคาร์นوباคือ อะลิฟาติกและอะโรมาติกเอสเทอร์ของ แอลกอฮอล์สายยาวและกรด โดยมีองค์ประกอบของกรดไขมันและไขมันแอลกอฮอล์อิสระและเรซิน คาร์นوباเป็นไขที่มีความแข็ง 2 dmm ที่ 25 องศาเซลเซียส และ 3 dmm ที่ 43.3 องศาเซลเซียส มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 84 องศาเซลเซียส ค่าความหนืด 396 mm<sup>2</sup>/s ที่ 98.8 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรด 8 และค่าสะพอนิฟิเคชัน 80

การมีความแข็งและจุดหลอมเหลวที่สูง เมื่อรวมกับสิ่งที่กระจายตัวได้อย่างคาร์บอนแบล็คทำให้ได้หมึกพิมพ์ที่ทนความร้อน คาร์นอบามีคุณสมบัติเป็นสารเคลือบเงา ใช้ในงานเคลือบสีรถยนต์ ผสมในน้ำยาขัดรองเท้า และในอุตสาหกรรมอาหาร นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติรักษาความชุ่มชื้นและไม่ก่อให้เกิดอาการแพ้ได้ง่าย จึงใช้ผสมในเครื่องสำอาง

### ไขรำข้าว

ไขรำข้าวได้จากขั้นตอนการขจัดไขในกระบวนการผลิตน้ำมันรำข้าว มีองค์ประกอบหลักคือ เอสเทอร์ของกรดลิโนเซอริกและกรดเบฮินิก กับไขมันแอลกอฮอล์ความยาว 22-36 คาร์บอน มีการนำไปประยุกต์ใช้อย่างหลากหลายในอุตสาหกรรมอาหาร ยา และน้ำยาขัดมัน

## 3. ไชแร่ (mineral waxes)

### ไขมอนแตน (montan wax)

ไขมอนแตนได้มาจากการสกัดหินลิกไนต์ด้วยตัวทำละลาย องค์ประกอบของไขมอนแตนจะมีความแปรปรวนขึ้นอยู่กับตัวทำละลายที่ใช้สกัด แต่ทั้งหมดมีส่วนประกอบคือ ไข เรซิน แอสฟัลต์ องค์ประกอบของไขมอนแตนมักจะเป็นของผสมของเอสเทอร์ความยาว 24-30 คาร์บอน (62-68%)

กรดไขมันสายยาว (22-26%) แอลกอฮอล์ไขมัน คีโตน และไฮโดรคาร์บอน (7-15% โดยน้ำหนัก) ไชมอนแดนดิบที่ได้จากเยอรมันจะมีจุดหลอมเหลวที่ 80 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรด 32 และค่าสะพานิพีเคชัน 92

มีการประยุกต์ใช้ไชมอนแดนเป็นส่วนประกอบในอุตสาหกรรมหมึกพิมพ์ เป็นส่วนประกอบหลักในน้ำยาขัดมัน และเป็นตัวหล่อลื่นในอุตสาหกรรมพลาสติก

### ไชพีท (Peat wax)

ไชพีทมีความคล้ายคลึงกับไชมอนแดนคือมีองค์ประกอบหลัก 3 อย่าง ได้แก่ ไช เรซิน และแอสฟัลต์ การสกัดด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสมจะทำให้ได้แอสฟัลต์จำนวนมาก ไชมอนแดนจะมีแอสฟัลต์ประมาณ 50% โดยน้ำหนัก ซึ่งมากกว่าไชพีทจึงทำให้มีสัดส่วนของเรซินและแอสฟัลต์น้อยกว่า และองค์ประกอบทางเคมีของไชพีทยังคล้ายกับไชมอนแดนอีกด้วย

### 4. ไชสังเคราะห์ (synthetic waxes)

ไชสังเคราะห์เป็นส่วนผสมหลักในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง โครงสร้างของไชสังเคราะห์จะเป็นโซ่สายสั้นกว่าไชธรรมชาติ มักจะเป็นเอสเทอร์ของแอลกอฮอล์ไขมันและกรดไขมันที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรงหรือโซ่กิ่ง ขึ้นอยู่กับขั้นตอนการเตรียมและความยาวสายโซ่ของซบเตรท ซึ่งสามารถปรับคุณสมบัติทางกายภาพและความอ่อนนุ่มของเอสเทอร์ได้ตามต้องการ ตัวอย่างเอสเทอร์สังเคราะห์ เช่น ซีทิล พาลมิเทท และ ซีโทสเตียริล สเตียเรท สามารถประยุกต์ใช้ในการเพิ่มความหนืดของอิมัลชันในเครื่องสำอางได้ เอสเทอร์ที่มีโซ่กิ่งเช่น ซีโทสเตียริล เอทิลเฮกซานอเอท หรือไอโซโพรพิล ไมริสเทท ช่วยให้ผลิตภัณฑ์มีคุณสมบัติในการแพร่กระจายได้ นอกจากนี้สิ่งที่ดีที่สุดของเอสเทอร์สังเคราะห์ยังสามารถโน้มน้าวสภาพละลายได้และการกระจายในสารกันแดด และมีความสามารถในการแทรกซึมเข้าสู่ผิวหนังอีกด้วย

### 2.2 แวกซ์เอสเทอร์ (wax ester)

แวกซ์เอสเทอร์จากธรรมชาติมักเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์ไขมันสายยาว เนื่องจากคุณสมบัติพิเศษของมันทำให้มีการประยุกต์ใช้แวกซ์เอสเทอร์อย่างหลากหลายในอุตสาหกรรมสารหล่อลื่น เครื่องสำอาง หมึกพิมพ์ เทียนไข และน้ำยาขัดมัน

คำว่า “ไข” และ “แวกซ์เอสเทอร์” ไม่สามารถใช้แทนกันได้ หนึ่งในงานวิจัยแรกๆ ศึกษาชี้แจงพบว่าองค์ประกอบหลักคือแวกซ์เอสเทอร์ ดังนั้น ในเทอมของไขไม่ได้หมายถึงองค์ประกอบเดียว แต่หมายถึงของผสมที่มีองค์ประกอบหลักคือแวกซ์เอสเทอร์ และแวกซ์เอสเทอร์ในน้ำมันสำหรับบริโภค หมายความว่ารวมถึงอัลคิลเอสเทอร์และสเตียริลเอสเทอร์ ตัวอย่างเช่น ไขที่ได้จากรำข้าวหมายถึงของผสมและองค์ประกอบอีกมากมายที่มีคุณสมบัติในการเกิดผลึกได้ที่อุณหภูมิต่ำ ตะกอนในถังน้ำมันรำข้าวดิบสามารถแยกออกได้ด้วยกระบวนการวินเทอไรเซชัน winterization (Leibovitz และ Ruckenstein, 1984) [5] เรียกว่า ไขรำข้าวหรือไขรำข้าวดิบ องค์ประกอบของไขรำข้าวไม่ได้หมายถึงเฉพาะแวกซ์เอสเทอร์เท่านั้น แต่ยังมีไฮโดรคาร์บอน เอซิลกลีเซอไรด์ กรดไขมันอิสระ แอลกอฮอล์ ไขมันอิสระ และองค์ประกอบอื่นๆ ที่สามารถเกิดผลึกได้ ในเทอมของไขและแวกซ์เอสเทอร์จึงมีความแตกต่าง และควรจะใช้กระบวนการที่แตกต่างกันด้วย รวมทั้งการวิเคราะห์องค์ประกอบที่แตกต่างกันของไขและแวกซ์เอสเทอร์

คำจำกัดความทางเคมีของแวกซ์เอสเทอร์ คือ สารประกอบเอสเทอร์ของอัลคิลเอสเทอร์ (กรดไขมันสายยาว + แอลกอฮอล์ไขมันสายยาว) หรือเอสเทอร์ของสเตอรอล (หรือสเตียริล) (กรดไขมันสายยาว + สเตอรอล) แวกซ์เอสเทอร์มีความสามารถในการละลายในไขมันธรรมชาติต่ำ ดังนั้นที่อุณหภูมิต่ำมันจะเกิดผลึกและตกตะกอนในถังน้ำมันดิบ (Hermann, 1999) [6]

จากการศึกษาองค์ประกอบของไขจากธรรมชาติที่ไม่ผ่านกระบวนการแยก พบว่ามีส่วนประกอบของน้ำมัน (triglyceride) มากที่สุด รองลงมาคือแวกซ์เอสเทอร์ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันอิ่มตัวกับแอลกอฮอล์ไขมันอิ่มตัว และแอลกอฮอล์อิสระสายยาว นอกจากนั้นยังมีกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) ไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) และอื่นๆ ดังนั้น หากกำจัดน้ำมันและสิ่งเจือปนอื่นๆ ออกแล้วจะได้แวกซ์เอสเทอร์ที่บริสุทธิ์ ซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่าของไขได้

### 2.3 ไขรำข้าว (rice bran wax)

ไขรำข้าวเป็นผลพลอยได้ราคาสูงที่ได้จากขั้นตอนการขจัดไขจากน้ำมันรำข้าว ไขรำข้าวดิบที่ได้จากโรงงานรีไฟน์ในประเทศไทยมีปริมาณแวกซ์เอสเทอร์อยู่ประมาณ 20-40 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันอิ่มตัวกับแอลกอฮอล์ไขมันอิ่มตัว องค์ประกอบที่เหลือคือไตรกลีเซอไรด์

ไรต์ กรดไขมันอิสระ ไขมันแอลกอฮอล์อิ่มตัวอิสระสายยาวหรือที่เรียกว่า โพลีโคซานอล (policosanol) ไฮโดรคาร์บอนและอื่น ๆ

ไขรำข้าวดิบ (crude rice bran wax) มีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลอ่อนไปจนถึงสีดำที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากไขมีจุดหลอมเหลวสูง ไขที่ละลายอยู่ในน้ำมันจึงตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้น้ำมันมีความข้น ไม่นำรับประทาน จึงต้องมีกระบวนการรีไฟน์น้ำมันรำข้าว เพื่อกำจัดไขออกจากน้ำมัน ในขั้นตอนการขจัดไข (Dewaxing) ไขรำข้าวดิบที่แยกออกมาได้ยังคงมีน้ำมัน และสารอื่น ๆ ปนเปื้อนอยู่สูง ซึ่งส่งผลให้ไขมีคุณภาพไม่ดี ไม่เหมาะสมสำหรับนำไปใช้ในอุตสาหกรรม แต่หากนำไขรำข้าวดิบไปผ่านขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ จะได้ไขรำข้าวที่มีคุณสมบัติเหมาะสมสำหรับอุตสาหกรรมอาหารได้หลากหลาย นอกจากนี้ไขรำข้าวยังมีคุณสมบัติใกล้เคียงและสามารถนำไปใช้แทนไขคาร์โนบาซึ่งมีราคาแพงได้อีกด้วย

ประเทศไทยเป็นแหล่งผลิตข้าวรายใหญ่ของโลก และมีรำข้าวเป็นผลพลอยได้ประมาณปีละ 2 ล้านตัน ซึ่งมีเพียงประมาณ 40% ของรำเท่านั้นที่ป้อนเข้าสู่โรงงานเพื่อผลิตเป็นน้ำมันรำข้าว ส่วนไขรำข้าวซึ่งเป็นผลผลิตพลอยได้ของโรงงาน ปัจจุบันได้ขายให้กับต่างประเทศด้วยราคาประมาณ 20 บาท/กิโลกรัม เท่านั้น Belavadi และ Bhowmick [7] รายงานการศึกษาตัวอย่างไขรำข้าวจากถังตกผลึก เมื่อแยกไขออกจากน้ำมันมีส่วนของไขมันแอลกอฮอล์อิสระ (non-esterified fatty alcohols) ที่มีความยาวสายคาร์บอน จาก 24 ถึง 38 อย่างไรก็ตามองค์ประกอบของไขแต่ละชนิดมีความแปรปรวนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับ สายพันธุ์ และแหล่งเพาะปลูก

ปริมาณของไขในน้ำมันรำข้าวสามารถเปลี่ยนแปลงได้ ขึ้นอยู่กับสถานะที่เพาะปลูกและกรรมวิธีในการแยก (Belavadi และ Bhowmick, 1988) [7] ไขสามารถเป็นไขมันที่แข็งที่อุณหภูมิต่ำเหมือนไข Oricuri และไขญี่ปุ่น แต่องค์ประกอบของมันไม่ได้มีแค่แวกซ์เอสเทอร์เท่านั้นแต่ยังคงมีส่วนสำคัญอีกส่วนหนึ่งคือปริมาณของกลีเซอรไรต์ (Bennett, 1975) [8] ไขในน้ำมันพืชสำหรับบริโภคเป็นส่วนที่ไม่ต้องการให้มีอยู่ในน้ำมันและมันจะต้องถูกกำจัดทิ้งด้วยกระบวนการ winterization ก่อนที่จะนำน้ำมันไปจำหน่าย (Hermann และคณะ, 1999) [6]

ไขรำข้าวที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์แล้วสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น เป็นสารเคลือบผิว ผลไม้ ยาอม ลูกกวาดหรือหมากฝรั่ง ใช้เป็นส่วนประกอบในการผลิตเครื่องสำอาง สารขัดเงา กระจกห่อซื้อคอกแลต และกระจกคาร์บอน เป็นต้น อย่างไรก็ตามการนำไขรำข้าวมาใช้

ประโยชน์มักทำในต่างประเทศ ทั้งๆ ที่ในประเทศไทยเป็นแหล่งผลิตข้าวที่ใหญ่ที่สุดแห่งหนึ่งในโลก แต่การนำมาใช้ประโยชน์กลับไม่มากเท่าที่ควร ส่วนใหญ่มักขายเป็นเชื้อเพลิงหรือวัตถุดิบเพื่อการผลิตในราคาถูก

การเตรียมไซรัข้าวให้บริสุทธิ์ทำโดยการขจัดน้ำมัน และกลีเซอรไรด์อื่นๆ รวมทั้งสารที่มีลักษณะเป็นยางเหนียว (Resinous matters) และสารให้สีออกจากไซ เพื่อได้ไซที่มีลักษณะร่วน สีขาวนวล มีช่วงจุดหลอมเหลวที่แคบ และมีค่าไอโอดีนต่ำ ซึ่งเป็นคุณสมบัติของไซที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งาน

### 2.3.1 การศึกษาประโยชน์ของไซรัข้าว

Hansen และ Mead (1965) [9] ศึกษาผลของไซต่อการเจริญเติบโตของหนูโดยให้หนูกินเฉพาะไซ เช่น โอลีอิล พาลมิเทท ทั้ง 4 หรือ 15 กรัม ต่อ 100 กรัมไดเอท เป็นเวลา 2-4 สัปดาห์ ให้มีการดูดซึมไซประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ พบว่าหนูที่เลี้ยงนั้นมีไขมันในอูจจาระจำนวนมาก นั้นแสดงว่าแวกซ์เอสเทอร์ไม่มีการถูกดูดซึมโดยสมบูรณ์ หากต้องการให้มีการดูดซึมจะต้องมีเอนไซม์ไลเปสหรือเอนไซม์คาร์บอกซิล เอสเทอร์เรสชนิดอื่น เพื่อทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ไฟด์

สายใยยาวช่วยลดการดูดซึมเหมือนกับความยาวสายใยช่วยเพิ่มความไม่ชอบน้ำ และขึ้นอยู่กับการหลั่งกรดจากถุงน้ำดี เอนไซม์โคไลเปส เอนไซม์คาร์บอกซิล เอสเทอร์เรส และการมีขึ้นส่วนของเอนไซม์เหล่านี้จะทำให้แวกซ์เอสเทอร์เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ได้เป็นกรดไขมันและแอลกอฮอล์ไขมัน ซึ่งทั้งสองสามารถดูดซึมได้ที่ลำไส้ (Hargrove และคณะ, 2004) [10]

ไซรัข้าวมีสเตียรอลเอสเทอร์ปริมาณมาก ซึ่งสามารถเกิดไฟโตสเตอรอลได้ด้วยปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน ไซรัข้าวมีไฟโตสเตอรอลสูงเมื่อมีสภาวะที่เหมาะสม (Norton, 1995) [11] ไฟโตสเตอรอลช่วยลดปริมาณคอเลสเตอรอลและ HDL-C (Wang และคณะ, 2003) [12] ไฟโตสเตอรอลเหล่านี้สามารถรับประทานได้และพบว่าช่วยทำให้ปริมาณคอเลสเตอรอลในเส้นเลือดลดลงในมนุษย์ (Moruise และคณะ, 2006 [13] Wang และคณะ, 2005 [14] Kerckhoffs และคณะ, 2002 [15] Vissers และคณะ (2000) [16] พบว่าการกินสเตอรอลจากไซรัข้าวปริมาณ 2.1 กรัมต่อวันเป็นเวลา 3 สัปดาห์ จะช่วยลดปริมาณคอเลสเตอรอลโดยรวม 5% และคอเลสเตอรอลชนิด LDL 9% สำหรับคนที่มีปริมาณไขมันในร่างกายปกติ

ในไซร่าข้าวยังเป็น แหล่งที่มีสารโพลีโคซานอลสูง ซึ่งสารโพลีโคซานอล คือสาร แอลกอฮอล์ สายโซ่ตรงยาวที่มีความยาวคาร์บอน 20-36 อะตอม มีคุณสมบัติช่วย ลดการจับตัวของ เกล็ดเลือด ลดอันตรายต่อเยื่อหลอดเลือด และลดโคเลสเตอรอลใน เนื้อเยื่อต่าง ๆ ได้

### 2.3.2 การสกัดไซร่าข้าวบริสุทธิ์

จากสถิติการค้าข้าวปัจจุบัน (2558) ประเทศไทยเป็นประเทศหนึ่งที่มีการส่งออกข้าว มากที่สุดในโลก แสดงให้เห็นว่าข้าวในประเทศไทยได้รับการยอมรับในระดับนานาชาติ ซึ่ง กระบวนการผลิตข้าวนั้นทำให้ได้สิ่งเหลือใช้หลายอย่าง ซึ่งจะเป็นการต้อยอย่างยิ่งหากนำของเหลือใช้ เหล่านี้มาเพิ่มมูลค่า เช่น ในกระบวนการขัดสีข้าวทำให้ได้รำข้าวเป็นของเหลือใช้ ต่อมามีการนำรำข้าวนี้ มาบดเย็นเพื่อผลิตน้ำมันรำข้าวอันทรงคุณค่า ในกระบวนการปรับปรุงเพื่อให้ได้น้ำมันรำข้าวที่บริสุทธิ์ นั้นทำให้ได้ของเสียไซร่าข้าว ซึ่งไซร่าข้าวนี้มีส่วนประกอบหลักเป็นไขมันแอลกอฮอล์และเอสเทอร์ รำ ข้าวเป็นสารจำพวกแว็กซ์ เมื่อทำให้บริสุทธิ์แล้ว มีลักษณะแข็งเป็นก้อน ไม่เหนียว มีจุดหลอมเหลวอยู่ ระหว่าง 70-80 องศาเซลเซียส ปัจจุบันมีการศึกษาเกี่ยวกับการนำไซร่าข้าวที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ แล้วไปใช้ประโยชน์อย่างหลากหลาย เช่น เป็นลิปสติก ครีมหรือโลชั่นบำรุงผิว แวกซ์ขัดเครื่องหนัง แวกซ์เคลือบผลไม้ เป็นต้น

ไซร่าข้าวดิบที่ได้จากโรงงานมีลักษณะเป็นของผสมเนื้อเหลวคล้ายเนื้อโคลน สีเหลืองอ่อนไปจนถึงน้ำตาลดำ มีกลิ่นเหม็นหืน ประกอบด้วยไซที่มีน้ำมันรำข้าวแทรกอยู่จำนวนมาก การจะ แยกไซและน้ำมันออกจากกันจำเป็นต้องใช้การสกัดแยกด้วยตัวทำละลายแต่ไซร่าข้าวที่ไต้ยังมีความ บริสุทธิ์ต่ำและต้นทุนสูงอยู่จึงต้องการที่จะพัฒนาวิธีเพื่อลดต้นทุนและเพิ่มความบริสุทธิ์ให้มากขึ้น

การกำจัดน้ำมันออกจากไซทำได้โดยการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่างๆ ที่ อุดมหมู่มีรีฟลักซ์ เช่น การใช้เบนซีน เฮกเซน เมทิลคีโตน ไซที่ได้จากขั้นตอนนี้จะมีความไอโอดีนลดต่ำลง จุดหลอมเหลวสูงขึ้นและมีช่วงการหลอมเหลวแคบลง แต่ยังคงมีสีเข้มและมีลักษณะเป็นยางเหนียว เนื่องจากไม่สามารถกำจัดยางเหนียวได้โดยการดูดซับทางกายภาพบนเคลย์ (clay) หรือ ถ่าน จึงต้อง ใช้วิธีทางเคมีเพื่อแยกและกำจัดสีของไซ ตัวอย่างเช่น

1. ผสมกับ  $\text{CrO}_3$  และ 40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1.5 w/w) ที่ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง [17]

2. การดำเนินการกับไซด้วยกรดและฟอกขาวด้วย  $\text{NaClO}_2$  แล้วตามด้วย  $\text{H}_2\text{O}_2$  [18]
3. การฟอกขาวด้วย  $\text{HNO}_3$  เข้มข้น [19]
4. กำจัดยางเหนียวด้วย 1%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  และกำจัดสีด้วย 2%  $\text{H}_2\text{O}_2$  ตามด้วย 15 %  $\text{NaClO}_2$  [20]

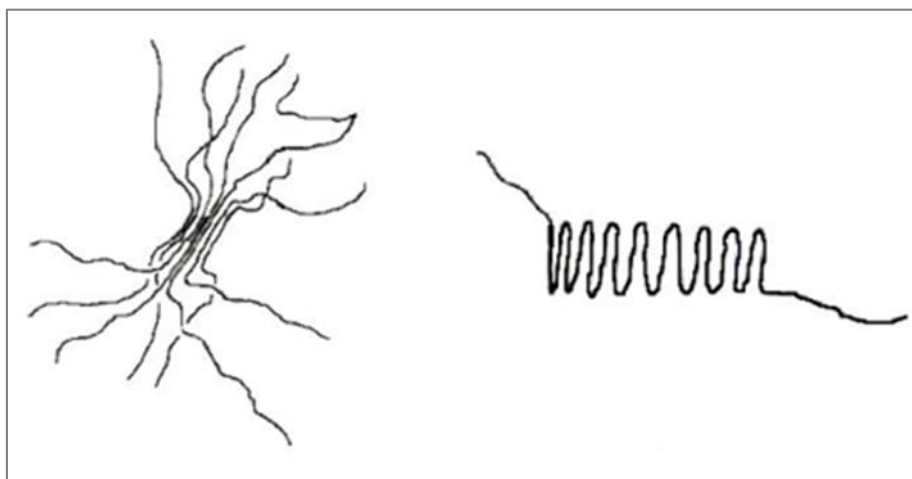
นอกจากนี้ยังมีรายงานการใช้ซีเถ้าแกลบเป็นวัสดุดูดซับไซร่าข้าวดิบ แล้วใช้ไฮโซออกเทนหรือไฮโซโพรพานอลสกัดน้ำมันออกที่อุณหภูมิต่ำ 3-4 องศาเซลเซียสเซลเซียส ก่อนจะชะไซออกด้วยตัวทำละลายชนิดเดียวกันนี้อีกครั้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเซลเซียส แต่วิธีนี้มีความยุ่งยากในการเตรียมซีเถ้าแกลบและการบรรจุซีเถ้าแกลบที่เคลือบด้วยไซลงในคอลัมน์ HPLC และยังต้องอาศัยแรงดันของปั๊มเพื่อชะตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไหลผ่านคอลัมน์ [21]

อย่างไรก็ตามวิธีทางเคมีเหล่านี้ไม่ได้รับการยอมรับทางการค้า เพราะการฟอกขาวนั้นทำให้ได้ผลผลิตต่ำ มีการใช้สารเคมีกัดกร่อนและอาจมีสารก่อมะเร็ง ซึ่ง Vali และคณะ [22] เติมโซเดียมบอโรไฮไดรด์ลงไปในขณะที่รีฟลักซ์ด้วยไฮโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 80-82 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที โซเดียมบอโรไฮไดรด์เป็นสารฟอกขาวที่ไม่รุนแรง และไม่สามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของไซ มีประสิทธิภาพที่ดี เป็นตัวรีดิวซ์ที่สามารถละลายน้ำได้ น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ( $4.75 \text{ g/mole e}^-$ ) จึงมีการใช้งานตัวรีดิวซ์ชนิดนี้อย่างกว้างขวางในการเป็นสารฟอกขาวในอุตสาหกรรมไม้และกระดาษ แต่การเตรียมไซให้บริสุทธิ์ในแต่ละวิธีที่กล่าวมาอาจจะต้องมีการสกัดซ้ำ 2-3 ครั้ง จึงจะได้ไซบริสุทธิ์ตามต้องการ ซึ่งเป็นการสิ้นเปลืองเวลาและตัวทำละลาย

## 2.4 การเกิดผลึก (crystallization)

สารอินทรีย์ทั่วไปโมเลกุลมีขนาดเล็ก น้ำหนักโมเลกุลต่ำ สามารถตกผลึกหรืออยู่ในรูปของผลึกได้ แต่สำหรับพอลิเมอร์ขนาดของโมเลกุลยาว น้ำหนักโมเลกุลสูง จึงมีโอกาที่จะอยู่ในรูปผลึกน้อยกว่า ส่วนของพอลิเมอร์ซึ่งโมเลกุลจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ (unordered polymer) หรือไม่เป็นผลึกเรียกว่า “พอลิเมอร์อสัณฐาน” (amorphous polymer) และ ส่วนของพอลิเมอร์ซึ่ง

โมเลกุลจัดเรียงตัวอย่างซิดกันอย่างเป็นระเบียบ (ordered polymer) เรียกว่า “พอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึก” (crystalline polymer)



รูป 2.1 การจัดเรียงโมเลกุลในการเกิดผลึกตามทฤษฎี fringed micelle และทฤษฎี lamellae

ทฤษฎี fringed micelle ได้อธิบายกระบวนการเกิดผลึกไว้ว่าเกิดจากส่วนของโมเลกุลหลายๆ โมเลกุลมาจัดเรียงตัวซิดกันอย่างเป็นระเบียบ ดังรูปที่ 2.1 (ซ้าย) แต่ในภายหลังทฤษฎี lamella ซึ่งเกิดจากงานวิจัยเกี่ยวกับผลึกของพอลิเมอร์อธิบายว่า ผลึกในพอลิเมอร์เกิดจากการพับตัวของหนึ่งสายโซ่โมเลกุล ด้วยระยะประมาณ 10 นาโนเมตร เกิดเป็น lamellae ซึ่งเป็นโครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึก ดังรูปที่ 2.1 (ขวา) และพบว่าระหว่าง lamellae ของพอลิเมอร์ยังคงมีส่วนของโมเลกุลที่มีการจัดเรียงตัวแบบไม่เป็นระเบียบ หรืออสัณฐานปนอยู่ด้วย การพิสูจน์เพื่ออธิบายว่าการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ในทฤษฎีใดถูกต้องนั้นทำได้ยาก เนื่องจากผลการศึกษเกี่ยวกับผลึกของพอลิเมอร์สอดคล้องกับทั้งสองทฤษฎี เช่น การเกิดผลึกในพอลิเมอร์ทำให้ค่าความหนาแน่นและความแข็งสูงขึ้น ทนต่อความร้อนได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามความเห็นที่สนับสนุนทฤษฎี lamellae นั้นมีมากกว่า

#### 2.4.1 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ มีดังต่อไปนี้

1. ความซับซ้อนของโครงสร้างโมเลกุล (Complexity)



ความเป็นผลึกจะเกิดขึ้นได้ง่ายสำหรับพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างไม่ซับซ้อน เช่น พอลิเอธิลีน ซึ่งไม่มีหมู่แทนที่ที่เกะกะหรือกลุ่มของอะตอม ซึ่งอาจจะกีดขวางการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของสายโซ่

### 2. อัตราการเย็นตัว (Cooling rate)

เมื่อถูกทำให้เย็นตัวอย่างช้าๆจะทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์มีเวลาในการจัดเรียงตัวมากขึ้น โอกาสที่จะเกิดเป็นผลึก จึงมีมากกว่า

### 3. การให้ความร้อน (Annealing)

การให้ความร้อนกับพอลิเมอร์โครงสร้างอสัณฐานที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวเพียงเล็กน้อย สามารถกระตุ้นให้โมเลกุลจัดเรียงตัวใหม่ อย่างเป็นระเบียบและเกิดเป็นผลึกได้ง่ายขึ้น

### 4. องศาของพอลิเมอไรเซชัน (Degree of Polymerization)

พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่โมเลกุลยาวมากจะมีโอกาสเกิดเป็นผลึกได้ยากกว่า

### 5. การเสียรูป (Deformation)

การทำให้พอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิอยู่ระหว่างกลาสทรานสิชันและอุณหภูมิหลอมเหลวเกิดการเสียรูปอย่างช้าๆ เช่น การดึง จะทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์ยืดออก และจัดเรียงได้ชิดกันมากขึ้น เกิดความเป็นผลึกได้ดีขึ้น

## 2.4.2 สารก่อผลึก (nucleating agent)

สารก่อผลึกเป็นผลึกอนุภาคขนาดเล็กที่โน้มน้าวให้เกิดการตกผลึกจากของหลอมเหลวไปสู่อุณหภูมิการเกิดผลึก เมื่ออุณหภูมิการตกผลึกสูงกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของสารก่อผลึก ผลของการเกิดนิวเคลียสของสารก่อผลึกไม่ปรากฏในการผสมของพอลิเมอร์เมทริกซ์และสารเติมแต่งหรือสารก่อผลึก (Nam และคณะ, 2006) [23] สารก่อผลึกมักจะถูกใส่ลงในพอลิเมอร์เมทริกซ์เพื่อเพิ่มพฤติกรรมการเกิดผลึก ที่อุณหภูมิการเกิดผลึกความสามารถในการเกิดผลึกและอัตราการเกิดผลึกเพิ่มขึ้นด้วยผลของสารก่อผลึก (Xu, Lei และ Xie, 2003) [24] โดยปกติ การมีสารก่อผลึกจะทำให้ได้พอลิเมอร์ทรงกลมขนาดเล็ก (Tadmor และคณะ, 1979 [25]; He และคณะ, 2003 [26]; Nam และ

คณะ, 2006 [23]; Reignier, Tatibout และ Genron, 2006 [27] ) การเกิดนิวเคลียสเกิดขึ้นที่ตำแหน่งการเกิดนิวเคลียสบนผิวหน้าของสารก่อผลึก การมีพื้นที่ผิวมากจะทำให้มีตำแหน่งการเกิดนิวเคลียสมากขึ้น (Jiang และคณะ, 2007) [28] ไม่เพียงเฉพาะสารเติมแต่งขนาดเล็กเท่านั้น แต่พอลิเมอร์และสารประกอบที่มีโครงสร้าง 3 มิติ ก็สามารถเป็นสารก่อผลึกได้เช่นเดียวกัน

### 2.4.3 การเกิดนิวเคลียส (nucleation)

เริ่มขึ้นด้วยขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรในที่ที่ความร้อนเริ่มเปลี่ยนแปลง บางสายโซ่หรือบางชิ้นส่วนเริ่มจัดเรียงตัว ทั้งสองสามารถแยกออกจากกันได้ถ้าความร้อนทำลายความเป็นระเบียบของโมเลกุล หรือโมเลกุลเติบโตมากขึ้นเมื่อมีขนาดใหญ่เกินความจำเป็น การเกิดนิวเคลียสเป็นการฟอร์มตัวและการเติบโตของเฟสใหม่โดยมีหรือไม่มีพื้นที่ผิวภายนอกก็ได้ การมีพื้นที่ผิวส่งผลให้เกิด heterogeneous nucleation ในที่ที่ไม่มี homogeneous nucleation เกิดขึ้น กรณี heterogeneous nucleation จะเกิดขึ้นเมื่อมีนิวเคลียสจากภายนอก เช่น อนุภาคฝุ่นขนาดเล็กที่ตกลงไปในของเหลวหรือแก๊ส หรือเกิดปฏิกิริยากับผิวของแก้วที่มี  $\text{SiO}_2$  วิธีการของ Hoffman nucleation และการไปจนถึง ทฤษฎีการเติบโตของ Lauritzen-Hoffman บอกว่า homogeneous nucleation เป็นส่วนหลัก homogeneous จะเกิดขึ้นเมื่อไม่มีสิ่งปนเปื้อนและเห็นได้น้อยมาก homogeneous nucleation เริ่มต้นจากกลุ่มโมเลกุลขนาดเล็กเกาะตัวกันแล้วสร้างเป็นเฟสต่อไป การเจริญเติบโตของกลุ่มโมเลกุลนิวเคลียสจะโน้มมนำให้เกิดการลดลงของโมเลกุลอื่นๆ ไปสู่การเพิ่มขนาดโมเลกุลและในที่สุดจะเกิดเป็นผลึกเล็กๆ ที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่า

### 2.4.4 การเติบโตของผลึก (crystal growth from the melt)

ผลึกสามารถเติบโตได้โดยการเพิ่มแผ่นพับของกลุ่มสายโซ่พอลิเมอร์ และเกิดขึ้นเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature;  $T_m$ ) และสูงกว่าอุณหภูมิสภาพแก้ว (glass transition temperature;  $T_g$ ) อุณหภูมิสูงจะทำลายการจัดเรียงตัวของโมเลกุล ส่วนที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิสภาพแก้วโมเลกุลจะถูกแช่แข็ง แต่อย่างไรก็ตามการตกผลึกทุติยภูมิสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิสภาพแก้วแต่ใช้ระยะเวลาเป็นเดือนหรือเป็นปี สิ่งเหล่านี้ส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์และลดปริมาตรของมัน เนื่องจากการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบของสายโซ่จะทำให้ใช้พื้นที่น้อย

## 2.5 ผลึกของไข (wax crystal)

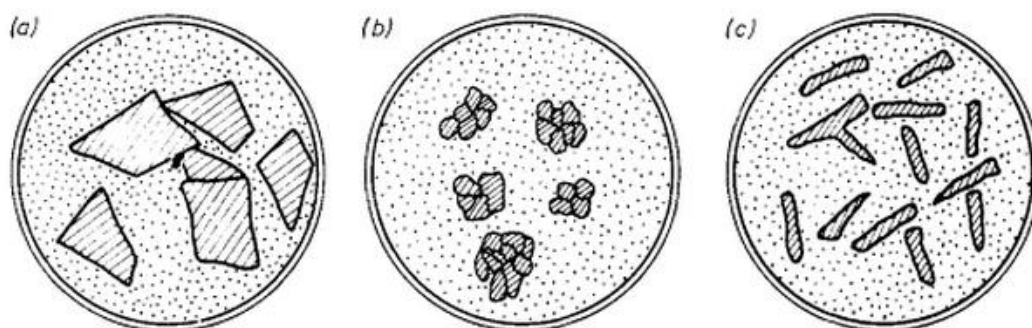
การเกิดผลึกเป็นปัจจัยสำคัญที่จะทำให้การแยกด้วยเทคนิค TREF ได้สำเร็จ ความสามารถในการเกิดผลึกได้มากหรือน้อย เรียกว่า Degree of crystallinity ซึ่งขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล โครงสร้างโมเลกุล พันธะระหว่างสายโซ่ของพอลิเมอร์ กระบวนการทางกายภาพที่เกิดขึ้นกับพอลิเมอร์ เช่น พอลิเมอร์บางชนิดมีความสามารถในการเกิดผลึกสูงเนื่องจากมีโครงสร้างเป็นโซ่ตรงจึงจัดเรียงให้เกิดผลึกได้ง่าย แต่พอลิเมอร์บางชนิดมีความสามารถในการเกิดผลึกสูงเนื่องจากมีพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์

สถานะที่ทำให้เกิดผลึกแบบแผ่น แบบเข็มและแบบ mal มีการศึกษาในหลายงานวิจัย ตามการศึกษาของ Ferris และคณะ สามารถสรุปได้ดังนี้ [29]

1. พฤติกรรมของผลึกทั้ง 3 ชนิดของไขพาราฟินเป็นผลมาจากปัจจัยการเกิดไขที่แตกต่างกัน ทั้งวิธีการตกผลึกและองค์ประกอบทางเคมีของไขก็เป็นส่วนที่สำคัญ
2. ผลจากข้อจำกัดเรื่องมวลโมเลกุล องค์ประกอบที่มีจุดหลอมเหลวสูงจะก่อให้เกิดผลึกแบบแผ่น องค์ประกอบที่มีจุดหลอมเหลวต่ำจะก่อให้เกิดผลึกแบบเข็ม และองค์ประกอบที่มีจุดหลอมเหลวปานกลางจะเกิดผลึกแบบ mal ดังนั้น อาจจะพูดได้ว่าความสัมพันธ์นี้ขึ้นอยู่กับพฤติกรรมในตัวทำละลายที่ใช้ในการตกผลึก และความเข้มข้นของตัวทำละลาย
3. นอกจากนั้นยังเชื่อมโยงกับข้อมูลที่ว่า นอัมัลอัลเคนจะเกิดผลึกแบบแผ่นซึ่งเป็นผลึกแลคทิกที่เกิดง่ายที่สุดในผลึกทั้ง 3 แบบนี้ ผลึกแบบเข็มจะเกิดกับอะลิฟาติกและไซคลิกไฮโดรคาร์บอน ในขณะที่ผลึกแบบ mal จะเกิดเมื่อมีองค์ประกอบเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีโซ่กิ่ง นอกจากนั้นผลึกแลคทิกยังแสดงให้เห็นส่วนที่ซับซ้อนของผลึกแบบเข็มได้ชัดเจนกว่า
4. ผลึกทั้งสามสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างผลึกจากรูปแบบหนึ่งไปสู่อีกรูปแบบหนึ่งได้ ผลึกแบบแผ่นมีความพร้อมที่จะเปลี่ยนไปเป็นแบบเข็มและแบบ mal เสมอ ผลึกแบบเข็มจะเปลี่ยนไปเป็นผลึกแบบ mal ได้เมื่ออยู่ภายใต้สถานะที่จำเพาะเท่านั้น พิจารณาการหลอมของผสมที่มีองค์ประกอบที่มีจุดหลอมเหลวสูงในสถานะที่บริสุทธิ์พบว่า เกิดการตกผลึกแบบแผ่น ส่วนองค์ประกอบที่มีจุดหลอมเหลวต่ำจะเกิดการตกผลึกแบบเข็มหรือแบบ mal เมื่อทำให้สารที่หลอมเหลวนั้นเย็นตัวลงจะเกิดการตกผลึกแบบแผ่น ในขณะที่ส่วนที่ยังเป็นของเหลวแสดงว่ามีจุด

หลอมเหลวต่ำจะเกิดผลึกแบบเข็มและแบบ mal ซึ่งจะเห็นได้เจือจางปานกลาง นอกจากนั้น ในบางครั้งการทำให้เย็นตัวลงจะทำให้เกิดการก่อตัวอย่างซ้ำๆ ของผลึกแบบเข็มและแบบ mal อยู่ด้านบนของผลึกแบบแผ่น

5. การเกิดผลึกต้องใช้พื้นที่ในตัวทำละลาย จึงต้องคำนึงถึงสภาพการละลายได้ซึ่งมีความสัมพันธ์กับไฮโดรคาร์บอน สภาพการละลายได้ของอัลเคน (ที่มีอิสระในการก่อตัวของผลึก) จะตรงกันข้ามกับสัดส่วนของจุดหลอมเหลว เมื่ออยู่ในตัวทำละลายของผสมอัลเคนจะเริ่มตกผลึกเมื่อลดอุณหภูมิลง ส่วนที่เกิดผลึกแบบเข็มจะละลายในตัวทำละลายได้ดีกว่าแบบแผ่น ดังนั้น ผลึกแบบเข็มจึงปรากฏที่อุณหภูมิต่ำและความเข้มข้นสูง การตกผลึกเริ่มขึ้นเมื่อปรากฏผลึกแบบแผ่น จากนั้นจะเกิดผลึกแบบ mal ซึ่งอยู่ช่วงอุณหภูมิตรงกลาง สำหรับของผสมอัลเคนและตัวทำละลาย ที่ความเข้มข้นจำกัดเมื่ออุณหภูมิต่ำแล้วสูงขึ้นการเกิดผลึกแบบเข็มจะถูกหยุดยั้ง อย่างไรก็ตามที่สภาวะความเข้มข้นนี้เมื่ออุณหภูมิต่ำแล้วต่ำลงตามลำดับ ข้อจำกัดนี้จะทำให้ผลึกแบบเข็มและแบบ mal สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นแบบแผ่นได้



ภาพที่ 2.1 การประพฤติตัวของผลึกโพลิเอทิลีน ; (a) แบบแผ่น (b) แบบ mal (c) แบบเข็ม

Ferris และคณะได้ศึกษาระบบการเกิดผลึก พวกเขารายงานว่า การทำให้ของผสมเย็นตัวอย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดการรวมกันของผลึกขนาดเล็กที่ก่อตัวขึ้นจากพาราฟินหลอมเหลว ทำให้เกิดผลึกแบบ mal และจากข้อสรุปของงานวิจัยอื่นๆ ก็รายงานว่าผลึกแบบ mal ความจริงแล้วเป็นผลึกแบบแผ่นที่จับกลุ่มกัน

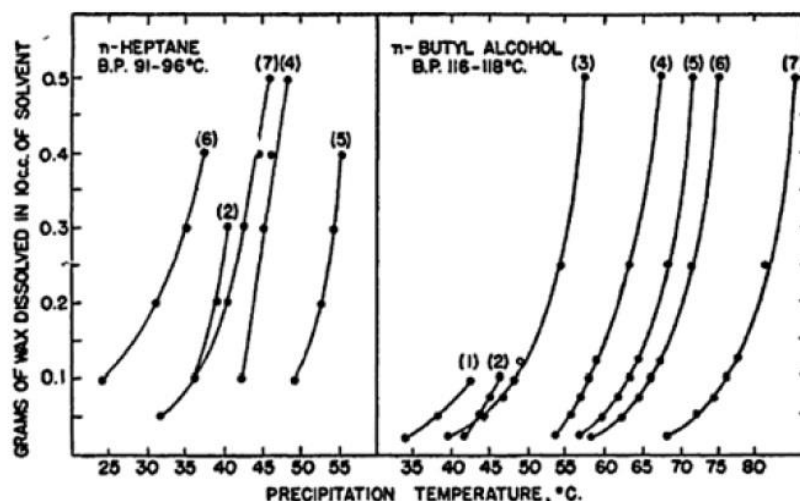
การตรวจพบพฤติกรรมของผลึกโพลิเอทิลีนเชื่อมโยงกับ กระบวนการในอุตสาหกรรมการแยกน้ำมันหล่อลื่น โดยพบว่าจะได้ผลึกแบบแผ่นจากการกลั่นพาราฟินที่มีจุดหลอมเหลวเฉลี่ยต่ำ การ

กลิ่นที่จุดหลอมเหลวสูงกว่าจะได้ผลึกแบบเข็มและแบบ mal โดยอัตราส่วนของมันจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มจุดเดือดให้สูงขึ้น ดังนั้นจึงแสดงให้เห็นว่า macrocrystalline หลักของพาราฟินเป็นผลึกแบบแผ่นของนอมัลอัลเคน ในขณะที่ผลึก microcrystalline ของพาราฟินคือแบบเข็มและแบบ mal ของอัลเคนที่มีโซ่กิ่ง

Buchler กับ Grave [30] กล่าวถึงความแตกต่างของระบบผลึกว่า อัตราการเย็นตัวส่งผลต่อขนาดของผลึกเท่านั้นไม่ใช่ชนิดของผลึก การรวมตัวของผลึกขนาดเล็กอาจจะทำให้เกิดผลึกขนาดใหญ่ แต่ไม่สามารถเปลี่ยนชนิดของผลึกได้ พวกเขารายงานว่าผลึกแบบแผ่นบอกลึงสายโซ่ตรง (ไฮโดรคาร์บอน) ซึ่งทำให้เกิดส่วนพาราฟินในน้ำมันดิบ

## 2.6 สภาพการละลายได้ของไซพิซ (Solubility)

สภาพการละลายได้ของไซพิซมีช่วงการหลอมเหลวอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 20-50 องศา ในนอมัลเฮปเทนและบิวทิลแอลกอฮอล์ในอุณหภูมิที่แตกต่างกันแสดงตามรูปที่ 2.2 แสดงว่าคาร์บอนบาถูกละลายด้วยเฮปเทนได้ที่ 43 องศา และถูกละลายด้วยบิวทิลแอลกอฮอล์ที่ 54 องศา สรุปได้ว่า สภาพการละลายของไซขึ้นอยู่กัชนิดของตัวทำละลายและอุณหภูมิ อย่างไรก็ตามองค์ประกอบทางเคมีก็เป็นสิ่งสำคัญด้วย



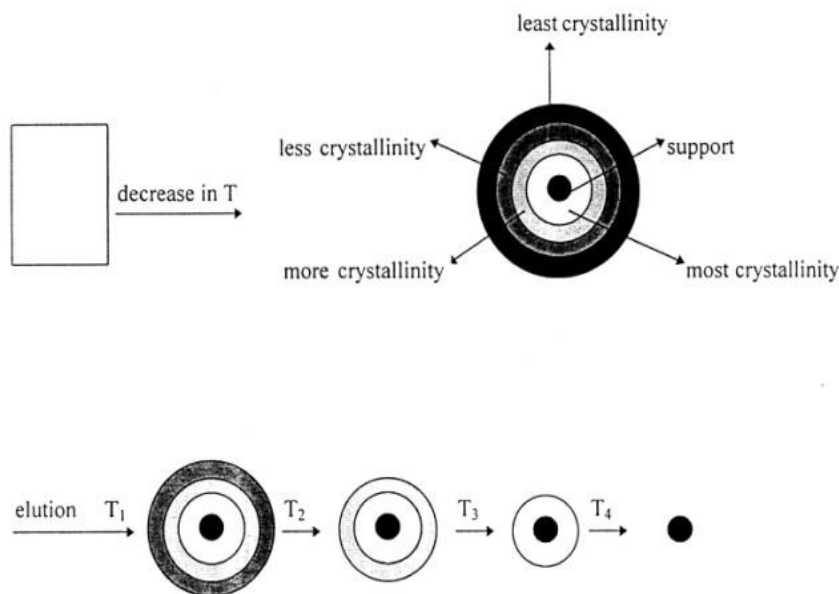
ภาพที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไซที่ละลายในตัวทำละลาย ปริมาตร 10 มิลลิลิตรกับอุณหภูมิ

1. ชี้ผึ้ง, จุดหลอมเหลว 60-62 องศา
2. มอนแตนฟอกขาว, จุดหลอมเหลว 68 องศา
3. แคนดิลิลลา, จุดหลอมเหลว 68 องศา
4. คาร์บอนาที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์, จุดหลอมเหลว 81.5 องศา
5. คาร์บอนาสีเหลือง, จุดหลอมเหลว 83 องศา
6. โอโซเคอร์ไรท์, จุดหลอมเหลว 65-67 องศา
7. โอโซเคอร์ไรท์, จุดหลอมเหลว 76-78 องศา

## 2.7 การตกผลึกแบบชะที่เพิ่มอุณหภูมิ (TREF)

เทคนิคการตกผลึกแบบชะที่เพิ่มอุณหภูมิ (Temperature Rising Elution Fractionation; TREF) เป็นเทคนิคการแยกที่มีประสิทธิภาพสำหรับการแยกสารในกลุ่มพอลิโอเลฟินส์ที่มีลักษณะเป็นผลึกหรือกึ่งผลึกและมีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน โดยจะต้องเป็นสารที่ไม่ระเหยที่อุณหภูมิการแยก การแยกด้วยเทคนิค TREF ขึ้นอยู่โครงสร้างโมเลกุล การตกผลึกของสายโซ่ และอุณหภูมิการแยก เนื่องจากผลต่างของโครงสร้างโมเลกุลส่งผลให้เกิดผลึกที่แตกต่างกัน อุณหภูมิที่ใช้สำหรับแยกจึงแตกต่างกันด้วย

เทคนิค TREF มี 2 ขั้นตอนที่สำคัญ เรียกว่าขั้นตอนการเกิดผลึกและขั้นตอนการชะ Samoth และ Tanyanon [31] ศึกษาผลของความมีขั้วของตัวชะที่ส่งผลต่อการตกผลึกของพอลิเมอร์ สรุปว่าตัวทำละลายผสมสามารถประยุกต์ใช้กับเทคนิค TREF ได้ในกรณีการเพิ่มประสิทธิภาพของการแยก ในขั้นตอนแรก จะต้องละลายสารในตัวทำละลายที่เหมาะสมจากนั้นบรรจุตัวรองรับเฉื่อยที่เตรียมไว้ลงในคอลัมน์ การตกผลึกจะดำเนินไปภายใต้การควบคุมสภาวะโดยลดอุณหภูมิลงอย่างช้าๆ จะกระตุ้นการเกิดผลึกสมบูรณ์ สำหรับขั้นตอนการชะ ผ่านตัวทำละลายลงในคอลัมน์ในขณะที่เพิ่มอุณหภูมิขึ้นอย่างช้าๆ TREF สามารถแบ่งกลไกได้สองส่วน ตามที่แสดงไว้ในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 กลไกการแยกด้วยเทคนิค TREF

ขั้นตอนการเกิดผลึก ต้องละลายสารในตัวทำละลายที่เหมาะสมที่อุณหภูมิสูง บรรจุสารละลายลงในคอลัมน์ที่บรรจุตัวรองรับเฉื่อยเอาไว้ เช่น ทราาย กลาสปีด ซิลิกาเจล ฯลฯ แล้วลดอุณหภูมิลงเพื่อปล่อยให้สารตกผลึกลงบนตัวรองรับเฉื่อยเป็นชั้นๆ ตามความสามารถในการตกผลึกของสารนั้นๆ สารที่ตกผลึกได้เร็วที่สุดจะอยู่ที่ชั้นในสุด ขณะที่สารที่ตกผลึกได้ช้ากว่าจะอยู่ในชั้นถัดออกมา ชั้นตอนนี้เป็นชั้นตอนที่สำคัญมาก จะต้องลดอุณหภูมิลงอย่างช้าๆ เพื่อให้สารเกิดผลึกได้สมบูรณ์ที่สุด

ขั้นตอนที่สองคือขั้นตอนการชะ ค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์ขึ้นพร้อมกับการผ่านตัวทำละลายลงในคอลัมน์ เพื่อให้ผลึกสารที่มีการละลายสูงสุดซึ่งอยู่ชั้นนอกสุดละลาย แล้วถูกชะออกจากคอลัมน์เป็นอันดับแรก สารที่มีความสามารถในการละลายต่ำกว่าซึ่งอยู่ในชั้นถัดไปด้านในจะถูกชะออกมาทีหลังตามลำดับตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.8.1 การแยกองค์ประกอบของไข

Antonio de Lucas และคณะ [32] ศึกษาการแยกแอลกอฮอล์สายยาวจากไขอ้อย โดยการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ยิ่งยวด

Zaky และคณะ [33] รายงานการเปลี่ยนแปลงเกรดของไขพาราฟิน โดยเปรียบเทียบระหว่าง 2 เทคนิค คือ เทคนิคการสกัดและเทคนิคการตกผลึกในกรณีการแยกน้ำมันออกจากไข พบว่าเทคนิคการตกผลึกเป็นเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับการแยกพาราฟิน

A.Yasantha และคณะ [34] ศึกษาการแยกไขออกจากฟางข้าวทริทิกาลีโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ยิ่งยวดและการสกัดด้วยเฮกเซน สภาวะที่ใช้สกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ยิ่งยวดคือ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส อัตราการไหล 50 กรัม/นาที่ ที่ความดัน 250 300 350 และ 400 บาร์ เป็นเวลา 90 นาที สามารถสกัดไขฟางข้าวทริทิกาลีได้สำเร็จโดยการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ยิ่งยวด โดยมีองค์ประกอบหลักคือ กรดไขมัน แอลกอฮอล์ไขมัน สเตอรอล ไฮดรอกซิลเบตา-ไดคีโทน อัลเคน และเบตา-ไดคีโทน

การแยกไขด้วยเทคนิคการสกัดจะต้องใช้ความดันสูงและมีราคาสูง ไขที่มีโครงสร้างโมเลกุลเหมือนกันไม่สามารถถูกแยกได้ด้วยเทคนิคนี้

M. Chantdat และคณะ [35] ศึกษาการแยกไขน้ำมันรำข้าวด้วยการตกผลึกลำดับส่วนโดยใช้เฮกเซนเป็นตัวทำละลาย สามารถแยกไขออกได้เป็น 4 ส่วน ที่อุณหภูมิ 20 30 40 และ 50 องศาเซลเซียส ตามลำดับ องค์ประกอบหลักของไขรำข้าวคือส่วนที่ 40 องศาเซลเซียส (29.64%)

การแยกองค์ประกอบของไขธรรมชาติที่มีส่วนผสมที่หลากหลายสามารถบอกได้เพียงการกระจายของน้ำหนักในแต่ละส่วน ยากที่จะแยกและทำให้ได้องค์ประกอบที่บริสุทธิ์ แต่ละส่วนที่แยกออกมาได้จึงยังคงเป็นสารที่ผสมกันอยู่

## 2.8.2 การตกผลึกของไข

Rizwana และคณะ [36] ศึกษาการแยกแวกซ์เอสเทอร์ออกจากเมล็ด A. pavonin ด้วยเทคนิคการตกผลึก ในขั้นแรก แยกน้ำมันออกจากเมล็ด A. pavonin โดยการสกัดด้วยเฮกเซน ทำการตกผลึกไขที่ต้องการโดยละลายในอะซิโตนร้อนแล้วกรองเพื่อให้ได้ผลึก ยืนยันผลึกด้วยเทคนิค FTIR และ GC พบว่าผลึกที่แยกได้นั้นเป็นของผสม โดยองค์ประกอบหลักคือแวกซ์เอสเทอร์ความยาว  $C_{34}-C_{48}$  และแอลกอฮอล์ไขมันยาว  $C_{14}-C_{28}$

ปี 2007 Mimma [37] ศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันสำหรับบริโภค โครงสร้างไขมันหลายชนิดในผลิตภัณฑ์อาหารถูกศึกษาโดยการตกผลึก โครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ประกอบด้วย



กรดไขมันอิ่มตัวที่พบมี 3 ลักษณะ คือ โครงสร้างแบบตาข่าย (network) แขนงลอย (suspension) และอิมัลชัน (emulsion) ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนความเข้มข้นของไขมัน อิมัลชันและแขนงลอยจะมีลักษณะ เป็นอนุภาคเล็กๆ กระจายอยู่ในส่วนเนื้อเดียว (continuous phase) Schaink และ Van Malssen [37] ศึกษาความแตกต่างของรูปร่างและขนาดผลึกของไขมันที่เป็นไปตามอัตราส่วนของกรดไขมันและไขมันแอลกอฮอล์ งานนี้ใช้กรดสเตียริกและสเตียริลแอลกอฮอล์ในอัตราส่วนต่างๆ โครงสร้างผลึกของกรดสเตียริกพบมีลักษณะแบบแผ่น ที่อัตราส่วนกรดไขมันต่อไขมันแอลกอฮอล์ 1:1 จะพบว่าเกิดผลึกมีลักษณะแบบเข็ม ขนาดเล็ก รูปร่างของผลึกสามารถเปลี่ยนได้ตามองค์ประกอบในโครงสร้างของไขมัน

ปี 2003 Martini และ Anon [38] ศึกษาการตกผลึกของไขมันดอกทานตะวัน และพฤติกรรมการละลายของไขมันบริสุทธิ์และการเตรียมสารละลายของแว็กซ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ เปรียบเทียบไดอะแกรมการละลายของผลึกไขมันบริสุทธิ์ที่ 35 องศาเซลเซียสเซลเซียส ระหว่างอัตราการเย็นตัวช้า (1 องศาเซลเซียส/นาทีก) และเย็นตัวเร็ว (2 องศาเซลเซียส/นาทีก) เทอโมแกรมการหลอมเหลวของตัวอย่างที่เย็นตัวเร็วจะมีพีคที่กว้าง ส่วนตัวอย่างที่เย็นตัวช้าจะมีลักษณะพีคแคบ ผลึกสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่ำจะมีจุดหลอมเหลวต่ำ นี่แสดงว่าอัตราการเย็นตัวส่งผลต่อพฤติกรรมการตกผลึก ปัจจัยสำคัญของการตกผลึกไขมันคือความเข้มข้นที่แตกต่างกัน (supersaturation) และ  $T_c$  ซึ่งส่งผลต่อการตกผลึกที่อุณหภูมิต่างกันและพฤติกรรมการหลอมเหลวของไขมัน ศึกษาค่า Activation free energies of nucleation ( $\Delta G_c$ ) เพื่อทำความเข้าใจขั้นตอนการเกิดนิวเคลียสและวัดเวลาการเหนี่ยวนำ (induction time) ในการเกิดผลึกของไขมันดอกทานตะวัน

### 2.8.3 การศึกษาองค์ประกอบของไขมันข้าวและแว็กซ์เอสเทอร์ของไขมันข้าว

มีงานวิจัยค่อนข้างน้อยที่ศึกษาเกี่ยวกับไขมันข้าวหรือแว็กซ์เอสเทอร์ของไขมันข้าว ไขมันข้าว ปี 1953 Cousin และคณะ [39] รายงานว่าถึงตกตะกอนของไขมันข้าวเป็นแหล่งของไขมัน พวกเขาทำไขมันข้าวให้บริสุทธิ์โดยการละลายไขมันในถังตกตะกอนด้วยเฮกเซน อะซีโตน ไอโซโพรพานอล และไดเอทิลอีเทอร์ แล้วกรองส่วนที่ตกตะกอนนั้นใน 5 สภาวะ ปริมาณไขมันที่ได้อยู่ในช่วง 8.3–13.7% แม้ว่าปริมาณแว็กซ์ในงานนี้จะมีซอฟต์แวร์แว็กซ์รวมอยู่ด้วยและไม่ได้มีการวิเคราะห์

องค์ประกอบของมัน แต่งานนี้ก็ช่วยให้เข้าใจถึงตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับการทำให้ได้แว็กซ์ที่บริสุทธิ์

มีการศึกษาองค์ประกอบของไขรำข้าวดิบในงานวิจัยของ Yoon และ Rhee [40] ในปี 1982 ด้วยเทคนิค TLC และ GC พวกเขาใช้เมทิลเอทิลคีโตนในการกำจัดน้ำมัน และใช้ไอโซโพรพานอลในการตกผลึกไข พบว่ามีซอพท์แว็กซ์ (จุดหลอมเหลว 74 °C) และฮาร์ดแว็กซ์ (จุดหลอมเหลว 79.5 °C) ในน้ำมันเนื่องจากจุดหลอมเหลวของมัน ปริมาณของไฮโดรคาร์บอน แอลกอฮอล์ไขมัน และกรดไขมันเท่ากับ 5.6 3.9 และ 0.6% สำหรับฮาร์ดแว็กซ์ และ 1.2 4.0 และ 1.0% สำหรับซอพท์แว็กซ์ ตามลำดับ องค์ประกอบหลักของฮาร์ดแว็กซ์คือแอลกอฮอล์ไขมันอิ่มตัวความยาว 24 26 และ 30 คาร์บอน กรดไขมันอิ่มตัวความยาว 22 24 และ 26 คาร์บอน และอัลเคนความยาว 29 และ 30 คาร์บอน ในขณะที่ซอพท์แว็กซ์มีองค์ประกอบหลักคือแอลกอฮอล์ไขมันอิ่มตัวยาว 24 และ 30 คาร์บอน กรดไขมันอิ่มตัวยาว 16 และ 26 คาร์บอน และอัลเคนยาว 21 และ 29 คาร์บอน อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ไม่ได้หาองค์ประกอบของอัลคิลเอสเทอร์จากความยาวสายโซ่ ทั้งสองมุ่งไปที่การแยกแว็กซ์ออกจากน้ำมันรำข้าวและวิเคราะห์องค์ประกอบของแว็กซ์เอสเทอร์ที่ถูกไฮโดรไลซ์

ปี 1988 Belavadi และ Browmick [7] ศึกษาการตกตะกอนในถังน้ำมันรำข้าวดิบ แล้วเปรียบเทียบองค์ประกอบของไขที่ผ่านและไม่ผ่านการไฮโดรไลซ์ พวกเขาสกัดน้ำมันรำข้าวด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์ แยกไขออกด้วยการตกผลึกในไอโซโพรพานอล แล้วเปรียบเทียบองค์ประกอบของส่วนที่ไม่ละลายในไอโซโพรพานอล (IIF, 0.83% ของน้ำมัน) ด้วยเทคนิค TLC GC และคอลัมน์โครมาโทกราฟีที่มีซิลิกาเจล ทั้งก่อนและหลังปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส พวกเขาพบส่วนฮาร์ดและซอพท์แว็กซ์จากเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟีของ IIF ก่อนไฮโดรไลซ์ ในส่วนปิโตรเลียม:เบนซีน (1:1) กับส่วนเอทิลอะซีเตตมีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 70.74 องศาเซลเซียส (33.9%) และ 62.64 องศาเซลเซียส (13.3%) ตามลำดับ แต่พวกเขาไม่ได้ชะส่วนที่ไม่หลอมในเตาอบที่ 300 องศาเซลเซียส (52.9%) ซึ่งผู้วิจัยคาดว่าเป็นแอลกอฮอล์ ดังนั้น พวกเขาจึงไม่ได้จัดเตรียมการสนับสนุนสำหรับการแต่งตั้งนี้ หลังจากการไฮโดรไลซ์อัลคาไลน์ องค์ประกอบของ IIF มีส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันที่ไม่สามารถตรวจสอบความยาวสายโซ่ได้ 40.41% ส่วนที่ไม่ละลายในอีเทอร์ที่ผู้เขียนไม่ได้พูดถึง 16.47% และส่วนที่ละลายในอีเทอร์ซึ่งเป็นกรดไขมัน 25.59% IIF ส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซ์ไม่ได้นำมาทำการวิเคราะห์ ผู้เขียนบอกว่ามีเอสเทอร์ 33% เพียงอย่างเดียวเท่านั้นที่ปรากฏใน IIF และผลจาก IR

บอกว่าเป็นอโรมาติก เช่น สเตอรอลเอสเทอร์ พวกเขาใช้ระบบตัวทำละลายอย่างง่ายสำหรับเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี อย่างไรก็ตามงานวิจัยของพวกเขาไม่ได้ศึกษาองค์ประกอบของแวกซ์เอสเทอร์ใน IIF

Ito และคณะ ในปี 1983 [3] ศึกษาองค์ประกอบของแวกซ์เอสเทอร์ในน้ำมันรำข้าวโดยวิธีที่แตกต่างจากงานวิจัยด้านบน พวกเขาไม่ได้ใช้ตะกอนในน้ำมันรำข้าวเป็นสารตั้งต้น พวกเขาสกัดน้ำมันโดยรวม (12% ของรำข้าว) จากรำข้าวด้วยคลอโรฟอร์ม:เมทานอล ในอัตราส่วน 2:1 และบิวทานอลที่ต้มไปด้วยน้ำ และใช้ซิลิกาเจลคอลัมน์โครมาโทกราฟีเพื่อแยกไขมันธรรมชาติ (91% ของน้ำมันทั้งหมด) โกลโคลิพิด (4%) ฟอสโฟลิพิด (5%) ส่วนของน้ำมันธรรมชาตินำมาลงคอลัมน์อีกครั้งเพื่อแยกส่วนไข (9.5% ของไขมัน) ของสเตียริลเอสเทอร์ อัลคิลเอสเทอร์สายยาว และอัลคิลเอสเทอร์สายสั้น ด้วยอัตราส่วน 8:1:1 พวกเขาใช้เทคนิค TLC และ GC เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบซึ่งดีเทียบเท่ากับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR และยืนยันอัลคิลเอสเทอร์สายโซ่สั้น 15-20 คาร์บอน และสายยาว 38-58 คาร์บอน องค์ประกอบหลักของสเตียริลเอสเทอร์คือ ลินอิลิล ซิทอสเทอรอล (linoleoyl sitosterol) Garcia และคณะ (1996) [32] ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ยิ่งยวด (SC-CO<sub>2</sub>) สำหรับสกัดน้ำมันรำข้าวและไขรำข้าว และเปรียบเทียบกับเทคนิคการสกัดแบบซ็อกเก็ต พวกเขาตรวจสอบองค์ประกอบของกรดไขมัน (C<sub>14</sub>-C<sub>34</sub>) และไขมันแอลกอฮอล์ (C<sub>22</sub>-C<sub>34</sub>) จากสารสกัดน้ำมันรำข้าวในแต่ละเทคนิค การสกัดด้วย SC-CO<sub>2</sub> ดูเหมือนกับว่าจะสกัดกรดไขมันสายยาวได้มากกว่าการสกัดด้วยเฮกเซน อย่างไรก็ตาม พวกเขาไม่ได้แยกไขรำข้าวออกจากน้ำมันรำข้าว ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะบอกว่าการสกัดด้วย SC-CO<sub>2</sub> ได้ผลดีมากกว่า นอกจากนั้นน้ำมันที่ได้จากการสกัดด้วย SC-CO<sub>2</sub> ยังได้ปริมาณต่ำกว่าการสกัดด้วยเฮกเซน

ปี 2005 Vali และคณะ [22] ศึกษากระบวนการเตรียมไขรำข้าวเกรดอาหารและตรวจสอบองค์ประกอบของไขมัน พวกเขามีสารตั้งต้นเป็นตะกอน 5 ชนิดที่ได้จากน้ำมันรำข้าวดิบด้วยเทคนิค Soxhlet (เฮกเซน) และได้รับแวกซ์เอสเทอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูง (>99%) หลังจากขจัดน้ำมันออกด้วยเฮกเซนและไอโซโพรพานอลและฟอกขาวด้วยโซเดียมบอโรไฮไดรด์เพื่อกำจัดยางเหนียวที่มีองค์ประกอบส่วนใหญ่คือกรดไขมันอิสระ แอลกอฮอล์ และอัลดีไฮด์ สีน้ำตาลและกลีทินเป็น 2 อุปสรรคหลักๆ ที่เกิดกับการใช้งานไขรำข้าว สาเหตุหลักที่ทำให้ไขรำข้าวมีสีและกลีทินที่ไม่นำมาใช้ งาน คือ ยางเหนียว (primary resinous matter) ซึ่งเป็นส่วนที่มีลักษณะเหมือนสียอม สามารถกำจัด

ยางเหนียวนี้ได้ด้วย โซเดียมบอโรไฮไดรด์ โดยใช้เป็นตัวฟอกขาวในตัวทำละลายไอโซโพรพานอล ไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลายที่มีประสิทธิภาพสำหรับปฏิกิริยารีดิวซ์ด้วยโซเดียมบอโรไฮไดรด์ เพราะมันเป็นตัวทำละลายที่ไม่ดีสำหรับแวกซ์เอสเทอร์สายโซยาวที่อุณหภูมิห้อง มีราคาถูก จุดเดือดอยู่สูงกว่าจุดหลอมเหลวของไข และจุดเดือดของมันยังต่ำเพียงพอที่จะกำจัดออกจากไขได้ง่าย นอกจากนี้ไอโซโพรพานอลยังมีความเป็นพิษต่ำกว่าตัวทำละลายกลุ่มคลอริเนตและอะโรมาติก การแยกทางเคมีด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันในงานก่อนนี้ก็เป็นปฏิกิริยารุนแรง และอาจส่งผลต่อโครงสร้างทางเคมีของไขได้ ผลของมันทำให้สามารถแยกยางเหนียวออกจากไขรำข้าวได้ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TLC และ GC แสดงว่าไขรำข้าวมีองค์ประกอบหลักคือของผสมอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันยาว 22 และ 24 คาร์บอน กับอะลิฟาติกแอลกอฮอล์ยาว 24-40 คาร์บอน โดยตัวหลักคือกรดไขมันและแอลกอฮอล์ไขมันยาว 24 และ 30 คาร์บอน ตามลำดับ ส่วนที่เป็นแอลกอฮอล์ของแวกซ์เอสเทอร์มีปริมาณของแอลกอฮอล์ไขมันของโซ่กิ่งและแอลกอฮอล์เลขคู่อยู่ด้วย อย่างไรก็ตามอาจจะต้องมีการสกัดซ้ำหลายๆ ครั้งเพื่อให้ได้แวกซ์เอสเทอร์ที่บริสุทธิ์สูงตามต้องการ

ปี 2006 Gunawan และคณะ [41] ศึกษาครอบคลุมองค์ประกอบของแวกซ์เอสเทอร์ในไขรำข้าวที่แยกออกจากน้ำมันรำข้าวด้วยกระบวนการ winterization ด้วยอะซีโตน คอลัมน์โครมาโทกราฟี และ TLC พวกเขารายงานว่า สเตียรอลเอสเทอร์และอัลคิลเอสเทอร์นับเป็น 4.0% ของน้ำมันรำข้าวดิบโดยมีสเตียรอลเอสเทอร์ 2.8-3.2% และมีแวกซ์เอสเทอร์ 1.2-1.4% เทคนิค GC-MS บอกได้ว่ากรดไขมันหลักในส่วนสเตียรอลเอสเทอร์คือ กรดลิโนเลอิก (linoleic acid) และกรดโอเลอิก (oleic acid) และมีสเตอรอลคือ campesterol stigmasterol sitosterol stigmastanol citostadienol cycloartenol และ cycloartanol อัลคิลเอสเทอร์จากรำข้าวมีทั้งคาร์บอนเลขคู่และเลขคี่อยู่ในช่วงระหว่าง 44-64 คาร์บอน โดยองค์ประกอบหลักของอัลคิลเอสเทอร์อิมตัวคือกรดไขมันยาว 22 และ 24 คาร์บอน และแอลกอฮอล์ไขมันยาว 24-40 คาร์บอน โดยมีองค์ประกอบหลักคือกรดไขมันยาว 24 กับแอลกอฮอล์ไขมันยาว 30

#### 2.8.4 การประยุกต์ใช้เทคนิค TREF

ปี 1988 Kulin และคณะ [42] ศึกษาการแยก LDPE โดยใช้เทคนิค TREF ควบคู่กับการแยกแบบ liquid-liquid separation สามารถแยก LDPE ออกจากกันได้โดยอาศัยความต่างของโซ่กิ่งแบบสั้นและโซ่กิ่งแบบยาว ผลการทดลองพบว่ากลไกการแยกของเทคนิค TREF ขึ้นอยู่กับโซ่กิ่ง

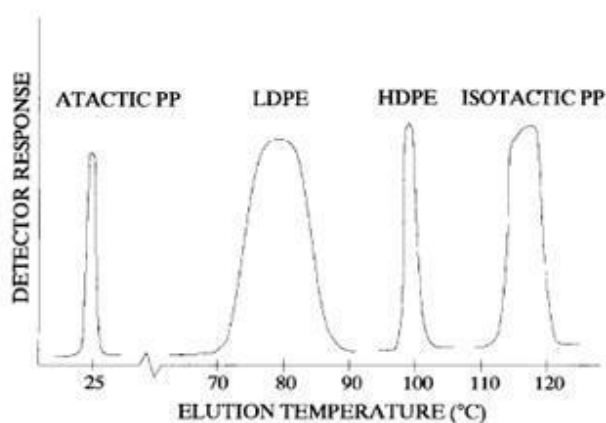
สายสั้น ในขณะที่เทคนิค liquid-liquid กลไกการแยกนั้นขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล อย่างไรก็ตาม เทคนิค TREF มีข้อจำกัดคือการแยกโซ่กิ่งชนิดยาวนั้นได้ผลที่ไม่ดี เนื่องจากโซ่กิ่งสายยาวทำให้ความสามารถในการเกิดผลึกมีน้อย

Monrabal และ Gabriela [43] [44] ศึกษาองค์ประกอบของโพลิโอเลฟินส์ผสมด้วยเทคนิค TREF เทคนิค Crystaf และ DSC โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพของแต่ละเทคนิค ผลการทดลองพบว่าการแยกด้วยเทคนิค TREF สามารถแยกโพลิโอเลฟินส์ที่มีองค์ประกอบของโซ่กิ่งที่แตกต่างกันได้ แต่ข้อเสียของเทคนิคนี้คือใช้เวลานาน และประสิทธิภาพจะไม่ดีเมื่อใช้กับโพลิโอเลฟินส์ที่มีโซ่กิ่งมากที่อุณหภูมิการชะต่ำ เทคนิค Crystaf ใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อยกว่า แต่มีข้อเสียสำหรับการแยกโพลิโพรพิลีน เนื่องจากต้องใช้ความเย็นมาก การแยกโพลิโอเลฟินส์ด้วยเทคนิค DSC เกี่ยวข้องกับคุณสมบัติเชิงกลหรือกรรมวิธี เส้นกราฟการหลอมเหลวขึ้นอยู่กับน้ำหนักและความร้อนแฝงของการหลอมเหลวของโพลิเมอร์ การศึกษาการแยกโพลิเมอร์ผสมทั้ง 3 วิธีจะเหมาะสมกับโพลิโพรพิลีนเมื่อใช้ความเย็นมาก

ปี 2000 P. Viville และคณะ [45] ศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของโพลิโพรพิลีนที่มีความแตกต่างของการจัดตำแหน่งของหมู่แทนที่ (tacticity) คือ PP1 และ PP2 ที่ผลิตจากไซเคลอร์-แนททา คะตะลิสต์ในระบบที่แตกต่างกัน พวกเขาศึกษาสถานะของเทคนิค TREF พบว่าการค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิการชะอย่างช้าๆ แต่ละส่วนจะถูกแยกออกมาไอโซแทคติกและความสามารถในการเกิดผลึก และพบว่า PP2 มีอิลาสติกโมดูลัสมากกว่า PP1 การแยกด้วยเทคนิค TREF ขึ้นอยู่กับความสามารถในการตกผลึกของแต่ละโพลิเมอร์ ส่วนที่มีการจัดตำแหน่งของหมู่แทนที่ต่ำและมีความสามารถในการเกิดผลึกต่ำไม่สามารถแยกได้ด้วยเทคนิคนี้

ปี 2001 Junting และคณะ [46] ศึกษาการแยกองค์ประกอบของโพลิโอเลฟินส์คือโพลิเอทิลีนและโพลิโพรพิลีน โพลิเมอร์เหล่านี้มีลักษณะกิ่งผลึก และมีการกระจายตัวของโมเลกุลที่มีโซ่กิ่ง ซึ่งส่งผลต่อสภาพการละลายได้ ปัจจัยสำคัญของเทคนิค TREF คือความสามารถในการตกผลึก มีการศึกษาทั้งแบบตัวทำละลายชนิดเดียวและตัวทำละลายผสม ในกรณีการเพิ่มความเป็นผลึกของโพลิเมอร์ ส่วนที่เป็นของแข็ง LLDPE และโคมอนอเมอร์ ตัวทำละลายที่ใช้คือ 1-บิวทีน 1-เฮกซีน และออกเทน พวกเขาพบว่า โพลิเมอร์ที่มีความสามารถในการเกิดผลึกสูงจะต้องใช้อุณหภูมิในการชะสูงกว่าโพลิเมอร์ที่มีมีความสามารถในการเกิดผลึกต่ำ สามารถแยก HDPE ออกจาก LDPE ตามความ

แตกต่างของความยาวสายโซ่กิ่ง HDPE มีความสามารถในการตกผลึกสูงกว่า LDPE จึงใช้อุณหภูมิในการชะสูงกว่า ส่วนอะแทคติก PP และ ไอโซแทคติก PP จะถูกแยกออกจากกันด้วยความแตกต่างด้านการจัดตำแหน่งของหมู่แทนที่ อะแทคติกไอโซเมอร์มีมอนอเมอร์อยู่ในตำแหน่งตรงกันข้ามจะทำให้เกิดผลึกได้น้อยกว่าไอโซแทคติก ตามภาพที่ 2.4 การมีหมู่เมทิลอยู่ที่ด้านเดียวกันของสายโซ่ ทำให้ไอโซแทคติก PP มีความสามารถในการตกผลึกมากที่สุดจึงถูกชะออกทีหลังที่อุณหภูมิการชะสูงที่สุด พวกเขาสรุปว่าเทคนิค TREF สามารถใช้เพื่อแยกพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลเท่ากันเหล่านี้ได้โดยอาศัยความแตกต่างของความสามารถในการตกผลึกที่อุณหภูมิต่างกัน



ภาพที่ 2.4 โครมาโทแกรมแสดงผลการแยกพอลิโเอเลฟินส์ด้วยเทคนิค TREF

นอกจากนี้ ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนและโพรพิลีนจาก  $MgCl_2$  โดยมี  $TiCl_4$  ผลิตร่วมกันที่ได้สามารถแยกออกได้ด้วยเทคนิค TREF แต่ละส่วนที่แยกได้นำไปทดสอบด้วยเทคนิค DSC ผลที่ได้คือผลิตร่วมกันที่ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนและโพรพิลีนมี 4 ชนิด คือ random copolymer, multiple-block copolymer, ethylene-predominant copolymer และ ethylene-propylene block copolymer เทคนิค TREF สามารถแยกโคพอลิเมอร์เหล่านี้ได้โดยอาศัยความแตกต่างของความสามารถในการตกผลึก สามารถใช้การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนเพื่อพิสูจน์ลักษณะผลึกของแต่ละองค์ประกอบที่แตกต่างกันได้

ปี 2002 Hongbin และคณะ [47] ศึกษาการกระจายของไอโซแทคติกพอลิโพรพิลีน โดยใช้เทคนิค TREF และ SEG งานวิจัยนี้ใช้พอลิโพรพิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุล 380,000 และ 403,000 พบว่าน้ำหนักโมเลกุลที่สูงทำให้ความสามารถในการตกผลึกสูงขึ้นด้วย อัตราการตกผลึกด้วยความ

ร้อนของไอโซแทคติก PP ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่สูงขึ้น แม้ว่าการมีส่วนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและการกระจายของไอโซแทคติกที่แตกต่างกันสามารถช่วยเพิ่มการเกิดนิวเคลียสในการตกผลึกของไอโซแทคติก PP ได้

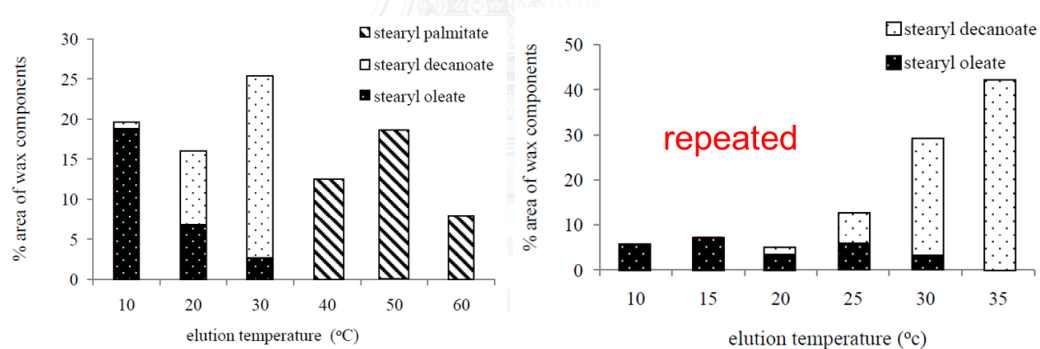
ปี 2005 Samoth และคณะ [31] พบว่าการแยกพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค TREF ใช้เวลานานเป็นพิเศษในช่วงขั้นตอนการตกผลึก ปัญหานี้สามารถแก้ไขได้ด้วยการใช้ตัวทำละลายผสม และที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น 1-บิวทีน 1-เฮกซีน และ 1-ออกทีน ผลที่ได้คือเวลาในการวิเคราะห์ขึ้นอยู่กับความแรงของตัวทำละลายในขั้นตอนการตกผลึก และความมีขั้วของตัวทำละลาย ในขั้นตอนการชะ การใช้ตัวทำละลายผสมสามารถช่วยลดเวลาในการแยกด้วยเทคนิคนี้ได้ เทอโมแกรม DCS ของแต่ละส่วนที่แยกได้จากตัวทำละลายผสม จะมีอัตราการตกผลึกเพิ่มขึ้น ต้องใช้อุณหภูมิการชะสูงขึ้น พิกการหลอมเหลวคมชัด และอุณหภูมิของกราฟการหลอมเหลวจะเลื่อน (shift) ไปสู่จุดที่สูงขึ้น

ปี 2001 Zhang และคณะ [48] ใช้เทคนิค TREF และ DSC เพื่อศึกษาการกระจายของโครงสร้างโมเลกุลที่ส่งผลต่อพฤติกรรมการตกผลึกและการหลอมเหลว โดยใช้โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยไซเกลอร์-แนททา คะตะลิสและเมทัลโลซีน ซึ่งมีความแตกต่างที่โครงสร้าง คือ short chain branching (SCB) และ methylene sequence length (MSL) ปัจจัยหลักของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TREF คือคุณสมบัติทางกายภาพของโคพอลิเมอร์ ซึ่งขึ้นอยู่กับจำนวนและการกระจายตัวของ SCB ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TREF พบว่าพอลิเมอร์ที่ผลิตจากไซเกลอร์-แนททา คะตะลิสต์ปรากฏการกระจาย 2 กลุ่มใหญ่ๆ ของ SCB ส่วนโคพอลิเมอร์ที่ได้จากเมทัลโลซีนจะให้การกระจายของ SCB อย่างแคบๆ การพิจารณาด้วยเทคนิค TREF ขึ้นอยู่กับการหลอมเหลวและการตกผลึกจากการกระจายตัวที่ต่างกัน ใน SCB และ MSL

ปี 2011 Ramnath และคณะ [49] ศึกษาการกระจายน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายโซ่กิ่งของพอลิเอทิลีนที่เป็นผลมาจากระบบกะตะลิสต์โดยแยกด้วยเทคนิค TREF และ GPC งานวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้างและปริมาณโซ่กิ่งของ LLDPE การกระจายความยาวของ LLDPE นี้สามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิค TREF

ปี 2012 Taveporn [50] ใช้เทคนิค TREF เพื่อแยกองค์ประกอบของไซสังเคราะห์ คือ สเตียร์ริล สเตียร์เรท (stearyl stearate) สเตียร์ริล พาลมิเทท (stearyl palmitate) สเตียร์ริล เด

คานอเอท (stearyl decanoate) สเตียริล ลีโนลิเอท (stearyl linoleate) และสเตียริล โอลีเอท (stearyl oleate) เขารายงานว่าสเตียริล ลีโนลิเอท มีสภาพการละลายเหมือนกับสเตียริลโอลีเอท ไขสังเคราะห์ทั้งสองจึงไม่สามารถแยกออกจากกันได้ด้วยเทคนิคนี้ สเตียริล สเตียเรท และ สเตียริล พาลมิเทท ก็เช่นเดียวกัน ดังนั้นเขาจึงเลือกสเตียริล โอลีเอท สเตียริล พาลมิเทท และสเตียริล เดคานอเอท สำหรับการแยกในครั้งนี้ โดยพบว่าสภาวะการแยกที่เหมาะสมคือ ใช้ทรายขนาด 510 ไมโครเมตร เป็นตัวรองรับเฉื่อย และมีไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลาย สภาวะนี้สามารถแยกไขสังเคราะห์ทั้งสเตียริล พาลมิเทท สเตียริล เดคานอเอท และสเตียริล โอลีเอท ออกจากกันได้สำเร็จที่อุณหภูมิ 10 30 และ 50 องศาเซลเซียสเซลเซียส ตามลำดับ โดยตัวรองรับเฉื่อยขนาดเล็ก (510 ไมโครเมตร) มีประสิทธิภาพมากกว่าขนาดใหญ่ (710 ไมโครเมตร) แต่จะต้องดำเนินการแยก 2 ครั้ง โดยการแยกครั้งที่สองเป็นการแยกที่ช่วงอุณหภูมิการชะแคบลง เพื่อแยกสเตียริล เดคานอเอท และสเตียริล โอลีเอท ออกจากกัน เมื่อเปรียบเทียบการแยกองค์ประกอบของไขสังเคราะห์ระหว่างเทคนิค TREF กับเทคนิคการตกผลึกลำดับส่วน พบว่า TREF ให้ผลลัพธ์ที่ดีกว่า



ภาพที่ 2.5 กราฟแสดงผลการแยกไขสังเคราะห์ 3 ชนิด ด้วยเทคนิค TREF โดยใช้ตัวทำละลายไอโซโพรพานอล และมีทรายขนาด 510 ไมครอน เป็นตัวรองรับเฉื่อย;



## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. คอลัมน์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1.35 ซม. เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 2.20 ซม. ความยาวคอลัมน์ 61.50 ซม. จาก NK Laboratory
2. อ่างน้ำร้อน ยี่ห้อ memmert
3. ปั๊มน้ำร้อน ยี่ห้อ WILO
4. แผ่น TLC ขนาด 20×20 ซม. ขนาดอนุภาค 250 ไมครอน จาก Merck
5. เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ( $^1\text{H-NMR}$ ): Varian Mercury 400 MHz
6. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR): Model Impact 410; Nicolet
7. เครื่อง Gas Chromatography (GC): Shimadzu; GC 2010

#### 3.2 ไขว้วัตถุดิบและสารเคมี

1. ไขว้ข้าวดิบได้จากขั้นตอนการแยกไขออกจากน้ำมันของบริษัท น้ำมันบริโภคไทย จำกัด ผู้ผลิตน้ำมันรำข้าวตรา คิง
2. ซิลิกาเจล (ขนาด 0.06-0.20 มิลลิเมตร) จาก Merck
3. เฮกเซน (analytical grade) จาก CARLO ERBA
4. ไอโซโพรพานอล (analytical grade) จาก Merck
5. เอทานอล (analytical grade) จาก Merck
6. โปแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (analytical grade) จาก Merck

- |                         |                                   |
|-------------------------|-----------------------------------|
| 7. โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ | (analytical grade) จาก CARLO ERBA |
| 8. โปแทสเซียมไอโอไดร์   | (analytical grade) จาก Merck      |
| 9. โซเดียมไทโอซัลเฟต    | (analytical grade) จาก Merck      |
| 10. กรดอะซีติก          | (analytical grade) จาก Merck      |
| 11. กรดไฮโดรคลอริก      | (analytical grade) จาก Merck      |
| 12. กรดซัลฟิวริก        | (analytical grade) จาก Merck      |
| 13. เอทิล อะซีเตท       | (analytical grade) จาก CARLO ERBA |
| 14. คลอโรฟอร์ม          | (analytical grade) จาก Merck      |
| 15. ฟีนอล์ฟทาลีน        | (analytical grade) จาก Merck      |

### 3.3 ตรวจสอบคุณสมบัติทางกายของไคร่าข้าว

#### 3.3.1 คุณสมบัติทางความร้อน (thermal property)

วัดจุดหลอมเหลว ( $T_m$ ) และอุณหภูมิการเกิดผลึก ( $T_c$ ) ของไขด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimetry หรือ DSC) โดยใช้ตัวอย่าง 10-15 กรัม ใส่ในภาชนะอะลูมิเนียมแล้วให้ความร้อนจนถึง 100 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำให้เย็นตัวลงถึง 0 องศาเซลเซียส แล้วให้ความร้อนจนถึง 100 องศาเซลเซียส อีกครั้ง โดยใช้อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิทั้งหมดคือ 10 องศาเซลเซียส/นาที

จะได้พีคของจุดหลอมเหลว อุณหภูมิการเกิดผลึก ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ ) และความร้อนแฝงของการเกิดผลึก ( $\Delta H_c$ ) และค่าเฉลี่ยของพีคจุดพลังงานที่ได้จากค่า  $T_m$

#### 3.3.2 หารสภาวะละลายได้ (solubility)

ละลายไคร่าข้าวในตัวทำละลาย 5 ชนิด คือ เฮกเซน ไอโซโพรพานอล และตัวทำละลายผสมเฮกเซนกับไอโซโพรพานอล (ในอัตราส่วน 70:30 50:50 และ 30:70) ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิต่างๆ คือ 0 10 20 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส กรองเพื่อแยกส่วนของแข็ง

ที่มากเกินไปออกจากสารละลาย ซึ่งน้ำหนักหลังจากระเหยตัวทำละลายออกแล้วบันทึกปริมาณไซร่า  
ข้าวที่สามารถละลายได้หมดในตัวทำละลายแต่ละชนิด

### 3.3.3 ศึกษาลักษณะสัณฐาน (Morphology)

ศึกษาลักษณะของผลึกที่ได้จากงานวิจัยนี้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง  
กราด (scanning electron microscope หรือ SEM) โดยถ่ายภาพด้วยกำลังขยาย 100 และ 2000  
เท่า

### 3.3.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี (Thin Layer Chromatography หรือ TLC)

ละลายสารตัวอย่าง 20 มิลลิกรัม ในคลอโรฟอร์ม 1 มิลลิลิตร จุดสารตัวอย่างลงบน  
แผ่น TLC แล้วจุ่มลงในระบบ เฮกเซน:เอทิล อะซีเตท:กรดอะซิติก (80:20:1, โดยปริมาตร) แผลสาร  
จะปรากฏหลังจากสเปรย์ด้วย 10% กรดซัลฟิวริกในเมทานอล แล้วนำแผ่น TLC ไปอบที่ 120 องศา  
เซลเซียส เปรียบเทียบยืนยันจุดที่เกิดขึ้นกับจุดสารมาตรฐาน

### 3.3.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ( $^1\text{H}$ -Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer หรือ $^1\text{H}$ -NMR)

ละลายสารตัวอย่างใน  $\text{CDCl}_3$  บันทึกด้วยเครื่อง Varian Mercury 400 MHz  
spectrometer โดยมีเททระเมทิลซิลเลน (TMS) เป็นสารมาตรฐานภายใน

### 3.3.6 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy หรือ FTIR)

ตรวจสอบสเปกตรัมของแต่ละส่วนที่แยกได้ด้วยเครื่อง Nicolet Instruments  
Technologies, INC. WI, USA โดยบันทึกสเปกตรัมระหว่าง  $400\text{ cm}^{-1}$  ถึง  $4000\text{ cm}^{-1}$

### 3.3.7 การวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีที่อุณหภูมิสูง (High Temperature Gas Chromatography)

ละลายสารตัวอย่าง 10 มิลลิกรัม ในคลอโรฟอร์ม 1 มิลลิลิตร แล้วฉีดสารละลายตัวอย่าง 1 ไมโครลิตร เข้าไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่อุณหภูมิสูง ที่มีเครื่องตรวจหาชนิด FID โดยสภาวะที่ใช้สำหรับศึกษาแวกซ์เอสเทอร์ คือ

คอลัมน์	DB-5HT (5%-phenyl)-methylpolysiloxan
ความยาวคอลัมน์	15 เมตร
เส้นผ่านศูนย์กลางคอลัมน์	0.32 มิลลิเมตร
แก๊สตัวพา	ไนโตรเจน
อุณหภูมิคอลัมน์	เริ่มต้นที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 วินาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 380 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 15 องศาเซลเซียส/นาที และคงไว้ที่อุณหภูมินี้ 40 นาที
อุณหภูมิหัวฉีด	380 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิเครื่องตรวจวัด	380 องศาเซลเซียส
Spilt ratio	1:50

สภาวะที่ใช้สำหรับศึกษาเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน คือ

คอลัมน์	Select Biodiesel for FAME
ความยาวคอลัมน์	30 เมตร
เส้นผ่านศูนย์กลางคอลัมน์	0.25 มิลลิเมตร
แก๊สตัวพา	ฮีเลียม
อุณหภูมิหัวฉีด	290 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิเครื่องตรวจวัด	300 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์	เริ่มต้นที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส คงไว้ที่อุณหภูมินี้ 12 นาที เพิ่มอุณหภูมิไปถึง 250 องศาเซลเซียสด้วยอัตรา 20 องศาเซลเซียส/นาที คงไว้ที่อุณหภูมินี้ 8 นาที
Split ratio	5:1

กรณีแอลกอฮอล์ไขมันใช้วิธีส่งตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS ที่มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ด้วยสภาวะดังนี้

คอลัมน์	TR-5MS
ความยาวคอลัมน์	30 เมตร
เส้นผ่านศูนย์กลางคอลัมน์	0.25 มิลลิเมตร
อุณหภูมิคอลัมน์	เริ่มต้นที่ 50 องศาเซลเซียส คงไว้ที่อุณหภูมินี้ 5 นาที เพิ่มอุณหภูมิไปถึง 180 องศาเซลเซียสด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที เพิ่มอุณหภูมิไปที่ 320 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียส/นาที และคงไว้ที่อุณหภูมินี้ 5 นาที
อุณหภูมิหัวฉีด	290 องศาเซลเซียส
Spilt ratio	1:25

### 3.4 ตรวจสอบคุณสมบัติทางเคมีของไขรำข้าว

#### 3.4.1 หาค่าสะพอนิฟิเคชัน (saponification number) (ASTM D 1387)

หาค่าสะพอนิฟิเคชันโดย ละลายไข 1 กรัม ในเฮกเซน 40 มิลลิลิตร ที่ 60 องศาเซลเซียส แล้วเติม 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 50 มิลลิลิตร รีฟลักซ์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นหยดฟีนอล์ฟทาลิน 5 หยด แล้วไทเทรตกับกรดไฮโดรคลอริก 0.5 โมลาร์ จนสารละลายสีชมพูหายไป จากนั้นให้ความร้อนอีกครั้งจนถึงจุดเดือดของสารละลาย แล้วไทเทรตอีกครั้งจนสารละลายไม่มีสีชมพู คำนวณค่าสะพอนิฟิเคชันตามสมการที่ 3.1

$$\text{Saponification number} = ((B-A)N \times 56.1) / C \quad (\text{สมการ 3.1})$$

- A หมายถึง จำนวนมิลลิลิตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ไทเทรตกับตัวอย่าง
- B หมายถึง จำนวนมิลลิลิตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ไทเทรตกับแบลงค์
- C หมายถึง น้ำหนักของสารตัวอย่าง
- N หมายถึง นอ้มลลิตีของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

#### 3.4.2 หาค่าไอโอดีน (iodine value) (ASTM D 5554)

หาค่าไอโอดีนโดย ละลายไข 1.5 กรัม ในคลอโรฟอร์ม 6 มิลลิลิตร ขณะร้อน นำสารละลายออกจากเครื่องให้ความร้อนแล้วเติมสารละลาย Wijs ปริมาณ 25 มิลลิลิตร เก็บสารละลายไว้ในที่มืด 1 ชั่วโมง เติมโพแทสเซียมไอโอไดด์และน้ำกลั่นลงในสารละลายจากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปไทเทรตกับโซเดียมไทโอซัลเฟต 0.1 โมลาร์ จนกระทั่งมีสีเหลือง หยดน้ำแบ่งจนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีฟ้า ไทเทรตต่อไปจนสีฟ้านั้นหายไป คำนวณค่าไอโอดีนตามสมการที่ 3.2

$$\text{Iodine value} = ((B-S)N \times 12.69) / C \quad (\text{สมการ 3.2})$$

- B หมายถึง จำนวนมิลลิลิตรของโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรตกับแบลงค์

- S หมายถึง จำนวนมิลลิลิตรของโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรตกับตัวอย่าง
- C หมายถึง น้ำหนักของตัวอย่าง
- N หมายถึง นอมัลลิตีของโซเดียมไทโอซัลเฟต

### 3.4.3 หาค่าความเป็นกรด (Acid number) (ASTM D 1386)

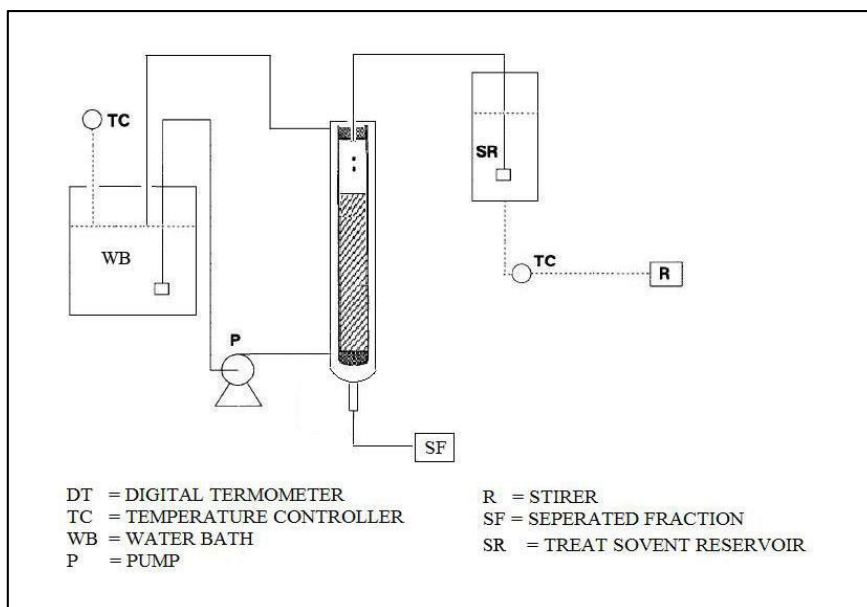
หาค่าความเป็นกรดโดย นำไซ 0.001-1 กรัม ละลายในเฮกเซน 40 มิลลิลิตร หยดฟีนอล์ฟทาลีน 5 หยด แล้วไทเทรตร้อนกับ 0.1 โมลาร์ เอทานอลิก โพแทสเซียม ไฮดรอกไซด์ จนกระทั่งสารละลายร้อนนั้นเปลี่ยนเป็นสีชมพูเป็นระยะเวลา นานกว่า 10 วินาที คำนวณค่าความเป็นกรดตามสมการที่ 3.3

$$\text{Acid number} = (\text{AN} \times 56.1) / \text{B} \quad (\text{สมการ 3.3})$$

- A หมายถึง จำนวนมิลลิลิตรของสารละลายอัลคาไลน์ที่ใช้ไทเทรตกับตัวอย่าง
- B หมายถึง น้ำหนักของตัวอย่าง
- N หมายถึง นอมัลลิตีของสารละลายอัลคาไลน์

### 3.5 การตกผลึกลำดับส่วนแบบชะที่เพิ่มอุณหภูมิ (TREF)

อุปกรณ์ที่มีความจำเป็นสำหรับการแยกสารด้วยเทคนิค TREF แสดงในภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับแยกสารด้วยเทคนิค TREF

ขั้นตอนการตกผลึก ละลายไซร่าข้าว 2.0 กรัม ในตัวทำละลายปริมาตร 20 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิสูง จนกระทั่งไซร่ากลายเป็นเนื้อเดียวกัน เทสารผสมนั้นลงในคอลัมน์ที่บรรจุตัวรองรับเฉื่อยคือซิลิกาเจล ซึ่งควบคุมอุณหภูมิอุณหภูมิไว้ที่ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นค่อยๆ ลดอุณหภูมิคอลัมน์ลงอย่างช้าๆ จนถึง 20 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง ขั้นตอนนี้มีความสำคัญมากคือจะต้องลดอุณหภูมิลงอย่างช้าๆ เพื่อให้เกิดการตกผลึกอย่างสมบูรณ์ที่สุด หลังจากลดอุณหภูมิลงจนถึง 20 องศาเซลเซียส แล้วให้ควบคุมอุณหภูมิคอลัมน์เอาไว้ที่อุณหภูมินี้ อีกอย่างน้อย 1 ชั่วโมง

ขั้นตอนการชะ เพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์ขึ้นจนถึง 30 องศาเซลเซียส ควบคุมอุณหภูมิคอลัมน์ไว้ที่อุณหภูมินี้ 1 ชั่วโมง จากนั้นเริ่มชะคอลัมน์ด้วยตัวทำละลายที่เตรียมไว้ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ปริมาตร 100 มิลลิลิตร หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์ขึ้นไปที 40 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง แล้วควบคุมอุณหภูมิคอลัมน์ไว้ที่อุณหภูมินี้ อีก 1 ชั่วโมง จากนั้นชะด้วยตัวทำละลายที่เตรียมไว้ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ดำเนินการทดลองแบบเดียวกันนี้ที่อุณหภูมิ 50 และ 60 องศาเซลเซียส นำส่วนที่ชะออกมาได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิไประเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องกลั่นระเหยสุญญากาศแล้วนำไปวิเคราะห์ในขั้นตอนต่อไป



### 3.6 ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อเทคนิค TREF

#### 3.6.1 ตัวทำละลาย

ศึกษาการใช้เทคนิค TREF ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงตัวทำละลาย โดยตัวทำละลายที่ใช้คือ เฮกเซน และตัวทำละลายผสมของเฮกเซนกับไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 70:30 50:50 และ 30:70

ขั้นตอนการตกผลึก ละลายไซรัข้าวดิบ 2.0 กรัม ในตัวทำละลาย 20 มิลลิลิตร (เฮกเซน และตัวทำละลายผสมของเฮกเซนกับไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 70:30 50:50 และ 30:70) จนกระทั่งไซละลายหมดเป็นเนื้อเดียวกัน เทสารผสมนั้นลงในคอลัมน์ที่บรรจุตัวรองรับเฉื่อยคือ ซิลิกาเจล ซึ่งควบคุมอุณหภูมิไว้ที่อุณหภูมิสูง แต่ไม่สูงเกินจุดเดือดของตัวทำละลาย จากนั้นค่อยๆ ลดอุณหภูมิคอลัมน์ลงอย่างช้าๆ จนถึง 20 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/ชั่วโมง

ขั้นตอนการชะ เพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์ขึ้นจนถึง 30 องศาเซลเซียส ควบคุมไว้ที่อุณหภูมินี้ 1 ชั่วโมง จากนั้นชะคอลัมน์ด้วยตัวทำละลายที่เตรียมไว้ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิคอลัมน์ขึ้นจนถึง 40 องศาเซลเซียส แล้วดำเนินการทดลองแบบเดียวกันนี้กับอุณหภูมิอื่นๆ และตัวทำละลายอื่นๆ นำส่วนที่ชะออกมาได้ในแต่ละอุณหภูมิ ไประเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องกลั่นระเหยสูญญากาศ ชั่งน้ำหนักไซที่แยกได้แล้วนำไปวิเคราะห์ในขั้นตอนต่อไป

#### 3.6.2 ตัวรองรับเฉื่อย

ใช้ไซรัข้าวดิบ 2.0 กรัม ละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสมที่สุดที่เลือกได้จากขั้นตอนก่อนหน้า ปริมาณ 20 มิลลิลิตร ให้ความร้อนจนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นดำเนินการทดลองคล้ายกับเทคนิค TREF โดยปราศจากตัวรองรับเฉื่อย แต่ละส่วนที่ได้จากแต่ละช่วงอุณหภูมิ หลังจากระเหยตัวทำละลายออกแล้วนำไปวิเคราะห์เปรียบเทียบกับผลจากการทดลองเทคนิค TREF ที่มีซิลิกาเจลเป็นตัวรองรับเฉื่อย

### 3.7 การเตรียมแวกซ์เอสเทอร์จากวิธีทางเคมี

ได้เตรียมแวกซ์เอสเทอร์อ้างอิงตามวิธีของ Vali และคณะ [22] ขั้นแรกคือขั้นตอนการขจัดน้ำมัน (defatting) โดยนำไขมัน 10 กรัม ผสมกับเฮกเซน 70 มิลลิลิตร ไปรีฟลักซ์ที่ 65 องศา

เซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ปล่อยให้เย็นตัวลงถึงอุณหภูมิห้องแล้วกรองส่วนที่เป็นตัวทำละลายออกทิ้งไว้ข้ามคืนเพื่อให้ตัวทำละลายระเหยออกจะได้ไขหนืดสีเหลือง นำส่วนที่ได้ปริมาณ 5.0 กรัม ผสมกับไอโซโพรพานอล 35 มิลลิลิตร ไรฟลักซ์ที่ 80 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที กรองเอาส่วนของแข็งสีเหลืองไปทำให้แห้ง

จากนั้นทำขั้นตอนต่อไป คือ การฟอกขาว (bleaching) โดยนำส่วนของแข็งที่ได้ 2.5 กรัม ไรฟลักซ์กับไอโซโพรพานอล 17.5 มิลลิลิตร ที่ 80-82 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นหยดตัวรีดิคซ์คือ 10% โซเดียมบอโรไฮไดรด์ 0.5 กรัม ในน้ำ โดยหยดช้าๆ ใช้เวลาในการหยดทั้งหมด 15 นาที แล้วไรฟลักซ์ต่ออีก 1 ชั่วโมง ลดอุณหภูมิลง กรองส่วนของแข็งที่ 65 องศาเซลเซียส จะได้ส่วนที่เรียกว่ายางเหนียว ลดอุณหภูมิลงอีกครั้งจนถึงอุณหภูมิห้องแล้วกรองเอาตัวทำละลายออก นำของแข็งสีเหลืองซีดที่ได้ไปอบที่ 60 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดความชื้น ส่วนที่ได้ก็นำไปวิเคราะห์เปรียบเทียบกับแวกซ์เอสเทอร์ที่ได้จากเทคนิค TREF

### 3.8 ปฏิกริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification)

นำไขรำข้าวน้ำหนัก 0.5 กรัม ผสมกับ 30% โพลีเอทิลีนโกลีคอลในไอโซโพรพานอลแล้วไรฟลักซ์ที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ระเหยตัวทำละลายออก แล้วเติมเอทิลอะซีเตท 50 มิลลิลิตร ไรฟลักซ์ต่อที่ 50 องศาเซลเซียส อีก 2 ชั่วโมง จะได้ส่วนสารละลายคือไขมันแอลกอฮอล์ ส่วนของแข็งคือเกลือโพแทสเซียมของกรดไขมัน (fatty acid potassium salt) แยกออกได้ด้วยการกรอง นำส่วนที่เป็นสารละลายไปเติมแอนไฮดรัสโซเดียมซัลเฟตเพื่อกำจัดน้ำแล้วเก็บไว้เพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ส่วนที่เป็นของแข็งล้างด้วยเอทิลอะซีเตท (3×20 มิลลิลิตร) แล้วทำปฏิกริยากับ 30% กรดไฮโดรคลอริกนาน 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส จากนั้นเติมน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร แล้วสกัดกรดไขมันด้วยเอทิลอะซีเตท (3×20 มิลลิลิตร) กำจัดน้ำในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ด้วยแอนไฮดรัสโซเดียมซัลเฟต แล้วนำไประเหยตัวทำละลายออกจะได้กรดไขมันตามต้องการ

สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีที่อุณหภูมิสูงจะต้องเปลี่ยนกรดไขมันให้เป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester; FAME) โดยทำปฏิกริยากับกรดซัลฟิวริกในเมทานอล 5% ที่ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

### 3.9 การตกผลึกลำดับส่วน (fractional crystallization)

ละลายไซรับข้าว 5.0 กรัม ในตัวทำละลาย 100 มิลลิลิตร ที่ 65 องศาเซลเซียส จากนั้นค่อยๆ ลดอุณหภูมิสารละลายลงอย่างช้าๆ ลงไปที่ 60 องศาเซลเซียส และคงไว้ที่อุณหภูมินี้ 1 ชั่วโมง แล้วแยกส่วนที่ตกผลึกออกด้วยการกรองอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมินั้น แล้วลดอุณหภูมิลงช้าๆ ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาทิจนถึง 50 องศาเซลเซียส แล้วกรองอย่างรวดเร็วอีกครั้ง ดำเนินการแบบเดียวกันนี้ที่อุณหภูมิ 40 30 20 และ 10 องศาเซลเซียส ระเหยตัวทำละลายออก แล้วนำผลึกของแต่ละช่วงอุณหภูมิที่ได้ไปวิเคราะห์เปรียบเทียบกับผลึกที่ได้จากเทคนิค TREF

### 3.10 คอลัมน์โครมาโทกราฟี (column chromatography)

ละลายไซรับข้าว 2.0 กรัม ในตัวทำละลายที่อุณหภูมิสูง แล้วเทสารละลายลงในคอลัมน์บรรจุซิลิกาเจลที่เตรียมไว้ที่อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิเกิดผลึกของไซรับข้าว ไซสารออกจากคอลัมน์ด้วยตัวทำละลายชนิดเดียวกันนี้โดยควบคุมอุณหภูมิคอลัมน์ให้สูงอยู่ตลอดเวลาที่ทำการแยกสาร เพื่อให้ไขในคอลัมน์ยังคงละลายอยู่ตลอด นำสารที่แยกได้แต่ละส่วนไปวิเคราะห์เปรียบเทียบกับเทคนิค TREF

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ใช้ไขมันข้าวดิบที่ได้จากกระบวนการกำจัดไขมันของบริษัท น้ำมันบริโภคไทย ผู้ผลิตน้ำมันรำข้าว ตรา คิง มาทำการแยกองค์ประกอบด้วยเทคนิค TREF

#### 4.1 ตรวจสอบคุณสมบัติของไขมันข้าวดิบ



ภาพที่ 4.1 ไขมันข้าวดิบ

ไขมันข้าวดิบในการทดลองนี้มีลักษณะกึ่งของแข็งเหนียวสีน้ำตาล มีจุดหลอมเหลวเป็นช่วงกว้างตั้งแต่ 53-78 องศาเซลเซียส คาดว่าเกิดจากไขมันมีองค์ประกอบเป็นของผสม ตรวจสอบคุณสมบัติทางเคมีของไขมันข้าวดิบโดยหาค่าสะพอนิฟิเคชัน ค่าไอโอดีน และค่าความเป็นกรด

ค่าสะพอนิฟิเคชัน คือ จำนวนมิลลิกรัมของเบสที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ในไขมันหรือน้ำมันอย่างสมบูรณ์ จำนวน 1 กรัม ใช้เป็นค่าบอกขนาดโมเลกุลหรือน้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันที่เป็นส่วนประกอบในไตรกลีเซอไรด์ ไขมันข้าวดิบมีค่าสะพอนิฟิเคชันสูง 158.7 แสดงว่ามีไตรกลีเซอไรด์จำนวนมาก

ค่าไอโอดีน คือ จำนวนกรัมของไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยาการเติมกับพันธะคู่ของกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่เป็นส่วนประกอบในโมเลกุลของไขมันหรือน้ำมันจำนวน 100 กรัม ไขมันข้าวมีค่า

ไอโอดีน 70.2 ซึ่งสูงกว่าค่ามาตรฐานมาก แสดงว่ามีองค์ประกอบเป็นกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวอยู่จำนวนมาก

ค่าความเป็นกรด คือ จำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งทำปฏิกิริยาพอดีกับกรดไขมันอิสระ ไซรัข้าวดิบมีค่าความเป็นกรดสูง 97.4 แสดงว่าไขมันคุณภาพ และเป็นสาเหตุของการเกิดกลิ่นหืน

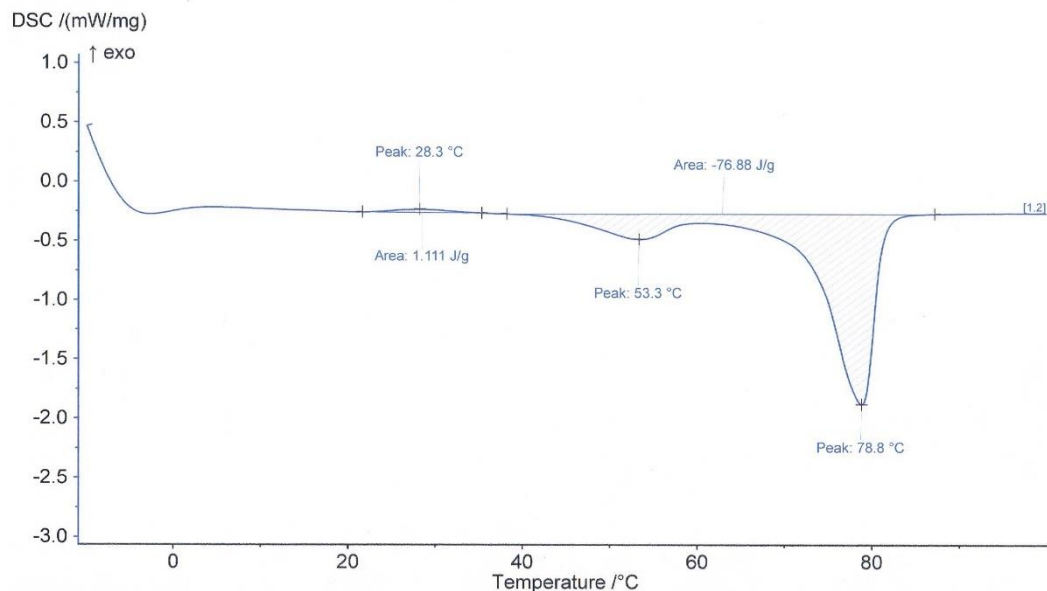
จากข้อมูลข้างต้น ไซรัข้าวมีคุณสมบัติทางเคมีสูงเกินกว่าค่ามาตรฐานขององค์การอาหารและยาสหรัฐอเมริกา ดังนั้นไซรัข้าวดิบนี้จึงยังไม่เหมาะสำหรับการนำไปใช้ประโยชน์ในอาหารและยาต่อไป คุณสมบัติของไซรัข้าวดิบเปรียบเทียบกับคุณสมบัติตามค่ามาตรฐาน FDA แสดงไว้ในตาราง 4.1

**ตาราง 4.1** คุณสมบัติของไซรัข้าวดิบเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานขององค์การอาหารและยาสหรัฐอเมริกา

คุณสมบัติ	ไซรัข้าวดิบ	ค่ามาตรฐาน FDA*
จุดหลอมเหลว	62-70 °C	75-80 °C
ค่าสะพอนิฟิเคชัน	158.7	75-120
ค่าความเป็นกรด	97.4	≤10
ค่าไอโอดีน	70.2	≤20

\*Food and drug Administration specification, ตามเอกสารอ้างอิง [1]

#### 4.1.1 คุณสมบัติทางความร้อน (thermal property)

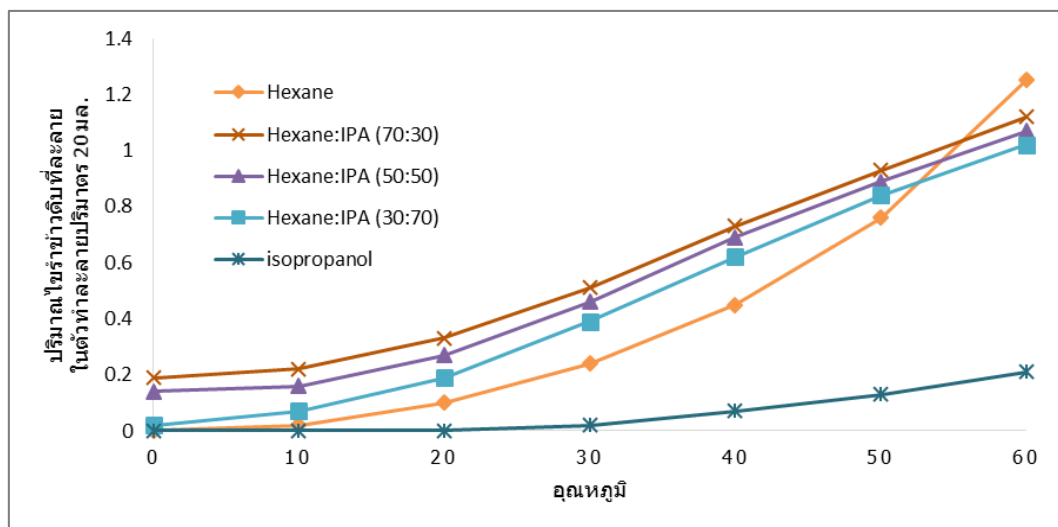


ภาพที่ 4.2 เทอร์โมแกรม DSC ของไคร์ข้าวดิบ

วิเคราะห์ความเป็นผลึกและคุณสมบัติทางความร้อนของไคร์ได้ด้วยเทคนิค DSC ในรูปที่ 4.2 เห็นได้ว่าไคร์ข้าวดิบมีจุดหลอมเหลวสองจุดเป็นช่วงกว้างโดยเริ่มหลอมเหลวที่ 53.3 องศาเซลเซียส และหลอมเหลวจนหมดที่ 78.8 องศาเซลเซียส โดยดูความร้อนเป็นสองช่วง ช่วงแรกดูความร้อนน้อยกว่า ใช้ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว 76.88 จูล/กรัม นี้อาจยืนยันได้ว่าไคร์ข้าวดิบเป็นของผสมที่มีองค์ประกอบที่มีจุดหลอมเหลวแตกต่างกันซึ่งจะช่วยให้เกิดการแยกด้วยเทคนิค TREF ได้สำเร็จ จากเทอร์โมแกรมของ DSC บอกอุณหภูมิการเกิดผลึกของไคร์ข้าวดิบที่ 28.3 องศาเซลเซียส โดยใช้ความร้อนแฝงของการเกิดผลึกเพียง 1.11 จูล/กรัม ทำให้ไคร์ข้าวมีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิต่ำ คุณสมบัติทางความร้อนของไคร์ข้าวดิบแสดงไว้ดังนี้

จุดหลอมเหลว ( $T_m$ )	:	78.8	องศาเซลเซียส
ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ )	:	-76.88	จูล/กรัม
อุณหภูมิการเกิดผลึก ( $T_c$ )	:	28.3	องศาเซลเซียส
ความร้อนแฝงของการเกิดผลึก ( $\Delta H_c$ )	:	1.11	จูล/กรัม

#### 4.1.2 สภาพละลายได้ (solubility)



ภาพที่ 4.3 กราฟแสดงสภาพละลายได้ของไขมันข้าวในตัวทำละลายเฮกเซน ไอโซโพรพานอล และตัวทำละลายผสมระหว่างเฮกเซนกับไอโซโพรพานอล

สภาพการละลายได้เป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อการแยกด้วยเทคนิค TREF สารที่สามารถแยกออกจากกันได้ด้วยเทคนิค TREF จะต้องมีความสามารถในการละลายที่แตกต่างกันในแต่ละช่วงอุณหภูมิ

จากภาพที่ 4.3 กรณีตัวทำละลายเฮกเซน ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ไขมันข้าวไม่ละลายเลย หรือละลายได้น้อยมาก แต่การละลายดีขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นและละลายได้ดีมากที่สุดที่ 60 องศาเซลเซียส กรณีตัวทำละลายผสมเฮกเซนกับไอโซโพรพานอล สังเกตว่ากราฟมีลักษณะค่อนข้างคล้ายกัน คือ ไขมันข้าวละลายได้บ้างที่อุณหภูมิต่ำและละลายได้ดีขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ส่วนกรณีตัวทำละลายไอโซโพรพานอล ไขมันข้าวไม่ละลายเลยหรือละลายได้น้อยมากที่สุดที่อุณหภูมิต่ำ และถึงแม้จะเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น การละลายก็ยังคงไม่ค่อยดี ซึ่งอาจจะเกิดจากองค์ประกอบส่วนใหญ่ในไขมันข้าวเป็นสารในกลุ่มที่มีขั้วต่ำ จึงไม่ละลายในไอโซโพรพานอล เรียงลำดับสภาพการละลายได้ของไขมันข้าวในตัวทำละลายต่างๆ จากมากที่สุดไปจนถึงน้อยที่สุด คือ เฮกเซน > ตัวทำละลายผสม (อัตราส่วนเฮกเซน:ไอโซโพรพานอล 70:30 > 50:50 > 30:70) > ไอโซโพรพานอล

ตามหลักการของเทคนิค TREF ความสามารถในการละลายส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแยก ดังนั้นจึงเลือกเฮกเซนและสารละลายผสมระหว่างเฮกเซนกับไอโซโพรพานอลเป็นตัวชะสำหรับการทดลองด้วยเทคนิค TREF ในขั้นตอนต่อไป

#### 4.2 แวกเอสเทอร์ที่ได้จากวิธีทางเคมี

รีฟลักซ์ไซรัข้าวดิบ 100 กรัม ด้วยเฮกเซน 700 มิลลิลิตร เป็นเวลา 30 นาที ขั้นตอนนี้เป็นการสกัดเอาน้ำมันและไขมันออกจากแวกซ์เอสเทอร์ให้ได้มากที่สุด ไซที่ได้ยังคงมีน้ำมันหลงเหลืออยู่ประมาณ 5-15 เปอร์เซ็นต์และยังคงมีส่วนไขมันที่มีขั้วอีกเล็กน้อย จึงต้องสกัดอีกครั้งด้วยไอโซโพรพานอลซึ่งเป็นตัวทำละลายที่มีขั้วสูงขึ้น เพื่อกำจัดไขมันที่เหลืออยู่และสิ่งเจือปนอื่นๆ ออกจากไซรัข้าว การมีน้ำมันจะรบกวนการฟอกขาวในขั้นตอนต่อไปและส่งผลให้อัตราการฟอกขาวต่ำ ไซที่ได้จากขั้นตอนการกำจัดน้ำมันจะมีลักษณะเป็นผงสีน้ำตาล ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว 75-78 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรดและค่าไอโอดีนมีค่าลดต่ำลง การลดลงของค่าไอโอดีนและค่าสะพอนิฟิเคชันของไซที่ผ่านการกำจัดน้ำมันแล้วแสดงให้เห็นได้ชัดเจนว่ามีการกำจัดส่วนที่เป็นน้ำมันและสิ่งเจือปนอื่นๆ ออกได้ ดังนั้นขั้นตอนการกำจัดน้ำมันนี้จะสามารถกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ ออกจากไซ เช่น กลีเซอรอล กรดไขมันอิสระ ฟอสโฟลิพิด เป็นต้น Vali และคณะ [22] รายงานว่าขั้นตอนนี้สามารถกำจัดไขมันและสิ่งเจือปนในไซรัข้าวได้มากกว่า 98 เปอร์เซ็นต์

ไซรัข้าวที่ได้จากขั้นตอนการกำจัดไขมันนี้มีคุณสมบัติทางกายภาพที่ดีขึ้นตามที่แสดงไว้ในตาราง 4.2 ไซรัข้าวดิบมีช่วงอุณหภูมิหลอมเหลวที่กว้าง และมีลักษณะกึ่งของแข็งที่อุณหภูมิห้อง การสกัดครั้งที่สองด้วยไอโซโพรพานอลสามารถแยกเอากรดไขมันอิสระและน้ำมันส่วนที่ยังคงเหลืออยู่ให้มีปริมาณน้อยลงจนถึงปริมาณที่รับได้ คุณภาพของไซที่ได้จะขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของการกำจัดน้ำมัน

ยางเหนียว (resinous matter) มีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลแดงเกิดขึ้นในระหว่างการหยดสารละลายไซเดียมบอโรไฮไดรด์ หลังจากเสร็จขั้นตอนการฟอกขาว แยกไอโซโพรพานอลออกที่ 60-65 องศาเซลเซียสเซลเซียส ตามด้วยการทำให้เย็นลงถึง 20 องศาเซลเซียสเซลเซียส เพื่อให้เกิดผลึกของแวกซ์เอสเทอร์ หลังจากระเหยตัวทำละลายออกแล้วจะได้ไขอ่อนนุ่มสีเหลืองอ่อน แสดงคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไซที่แยกออกมาได้ไว้ในตาราง 4.2 จุดหลอมเหลวของไซ



บริสุทธิ์อยู่ที่ 80-83 องศาเซลเซียสเซลเซียส การฟอกขาวสามารถกำจัดส่วนยางเหนียวของไซราข้าว  
ดิบและได้ไซที่มีสีเหลืองอ่อน



ภาพที่ 4.4 แวกซ์เอสเทอร์ที่ได้จากการสกัดด้วยวิธีทางเคมี

การวิเคราะห์ส่วนยางเหนียว Vali และคณะ [22] รายงานว่าไซราข้าวที่ผ่านขั้นตอนการ  
กำจัดน้ำมันจะมียางเหนียวประมาณ 15-19 เปอร์เซ็นต์ เขาสามารถแยกยางเหนียวออกได้ด้วยการใช้  
โซเดียมบอโรไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์ พบว่าคุณสมบัติทางเคมีของยางเหนียวมีความแตกต่างจากไซรา  
ข้าวเล็กน้อย ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TLC (ระบบ เฮกเซน/เอทิล อะซีเทท/กรดอะซีติก 90:10:1,  
โดยปริมาตร) ระบุว่าส่วนยางเหนียวนี้มีองค์ประกอบคือ แวกซ์เอสเทอร์ ไขมันแอลกอฮอล์ กรดไขมัน  
และอัลดีไฮด์

**ตาราง 4.2** คุณสมบัติของไขรำข้าวที่ผ่านกระบวนการสกัดทางเคมี

ไขรำข้าว	ลักษณะ	m.p. (°C) (75-80) <sup>a</sup> , (80-86) <sup>b</sup>	Saponification number (75-120) <sup>a</sup> , (78-95) <sup>b</sup>	Iodine value (20, max) <sup>a</sup> , (7-14) <sup>b</sup>	Acid value (10, max) <sup>a</sup> , (2-7) <sup>b</sup>
Crude	ไขสีน้ำตาล	62-70	152.6	62.0	34.5
Defatted	ของแข็งสีเหลือง	75-78	92.5	22.4	6.8
Bleached	ผลิตภัณฑ์เหลืองอ่อน	81	84.6	7.5	2.4

<sup>a</sup> หมายถึง คุณสมบัติไขรำข้าวที่เหมาะสมตามค่ามาตรฐาน FDA [1]

<sup>b</sup> หมายถึง คุณสมบัติไขคาร์บอนา [2]

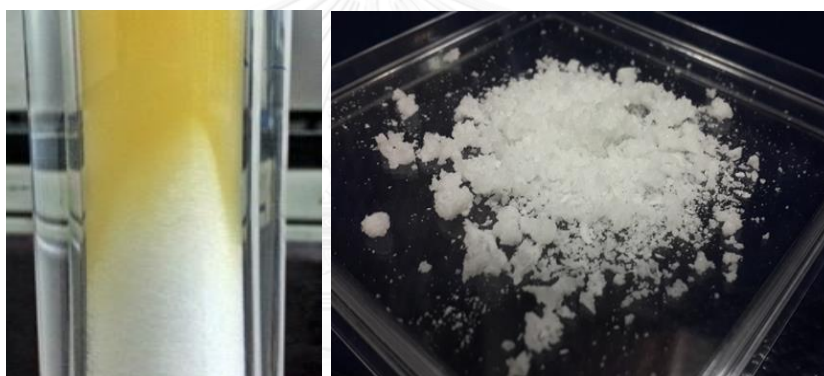
### 4.3 การตกผลึกลำดับส่วนแบบชะที่เพิ่มอุณหภูมิ (TREF)

สามารถแยกองค์ประกอบของไซรับข้าวคั่วบอบออกได้ที่อุณหภูมิต่างๆ ตามข้อจำกัดเรื่องจุดเดือดของตัวทำละลายแต่ละชนิด แต่ส่วนที่แยกได้จะถูกนำไปวิเคราะห์เบื้องต้นด้วยเทคนิค TLC ซึ่งเป็นวิธีวิเคราะห์อย่างง่ายและพิสูจน์ทราบเอกลักษณ์ของสารที่แยกได้ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  FTIR และ GC แล้วตรวจสอบลักษณะผลึกของสารด้วยเทคนิค SEM

### 4.4 ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อเทคนิค TREF

#### 4.4.1 ตัวทำละลาย

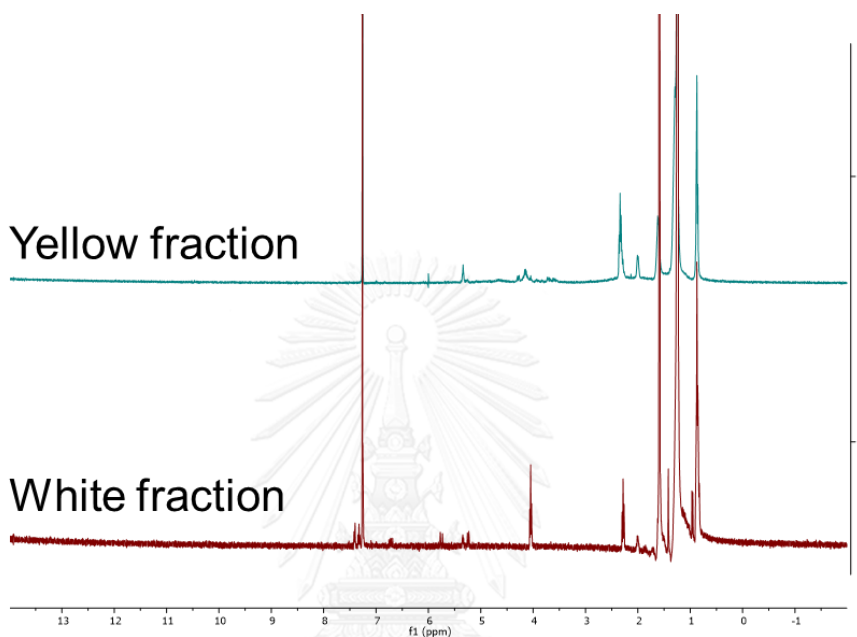
##### 4.4.1.1 กรณีตัวทำละลายคือ เฮกเซน



ภาพที่ 4.5 กรณีตัวทำละลายเฮกเซน ; ซ้าย : คอลัมน์ขณะแยกสาร,  
ขวา : ส่วนสีขาวที่สามารถชะออกมาได้

ในขั้นตอนการเกิดผลึก เมื่อลดอุณหภูมิคอลัมน์ลงจนถึง 20 องศาเซลเซียส สังเกตเห็นว่าสารในคอลัมน์แยกออกเป็น 2 ส่วน ส่วนด้านล่างเป็นผลึกสีขาว ด้านบนมีสีเหลืองดังภาพที่ 4.5 เมื่อชะสารออกจากคอลัมน์พบว่า ที่ 30 องศาเซลเซียสเซลเซียส ไม่พบสารใดถูกชะออกมา มีเพียงที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เท่านั้นที่มีผลึกสีขาวถูกชะออกมา ได้ผลึกสีขาวหนัก 0.31 กรัม ส่วนที่เป็นสีเหลืองที่อยู่ด้านบนนั้นไม่สามารถชะออกมาได้ด้วยตัวทำละลายเฮกเซนที่อุณหภูมินี้ หากเพิ่มอุณหภูมิคอลัมน์ให้สูงขึ้นก็ไม่สามารถชะสารออกมาได้ เนื่องจากเฮกเซนมีจุดเดือดต่ำ การเพิ่มอุณหภูมิคอลัมน์ให้สูงกว่า 45 องศาเซลเซียสเซลเซียส จะทำให้เฮกเซนระเหยออกจากคอลัมน์ได้ จึงทดลองชะส่วนสีเหลืองที่ติดอยู่ในคอลัมน์ด้วยไอโซโพรพานอล พบว่าไอโซโพรพานอล

สามารถชะส่วนสีเหลืองออกมาได้ ผลจาก TLC และ  $^1\text{H-NMR}$  แสดงว่าส่วนสีขาวที่แยกได้มีองค์ประกอบหลัก คือ แวกซ์เอสเทอร์ แต่ยังคงมีสิ่งเจือปนอื่นๆ ติดออกมาด้วย อาจเกิดจากสิ่งเจือปนเหล่านั้นมีขั้วใกล้เคียงกับแวกซ์เอสเทอร์ จึงถูกชะออกมาพร้อมกัน และคาดว่ากลไกการแยกในกรณีนี้คือการแยกแบบคอลัมน์โครมาโทกราฟีไม่ใช่ TREF



ภาพที่ 4.6  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของไขรำข้าวส่วนที่แยกได้ด้วยตัวทำละลายเฮกเซน

#### 4.4.1.2 กรณีตัวทำละลายผสม ระหว่างเฮกเซนกับไอโซโพรพานอล

ในงานวิจัยนี้ใช้ตัวทำละลายผสมทั้งหมด 3 อัตราส่วน คือ เฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 70:30 50:50 และ 30:70 สำหรับขั้นตอนการเกิดผลึก เมื่อลดอุณหภูมิ คอลัมน์ลงจนถึงอุณหภูมิห้อง สังเกตเห็นผลึกสีขาวกระจายเป็นจุดๆ อยู่ทั่วทั้งคอลัมน์ และมีส่วนสีเหลืองกระจายอยู่รอบๆ จุดสีขาวเหล่านั้น ดังภาพที่ 4.7 ผลนี้เกิดเหมือนกันกับกรณีตัวทำละลายผสมทุกอัตราส่วน คาดว่าขั้นตอนนี้ยืนยันได้ว่าเกิดกลไกการแยกแบบ TREF ทั้ง 3 กรณี อย่างไรก็ตามผลการแยกมีความแตกต่างกันที่ขั้นตอนการชะ



ภาพที่ 4.7 คอลัมน์ในขั้นตอนการเกิดผลึก  
กรณีตัวทำละลายผสมระหว่างเฮกเซนกับไอโซโพรพานอล

กรณีเฮกเซน/ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 70:30



ภาพที่ 4.8 สารที่เหลืออยู่ในขวดก้นกลมหลังจากแยกตัวทำละลายออกแล้ว  
กรณีเฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 70:30

สามารถแยกสารออกได้เพียง 3 ส่วน ที่อุณหภูมิการชะ 30 40 และ 50 องศาเซลเซียส คุณสมบัติแต่ละส่วนที่แยกได้แสดงไว้ในตาราง 4.3 เมื่อสิ้นสุดการชะที่ 50 องศาเซลเซียส พบว่ายังคงมีไขส่วนสีขาวติดอยู่ในคอลัมน์ ไม่สามารถชะออกมาได้ที่อุณหภูมินี้ หากจะเพิ่มอุณหภูมิคอลัมน์ให้สูงขึ้นก็ไม่สามารถทำได้ เนื่องจากตัวทำละลายมีจุดเดือดที่ต่ำ การเพิ่มอุณหภูมิคอลัมน์ให้สูงขึ้นจะทำให้ตัวทำละลายระเหยออกจากคอลัมน์ได้ ดังนั้นกรณีตัวทำละลายผสมในอัตราส่วน 70:30 ถือว่าไม่ประสบผลสำเร็จสำหรับการแยกไขรำข้าวตัวอย่างนี้

**ตาราง 4.3** คุณสมบัติของไซท์แยกออกได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยตัวทำละลายผสม เฮกเซน:เอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 70:30

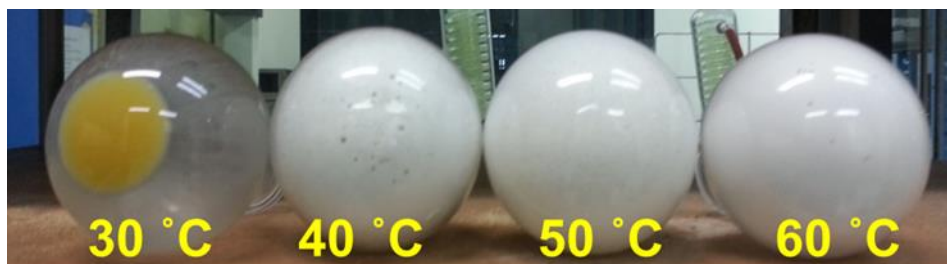
อุณหภูมิการชะ (°C)	ลักษณะ	น้ำหนัก* (g)	m.p. (°C)	Saponification number	Iodine value	Acid value
30	ไซส์เหลือง ปนจุดผลึกสีขาว	1.48	(75-80) <sup>a</sup> , (80-86) <sup>b</sup>	(75-120) <sup>a</sup> , (78-95) <sup>b</sup>	(20, max) <sup>a</sup> , (7-14) <sup>b</sup>	(10, max) <sup>a</sup> , (2-7) <sup>b</sup>
40	ของแข็งเหนียว สีขาวปนเหลือง	0.20	~65	161.5	67.3	99.8
50	ผลึกเหนียว สีขาว	0.12	76-79	102.6	26.0	15.7
			78-81	100.8	14.8	9.6

\*ใช้ไซท์ต้น 2.0 กรัม

<sup>a</sup> หมายถึง คุณสมบัติไซท์ขาวที่เหมาะสมตามค่ามาตรฐาน FDA [1]

<sup>b</sup> หมายถึง คุณสมบัติไซท์คาร์บอนา [2]

### กรณีเฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 50:50



**ภาพที่ 4.9** สารที่เหลืออยู่ในขวดก้นกลมหลังจากแยกตัวทำละลายออกแล้ว  
กรณีเฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 50:50

สามารถแยกไขออกได้ทั้งหมด 4 ส่วน ที่อุณหภูมิการชะ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส คุณสมบัติของแต่ละส่วนแสดงไว้ในตาราง 4.2 จากตาราง 4.4 คุณสมบัติของไขดีขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการชะให้สูงขึ้น โดยส่วนที่ 4 ที่ชะที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ได้ผลึกสารที่คาดว่าเป็นผลึกสารที่มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวเป็นช่วงแคบ และคุณสมบัติทางเคมีอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานของ FDA แต่ได้ปริมาณค่อนข้างต่ำ (0.09 กรัม) ส่วนที่ชะได้ที่ 30 องศาเซลเซียส พบว่ามีจุดผลึกสีขาวปะปนออกมาด้วย คาดว่าเกิดการสูญเสียจากส่วนที่ 60 องศาเซลเซียส เนื่องจากความแรงของตัวทำละลายที่ใช้

**ตาราง 4.4** คุณสมบัติของไข่ที่แยกออกได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยตัวทำละลายผสม เฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 50:50

อุณหภูมิ (°C)	ลักษณะ	น้ำหนัก* (g)	m.p. (°C)	Saponification number	Iodine value	Acid value
30	ไข่สีเหลือง	1.45	(75-80) <sup>a</sup> , (80-86) <sup>b</sup>	163.2	(20, max) <sup>a</sup> , (7-14) <sup>b</sup>	(10, max) <sup>a</sup> , (2-7) <sup>b</sup>
40	ปนจุดผลึกสีขาว	0.13	~58	105.5	25.2	14.5
50	ของแข็งเหนียว สีเหลือง	0.32	75-77	93.0	15.0	8.9
60	ของแข็งเบา สีขาว	0.09	79-81	78.7	7.4	2.4

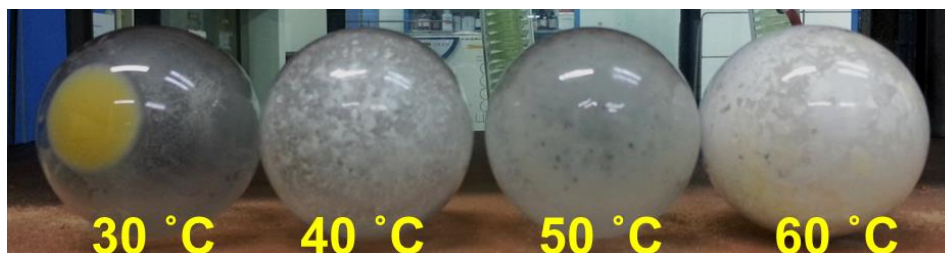
\*ไข่ตั้งต้น 2.0 กรัม

<sup>a</sup> หมายถึง คุณสมบัติไข่ขาวที่เหมาะสมตามค่ามาตรฐาน FDA [1]

<sup>b</sup> หมายถึง ค่าสหสัมพันธ์ไดคาร์บอเลท [2]



กรณีเฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 30:70



ภาพที่ 4.10 สารที่เหลืออยู่ในขวดก้นกลมหลังจากแยกตัวทำละลายออกแล้ว  
กรณีเฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 30:70

สามารถแยกไขออกได้ทั้งหมด 4 ส่วน ที่อุณหภูมิการชะ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส คุณสมบัติของแต่ละส่วนแสดงไว้ในตาราง 4.3 คุณสมบัติของไขเข้าใกล้ค่ามาตรฐาน FDA เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการชะให้สูงขึ้น ส่วนที่ 4 ที่แยกได้ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ได้ผลึกสีขาว คาดว่าส่วนนี้เป็นส่วนที่บริสุทธิ์เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวเป็นช่วงแคบและมีคุณสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีอยู่ในค่ามาตรฐาน FDA

**ตาราง 4.5** คุณสมบัติของไข่ที่แยกออกได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยตัวทำละลายผสม เฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 70:30

อุณหภูมิ (°C)	ลักษณะ	น้ำหนัก* (g)	m.p. (°C)	Saponification number	Iodine value	Acid value
30	ไข่สีเหลือง	0.99	(75-80) <sup>a</sup> , (80-86) <sup>b</sup>	166.4 (75-120) <sup>a</sup> , (78-95) <sup>b</sup>	68.8	(10, max) <sup>a</sup> , (2-7) <sup>b</sup>
40	ของแข็งเหนียว สีเหลือง	0.04	71-75	105.6	24.8	13.3
50	ของแข็งเหนียว สีขาว	0.28	76-79	92.7	14.5	8.4
60	ของแข็งเบา สีขาว	0.59	82	78.4	7.4	2.2

\*ไข่ที่ตั้งต้น 2.0 กรัม

<sup>a</sup> หมายถึง คุณสมบัติไข่ขาวที่เหมาะสมตามค่ามาตรฐาน FDA [1]

<sup>b</sup> หมายถึง คุณสมบัติไข่คาร์บอนา [2]

ถึงแม้ว่ากรณีตัวทำละลายเฮกเซน/ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 50:50 สามารถกำจัดไตรกลีเซอไรด์ กรดไขมันอิสระ และสิ่งเจือปนอื่นๆ ออกจากไขมันได้แก๊ซเอสเทอร์ที่น่าจะบริสุทธิ์ได้ แต่มีแก๊ซเอสเทอร์บางส่วนสูญเสียออกมาในส่วนที่ 1 ในปริมาณมากขึ้นด้วย ซึ่งอาจเกิดจากความแรงของตัวทำละลายที่มากเกินไป จากตาราง 4.2 และ 4.3 เห็นได้ว่ากรณีตัวทำละลายในอัตราส่วน 30:70 ได้ปริมาณแก๊ซเอสเทอร์มากกว่ากรณีอัตราส่วน 50:50 ประมาณ 6 เท่า ดังนั้นตัวทำละลายที่เหมาะสมที่สุด สำหรับแยกแก๊ซเอสเทอร์บริสุทธิ์คือ ตัวทำละลายผสมเฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 30:70

#### 4.4.2 ศึกษาความสำคัญของตัวรองรับเฉื่อย

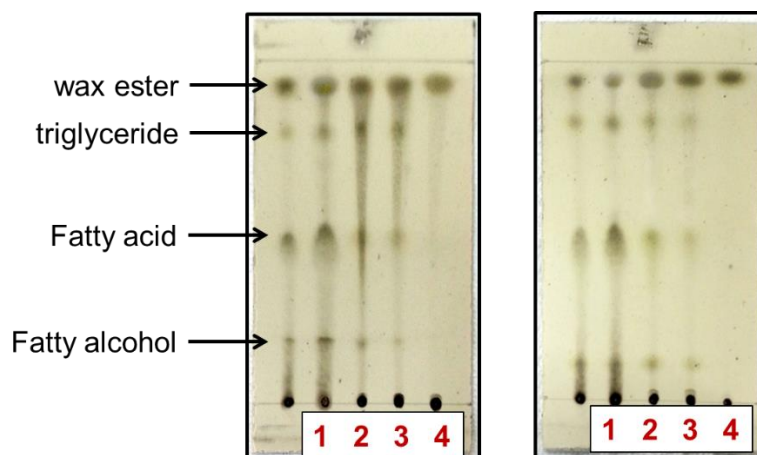
กรณีปราศจากตัวรองรับเฉื่อย

การแยกองค์ประกอบของไขมันโดยเลือกตัวทำละลายที่ให้ผลการแยกที่ดีที่สุด คือ ตัวทำละลายผสม เฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 30:70 โดยปราศจากตัวรองรับเฉื่อย ศึกษารอกที่อุณหภูมิการชะ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส

พบว่าแต่ละส่วนที่ชะออกมาได้มีลักษณะเป็นผลึกของแข็งปนยางเหนียวสีเหลือง โดยมีองค์ประกอบเป็นไตรกลีเซอไรด์ปนอยู่ด้วยในทุกช่วงอุณหภูมิการชะ ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันว่าเทคนิคนี้จะไม่มีประสิทธิภาพเมื่อปราศจากตัวรองรับเฉื่อย

#### 4.5 พิสูจน์ทราบเอกลักษณ์ของแต่ละส่วนที่แยกได้

ตรวจสอบองค์ประกอบของแต่ละส่วนที่แยกได้อย่างง่ายโดยใช้เทคนิค TLC ระบบ เฮกเซน/เอทิล อะซีเทท/กรดอะซีติก (90:10:1, โดยปริมาตร) หลังจากสเปรย์ด้วย methanolic sulfuric acid แล้วให้ความร้อนที่ 120 องศาเซลเซียส พบว่าไขมันขาวดิบปรากฏจุดสาร 4 จุด ที่  $R_f = 0.95$  0.85 0.57 และ 0.15 เมื่อเทียบกับสารมาตรฐานยืนยันว่าเป็นจุดของแก๊ซเอสเทอร์ ไตรกลีเซอไรด์ กรดไขมัน และแอลกอฮอล์ไขมัน ตามลำดับ



ภาพที่ 4.11 ผล TLC ของ ; ซ้าย : ตัวทำละลายผสมในอัตราส่วน 50:50  
ขวา : ตัวทำละลายผสมในอัตราส่วน 30:70

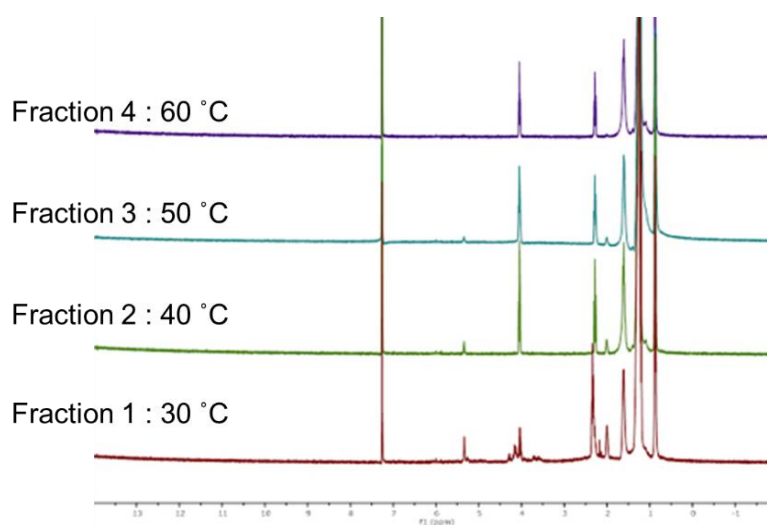
โดยแถบแรกคือ ไชราข้าวดิบ แถบหมายเลข 1-4 คือแต่ละส่วนที่ชะออกมาได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ

กรณีตัวทำละลายผสมในอัตราส่วน 50:50 และ 30:70 ให้ลักษณะ TLC คล้ายกันทั้ง 4 ส่วน โดยส่วนที่ 1 ชะที่ 30 องศาเซลเซียส พบสาร 4 จุด ที่  $R_f = 0.95$  0.85 0.57 และ 0.15 แสดงว่าส่วนแรกนี้มีองค์ประกอบคือ แวกซ์เอสเทอร์ ไตรกลีเซอไรด์ กรดไขมัน และแอลกอฮอล์ไขมัน และผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  ก็ยืนยันว่าส่วนนี้ปรากฏพีคของไตรกลีเซอไรด์ที่ 4.1-4.3 ppm

ส่วนที่ 2 และ 3 ชะที่ 40 และ 50 องศาเซลเซียส ได้จุดสารที่คล้ายกันคือ มีจุดเข้ม 1 จุด ที่  $R_f = 0.95$  จุดจาง 3 จุดที่  $R_f = 0.85$  0.57 และ 0.15 โดยส่วนที่ 3 มีจุดที่จางมากกว่า คาดว่าเนื่องจากปริมาณสิ่งเจือปนลดต่ำลง อย่างไรก็ตาม ผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  แสดงว่าทั้งสองส่วนนี้ไม่มีไตรกลีเซอไรด์ ดังนั้นจุดที่  $R_f = 0.85$  จึงไม่น่าจะใช้ไตรกลีเซอไรด์แต่อาจเป็นสารอื่น มีงานวิจัยหลายงานรายงานว่าพบสารประกอบคาร์บอนิล (carbonyl compound) ในไขจากพืช เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันของสารที่  $R_f = 0.85$  จึงทดสอบการให้สีของหมู่อัลดีไฮด์ โดยผลการทดลองพบว่าส่วนนี้เกิดปฏิกิริยาให้ตะกอนสีเหลืองส้มกับ 2,4-dinitrophenylhydrazine แสดงว่ามีหมู่คาร์บอนิลของคีโตนหรือแอลดีไฮด์ และให้ตะกอนสีแดงอิฐกับสารละลายเบนเดคิต์ แสดงว่ามีแอลดีไฮด์หรืออัลฟา-ไฮดรอกซีคีโตน และให้สีม่วงกับสารละลายชิฟเฟอเจนท์ (Schiff Reagent) ซึ่งให้ผลบวกกับสารในกลุ่มแอลดีไฮด์เท่านั้น ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ส่วนที่ 2 และ 3 นี้มีอัลดีไฮด์เป็นองค์ประกอบ คาดว่าส่วนนี้เป็นส่วนที่เรียกว่า ยางเหนียว เนื่องจากมีองค์ประกอบตรงกับยางเหนียวในงานของ Vali และคณะ [22] และมีปริมาณ 16% ของทั้งหมด ซึ่งมีรายงานว่าไขราข้าวมีส่วนยางเหนียวประมาณ 15-19%

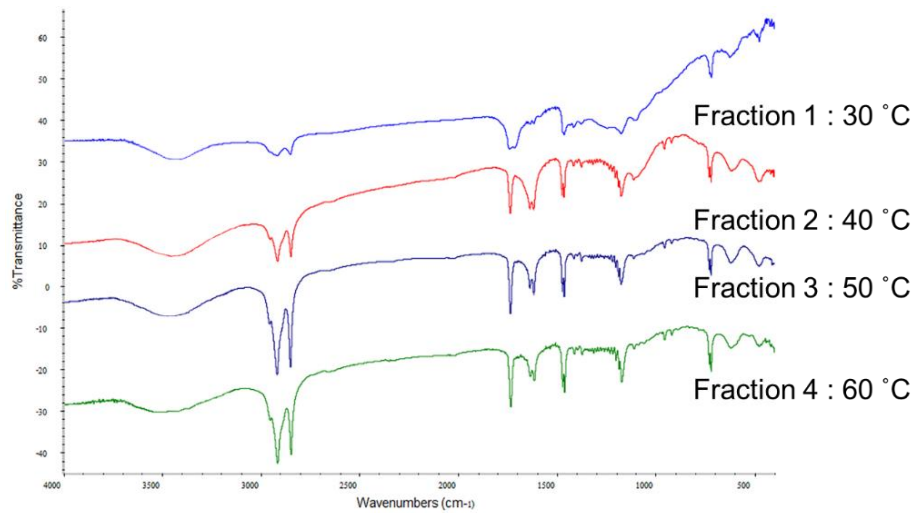
ส่วนที่ 4 ชาติ 50 องศาเซลเซียส พบจุดเข้มเพียงจุดเดียวที่  $R_f = 0.95$  คาดว่าที่ส่วนที่ 4 นี้มีองค์ประกอบเดียวคือ แวกซ์เอสเทอร์ ผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  ไม่พบพีคที่แสดงไตรกลีเซอไรด์ที่ 4.1-4.3 ppm และพีคของพันธะคู่ที่ 5.2-5.4 ppm แสดงว่าส่วนนี้เป็นแวกซ์เอสเทอร์อิ่มตัว

จากผลการตรวจสอบเบื้องต้นดังกล่าวจึงบอกได้ว่า การใช้เทคนิค TREF แยกองค์ประกอบของไขรำข้าวด้วยตัวทำละลายผสมเฮกเซนกับไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 50:50 และ 30:70 สามารถแยกแวกซ์เอสเทอร์บริสุทธิ์ได้สำเร็จที่อุณหภูมิการชะ 60 องศาเซลเซียส

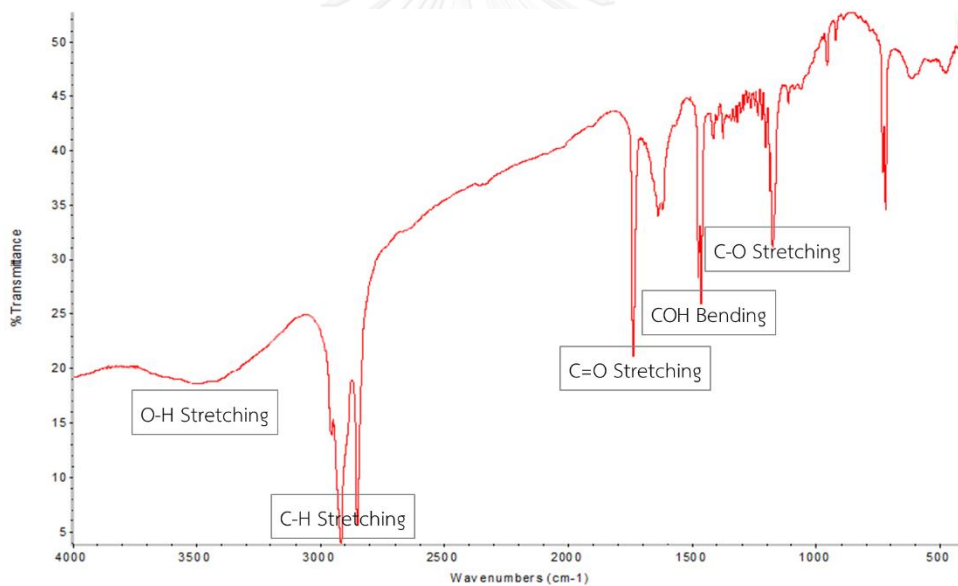


ภาพที่ 4.12  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของไขรำข้าวแต่ละส่วนที่แยกด้วยตัวทำละลายผสมในอัตราส่วน 30:70

ยืนยันหมู่ฟังก์ชันของแต่ละส่วนที่แยกได้โดยเทคนิค FTIR พบว่าทั้ง 4 ส่วนที่แยกได้ มีพีคสำคัญในช่วง  $1197\text{-}1165\text{ cm}^{-1}$  คือ C-O stretching ของเอสเทอร์ ช่วง  $1470\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  คือ COH bending ของสายโซ่ปลายแอลกอฮอล์ ช่วง  $1760\text{-}1665\text{ cm}^{-1}$  คือ C=O stretching ของเอสเทอร์ ช่วง  $2830\text{-}2695\text{ cm}^{-1}$  คือ CH stretching ของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน และพีคกว้างในช่วง  $3450\text{ cm}^{-1}$  คือ OH stretching ของปลายสายส่วนแอลกอฮอล์ซึ่งมักจะมีอยู่ในไขที่ได้จากพืช



ภาพที่ 4.13 ผล FTIR ของไขมันข้าวแต่ละส่วนที่แยกด้วยตัวทำละลายผสมในอัตราส่วน 30:70



ภาพที่ 4.14 แสดงหมู่ฟังก์ชันหลักของแวกซ์เอสเทอร์บริสุทธิ์

ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีข้างต้นแสดงว่าไขมันข้าวที่แยกได้มีค่าอยู่ในค่ามาตรฐานของ FDA และมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับไขมันที่มิการใช้งานในอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย ซึ่งสามารถใช้แทนไขมันที่มิได้ในด้านความแข็งและจุดหลอมเหลว

เปรียบเทียบแวกซ์เอสเทอร์ที่แยกได้ด้วยเทคนิค TREF กับแวกซ์เอสเทอร์อ้างอิงซึ่งแยกด้วยวิธีทางเคมี พบว่าคุณสมบัติทางเคมีและทางภาพภาพค่อนข้างใกล้เคียงกัน โดยแวกซ์เอสเทอร์ที่ได้จากเทคนิค TREF มีคุณสมบัติดีกว่าเล็กน้อย และมีสีขาวมากกว่าส่วนที่ได้จากวิธีทางเคมี คาดว่าเนื่องจากการกำจัดส่วนยางเหนียวได้ดีกว่า



**ภาพที่ 4.15** แวกซ์เอสเทอร์จากไซราข้าว ; ซ้าย : แวกซ์เอสเทอร์ที่ได้จากวิธีทางเคมี  
ขวา : แวกซ์เอสเทอร์ที่ได้จากเทคนิค TREF

จากตาราง 4.6 พบว่าคุณสมบัติของแวกซ์เอสเทอร์บริสุทธิ์ที่แยกได้ด้วยเทคนิค TREF มีคุณสมบัติอยู่ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับการนำไปเป็นส่วนประกอบในมาสคาร่า

**ตาราง 4.6** แสดงสมบัติทางเคมีของไขที่ใช้ในเครื่องสำอางชนิดต่างๆ

ชนิด เครื่องสำอาง	Saponification number	Acid value	Iodine value	m.p. (°C)
ลิปสติก	90-200	2-5	3-4	45-85
กันแดด	180-200	<5	<3	45-60
ครีม	90-120	<1	<3	130-215
มาสคาร่า	75-90	<13	<10	78-82
สกินแคร์	100-154	<2	<5	27-60
สบู่	90-154	<2	50	-

\*ข้อมูลนี้ได้จากการรวมข้อมูลทางอินเทอร์เน็ตจากหลายเว็บไซต์

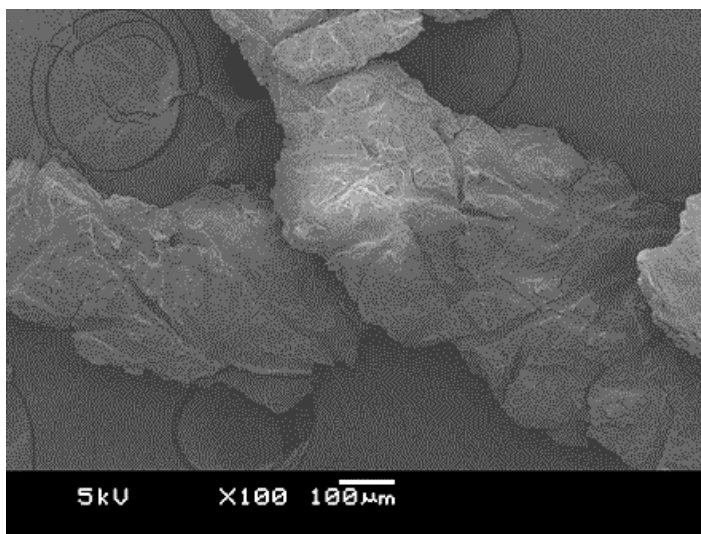
**ตาราง 4.7** เปรียบเทียบคุณสมบัติของแวกซ์เอสเทอร์อ้างอิงกับแวกซ์เอสเทอร์จากเทคนิค TREF

ลักษณะ	m.p. (°C) (75-80) <sup>a</sup>	Saponification number (75-120) <sup>a</sup>	Iodine value (20, max) <sup>a</sup>	Acid value (10, max) <sup>a</sup>
คาร์โนบา	80-86	78-95	7-14	2-7
แวกซ์เอสเทอร์อ้างอิง	81	84.6	7.5	2.4
แวกซ์เอสเทอร์ที่แยกได้	82	78.4	7.4	2.2

<sup>a</sup> หมายถึง คุณสมบัติที่เข้าข่ายที่เหมาะสมตามค่ามาตรฐาน FDA [1]



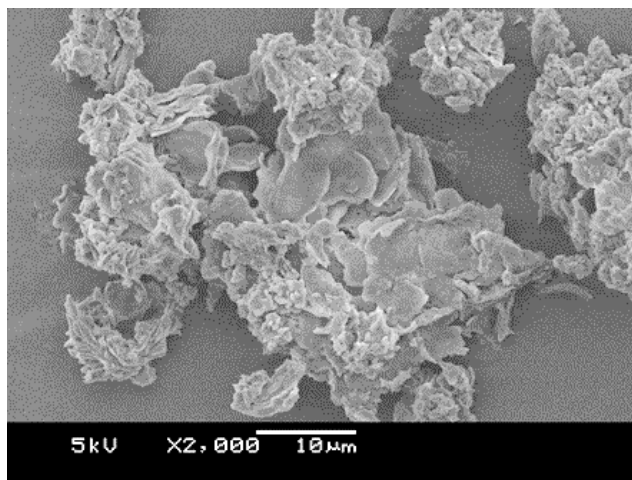
#### 4.6 ศึกษาลักษณะพื้นฐาน



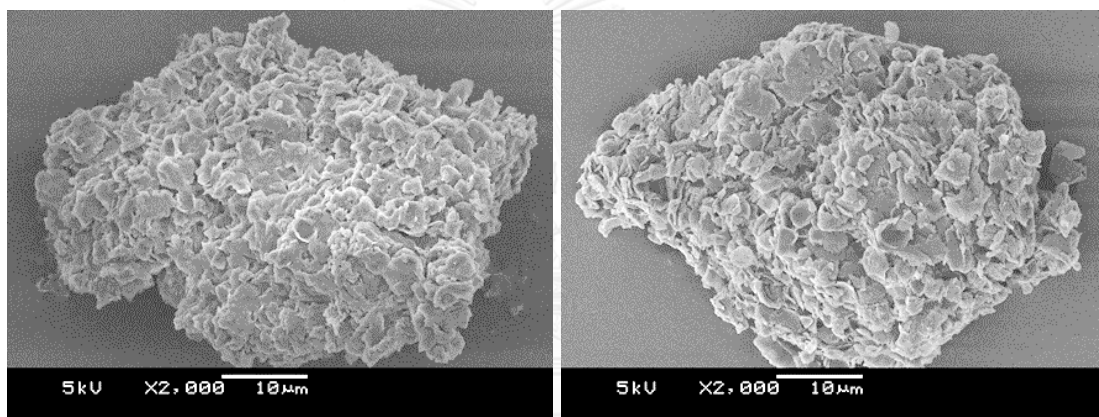
ภาพที่ 4.16 ภาพถ่ายผ่านเทคนิค SEM  
ลักษณะผลึกของไข่ที่แยกออกได้ด้วยตัวทำละลายเฮกเซน

นำส่วนสีขาวที่แยกได้ที่ 40 องศาเซลเซียส ด้วยตัวทำละลายเฮกเซน ไปดูผลึกด้วยเทคนิค SEM โดยใช้กำลังขยาย 100 เท่า พบว่าผลึกที่ได้มีลักษณะเป็นแบบแผ่นดังภาพ 4.14 บอกได้ว่าองค์ประกอบหลักของส่วนนี้คือส่วนที่เป็นสายโซ่ตรงตามผลการวิจัยของ Buchler กับ Grave [30] และ Ferris [29] ที่บอกว่าผลึกแบบแผ่นบ่งบอกถึงการเป็นไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ตรง ซึ่งทำให้เกิดส่วนพาราฟินในน้ำมันดิบ

ส่วนกรณีตัวทำละลายผสม เลือกส่วนที่แยกได้จากตัวทำละลายผสมอัตราส่วน 30:70 ส่วนที่ 2-4 ไปดูลักษณะผลึกด้วยกำลังขยาย 2,000 เท่า เนื่องจากผลึกมีขนาดเล็กมาก พบว่าผลึกที่ได้มีลักษณะเป็นแบบแผ่นทั้ง 3 ส่วน ช่วยยืนยันว่าแต่ละส่วนที่แยกได้มีลักษณะโครงสร้างเป็นเส้นตรง ส่วนที่ 2 มีลักษณะเป็นผลึกแบบแผ่นที่มีขนาดแผ่นใหญ่กว่า น่าจะเกิดจากการเกิดผลึกที่อุณหภูมิไม่สูง (40 องศาเซลเซียส) ทำให้มีเวลาเพียงพอที่ผลึกจะเกาะตัวกันให้มีขนาดใหญ่มากขึ้น ในขณะที่ส่วนที่ 3 และ 4 ะออกจากคอลัมน์ที่อุณหภูมิสูงกว่าสู่อุณหภูมิห้อง (50 และ 60 องศาเซลเซียส) ทำให้มีอัตราการเย็นตัวเร็วกว่า ผลึกจึงมีขนาดเล็กกว่า ตามที่ Buchler กับ Grave บอกว่าอัตราการเย็นตัวส่งผลต่อขนาดของผลึก [30]



ส่วนที่ 2 ชะที่ 40 องศาเซลเซียส



ส่วนที่ 3 ชะที่ 50 องศาเซลเซียส

ส่วนที่ 4 ชะที่ 60 องศาเซลเซียส

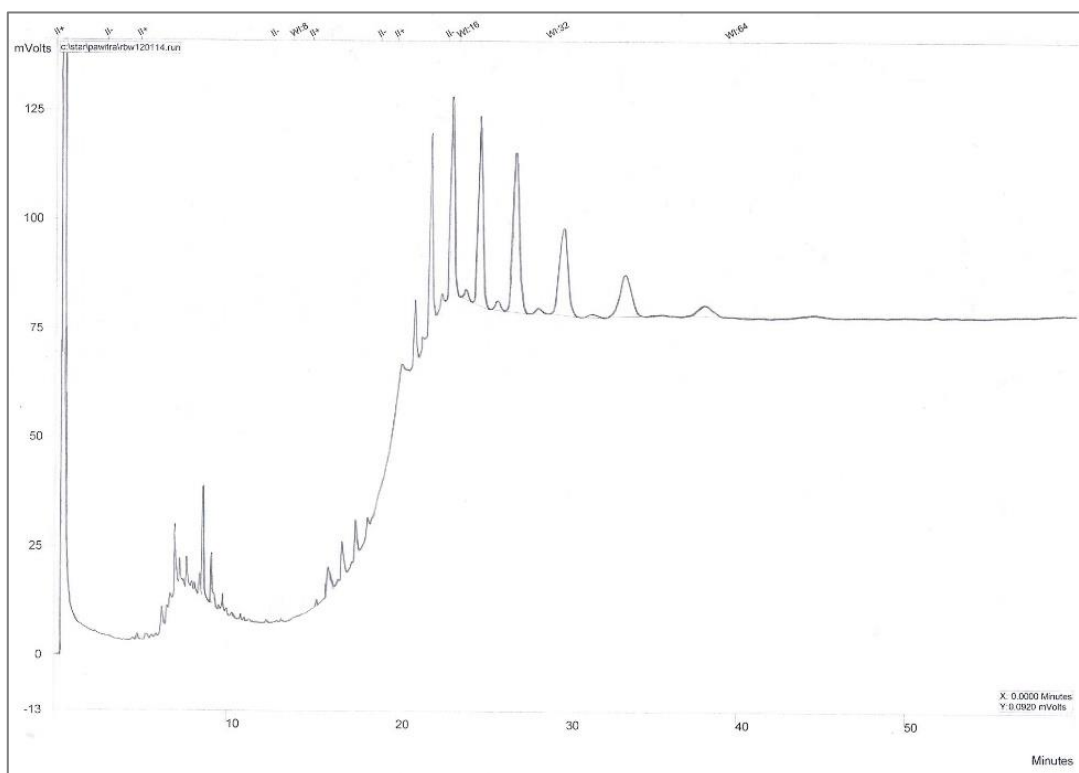
ภาพที่ 4.17 ภาพถ่ายผ่านเทคนิค SEM

ลักษณะผลึกของไขที่แยกได้ด้วยตัวทำละลายผสมเฮกเซน:ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 30:70

#### 4.7 ปฏิกริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification)

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาเทคนิคสำหรับวิเคราะห์แวกซ์เอสเทอร์ที่ไม่ได้ไฮโดรไลซ์เพื่อเข้าใจองค์ประกอบที่สมบูรณ์ของแวกซ์เอสเทอร์ คือเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีที่อุณหภูมิสูง (HTGC) เลือกแวกซ์เอสเทอร์จากส่วนที่ดีที่สุดคือส่วนที่ 4 ที่อุณหภูมิการชะ 60 องศาเซลเซียส ด้วยตัวทำละลายผสมเฮกเซนกับไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 30:70 ไปดำเนินการตรวจวิเคราะห์ ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 4.17 แวกซ์เอสเทอร์ที่ได้มีพีคหลัก 11 พีค อยู่ในช่วงเวลาที่ 20-45 และมีพีครองขนาด

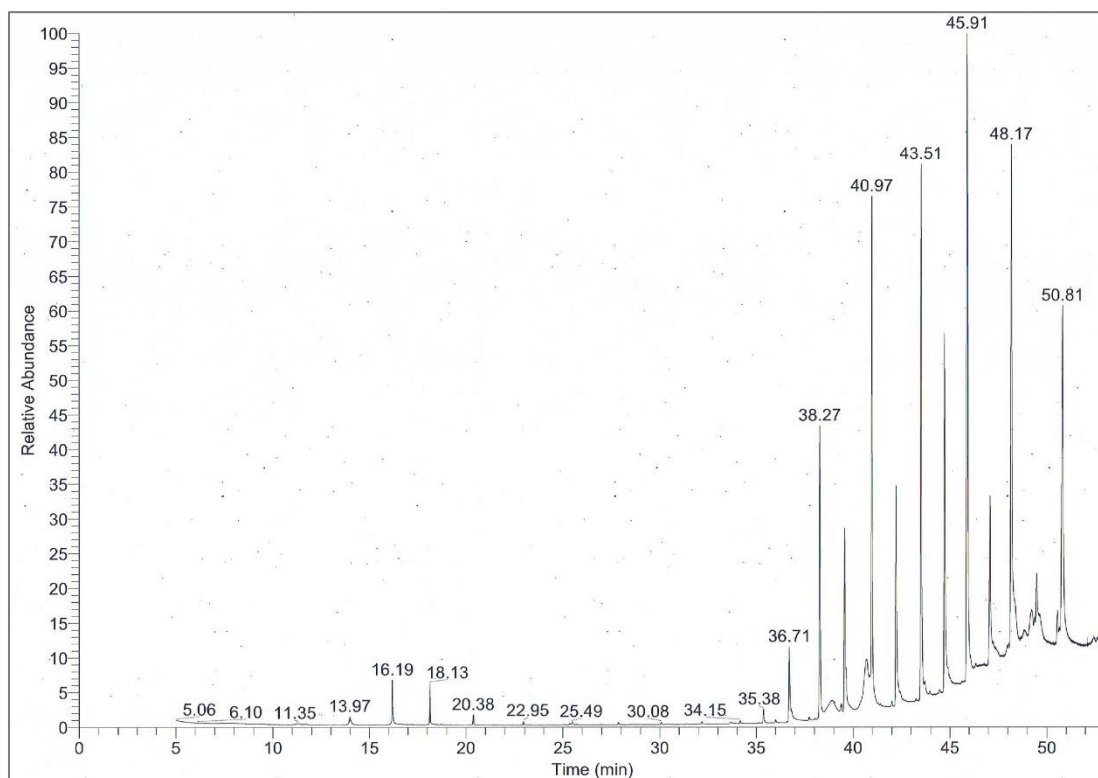
เล็ก 9 พีค แสดงว่าองค์ประกอบในแก๊สเอสเตอร์ไขรำข้าวมีเอสเตอร์เป็นองค์ประกอบอย่างน้อย 20 เอสเตอร์ อย่างไรก็ตาม ด้วยข้อจำกัดในการหาสารมาตรฐานแก๊สเอสเตอร์ที่มีความยาวคาร์บอนสูง ทำให้ผู้วิจัยไม่สามารถยืนยันได้ว่าแต่ละพีคคือเอสเตอร์ชนิดใด ดังนั้นจึงต้องนำแก๊สเอสเตอร์ที่ได้ไป ทำปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันเพื่อแยกให้ได้กรดไขมันและแอลกอฮอล์ไขมัน



**ภาพที่ 4.18** โครมาโทแกรมแสดงองค์ประกอบของแก๊สเอสเตอร์จากไขรำข้าว

นำแก๊สเอสเตอร์จากส่วนที่ดีที่สุดมาทำปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบของแก๊สเอสเตอร์จากไขรำข้าว โดยให้ทำปฏิกิริยากับเบสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงเพื่อให้ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันเกิดสมบูรณ์ จะได้แอลกอฮอล์ไขมันกับเกลือโพแทสเซียมของกรดไขมันซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้กรดไขมัน นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี โดยกรดไขมันจะต้องถูกเปลี่ยนให้เป็นเมทิลเอสเตอร์ก่อน ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC พบว่า โครมาโทแกรมของแอลกอฮอล์ไขมันจากแก๊สเอสเตอร์มีองค์ประกอบของแอลกอฮอล์สายยาวหลายพีค บ่งบอกว่ามีแอลกอฮอล์ไขมันหลายชนิดแสดงตามภาพที่ 4.18 โดยมีพีคหลัก 7 พีคเทียบกับสารมาตรฐานคือพีคของแอลกอฮอล์ไขมันความยาวคาร์บอนเลขคู่ตั้งแต่ 22-34 คาร์บอน และมีพีคย่อยขนาดเล็กของแอลกอฮอล์คาร์บอนเลขคี่แทรกอยู่ระหว่างพีคหลักจำนวน 6 พีค เมื่อเทียบกับสาร

มาตรฐานพบว่าแอลกอฮอล์ไขมันหลักของไขมันรำข้าวที่ได้คือ แอลกอฮอล์ความยาว 30 32 และ 34 คาร์บอน โดยมีไตรอะคอนทานอล (Triacontanol; C30) เป็นองค์ประกอบหลัก คิดเป็น 15.42% ของทั้งหมด ข้อมูลของแอลกอฮอล์แต่ละชนิดแสดงไว้ในตาราง 4.7

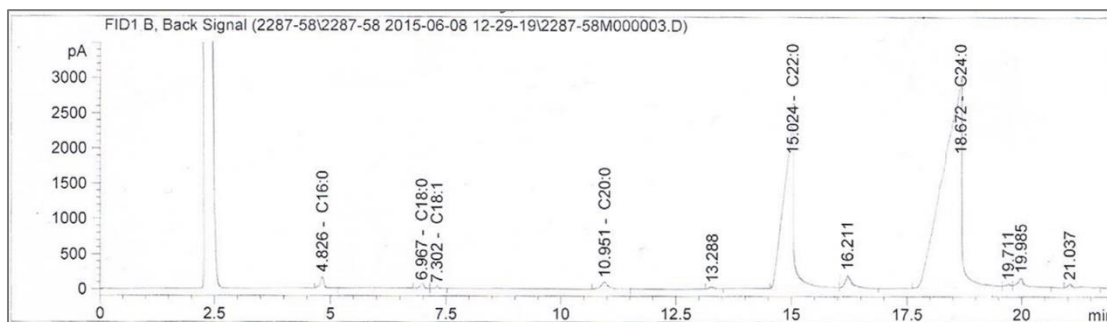


ภาพที่ 4.19 ผลการวิเคราะห์แอลกอฮอล์ไขมันจากไซราข้าวด้วยเทคนิค GC

โครมาโทแกรมเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันปรากฏหลายพีค แสดงปริมาณของกรดไขมันแต่ละชนิดที่เป็นไปได้ เปรียบเทียบกับสารมาตรฐานกรดไขมัน พบว่ากรดไขมันจากไซราข้าวมีองค์ประกอบความยาวตั้งแต่ 16-24 คาร์บอน อย่างไรก็ตามกรดไขมันความยาว 16 18 และ 20 คาร์บอน ปรากฏเป็นพีคที่เล็กมาก ดังนั้นองค์ประกอบหลักของกรดไขมันในไซราข้าวในการทดลองนี้คือ กรดลิโนเซอริก (Lignoceric acid; C 24:0) 66.42 เปอร์เซ็นต์ รองลงมาคือ กรดปีฮีนิก (Behenic acid; C 22:0) 29.58 เปอร์เซ็นต์ ตามภาพที่ 4.19 ข้อมูลของกรดไขมันแต่ละชนิดแสดงไว้ในตาราง 4.5

จากปริมาณกรดไขมันที่มีมากที่สุดคือ กรดลิโนเซอริก มีโอกาสที่จะจับคู่กับ ไตรอะคอนทานอล ซึ่งเป็นไขมันแอลกอฮอล์ที่มีมากที่สุด คาดเดาได้ว่าเอสเทอร์หลักที่มีอยู่ในแวกเอสเทอร์จากไซราข้าวนี้ น่าจะเป็นเอสเทอร์ที่มีความยาว 54 คาร์บอน คือพีคที่รีเทนชันไทม์ 23.23 นาที ซึ่งตรงกับผล

การรายงานของ Vali และคณะ [22] ที่บอกว่าองค์ประกอบหลักของแว็กซ์เอสเทอร์จากไขรำข้าวคือ เอสเทอร์ความยาว 54 คาร์บอน รองลงมาคือ 52 คาร์บอน โดยมีองค์ประกอบหลัก คือ กรดลิโนเซอริกกับไตรอะคอนทานอล



ภาพที่ 4.20 ผลการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันจากไขรำข้าวด้วยเทคนิค GC

ตาราง 4.8 ผลการวิเคราะห์แอลกอฮอล์ไขมันจากไขรำข้าวด้วยเทคนิค GC

ที่	Retention time	แอลกอฮอล์ไขมัน*	จำนวนคาร์บอน	% สัดส่วน
1.	35.38	1-Docosanol	22	0.24
2.	36.71	1-Tricosanol	23	1.67
3.	38.27	1-Tetracosanol	24	4.64
4.	39.56	1-Pentacosanol	25	3.84
5.	40.97	1-Hexacosanol	26	9.61
6.	42.22	1-Heptacosanol	27	4.68
7.	43.51	1-Octacosanol	28	10.40
8.	44.71	1-Nonacosanol	29	7.72
9.	45.91	1-Triacontanol	30	15.42
10.	47.07	1-Hentriacontanol	31	5.01
11.	48.17	1-Dotriacontanol	32	12.78
12.	49.21	1-Tritriacontanol	33	1.26
13.	50.81	1-Tetratriacontanol	34	10.58

\*ชื่อสามัญ

**ตาราง 4.9** ผลการวิเคราะห์เอสเทอร์ของกรดไขมันจากไขรำข้าวด้วยเทคนิค GC

ที่	Retention time	เอสเทอร์ของกรดไขมัน	% สัดส่วน
1.	4.826	Palmitic acid (C 16:0)	0.64
2.	6.967	Stearic acid (C 18:0)	0.28
3.	7.302	Oleic acid (C 18:1)	0.06
4.	10.951	Arachidonic acid (C 20:0)	0.82
5.	15.024	Behenic acid (C 22:0)	29.58
6.	18.672	Lignoceric acid (C 24:0)	66.42

\*ชื่อสามัญ

#### 4.8 การตกผลึกลำดับส่วน (fractional crystallization)

เปรียบเทียบผลการแยกไขรำข้าวดิบด้วยเทคนิค TREF กับเทคนิคการตกผลึกลำดับส่วน โดยละลายไขรำข้าวดิบ 5 กรัม ละลายในตัวทำละลายผสมเฮกเซนกับไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 30:70 ที่ 65 องศาเซลเซียส แล้วทำการตกผลึกอย่างรวดเร็ว พบว่าสารเริ่มตกผลึกที่อุณหภูมิ 50 40 30 และ 20 องศาเซลเซียส ผลึกที่ได้มีลักษณะคล้ายกันคือเป็นผลึกสีเหลือง หนัก 1.58 0.32 0.38 และ 0.42 กรัม ตามลำดับ และเหลือสารละลายสีเหลืองที่ไม่เกิดผลึกที่อุณหภูมิต่ำ คาดว่าเป็นไตรกลีเซอไรด์และรงควัตถุให้สีเหลือง ผลการทดสอบด้วยเทคนิค TLC และ  $^1\text{H-NMR}$  พบว่าทุกส่วนที่แยกได้ในทุกช่วงอุณหภูมิ มีไตรกลีเซอไรด์ปะปนอยู่ แสดงให้เห็นว่าเทคนิคการตกผลึกลำดับส่วนแบบธรรมดาไม่สามารถกำจัดไตรกลีเซอไรด์ ส่วนยางเหนียวและสิ่งเจือปนอื่นๆ ออกจากไขได้

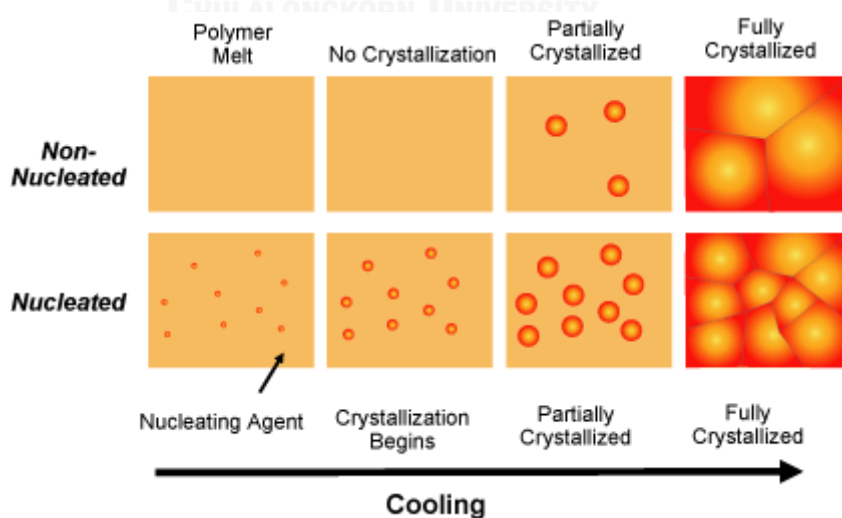
#### 4.9 คอลัมน์โครมาโทกราฟี (column chromatography)

เพื่อยืนยันว่ากลไกการแยกไขรำข้าวดิบเป็นกลไกตามหลักการ TREF จึงต้องทดสอบเปรียบเทียบกับวิธีการแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยเลือกตัวทำละลายที่ให้ผลการแยกดีที่สุดคือ ตัวทำละลายผสมเฮกเซนกับไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 30:70 ในขั้นตอนการแยกสารด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟีนี้มีความจำเป็นต้องควบคุมอุณหภูมิคอลัมน์ให้อยู่ที่ 65 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันไม่ให้ไขรำข้าวตกผลึกลงบนซิลิกาเจล ซึ่งจะส่งผลต่อประสิทธิภาพของการแยก

สารด้วยเทคนิคนี้ ผลการทดลองพบว่าไซที่ชะออกมาได้มีลักษณะเป็นผงสีเหลืองมีความเหนียวเล็กน้อยโดยส่วนแรกจะมีความเหนียวมากที่สุดทั้งนี้อาจเพราะมีองค์ประกอบของไตรกลีเซอไรด์อยู่มากที่สุด ส่วนที่เหลือมีลักษณะคล้ายกันทุกส่วน ผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  ช่วยยืนยันว่าแต่ละส่วนที่ได้ยังมีสิ่งเจือปนอยู่ และไม่สามารถแยกให้ได้ส่วนที่มีแวกซ์เอสเทอร์อย่างเดี่ยวได้

ในงานนี้แสดงให้เห็นว่าเทคนิค TREF สามารถใช้แยกองค์ประกอบของไซจากพีซีได้ โดยการแยกจะสำเร็จได้ต้องขึ้นอยู่กับความสามารถในการตกผลึกของแต่ละองค์ประกอบ องค์ประกอบที่สามารถแยกออกจะต้องตกผลึกได้ การแยกด้วยเทคนิคนี้จึงจะมีประสิทธิภาพ มีการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการแยกด้วยเทคนิค TREF และพบว่าตัวทำละลายผสม ไอโซโพรพานอล:เฮกเซน ในอัตราส่วน 70:30 ให้ผลการแยกที่ดีที่สุด และตัวรองรับเฉื่อยก็เป็นปัจจัยสำคัญสำหรับการแยกด้วยเทคนิคนี้

Taveeporn [50] รายงานว่า สารก่อผลึก จะชักนำให้เกิดการตกผลึก (heterogeneous nucleation) ในการตกผลึกของพอลิเมอร์ ผลคือการตกผลึกจะเกิดเร็วขึ้น ทำให้เกิดผลึกขนาดเล็ก มีลักษณะแบบเดียวกันและช่วยควบคุมการเติบโตของนิวเคลียส (ตามภาพที่ 4.20) ด้วยขนาดที่เล็กและเป็นลักษณะเดียวกันของสารก่อผลึกจะส่งผลให้เกิดการแยกเป็นชั้นของผลึกบนตัวรองรับที่ดีกว่า ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของการแยกด้วยเทคนิค TREF การตกผลึกโดยไม่มีตัวรองรับเฉื่อย (homogeneous nucleation) พบว่าผลการแยกแต่ละองค์ประกอบมีการกระจายตัวเป็นวงกว้าง



ภาพที่ 4.21 การตกผลึกของพอลิเมอร์ ; ภาพบน : การตกผลึกทั่วไป,  
ภาพล่าง : การตกผลึกโดยมีตัวรองรับ

ในงานนี้ใช้ตัวรองรับเฉื่อยคือ ซิลิกาเจล เป็นตัวช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกองค์ประกอบของไซรัข้าวด้วยการตกผลึก ดังนั้นจึงเป็นการง่ายที่จะโน้มน้าวให้เกิดการติดอยู่ด้วยกันเป็นชั้นๆ บนตัวรองรับเฉื่อย ในขั้นตอนการชะ แต่ละองค์ประกอบสามารถเลือกถูกชะออกได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิ ผลนี้แสดงว่าการแยกองค์ประกอบของไซรัข้าวมีประสิทธิภาพมากขึ้น และงานวิจัยนี้ยังยืนยันได้ว่าการแยกด้วยเทคนิค TREF ได้ผลที่มีประสิทธิภาพมากกว่าการแยกด้วยเทคนิคการตกผลึกลำดับส่วน และเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี





## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้พบว่าเทคนิค TREF เป็นวิธีการแยกทางกายภาพที่สามารถใช้แยกองค์ประกอบของไขรำข้าวได้สำเร็จ โดยสามารถแยกยางเหนียว ที่เป็นองค์ประกอบที่แยกออกยากด้วยเทคนิคการแยกทางกายภาพทั่วไป แยกได้ที่อุณหภูมิการชะ 40 และ 50 องศาเซลเซียส แวกซ์เอสเทอร์ที่ได้จึงมีความบริสุทธิ์สูง จากการวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเทคนิค TLC <sup>1</sup>H-NMR FTIR และ HTGC พบว่าสถานะที่เหมาะสมในการแยกไขรำข้าวคือ ใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างเฮกเซนกับไอโซโพรพานอลในอัตราส่วน 30:70 ที่อุณหภูมิการชะ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยส่วนที่ 30 องศาเซลเซียส จะแยกได้ไขชนิดสีเหลืองซึ่งมีองค์ประกอบคือ แวกซ์เอสเทอร์ ไตรกลีเซอไรด์ กรดไขมัน และแอลกอฮอล์ไขมัน ที่อุณหภูมิ 40 และ 50 องศาเซลเซียส องค์ประกอบส่วนที่เป็นไตรกลีเซอไรด์จะถูกกำจัดไปจนหมด และมีองค์ประกอบคือแอลดีไฮด์ กรดไขมัน และแอลกอฮอล์ไขมันซึ่งจะลดลงตามลำดับตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และส่วนที่ 60 องศาเซลเซียส จะได้องค์ประกอบเพียงอย่างเดียวคือแวกซ์เอสเทอร์ โดยแวกซ์เอสเทอร์ที่แยกได้นี้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับไขคาร์บอนาที่มีการประยุกต์ใช้อย่างหลากหลายในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง อาหาร และยา และแวกซ์เอสเทอร์ที่แยกได้นี้ยังมีคุณสมบัติอยู่ในช่วงที่องค์การอาหารและยาสหรัฐอเมริกาให้การยอมรับอีกด้วย

ศึกษาองค์ประกอบของแวกซ์เอสเทอร์ที่แยกได้โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีที่อุณหภูมิสูงพบว่าแวกซ์เอสเทอร์ที่ได้มีองค์ประกอบคือเอสเทอร์อย่างน้อย 20 ชนิด นำแวกซ์เอสเทอร์ไปทำปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันพบว่าองค์ประกอบหลักของแวกซ์เอสเทอร์จากไขรำข้าว คือ กรดไขมันความยาวตั้งแต่ C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub> โดยมีองค์ประกอบหลักคือ กรดลิโนเซอริก (Lignoceric acid; C 24:0) 66.42 เปอร์เซ็นต์ รองลงมาคือ กรดบีฮีนิก (Behenic acid; C 22:0) 29.58 เปอร์เซ็นต์ และแอลกอฮอล์ไขมันความยาว C<sub>22</sub>-C<sub>34</sub> โดยองค์ประกอบหลักคือ ไตรอะคอนทานอล (Triacontanol; C 30) 15.42 เปอร์เซ็นต์

จากข้อมูลกรดไขมันและแอลกอฮอล์ไขมันที่ได้ ผู้วิจัยคาดว่าเอสเทอร์หลักในแวกซ์เอสเทอร์จากไขรำข้าวคือ เอสเทอร์ที่มีความยาว 54 คาร์บอน

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ทดลองใช้เทคนิค TREF สำหรับการแยกไขจากธรรมชาติชนิดอื่น
2. ทดลองศึกษาปัจจัยอื่นๆ ที่ส่งผลต่อการแยกด้วยเทคนิค TREF เช่น ขนาดและรูปร่างของตัวรองรับเฉื่อย
3. ทดลองหาสภาวะอื่น ที่อาจจะทำให้แยกแวกซ์เอสเทอร์ได้ปริมาณสูงขึ้น เช่น ใช้ตัวทำละลายชนิดอื่นหรือใช้ช่วงอุณหภูมิที่แคบลง



## รายการอ้างอิง

- [1] Code of Federal Regulations Title 21. April 1 2015:  
<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/cfrsearch.cfm?fr=172.890>.
- [2] OMRI. Carnauba Wax. Report, T.E., Editor. 2014.
- [3] Ito, M. Characterization of Natural Waxes and Their Application to Cosmetic Foundations. Fragrance J. 31 (2003): 38-46.
- [4] Bennett, H. Commercial Waxes - Natural and Synthetic. Brooklyn, N.Y., 2008.
- [5] Leibovitz, Z. and Ruckenstein, C. Winterization of Sun Flower Oil. JAOCS 61(5) (1984): 870-872.
- [6] Hermann, L., Mailer, R., and Robards, K. Sedimentation in canola oil: a review. Australian Journal of Experimental Agriculture 39(1) (1999): 103 - 113
- [7] Belavadi, V.K. and Bhowmick, D.N. An investigation of rice bran oil tank settlings. JAOCS 65(2) (1988): 241-245.
- [8] Bennett, H. Industrial Waxes. Chemical Publishing Company, Inc. Vol. 1. New York, 1975.
- [9] Hansen, I. and Mead, J. Fate of dietary wax ester in the rat. Proc Soc Exp Biol Med 120 (1965): 527-532.
- [10] Hargrove, J., Greenspan, P., and Hartle, D. Nutritional significance and metabolism of very long chain fatty alcohols and acids from dietary waxes. Exp Biol Med (Maywood) 229(3) (2004): 215-26.
- [11] Norton, R. Quantitation of steryl ferulate and p-coumarate esters from corn and rice. Lipids 30(3) (1995): 269-74.
- [12] Wang, Y.W., Jones, P.J., Pischel, I., and Fairrow, C. Effects of policosanols and phytosterols on lipid levels and cholesterol biosynthesis in hamsters. Lipids 38(2) (2003): 165-70.
- [13] Moruisi, K.G. and Oosthuizen, A.M. Phytosterols/stanols lower cholesterol concentrations in familial hypercholesterolemic subjects: a systematic review with meta-analysis. J Am Coll Nutr 25(1) (2006): 41-8.

- [14] Wang, Y., Ebina, N., Jia, X., Jones, P.J., Fairrow, C., and Jaeger, R. Very long chain fatty acids (policosanols) and phytosterols affect plasma lipid levels and cholesterol biosynthesis in hamsters. Metabolism 54(4) (2005): 508-14.
- [15] Kerckhoffs, D.A., Brouns, F., Hornstra, G., and Mensink, R.P. Effects on the human serum lipoprotein profile of beta-glucan, soy protein and isoflavones, plant sterols and stanols, garlic and tocotrienols. J Nutr. 132(9) (2002): 2494-505.
- [16] M.N., V., Zock, P.L., Meijer, G.W., and Katan, M.B. Effect of plant sterols from rice bran oil and triterpene alcohols from sheanut oil on serum lipoprotein concentrations in humans. Am J Clin Nutr. 72(6) (2000): 1510-5.
- [17] Y., Y. and Nishigori, T. Simultaneous Degumming and Bleaching of Rice Bran Waxes. Japanese Patent 46013261 (1979).
- [18] Nakagawa, K. Purification of Wax from Rice Bran. Japanese Patent 46013261 (1971).
- [19] Rao, B.P., Reddi, G.S., and Rao, S.T. Bleaching Rice Bran. Indian Patent 119747 (1970).
- [20] Wang, Y., Diao, H., and Ni, P. Study on Refining of Rice Bran Wax. Zhongguo Youzhi 23 (1998): 51-54.
- [21] Kaewdang, P. Purification of Industrial Rice Bran Waxes. Master's, Science (Biochemical Technology) King Mongkuts University of Technology Thonburi, 2544.
- [22] Shaik Ramjan Vali, Yi-Hsu Ju, Thengumpillil Narayana Balagopala Kaimal, and Chern, Y.-T. A process for the Preparation of Food-Grade Rice Bran Wax and the Determination of Its Composition. JAQCS 82 (2005): 57-64.
- [23] Nam, J.Y., et al. Morphology and crystallization kinetics in a mixture of lowmolecular weight aliphatic amide and polylactide. Polymer 47(4) (2006): 1340-1347.
- [24] Xu, T., Lei, H., and Xie, C.S. The effect of nucleating agent on the crystalline morphology of polypropylene (PP). Materials & Design 24(3) (2003): 227-230.
- [25] Zehev Tadmor and Gogos, C.G. Principles of Polymer Processing. New York: John Wiley & Son. , 1979.

- [26] He, Y. and Inoue, Y.  $\alpha$ -cyclodextrin-enhanced crystallization of poly(3-hydroxybutyrate). Biomacromolecules 4(6) (2003): 1865-1867.
- [27] Reignier, J., Tatibouët, J., and Gendron, R. Batch foaming of poly( $\epsilon$ -caprolactone) using carbon dioxide: Impact of crystallization on cell nucleation as probed by ultrasonic measurements. Polymer 47(14) (2006): 5012-5024.
- [28] Jiang, L., Zhang, J., and Wolcott, M.P. Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms. Polymer 48(26) (2007): 7632-7644.
- [29] MoZes, G.Y., Freuno, M., Csikos, R., and Keszthelyi, S. Paraffin Products. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.
- [30] Buchler, C.C. and Graves, G.D. The Petroleum Waxes. Indust. Eng. Chem. 19(6) (1927): 718-724.
- [31] Samoth, N., Tantayanon, S., Tangpasuthadol, V., and Phalakornkul, K. Polyethylene Fractionation by Modified Temperature Rising Elution Fractionation Technique. Advanced Technologies International Symposium (2005): 1-3.
- [32] de Lucas, A., García, A., Alvarez, A., and Gracia, I. Supercritical extraction of long chain n-alcohols from sugar cane crude wax. The Journal of Supercritical Fluids 41(2) (2007): 267-271.
- [33] Zaky, M.T., Mohamed, N.H., and Farag, A.S. Separation of different paraffin wax grades using two comparative deoiling techniques. Fuel Processing Technology 88(9) (2007): 913-920.
- [34] Athukorala, Y. and Mazza, G. Optimization of Extraction of Wax from Flax Straw by Supercritical Carbon Dioxide. Separation Science and Technology 46(2) (2010): 247-253.
- [35] Khositcharoenkul, C. Fractional Crystallization and Characterization of Rice bran wax. Master's, Faculty of Science Chulalongkorn University, 2005.

- [36] Soomro, R.K. and Sherazi, S.T.H. Spectroscopic and chromatographic evaluation of the wax ester fraction of *Adenanthera pavonina* oil. Industrial Crops and Products 36(1) (2012): 294-298.
- [37] Perneti, M., van Malssen, K.F., Flöter, E., and Bot, A. Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. Current Opinion in Colloid & Interface Science 12(4-5) (2007): 221-231.
- [38] Martini, S. and Anon, M.C. Crystallization of Sunflower Oil Waxes. JAOCS 80 (2003): 525-532.
- [39] Cousins, E.R., Fore, S.P., Janssen, H.J., and Feuge, R.O. rice bran oil. VII. Tank settlings from crude rice bran oil as a source of wax JAOCS 30 (1953): 9-14.
- [40] Yoon, S.H. and Rhee, J.S. Composition of waxes from crude rice bran oil. JAOCS 59 (1982): 561-563.
- [41] Setiyo Gunawan, Shaik Ramjan Vali, and Ju, Y.-H. Purification and Identification of Rice Bran Oil Fatty Acid Steryl and Wax Esters. JAOCS 83 (2006): 449-456.
- [42] Kulinl, L.I., Meijerink, N.L., and Starck, P. Long and short chain branching frequency in low density polyethylene (LDPE). Pure&Appl. Chem. 60 (1988): 1403-1415.
- [43] Monrabal, B. Microstructure Characterization of Polyolefins. Polymer char (2006): 35-42.
- [44] Gabriela, C. and Lilgeb, D. Comparison of different methods for the investigation of the short-chain branching distribution of LLDPE. Polymer 42 (2000): 297-303.
- [45] Viville, P., et al. Characterization of the molecular structure of two highly isotactic polypropylenes. Polymer 42(5) (2001): 1953-1967.
- [46] Junting Xu, L.F. Application of temperature rising elution fractionation in polyolefins. European polymer journal 36 (2000): 867-878.
- [47] Lu, H., Qiao, J., and Yang, Y. Effect of isotacticity distribution on crystallization kinetics of polypropylene. Polymer Int. 51 (2002): 1304-1309.
- [48] Zhang, M., Lynch, D.T., and Wanke, S.E. Effect of molecular structure distribution on melting and crystallization behavior of 1-butene/ethylene copolymers. Polymer 42 (2001): 3067-3075.

- [49] Ramachandran, R., Beaucage, G., McFaddin, D., Merrick-Mack, J., Galiatsatos, V., and Mirabella, F. Branch length distribution in TREF fractionated polyethylene. Polymer 52(12) (2011): 2661-2666.
- [50] Siamsakul, T. Separation of Synthetic wax components by temperature rising elution fractionation (TREF). Master's, Faculty of Science Chulalongkorn University, 2012.

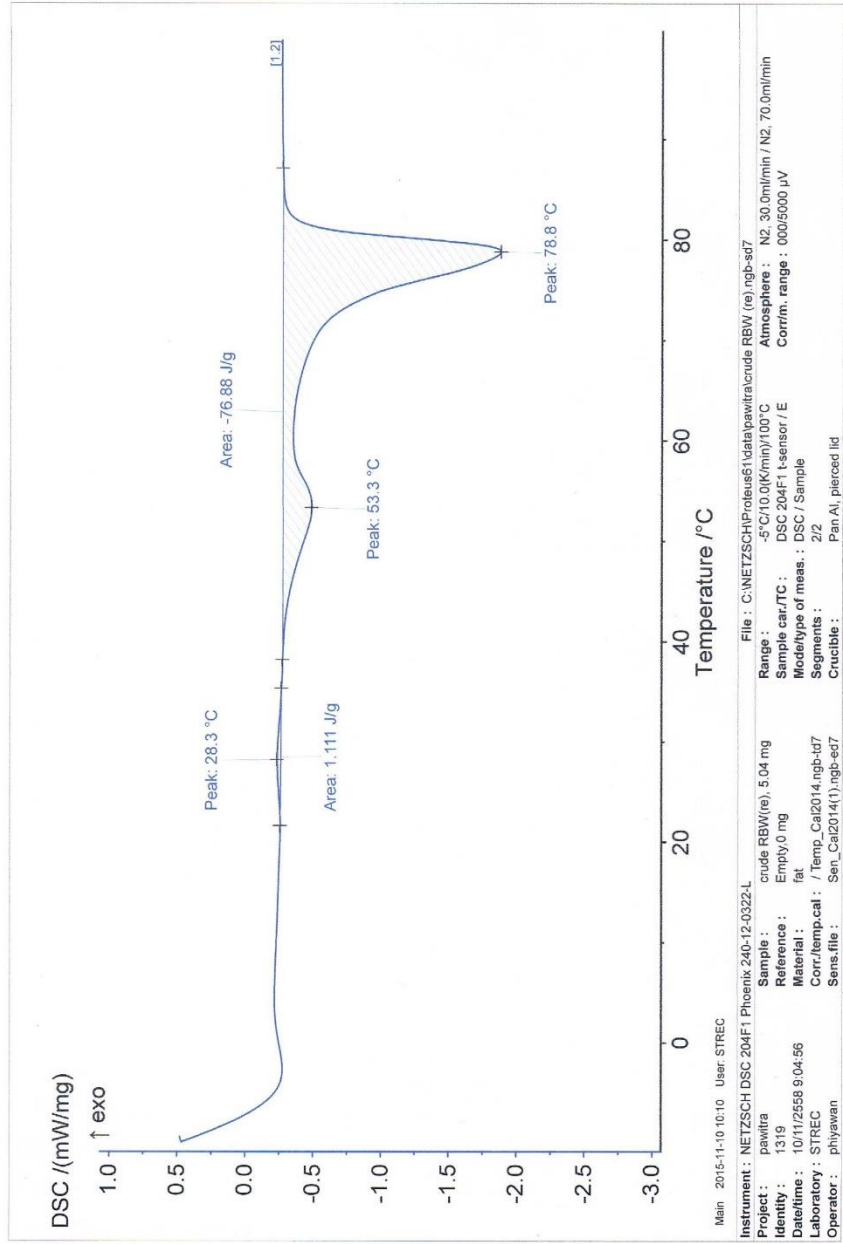




ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY





Main: 2015-11-10 10:10 User: STREC

Instrument: NETZSCH DSC 204F1 Phoenix 240-12-0322-L File: C:\NETZSCH\Proteus61\data\pawitra\crude RBW (re).ngb-sd7

Project: pawitra Sample: crude RBW(re), 5.04 mg Range: -5°C/10.0(K/min)/100°C Atmosphere: N2, 30.0ml/min / N2, 70.0ml/min

Identity: 1319 Reference: Empty, 0 mg Sample cat./TC: DSC 204F1 t-sensor / E

Date/time: 10/11/2558 9:04:56 Material: fat Mode/type of meas.: DSC / Sample

Laboratory: STREC Corr./temp.cal: /Temp\_Cat2014.ngb-sd7 Segments: 2/2

Operator: phiyawan Sens. file: Sen\_Cat2014(1).ngb-e87 Crucible: Pan Al, pierced lid

Created with NETZSCH Proteus software

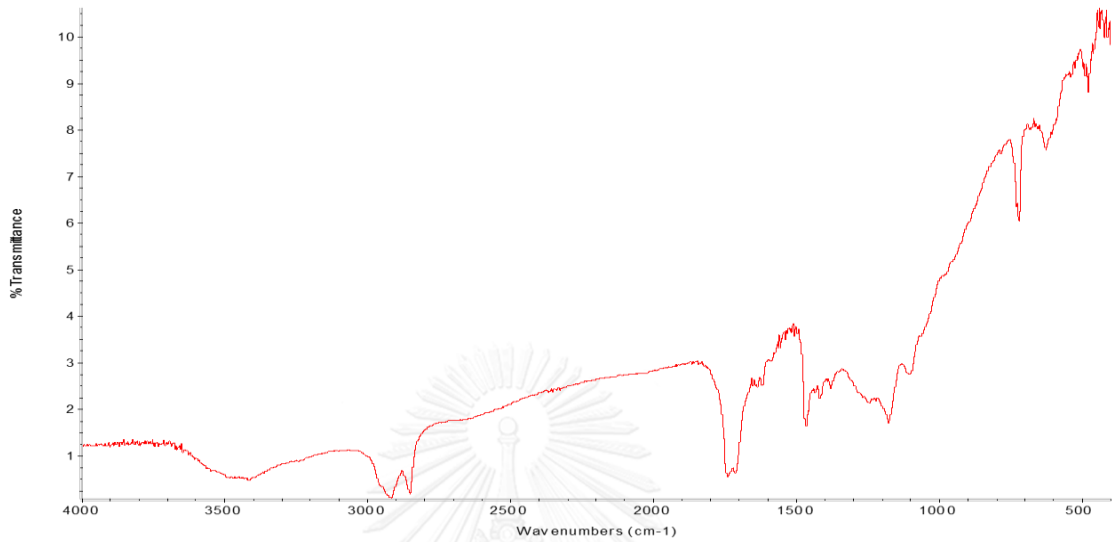
ภาพที่ ก-1 เทอร์โมแกรม DSC ของไข่รำข้าวคืบ

**ภาพที่ ก-2** กราฟแสดงสภาพละลายได้ของโซร่าชาติบในตัวทำละลายเฮกเซน  
ไอโซเทอร์มอล และตัวทำละลายผสมระหว่างเฮกเซนกับไอโซเทอร์มอล

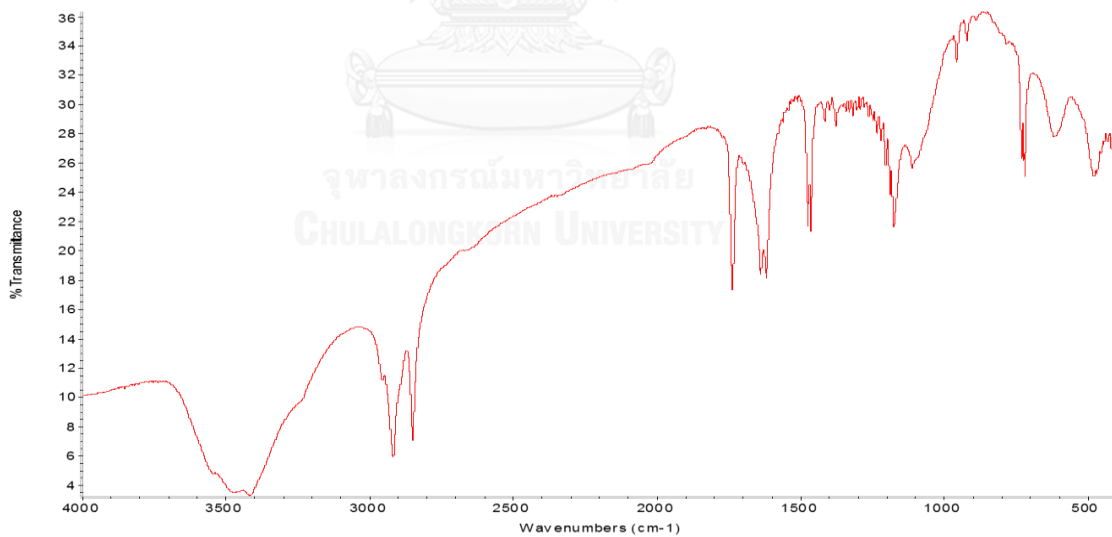
**ตาราง ก-1** ตารางแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไซโกลละลายได้ในตัวทำละลายปริมาตร 20 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิต่าง

ตัวทำละลาย	ปริมาณไซร่าข้าวตอกที่ละลายที่อุณหภูมิต่างๆ (°C)						
	0	10	20	30	40	50	60
Hexane	0	0.02	0.1	0.24	0.45	0.76	1.25
Hexane:IPA (30:70)	0.02	0.07	0.19	0.39	0.62	0.84	1.02
Hexane:IPA (50:50)	0.14	0.16	0.27	0.46	0.69	0.89	1.07
Hexane:IPA (70:30)	0.19	0.22	0.33	0.51	0.73	0.93	1.12
isopropanol	0	0	0	0.02	0.07	0.13	0.21

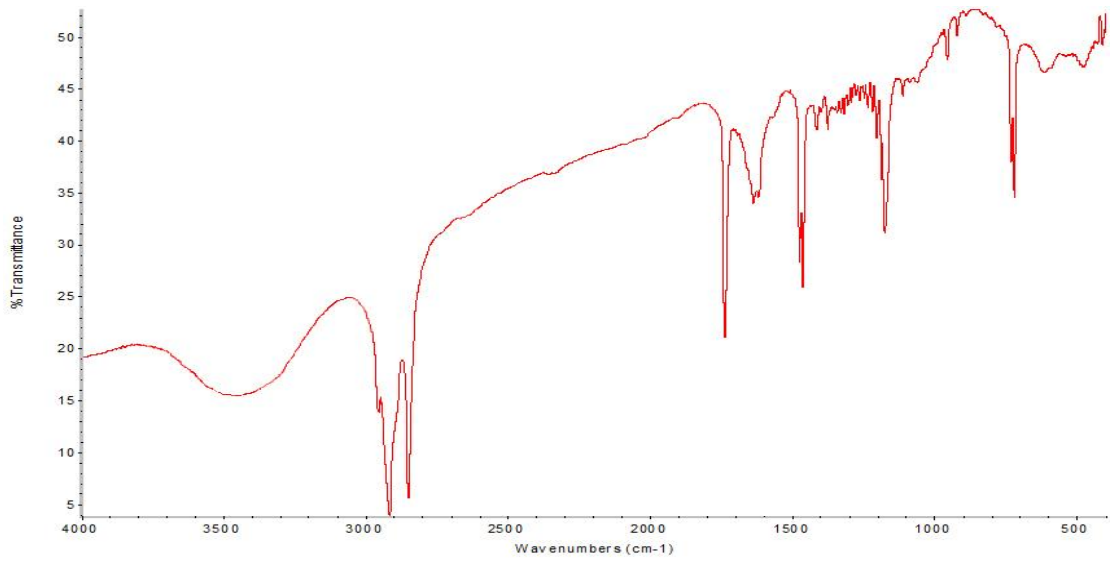
ภาคผนวก ข  
คุณสมบัติทางเคมี



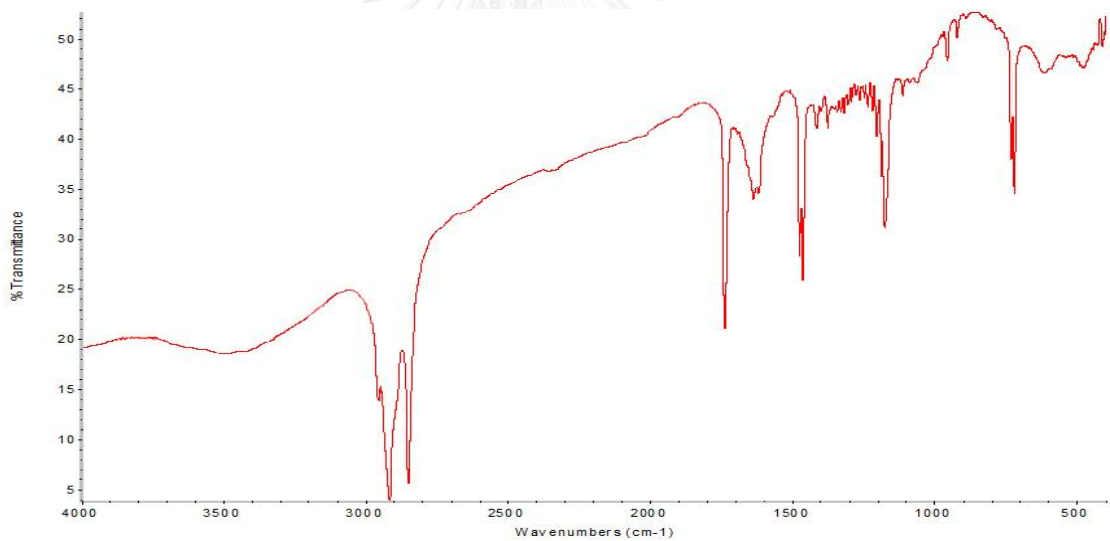
ภาพที่ ข-3 ผล FTIR ของไขรำข้าวแต่ละส่วนที่แยกได้ที่อุณหภูมิตั้งที่ 30 องศาเซลเซียส ด้วยตัวทำละลายผสมเฮกเซน/ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 30:70



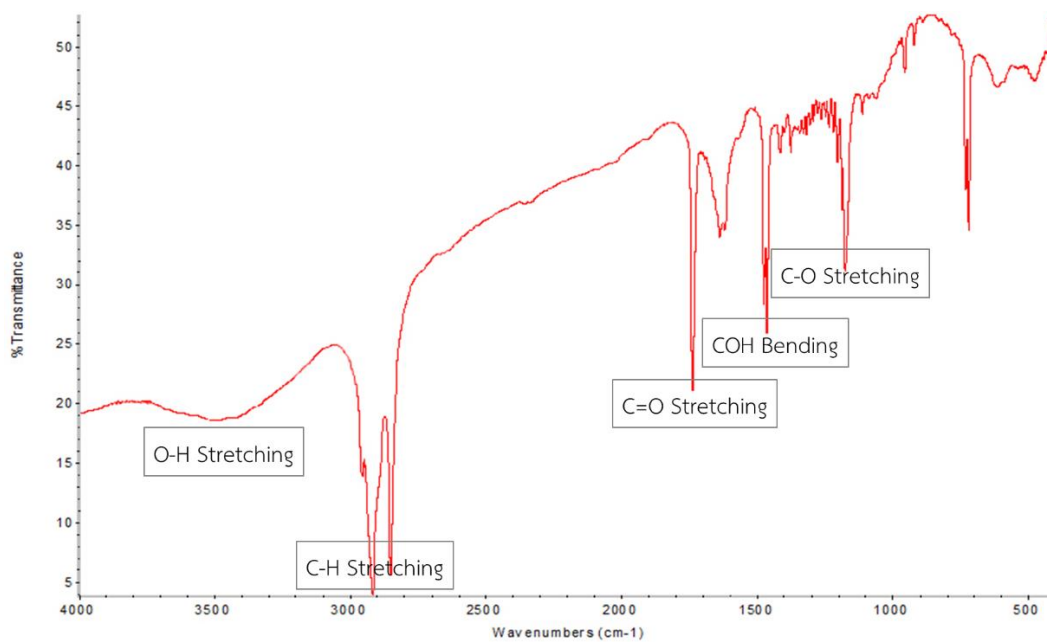
ภาพที่ ข-4 ผล FTIR ของไขรำข้าวแต่ละส่วนที่แยกได้ที่อุณหภูมิตั้งที่ 40 องศาเซลเซียส ด้วยตัวทำละลายผสมเฮกเซน/ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 30:70



ภาพที่ ข-5 ผล FTIR ของไซร้ข้าวแต่ละส่วนที่แยกได้ที่อุณหภูมิตั้งที่ 50 องศาเซลเซียส ด้วยตัวทำละลายผสมเฮกเซน/ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 30:70



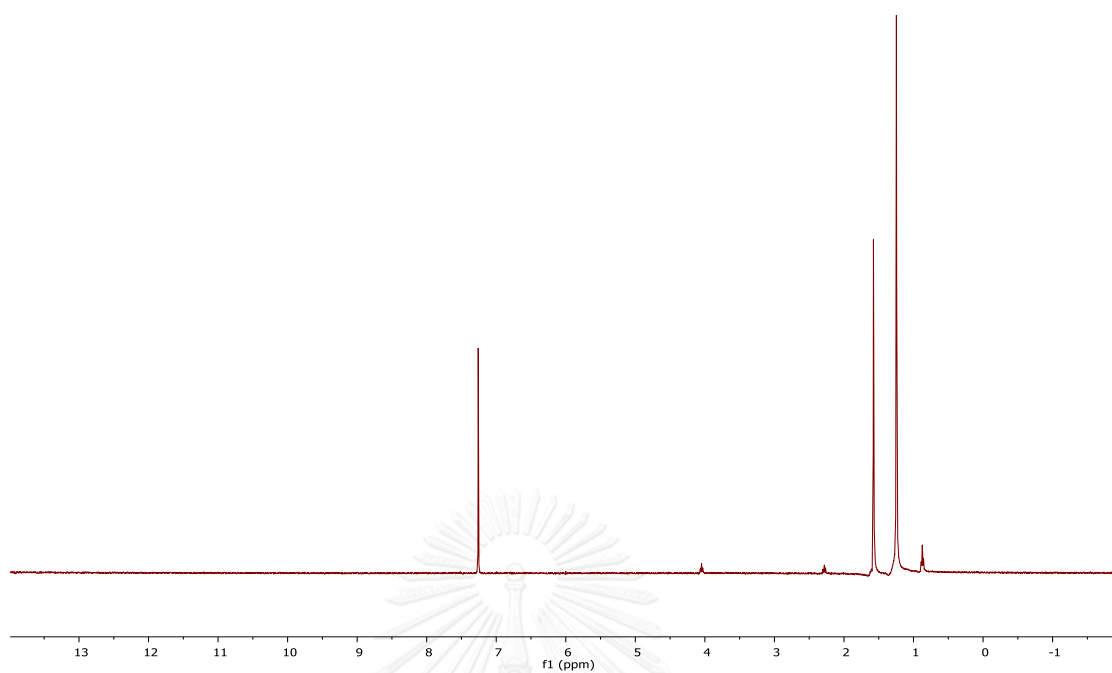
ภาพที่ ข-6 ผล FTIR ของไซร้ข้าวแต่ละส่วนที่แยกได้ที่อุณหภูมิตั้งที่ 60 องศาเซลเซียส ด้วยตัวทำละลายผสมเฮกเซน/ไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วน 30:70



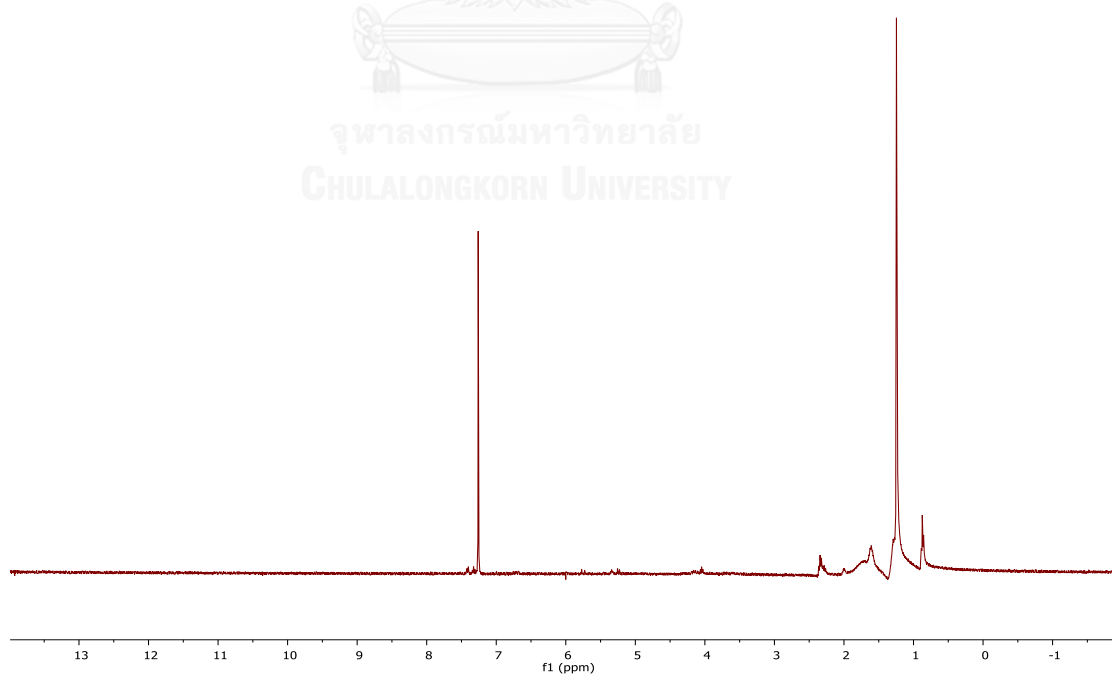
ภาพที่ ข-7 หมู่ฟังก์ชันหลักของแก๊ซเอสเทอร์บริสุทธิ์ที่ได้

ตาราง ข-2 หมู่ฟังก์ชันหลักของแก๊ซเอสเทอร์บริสุทธิ์ที่ได้

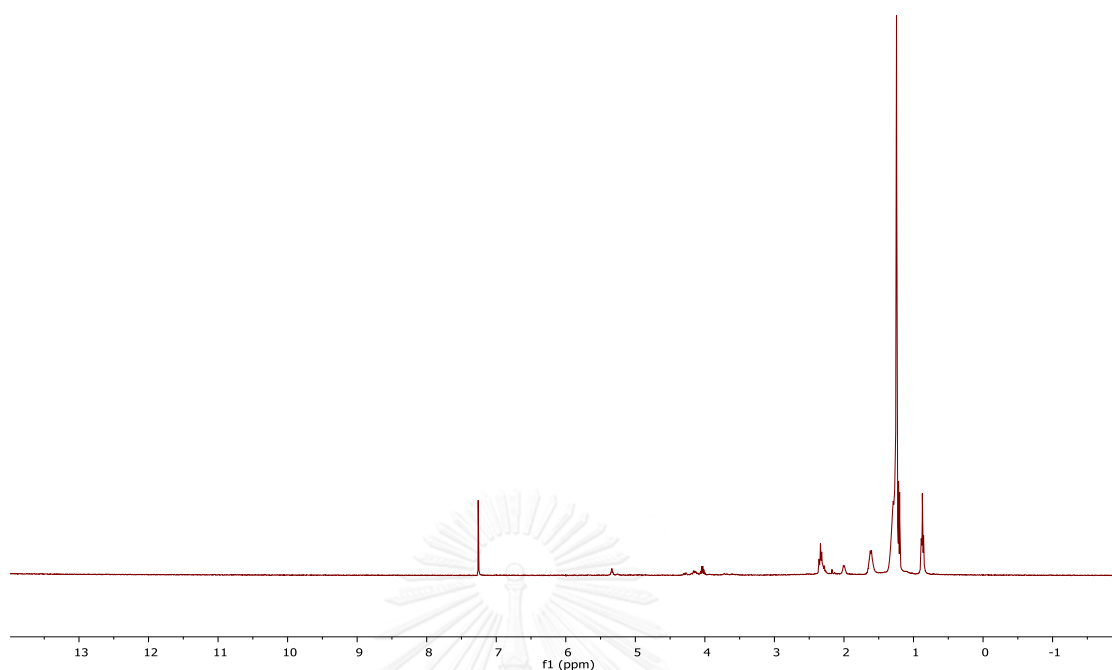
Wave number (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
1197-1165	C-O Stretching
1470-1450	COH Bending
1760-1665	C=O Stretching
2830-2695	C-H Stretching
3650-3200	O-H Stretching



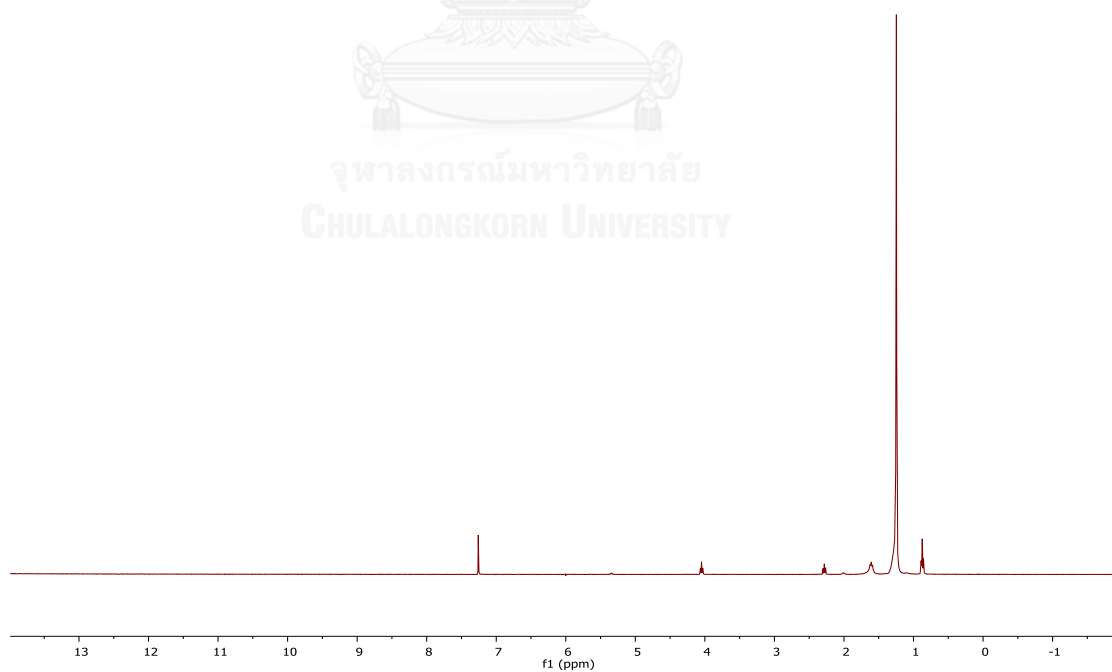
ภาพที่ ข-8  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของไขรำข้าวส่วนที่แยกที่ 40 องศาเซลเซียส  
ด้วยตัวทำละลายเฮกเซน



ภาพที่ ข-9  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของไขรำข้าวส่วนที่แยกที่ 45 องศาเซลเซียส  
ด้วยตัวทำละลายไอโซโพรพานอล

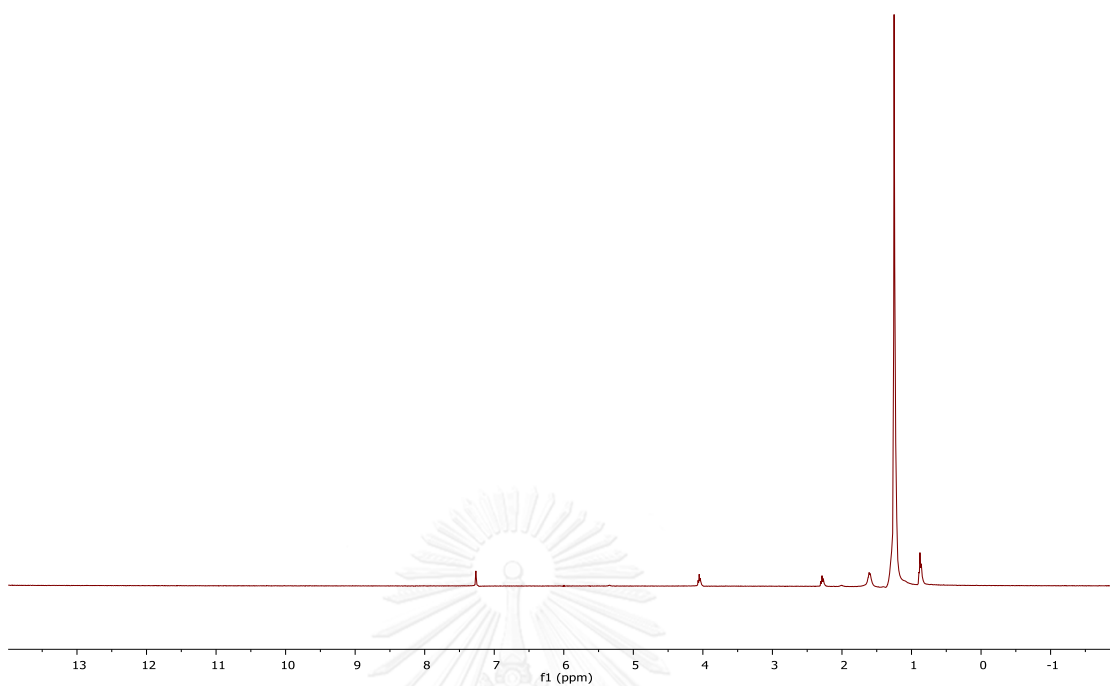


ภาพที่ ข-10  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของไขรำข้าวส่วนที่ 1 แยกที่ 30 องศาเซลเซียส  
ด้วยตัวทำละลายผสมในอัตราส่วน 30:70

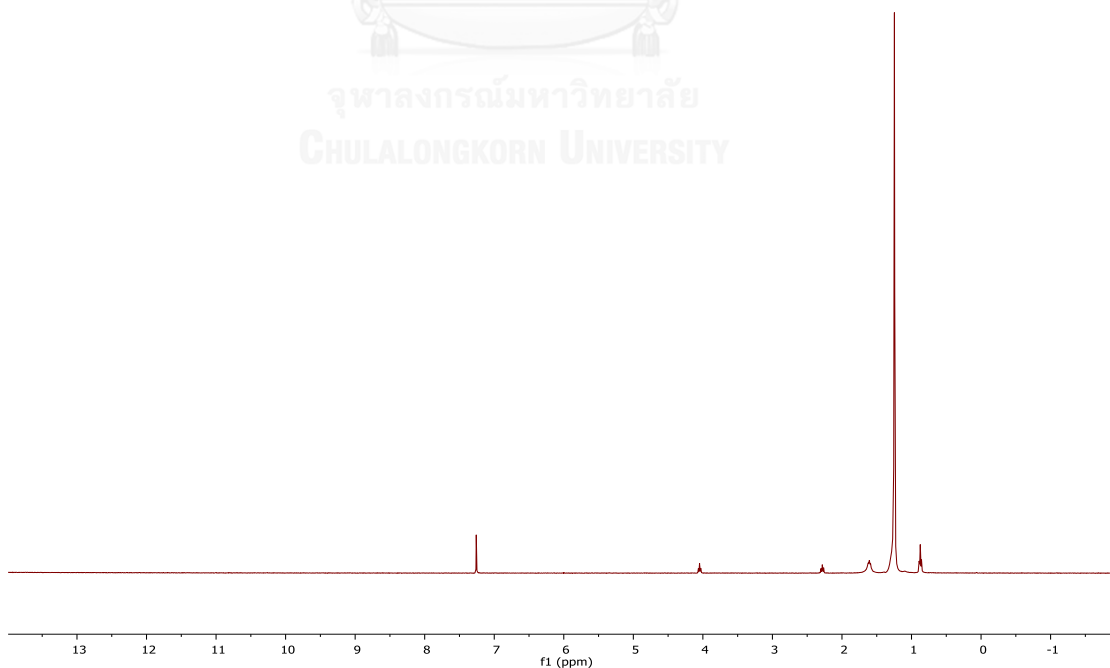


ภาพที่ ข-11  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของไขรำข้าวส่วนที่ 2 แยกที่ 40 องศาเซลเซียส  
ด้วยตัวทำละลายผสมในอัตราส่วน 30:70

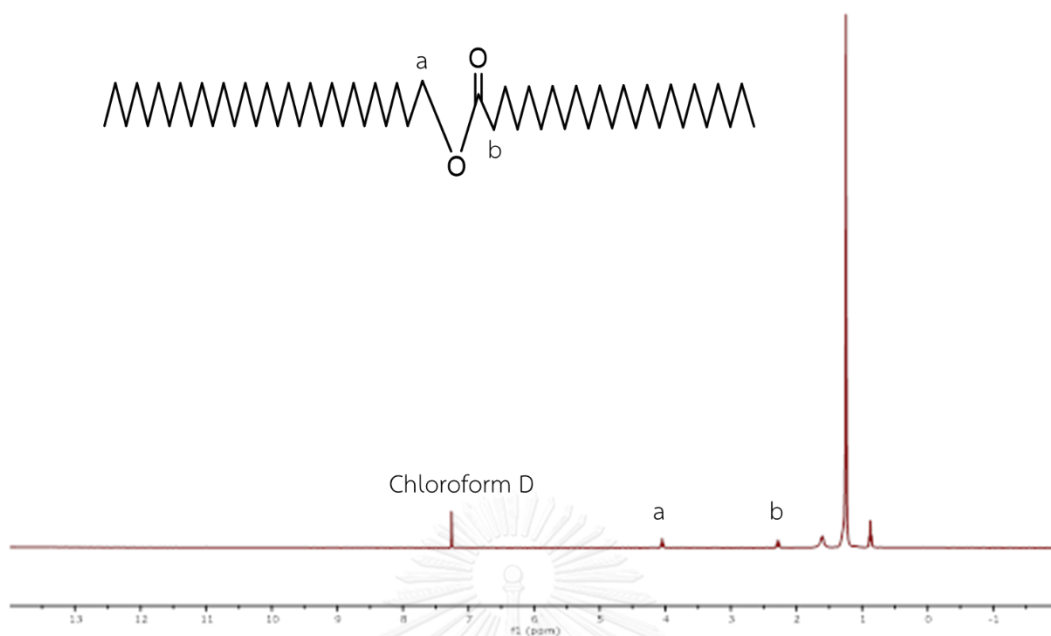




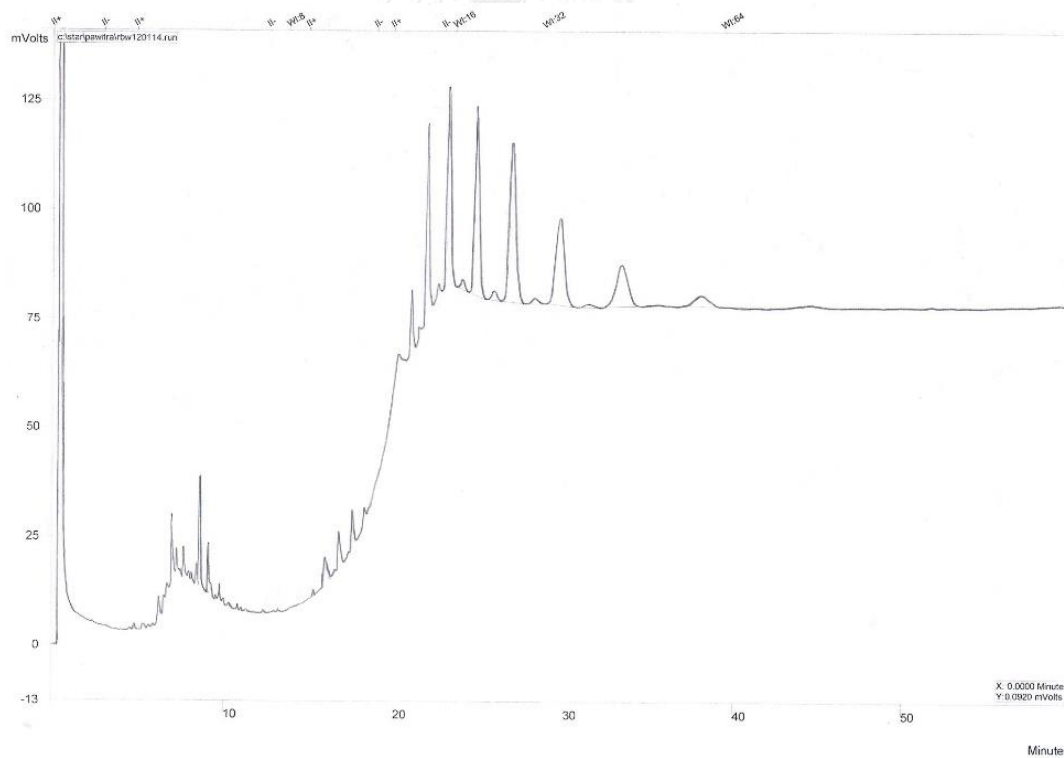
ภาพที่ ข-12  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของไขรำข้าวส่วนที่ 3 แยกที่ 50 องศาเซลเซียส  
ด้วยตัวทำละลายผสมในอัตราส่วน 30:70



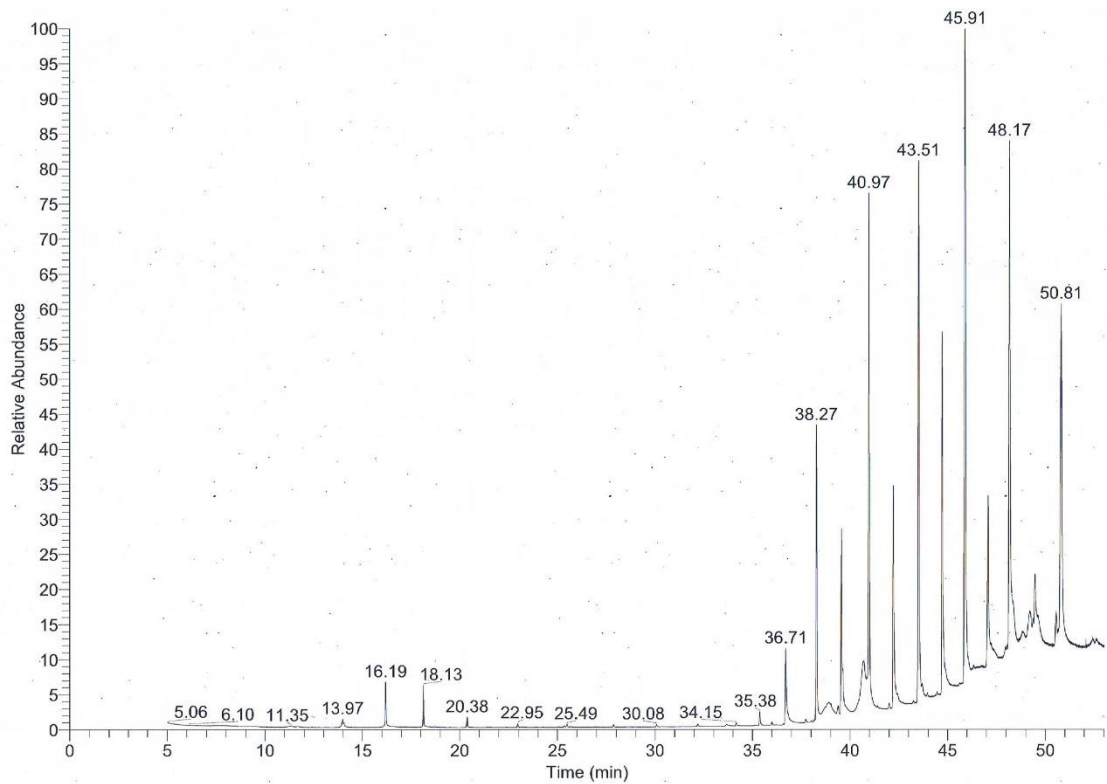
ภาพที่ ข-13  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของไขรำข้าวส่วนที่ 4 แยกที่ 60 องศาเซลเซียส  
ด้วยตัวทำละลายผสมในอัตราส่วน 30:70



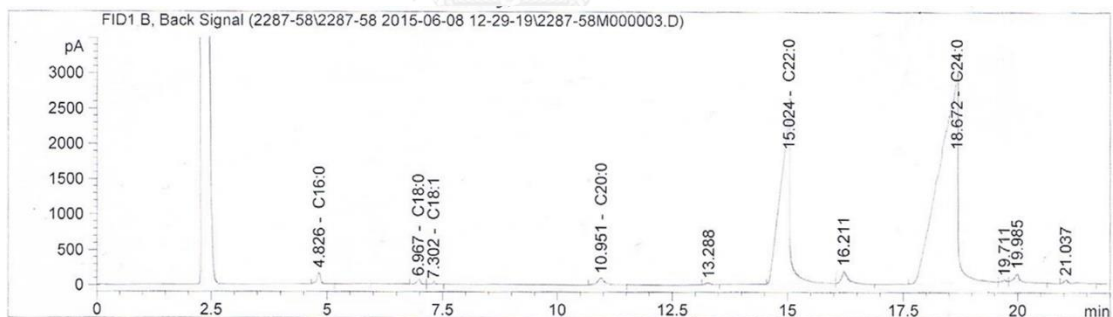
ภาพที่ ข-14  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของแก๊ซเอสเทอร์บริสุทธิ์



ภาพที่ ข-15 โครมาโทแกรมแสดงองค์ประกอบของแก๊ซเอสเทอร์จากไขรำข้าว



ภาพที่ ข-16 ผลการวิเคราะห์แอลกอฮอล์ไขมันจากไขรำข้าวด้วยเทคนิค GC



ภาพที่ ข-17 ผลการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันจากไขรำข้าวด้วยเทคนิค GC

ตาราง ข-3 ผลการวิเคราะห์แอลกอฮอล์ไขมันจากไขรำข้าวด้วยเทคนิค GC

ที่	Retention time	แอลกอฮอล์ไขมัน	จำนวนคาร์บอน	% สัดส่วน
1.	35.38	1-Docosanol	22	0.24
2.	36.71	1-Tricosanol	23	1.67
3.	38.27	1-Tetracosanol	24	4.64
4.	39.56	1-Pentacosanol	25	3.84
5.	40.97	1-Hexacosanol	26	9.61
6.	42.22	1-Heptacosanol	27	4.68
7.	43.51	1-Octacosanol	28	10.40
8.	44.71	1-Nonacosanol	29	7.72
9.	45.91	1-Triacontanol	30	15.42
10.	47.07	1-Hentriacontanol	31	5.01
11.	48.17	1-Dotriacontanol	32	12.78
12.	49.21	1-Tritriacontanol	33	1.26
13.	50.81	1-Tetratriacontanol	34	10.58

\*ชื่อสามัญ

ตาราง ข-4 ผลการวิเคราะห์เอสเทอร์ของกรดไขมันจากไขรำข้าวด้วยเทคนิค GC

ที่	Retention time	เอสเทอร์ของกรดไขมัน	% สัดส่วน
1.	4.826	Palmitic acid (C 16:0)	0.64
2.	6.967	Stearic acid (C 18:0)	0.28
3.	7.302	Oleic acid (C 18:1)	0.06
4.	10.951	Arachidonic acid (C 20:0)	0.82
5.	15.024	Behenic acid (C 22:0)	29.58
6.	18.672	Lignoceric acid (C 24:0)	66.42

\*ชื่อสามัญ



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม อ.หาดใหญ่ อ.สงขลา 90110  
โทรศัพท์ 074-286904-7 โทรสาร 074-212813 อีเมล sec-all@group.psu.ac.th เว็บไซต์ http://www.sec.psu.ac.th

วิสัยทัศน์: เป็นองค์กรภาครัฐที่เติบโตด้วยความมุ่งมั่นสู่การเป็นองค์กรที่มีสมรรถนะสูง  
และยั่งยืนจากการให้บริการทดสอบด้วยเครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์

F-RES-003 ฉบับที่ 9 บังคับใช้ 05/06/58

รายงานผลการทดสอบ

เลขที่รายงาน:	1434/58	หน้า:	1/1
เลขที่ใบขอใช้บริการ:	2289/58	วันที่รับตัวอย่าง:	5 มิถุนายน 2558
ชื่อและที่อยู่ลูกค้า:	น.ส.ปวีตรา บุญเอก สาขาปีโตเคมี และวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย		
ผู้ทดสอบ:	นายศักดิ์ชัย บินศรีทอง		
วันที่ทำการทดสอบ:	8 มิถุนายน 2558		
วิธีการทดสอบ:	In house method refer to WI-RES-GC- ISQMS-001		
เครื่องมือทดสอบ:	Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, Trace GC Ultra / ISQ MS, Thermo Scientific Inc., USA		
เทคนิคการทดสอบ:	Gas Chromatography-Mass Spectrometry		
สภาวะการทดสอบ:	<b>Gas Chromatograph</b> : Inlet temperature : 290°C, Split 1:25 <b>Oven temperature</b> : Initial temperature 50°C, hold for 5 min, ramp to 180°C at 10°C/min, hold for 2 min, ramp to 320°C at 5°C/min, hold for 5 min. <b>Column</b> : TR-5MS, 30 m., film 0.25 µm, ID. 0.25 mm. <b>Constant Flow</b> : 1.0 ml/min <b>Mass Spectrometer</b> <b>Ionization mode</b> : EI <b>Acquisition mode</b> : Scan, 35-500 amu <b>Solvent delay time</b> : 5 min <b>Ion source temp.</b> : 250 °C <b>Transferline temp.</b> : 250 °C การเตรียมตัวอย่าง      เจือจางด้วย Chloroform 1 mL		
รายละเอียดตัวอย่าง:	ซองแข็งหนัก 0.0253 g	จำนวน:	1 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ:

ที่	ชื่อตัวอย่าง	ไฟล์ข้อมูล
1.	Fatty alcohol	2289-58n_0004

เกณฑ์ค่า The Similarity Index (SI) ที่ยอมรับต้อง  $\geq 900$ , อ้างอิงข้อมูลดิบที่ไฟล์คอร์ 2289-58

(นางรุสนี กุลวิจิตร)

หัวหน้าฝ่ายบริการเครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์

23 มิถุนายน 2558

หมายเหตุ รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาเพื่อใช้งาน  
ทดแทนทำทั้งหมด โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา 90110  
โทรศัพท์ 074-286904-7 โทรสาร 074-212813 อีเมล sec-all@group.psu.ac.th เว็บไซต์ http://www.sec.psu.ac.th

วิสัยทัศน์: เป็นองค์กรภาครัฐที่เติบโตด้วยความมุ่งมั่นสู่การเป็นองค์กรที่มีสมรรถนะสูง  
และยั่งยืนเอกราชให้บริการทดสอบด้วยเครื่องมือวิทยาศาสตร์

F-RES-003 ฉบับที่ 9 บังคับใช้ 05/06/58

รายงานผลการทดสอบ

เลขที่รายงาน:	1466/58	หน้า:	1/2																
เลขที่ใบขอใช้บริการฯ:	2287/58	วันที่รับตัวอย่าง:	5 มิถุนายน 2558																
ชื่อและที่อยู่ลูกค้า:	นางสาววิจิตรา บุญเอก สาขาปิโตรเคมี และวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย																		
ผู้ทดสอบ:	นางพิมพ์พิมพ์ พลฤกษ์ภัทรานันต์																		
วันที่ทำการทดสอบ:	8 มิถุนายน 2558																		
วิธีการทดสอบ:	อ้างอิง WI-RES-GC-001																		
เครื่องมือทดสอบ:	Gas Chromatograph, 7890, Agilent Technologies, USA (GC-Agro)																		
เทคนิคการทดสอบ:	Gas Chromatography – Flame Ionization Detector (FID)																		
สภาวะการทดสอบ:	<table border="0"> <tr> <td>Helium flow:</td> <td>1.0 mL/min @ split ratio 5:1</td> <td>Detector temp:</td> <td>300°C</td> </tr> <tr> <td>Inlet temp:</td> <td>290°C</td> <td>Hydrogen flow:</td> <td>30 mL/min</td> </tr> <tr> <td>Oven temperature:</td> <td>Initial temperature 210°C, hold 12 min, Ramp to 250°C at 20°C/min, hold 8 min</td> <td>Air flow flow:</td> <td>300 mL/min</td> </tr> <tr> <td>Column:</td> <td>Select Biodiesel for FAME length 30 m., 0.25 mm I.D, film thickness 0.25 µm</td> <td>Makeup flow:</td> <td>25 mL/min</td> </tr> </table>			Helium flow:	1.0 mL/min @ split ratio 5:1	Detector temp:	300°C	Inlet temp:	290°C	Hydrogen flow:	30 mL/min	Oven temperature:	Initial temperature 210°C, hold 12 min, Ramp to 250°C at 20°C/min, hold 8 min	Air flow flow:	300 mL/min	Column:	Select Biodiesel for FAME length 30 m., 0.25 mm I.D, film thickness 0.25 µm	Makeup flow:	25 mL/min
Helium flow:	1.0 mL/min @ split ratio 5:1	Detector temp:	300°C																
Inlet temp:	290°C	Hydrogen flow:	30 mL/min																
Oven temperature:	Initial temperature 210°C, hold 12 min, Ramp to 250°C at 20°C/min, hold 8 min	Air flow flow:	300 mL/min																
Column:	Select Biodiesel for FAME length 30 m., 0.25 mm I.D, film thickness 0.25 µm	Makeup flow:	25 mL/min																
รายละเอียดตัวอย่าง:	ของแข็งหนัก 0.0250 g	จำนวน:	1 ตัวอย่าง																

**หมายเหตุ** รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาหรือบางส่วน  
ออกวันทำทั้งฉบับ โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม อ.หาดใหญ่ อ.สงขลา 90110  
โทรศัพท์ 074-286904-7 โทรสาร 074-212813 อีเมล sec-all@group.psu.ac.th เว็บไซต์ http://www.sec.psu.ac.th

วิสัยทัศน์: เป็นองค์กรภาครัฐที่เติบโตด้วยความมุ่งมั่นสู่การเป็นองค์กรที่มีสมรรถนะสูง  
และยั่งยืนจากการให้บริการทดสอบด้วยเครื่องมือวิทยาศาสตร์

F-RES-003 ฉบับที่ 9 บังคับใช้ 05/06/58

เลขที่รายงาน: 1466/58

หน้า: 2/2

ผลการทดสอบ:

ที่	ชื่อตัวอย่าง	เอสเตอร์ของกรดไขมัน	% สัดส่วน	เอสเตอร์ของกรดไขมัน	% สัดส่วน
1	FAME* ไฟล์ข้อมูล: 2287-58M000003.D	Palmitic acid (C16:0)	0.63945	Arachidonic acid (C20:0)	0.82110
		Stearic acid (C18:0)	0.27565	Behenic acid (C22:0)	29.58242
		Oleic acid (C18:1)	0.05974	Lignoceric acid (C24:0)	66.42382

อ้างอิงข้อมูลลิบที่ไฟล์ลอร์ 2287-58, \*น้ำหนักที่ใช้เตรียมตัวอย่าง 0.0245 g

หมายเหตุ ผลการทดสอบแสดงในรูปของเอสเตอร์ของกรดไขมันชนิดต่าง ๆ ที่พบในตัวอย่าง

(นางรุสนี ภู่วิจิตร)

หัวหน้าฝ่ายบริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์

23 มิถุนายน 2558

**หมายเหตุ** รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาเพียงบางส่วน  
ยกเว้นทำทั้งหมด โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวปวีตรา บุญเอก

เกิดวันอังคารที่ 9 สิงหาคม 2531

ที่อยู่ 145 หมู่ 17 ต.รอบเมือง อ.เมือง จ.ร้อยเอ็ด 45000

ประวัติการศึกษา

2554 วท.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

