บทที่ 1

บทนำ

อุตสาหกรรมเครื่องสำอางค์เป็นอุตสาหกรรมอีกชนิดหนึ่งที่มีการแข่งขันกันสูง โดยมักจะมีการผลิตผลิตภัณฑ์ใหม่ๆออกมาแข่งขันกันตลอดเวลา ซึ่งปัจจุบันแอลฟาไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิด(alpha hydroxy carboxylic acid)และเบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิด(beta hydroxy carboxylic acid) เป็นผลิภัณฑ์ที่ได้รับความนิยมและเป็นที่สนใจมากชนิดหนึ่ง โดยเครื่องสำอางค์ชนิดต่างๆ จะผสมแอลฟาไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดหรือเบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดในปริมาณที่แตกต่างกันตามสูตรของบริษัทนั้นๆขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ในการใช้ในเครื่องสำอางค์ชนิดต่างๆ เช่น ครีมโลชั่นและผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดผิว ซึ่งจะทำให้มีคุณสมบัติพิเศษในการรักษาผิว ลบร่องรอยเหี่ยวย่นของผิวหนังที่เกิดจากวัยสูงอายุ หรือจากการได้รับแสงอัลตร้าไวโอเล็ตทำให้ผิวหนังเรียบดูอ่อนเยาว์ อันเป็นผลของเครื่องสำอางค์ที่ทำให้เกิดเซลใหม่แทนที่เซลล์ที่หมดอายุ นอกจากนี้ยังทำให้ผิวหนังชุ่มชื่นโดยลดการสูญเสียน้ำออกจากผิวหนังชั้น startum corneum ของชั้นหนังกำพร้า[1,2,3]

สำหรับกลไกการทำงานของแอลฟาไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดและเบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัดอย่างไรก็ตามเป็นที่คาดว่าการที่สามารถทำให้เกิดการหลุดลอกของหนังกำพร้าชั้นนอกสุดที่หมดอายุได้นั้นเกิดจากอิทธิพลของพันธะอิออนิก[4]

นอกจากนี้เบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดยังสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตโพลิเมอร์โดยอาศัยแบคทีเรียบางชนิดที่สามารถผลิตสารโพลิเมอร์จากเบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดด้วยการเลี้ยงในอาหารเลี้ยงเชื้อที่มีเบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิด เช่น *Pseudomonas sp.* บางชนิดหรือ *Alcaligenes sp.* บางชนิดซึ่งสารโพลิเมอร์ที่ได้นี้สามารถนำมาทำพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติและมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับพลาสติกสังเคราะห์ จากคุณสมบัติของพลาสติกที่ทำจากโพลิเมอร์ที่ได้จากการเลี้ยงแบคทีเรียด้วยเบต้าไฮดรอกซิแอซิดที่สามารถย่อยสลายเองได้ตามธรรมชาติ จะเป็นประโยชน์อย่างมากในการช่วยรักษาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากขยะมูลฝอยที่จะมีปริมาณมากขึ้นทุกวันอันเป็นปัญหาใหญ่ของเมืองขนาดใหญ่ทั่วโลกในปัจจุบัน ซึ่งวัสดุที่สร้างปัญหาในการขจัดมากชนิดหนึ่งนั้นก็คือคือพลาสติก เนื่องจากมีอายุในการย่อยสลายที่นานมาก อีกทั้งยังก่อให้เกิดมลพิษถ้านำไปเผาทำลาย ดังนั้นถ้าสามารถเปลี่ยนพลาสติกที่ใช้กันอยู่ใน

ปัจจุบันมาเป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ จะเป็นการช่วยลดปริมาณขยะลงอย่างมากและจะช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมที่กำลังเป็นปัญหาได้อีกทางหนึ่ง[5,6,7,8,9]

เบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดเป็นกรดอินทรีย์ชนิดหนึ่ง ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิล(-OH) อยู่ในตำแหน่งเบต้าของสายกรด มีมากมายหลายชนิดเช่นอยู่ที่อยู่ในรูปเอสเทอร์ของกรดไขมันพบในไวโอลาแซนทิน(violaxanthin) และส่วนน้อยของแซนโทรฟิลล์(xanthophylls)ภายในดอก Viola tricolor ชนิดสีเหลือง นอกจากนี้ยังมีการสังเคราะห์เบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดโดยทำปฏิกิริยาออกซิเดชั่น methyl sandaracopimarate ด้วย $NaBH_4$ จะได้เมทธิลคีโตน(methyl ketone) จากนั้นเติมไวนิลแมกเนเซี่ยมโบรไมด์(vinyl magnesium bromide) แล้วทำการรีฟลักซ์ในTHF จะได้สารผสมของ epimeric allylic alcohol แล้วทำปฏิกิริยากับเอทธิลโบรโมอะซิเตต(ethyl bromoacetate)จะได้สารผสมของ epimeric hydroxyester เติมสารละลายโพแทสเซี่ยมไฮดรอกไซด์ในเอทธานอลแล้วทำการรีฟลักซ์จะได้เบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดชนิดหนึ่ง และการสังเคราะห์เบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดโดยทำปฏิกิริยาอัลคิลเลชั่น methyl p-tolylacetate ด้วยเมทธิลไอโอไดด์(methyl iodide) และเมทธิลคลอโรฟอร์เมท(methyl chloroformate)โดยใช้ LDA เป็นรีเอเจนท์ จะได้ผลิตภัณฑ์คือ recemic methyl malonate จากนั้นทำการไฮโดรไลซ์ด้วยเอ็นไซม์ตัดเฉพาะ pig liver esterase(PLE) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำปฏิกิริยารีดักชั่น ด้วยบอแรนไดเมทธิลซัลไฟด์(borane-dimethylsufide(BH_3-Me_2S)) ใน THF จะได้เบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดอีกชนิดหนึ่ง ซึ่งสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดดังกล่าวเป็นสารสังเคราะห์มีราคาค่อนข้างสูงดังนั้นจึงมีแนวคิดว่าน่าจะนำวัตถุดิบที่มีอยู่ในธรรมชาติที่มีราคาถูกกว่าหาได้ง่ายมาเป็นวัถุดิบในการสังเคราะห์[10,11,12]

แอลฟาไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดเป็นกรดอินทรีย์ชนิดพิเศษที่มีหมู่ไฮดรอกซิล อยู่ในตำแหน่งแอลฟาของสายกรด สามารถพบได้ในอาหารตามธรรมชาติบางชนิด เช่น glycolic acid ในอ้อย lactic acid ในนมเปรี้ยว malic acid ในแอปเปิ้ล tartaric acid ในองุ่น และ citric acid ในส้ม มักมีชื่อทางการค้าว่า "fruit acid หรือ "กรดผลไม้" ในอดีตก็มีการสังเคราะห์กรดผลไม้ด้วยขบวนการทางเคมี โดยทำปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับอัลดีไฮด์อิ่มตัวที่มีคาร์บอนโมเลกุลระหว่าง 2 ถึง 6 โมเลกุล และ น้ำ โดยมีไฮโดรเจนฟลูออไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และการสังเคราะห์กรดผลไม้โดยใช้ปฏิกิริยา electrocarboxylation ด้วยการเติมคาร์บอนไดออกไซด์ 1 โมเลกุล ลงในสารประกอบคาร์บอนิล ซึ่งสารตั้งต้นในการสังเคราะแอลฟาไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดดังกล่าวเป็นสารสังเคราะห์มีราคาค่อนข้างสูงดังนั้นจึงมีแนวคิดว่าน่าจะนำวัตถุดิบที่มีอยู่ในธรรมชาติที่มีราคาถูกกว่า หาได้ง่ายมาเป็นวัถุดิบในการสังเคราะห์[13,14,15]

ละหุ่ง[16,17]

ละหุ่งเป็นพืชน้ำมันที่ความสำคัญทางเศรษฐกิจชนิดหนึ่งของประเทศไทย อยู่ในตระกูล *Euphorbiacae* มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า Ricinus communis *L.* มีถิ่นกำเนิดอยู่ในประเทศเอธิโอเปีย ทวีปแอฟริกา และอินเดีย เป็นพืชเขตร้อนที่สามารถปลูกขึ้นได้ในดินเกือบทุกชนิด พบปลูกทั่วไปอยู่ระหว่างเส้นรุ้งที่ 40 องศาใต้ และ 50 องศาเหนือ สามารถขึ้นได้ตั้งแต่ความสูงระดับน้ำทะเลจนถึงระดับความสูง 3000 เมตร เหนือระดับน้ำทะเล สามารถทนแล้งได้ดี สำหรับในประเทศไทยละหุ่งสามารถปลูกได้ดีในเกือบทุกภาคของประเทศ กระจายอยู่ทั่วไปทั้งภาคเหนือ ภาคตะวันออกเฉียงเหนือ ภาคตะวันตก และภาคกลาง โดยเกษตรกรส่วนใหญ่จะปลูกละหุ่งเป็นพืชเซมพืชไร่อื่นๆเช่น ข้าวโพด ฝ้าย มันสำปะหลัง และถั่วต่างๆ หรือปลูกในลักษณะหัวไร่ปลายนา ตามริมรั้วที่ว่างเปล่า ขอบสระ หรือขอบคันเขตที่

ลักษณะทางพฤกษศาสตร์[18,19]

ราก

ระบบรากของละหุ่งเป็นระบบรากแก้ว (Tap root system) ประกอบด้วย main root จะเจริญในแนวดิ่งเท่านั้น secondary root เป็นรากที่แยกจาก main root จะเจริญเติบโตไปในทางขนานกับพื้นดิน และ tertiary root เป็นรากที่แยกออกจาก secondary root เป็นรากสั้นๆ และละหุ่งไม่มีรากอ่อน

ลำต้น

ละหุ่งมีลำต้นตรง แตกกิ่งก้านสาขา มีข้อเห็นชัดเจน ความสูงของลำต้นมีความเกี่ยวข้องกับช่วงยาวของปล้องและจำนวนปล้อง ลำต้นสูงสุดประมาณ 9-10 เมตร พันธุ์ที่ใช้ปลูกเป็นการค้าส่วนมากสูงเพียง 1.5-2.0 เมตร สีของลำต้นที่พบมากคือแดงและเขียว

ใบ

ใบเกิดสลับบนลำต้น ยกเว้นใบที่เกิดจากข้อเหนือใบเลี้ยงคู่เดียวเท่านั้นที่เกิดตรงกันข้าม ขนาดของใบแปรผันตามพันธุ์ ใบมีก้านยาวมี oil gland ที่โคนใบ ใบเป็นแบบ palmatly lobed มีแฉก 7-11 แฉก สีของใบปกติเป็นสีเขียว

ช่อดอก

ช่อดอกเป็นแบบ raceme แต่เนื่องจากเกิดเป็นกลุ่มจึงอาจเรียกว่า branched raceme หรือ panicle cluster ปกติดอกตัวเมียจะเกิดที่ปลายดอก ดอกตัวผู้เกิดข้างล่างซึ่งมีกลีบดอกประกอบด้วย

sepel 5 อันและมี stamens จำนวนมากเกิดอยู่ด้านบนก้านละอองเกสรที่แยกออกจากกันและกัน ส่วนใบดอกตัวเมีย sepals 3 อันเชื่อมติดกันที่ฐาน แต่ละอันเป็นรอยผ่ามีขนหยาบๆ ปกคลุม

ผล

ผลมี 2 พวกคือ ชนิดมีหนาม หนามนี้เจริญออกมาจากรังไข่ ความยาวของหนามแตกต่างกันตามพันธุ์และชนิดไม่มีหนามโดยปกติผลของชนิดไม่มีหนามนี้ผิวจะเรียบแต่บางพันธุ์อาจมีผิวขรุขระ

เมล็ด

โดยปกติผลหนึ่งๆ จะมี 3 เมล็ด สีของเมล็ดมีหลายสีแตกต่างกันตามพันธุ์ ที่เมล็ดมี caruncle มีลักษณะเป็นส่วนนิ่มๆ อยู่ใกล้ micropile

<u>การสกัดน้ำมันละหุ่ง</u>[17]

น้ำมันละหุ่งที่ได้มาจากการสกัดน้ำมันจากเมล็ดละหุ่ง ซึ่งมีขั้นตอนในการสกัด 6 ขั้นตอน คือ

1. ขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ นำเมล็ดละหุ่งมาทำความสะอาดแยกเอาสิ่งเจือปนออกให้หมด จากนั้นนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 90-100 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้น และทำให้น้ำมันละหุ่งอยู่ในสภาพพร้อมจะหีบน้ำมัน

2. การหีบเมล็ดละหุ่ง เมล็ดละหุ่งจะถูกบีบด้วยระบบไฮโดรลิกที่มีแรงอัดสูง 5 ครั้ง น้ำมันที่ได้จะเป็นน้ำมันจากเมล็ดโดยตรง เมล็ดละหุ่งที่ถูกบีบอัดแล้วจะยังมีน้ำมันเหลืออยู่ 13-14 % จะถูกนำไปบดละเอียดเพื่อเข้าสู่ขั้นตอนที่ 3

3. การสกัดน้ำมันโดยใช้สารเคมี เมล็ดละหุ่งที่ได้จากขั้นตอนที่ 2 จะถูกนำไปผสมกับเฮกเซนซึ่งเป็นตัวทำละลายน้ำมันทำการชะล้างน้ำมันที่ยังหลงเหลืออยู่ในเมล็ด จากนั้นแยกเอาเมล็ดออกเพื่อเข้าสู่ขั้นตอนที่ 4 ต่อไป

4. การแยกเฮกเซนออกจากน้ำมันและกาก เนื่องจากเฮกเซนมีคุณสมบัติที่ระเหยได้ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นน้ำมันและกากเมล็ดละหุ่งจะถูกนำไปผ่านความร้อนที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เพื่อไล่เฮกเซนออกแล้วจึงนำไปทำให้ไอของเฮกเซนเย็นลงเป็นของเหลวใช้ในการสกัดน้ำมันได้อีก

5. ขบวนการทำให้เป็นกลาง น้ำมันละหุ่งที่ได้จากขั้นตอน 2 ถึง 4 จะมีสภาพเป็นกรดจะถูกทำให้เป็นกลางโดยเติมด่างลงไป

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

6. ขบวนการฟอกสี น้ำมันจากขั้นตอนที่ 5 จะถูกนำมาฟอกสีและกรองเพื่อแยกสิ่งเจือปนออกจะได้น้ำมันที่พร้อมจะจำหน่ายมีลักษณะใสออกสีเหลือง

กากเมล็ดละหุ่งที่ได้จะถูกนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดสารพิษและบดให้ละเอียดก่อนบรรจุกระสอบเพื่อจำหน่ายเป็นปุ๋ยอินทรีย์

ในการสกัดน้ำมันละหุ่งทั้งขบวนการจะได้น้ำมันละหุ่ง 45 %โดยน้ำหนักของเมล็ดละหุ่ง กากเมล็ดละหุ่ง 50 % ส่วนอีก 5 % จะเป็นความชื้นและสิ่งเจือปน

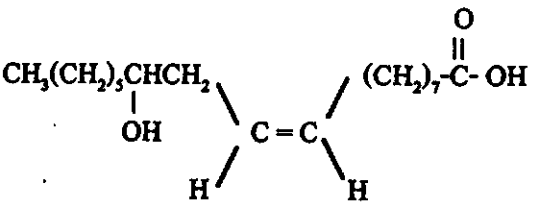
<u>ประโยชน์ของน้ำมันละหุ่ง</u>[17]

น้ำมันละหุ่งจัดเป็นน้ำมันอุตสาหกรรมที่ไม่สามารถใช้บริโภคได้ บางอุตสาหกรรมสามารถใช้ได้โดยตรง บางอุตสาหกรรมจะต้องนำน้ำมันละหุ่งไปผ่านขบวนการทางเคมีก่อนจึงจะใช้ได้ นอกจากนี้น้ำมันละหุ่งยังมีหลายเกรดแยกใช้ตามชนิดอุตสาหกรรม ดังนี้

1. เกรดยา ใช้ในอุตสาหกรรมทำยาและเครื่องสำอางค์
2. เกรด Extra pale ใช้ทำเครื่องสำอางค์ ครีมใส่ผม
3. เกรด Pale Press เมื่อนำไปผ่านขบวนการทางเคมีแล้วสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ดังนี้
    3.1 ผ่านขบวนการ Hydrogenationใช้ในอุตสาหกรรมทำจารบี ครีมขัดเงา ยาขัดรองเท้า
    3.2 ผ่านขบวนการ Dehydrationใช้ในอุตสาหกรรมทำสี หมึกพิมพ์
4. เกรด No.1 เมื่อผ่านขบวนการเคมีแล้วสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ดังนี้
    4.1 ผ่านขบวนการ Oxidation นำไปใช้ในอุตสาหกรรมทำน้ำมันไฮโดรลิก หนังเทียม น้ำยาเคลือบผิว
    4.2 ผ่านขบวนการ Sulfonation นำไปใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอและเครื่องหนัง
5. เกรด Comercial ใช้ในอุตสาหกรรมยางแห่งและกาว

<u>น้ำมันละหุ่ง</u>[18,19,20]

เป็นน้ำมันสีเหลืองอ่อน เหนียว และมีกลิ่นอ่อนๆ เฉพาะตัว ส่วนประกอบหลักอยู่ในรูปของไตรกลีเซอร์ไรด์ของกรดไขมัน ซึ่งประกอบด้วยกรดไขมันหลักคือ ricinoleic acid (cis-12-hydroxyoctadec-9-enoic acid) ประมาณ 87-90 %



สูตรโครงสร้างของ ricinoleic acid

ปริมาณกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันละหุ่ง

ricinoleic acid	89.5 %
dihydroxystearic acid	0.7 %
palmitic acid	1.0 %
stearic acid	1.0 %
oleic acid	3.0 %
linoleic acid	4.2 %
linolenic acid	0.3 %
eicosanoic acid	0.3 %

เนื่องจากน้ำมันละหุ่งนั้นแทบจะประกอบด้วย ricinoleic acid เกือบทั้งหมดและจากโครงสร้างของ ricinoleic acid ที่ประกอบด้วยพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง และหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในตำแหน่งเบต้าของพันธะคู่ จากโครงสร้างดังกล่าวจึงเห็นว่าเป็นโครงสร้างที่เหมาะสมในการเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดและแอลฟาไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดได้

จากความเหมาะสมในโครงสร้างของ ricinoleic acid ในการเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดและแอลฟาไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิด จึงได้นำน้ำมันละหุ่งที่มี ricinoleic acid เป็นองค์ประกอบหลักอันเป็นวัตถุดิบธรรมชาติที่หาง่าย ราคาถูกมาเป็นวัตถุดิบสำหรับการสังเคราะห์เบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดและแอลฟาไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิด และยังเป็นการเพิ่มคุณค่าของน้ำมันละหุ่งอีกด้วย ซึ่งเป็นผลดีต่อเกษตรกรผู้ปลูกละหุ่งและยังเป็นแนวทางให้เกิดความสนใจในการนำผลิตผลทางการเกษตรชนิดอื่นมาแปรรูปเพิ่มมากขึ้นอันจะส่งผลดีต่อเกษตรกรต่อไปในอนาคต

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้

เพื่อหาขบวนการทางเคมีและภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เบต้าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิดและแอลฟ่าไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิกแอซิด โดยใช้น้ำมันละหุ่งเป็นวัตถุดิบ

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์ต่อวงการผลิตพลาสติกที่ย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ และวงการเครื่องสำอางค์ที่แปรรูปมาจากวัตถุดิบธรรมชาติ

ทำให้เกิดความสนใจในการนำวัตถุดิบที่มีอยู่ในธรรมชาติชนิดอื่นมาแปรรูปให้เกิดประโยชน์มากขึ้นซึ่งจะส่งผลดีต่อเกษตรกรต่อไปในอนาคต

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย