บทนำ

พลังงานเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการดำเนินชีวิตของมนุษย์ ความต้องการพลังงานเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจและปริมาณประชากรของโลกที่เพิ่มขึ้น ฟอสซิลในรูปของถ่านหิน น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ ต้องอาศัยเวลาและสภาวะของโลกที่เหมาะสมนานนับล้านปีในการสังเคราะห์ ในขณะที่ฟอสซิลถูกเปลี่ยนรูปกลายเป็นพลังงานในระยะเวลาสั้นๆ (จากการสันดาป) ส่งผลให้แหล่งสำรองของฟอสซิลที่มีอยู่ลดลงอย่างรวดเร็ว พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานความร้อนใต้พิภพ พลังงานนิวเคลียร์เป็นพลังงานทางเลือกแบบต่างๆที่นำมาใช้เพื่อช่วยลดอัตราการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล พลังงานทดแทนจากชีวมวลก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถช่วยลดการใช้แหล่งพลังงานจากฟอสซิลได้ เช่น น้ำมันจากพืช (ปาล์ม มะพร้าว ถั่ว สบู่ดำ เป็นต้น) ไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว ก๊าซมีเทน(จากการหมักมูลสัตว์ด้วยแบคทีเรียชนิดไม่ใช้อากาศ) และแอลกอฮอล์(จากการหมักน้ำตาลหรือแป้งด้วยยีสต์หรือแบคทีเรีย) เป็นต้น

ประเทศไทยก็เป็นอีกประเทศหนึ่งของโลกที่พยายามลดการพึ่งพาพลังงานจากฟอสซิลโดยเน้นการใช้พลังงานทดแทนจากชีวมวล ในรูปของน้ำมันจากพืช ก๊าซมีเทน และแอลกอฮอล์ แต่เนื่องจากวัตถุดิบหลักสำหรับใช้ในการผลิตพลังงานทดแทนเป็นผลิตผลทางการเกษตรที่ใช้ในการดำรงชีพของมนุษย์ด้วยเช่นกัน ปริมาณความต้องการวัตถุดิบหรือผลิตผลทางการเกษตรเหล่านี้จึงเพิ่มขึ้นสูงอย่างรวดเร็วเกินกว่าความสามารถในการเพิ่มผลผลิต ผลที่เกิดตามมาก็คือผลิตผลทางการเกษตรสำหรับบริโภคมีราคาสูงขึ้นแต่มีปริมาณน้อย ในขณะเดียวกันต้นทุนของวัตถุดิบก็มีราคาสูงขึ้นตามไปด้วย การหาแหล่งวัตถุดิบใหม่ๆที่มีราคาถูกและมีปริมาณมากเพื่อนำมาใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตเอทานอลกำลังได้รับความสนใจ ผักตบชวาเป็นวัชพืชน้ำชนิดหนึ่งที่มีความสำคัญเนื่องจากมีขึ้นอยู่ทั่วไปตามแม่น้ำลำคลอง หนอง บึง ขยายพันธุ์ง่าย โตเร็ว สามารถตัดลำต้นมาใช้ได้ตลอดทั้งปีและไม่มีมูลค่าจึงเหมาะที่จะนำมาใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตเอทานอล เนื่องจากผักตบชวามีเยื่อใยที่ประกอบด้วยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ซึ่งสามารถเปลี่ยนให้เป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว เช่น กลูโคส ไซโลส เพื่อนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตเอทานอล ในอนาคตผักตบชวาอาจเป็นพืชอีกชนิดหนึ่งที่สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตเอทานอลแทนการใช้มันสำปะหลัง ข้าวโพด และอ้อยได้เป็นอย่างดี ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษากระบวนการเปลี่ยนเยื่อใยที่เป็นองค์ประกอบในผักตบชวาให้กลายเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อผลิตสารตั้งต้นสำหรับนำไปใช้ผลิตเอทานอลเช่น กลูโคส ไซโลส จากผักตบชวา

ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. หาสภาวะที่เหมาะสมในการย่อยสลายเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสในผักตบชวาให้เป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวโดยการฉายรังสีแกมมาร่วมกับการไฮโดรไลซ์ด้วยกรด
2. วิเคราะห์หาปริมาณน้ำตาลที่ได้จากการฉายรังสีแกมมาร่วมกับการไฮโดรไลซ์ด้วยกรดด้วยวิธีทางเคมี และ/หรือ เครื่องมือวิเคราะห์
3. ผลิตน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว เช่น กลูโคส ไซโลส จากสภาวะที่เหมาะสม

ผักตบชวา

ผักตบชวา (Water Hyacinth) จัดอยู่ในวงศ์ผักตบชวา (FAMILY PONTEDERIACEAE) มีชื่อวิทยาศาสตร์ คือ *Eichhornia crassipes Solms.* เป็นพืชน้ำพื้นเมืองของทวีปอเมริกาใต้ ถิ่นกำเนิดอยู่ในประเทศบราซิล ชื่อสามัญภาษาอังกฤษของผักตบชวา ถือกำเนิดมาจากดอกที่มีสีสวย และช่อดอกคล้ายกับดอก HYACINTH ด้วยความสวยงามของดอกผักตบชวานี้เองทำให้มีผู้นำผักตบชวาไปปลูกยังที่ต่างๆ ทั่วโลก ในปี พ.ศ. 2424 ชาวดัทช์ที่ปกครองประเทศอินโดนีเซียได้นำผักตบชวาไปปลูกเลี้ยงไว้ในสวนพฤกษศาสตร์ที่เมืองโบเกอร์ ต่อมาไม่นานก็แพร่กระจายไปตามลำน้ำต่างๆ ทั่วประเทศ

ผักตบชวาเริ่มเข้ามาในประเทศไทยครั้งแรกในปี พ.ศ. 2444 โดยการนำเข้ามาจากประเทศอินโดนีเซีย หรือเมืองชวา จึงได้ตั้งชื่อว่า "ผักตบชวา" ครั้งแรกนำมาปลูกลงในสระน้ำและกระถางบัว ในวังสระปทุม ต่อมาเมื่อเกิดน้ำท่วมวังสระปทุมกอผักตบชวาได้หลุดลอยไปสู่ลำคลองภายนอก และแพร่กระจายไปตามลำน้ำต่างๆ อย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังมีผู้นิยมนำไปปลูกไว้ดูเล่นปลูกเพื่อใช้เลี้ยงสัตว์บ้าง ผักตบชวาซึ่งเจริญเติบโตได้ดีในสภาวะแวดล้อมของเมืองไทย จึงได้ระบาดแพร่หลายในที่ต่างๆ ทั่วประเทศ

ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของผักตบชวา

ลักษณะทั่วไปของผักตบชวาเป็นพืชที่เจริญอยู่ที่ผิวน้ำ จัดเป็นพืชลอยน้ำ (Floating plant) ชนิดหนึ่ง โดยปกติรากจะไม่ยึดติดกับพื้นดินใต้น้ำ เว้นแต่น้ำนั้นค่อนข้างตื้นรากก็หยั่งถึงพื้นดินได้ ลักษณะของผักตบชวา แสดงดังในรูปที่ 1

รูปที่ 1 ลักษณะผักตบชวา

ต้น

ลักษณะเป็นกอ ประกอบด้วยกลุ่มใบเรียงตัวกันเป็นวง (rosette) ต้นหนึ่งๆ จะมีใบตั้งแต่สองใบขึ้นไป กอต้นแต่ละกอจะสร้างลำต้นทอดไปตามผิวน้ำ เรียกว่า ไหล (stolon) ซึ่งเป็นลำต้นที่ทอดไปตามผิวน้ำช่วยในการขยายตัวของผักตบชวา ต้นหนึ่งๆ ของผักตบชวาจะมีไหลแตกออกไปได้หลายอัน เมื่อไหลแตกออกไปแล้วก็จะเจริญขึ้นเป็นต้นใหม่แต่ก็ยังติดกับต้นเดิมอยู่ และเกิดเป็นกอขึ้นใหม่พร้อมทั้งรากก็เกิดขึ้นด้วย

ราก

รากของผักตบชวาจะเจริญอยู่ทางใต้กอต้น ลักษณะของรากเป็นแบบรากฝอย (fibrous root) คือ มีรากย่อยๆ แตกเป็นกระจุก รากที่แทงออกจะมีลักษณะอวบอ้วนขาว และเมื่อเจริญมากขึ้นจะมีรากแขนงแตกออกมาอีก รวมทั้งมีรากขนอ่อน (root hair) ที่มีสีน้ำตาลอ่อนเกิดขึ้นจำนวนมาก และเมื่อแก่รากขนอ่อนนี้จะเป็นสีน้ำตาลแก่จนถึงสีดำ ความยาวของรากจะแตกต่างกันไปบางครั้งพบว่ายาวเกือบหนึ่งเมตร ซึ่งพบว่าถ้าผักตบชวาขึ้นในน้ำที่มีธาตุอาหารมากรากจะสั้น

ใบ

ใบของผักตบชวาเป็นใบเดี่ยว (simple leaf) ประกอบด้วยแผ่นใบ (blade) และก้านใบ (petiole) ขนาดของแผ่นใบจะขึ้นกับขนาดของลำต้น แผ่นใบมีรูปร่างคล้ายรูปไตหรือรูปหัวใจ ขอบใบเรียบ ระบบเส้นใบแตกแบบขนาน ก้านใบกลมเรียวอวบน้ำ ตามปกติถ้าผักตบชวาเจริญอยู่ในที่เบียดชิดกันมาก ก้านใบจะอ้วนกลมเรียวยาว แต่ถ้าผักตบชวาเจริญอยู่ห่างไม่หนาแน่น ลำต้นจะเล็กเตี้ย ก้านใบพองเป็นกระเปาะใหญ่ทำหน้าที่เป็นทุ่นให้ลำต้นลอยน้ำได้อย่างอิสระ ใบอ่อนเกิดที่ตรงกลางกอ โดยในระยะแรกใบอ่อนจะม้วนหุ้มรอบโคนกาบใบที่เกิดก่อนและมีกาบใบบางใสหุ้มรองอีกทีหนึ่ง เมื่อก้านใบเจริญยาวขึ้นจะดันกาบในที่หุ้มนี้ออกไป แผ่นใบก็จะคลี่ออกเป็นใบใหม่ต่อไป ใบในระยะแรกสีเขียวอ่อนและต่อไปจะมีสีเขียวเข้มขึ้น

ดอก

มีสีม่วงคราม ดอกออกเป็นช่อยาว มีดอกย่อยเกิดรอบๆ ก้านช่อดอก ขนาดของช่อดอกและจำนวนของดอกย่อยของแต่ละช่อดอกขึ้นอยู่กับขนาดของกอต้นผักตบชวา อาจเป็นช่อดอกใหญ่มีดอกย่อยถึง 60 ดอก หรือมีดอกย่อยช่อละ 4 - 5 ดอก ก็มี ช่อดอกจะเกิดตรงกลางๆ ลำต้น โดยช่อดอกอ่อนจะแทงออกมาจากก้านใบ ซึ่งในระยะแรกช่อดอกจะเจริญอยู่ภายในก้านใบ และค่อยๆ เจริญดันทะลุกาบใบบางที่หุ้มเอาไว้ส่งก้านด้านเจริญขึ้นเหนือกลุ่มใบ ดอกย่อยเมื่อแก่จะบานพร้อมกันทั้งช่อ โดยเริ่มบานตั้งแต่พระอาทิตย์เริ่มส่องแสง บานเต็มที่เมื่อแสงแดดจัดและหุบในเวลาเย็น ดอกจะบานเพียง 1–2 วัน หลังจากนั้นดอกก็จะหุบทั้งช่อ และก้านช่อดอกจะยืดตัวส่งช่อดอกทั้งหมดลงไปเจริญในน้ำ ผักตบชวาต้นหนึ่งๆ มีดอกหลายช่อทยอยกันออกดอกและบานติดต่อกันเป็นระยะเวลาหนึ่ง ผักตบชวาที่เกิดในบริเวณเดียวกันจะมีดอกบานไล่เลี่ยกัน

ดอกไม้โดยทั่วไปจะมีกลีบสองชั้น คือ ชั้นกลีบเลี้ยงและชั้นกลีบดอก ส่วนดอกผักตบชวานั้น มีกลีบเลี้ยงเพียงชั้นเดียวจึงเรียกว่า กลีบรวม ซึ่งแยกได้เป็น 6 กลีบย่อย โดยกลีบย่อยทั้งหมดติดกันเป็นหลอดยาว และติดกับก้านช่อดอกอีกทีหนึ่ง กลีบรวมทั้งหมดสีม่วงคราม ขนาดต่างกัน และมีกลีบหนึ่งที่ขนาดใหญ่ที่สุด ตรงกลางมีแต้มสีเหลือง ตัดขอบด้วยสีม่วงเข้ม มีเกสรตัวผู้ 6 อัน ขนาดสั้น 3 ยาว 3 ติดอยู่ตรงโคนกลีบ ชั้นเกสรตัวผู้สีเหลืองสด เกสรตัวเมียมีส่วนปลายสุดเรียกยอดเกสรตัวเมียมีสีม่วงอ่อนอยู่บนก้านที่ติดกับรังไข่ รังไข่เมื่อได้รับการผสมพันธ์แล้วจึงเจริญเป็นผล

ผล

มีขนาดเล็กแบบผลแห้ง แก่แล้วแตก ภายในผลมีเมล็ดขนาดเล็ก สีน้ำตาลเข้ม ปกติแล้วการติดผลจนเจริญเป็นเมล็ดนั้นมีน้อยมาก

การสืบพันธ์และการเจริญเติบโตของผักตบชวา

โดยทั่วไปผักตบชวาไม่สืบพันธ์โดยเมล็ด นอกจากในสภาพแวดล้อมที่เหมาะสม เช่น ในตอนที่น้ำแห้งในฤดูแล้ง ซึ่งต้นผักตบชวาแห้งตายหมด พอถึงฤดูฝนเมล็ดที่พักตัวอยู่ในดินจะเริ่มงอกขึ้นมาเป็นต้นอ่อนและเจริญเติบโตต่อไป

การสืบพันธ์ของผักตบชวาที่พบเห็นอยู่ทั่วๆ ไปซึ่งเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดก็คือการแตกไหลแล้วกลายเป็นลำต้นติดอยู่กับต้นแม่เป็นจำนวนมากจนเกิดเป็นกอใหญ่ การแตกไหลออกรอบๆ กอต้นเดิม มีการแตกใบอ่อนอยู่เสมอ การเกิดใบอ่อนในระยะแรกเป็นตุ่มเล็กๆ สีขาวอยู่ภายในโคนด้านในของก้านใบแก่ซึ่งอยู่ทางด้านนอกของกอต้น มีกาบขนาดเล็กลักษณะบางภายในหุ้มรอบพร้อมทั้งมีเมือกลื่นๆ อยู่ด้วย หลังจากนั้นใบอ่อนจะเริ่มเจริญขึ้นเป็นแผ่นใบขนาดเล็กบนก้านใบสั้นๆ ต่อมาแผ่นใบจะขยายใหญ่ขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่วนก้านใบนี้จะยาวเพียงเล็กน้อย แผ่นใบจะม้วนหุ้มรอบโคนก้านใบที่อยู่ติดกัน ต่อจากนั้นก้านใบจะยาวขึ้นดันกาบที่ห่อหุ้มออกมา พร้อมทั้งแผ่นใบคลี่กางออก ใบเมื่อมีอายุมากขึ้นสีใบก็เข้มขึ้นด้วย กาบใบซึ่งมีสีเขียวแกมม่วงจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลแกมม่วง ผักตบชวาที่เจริญอยู่กันห่างๆ ก้านใบจะพองป่องภายในมีช่องอากาศจำนวนมาก แต่ถ้าผักตบชวาเจริญในสภาพที่เบียดชิดกันมากๆ ก้านใบจะยาวเรียว

ผักตบชวาออกดอกปีละครั้งในช่วงระยะเวลาประมาณเดือนพฤศจิกายนถึงเดือนกุมภาพันธ์ ผักตบชวากอหนึ่งมีดอกได้หลายช่อ ช่อดอกอ่อนจะเกิดอยู่ภายในลำต้นที่ลักษณะเหมือนก้านใบ สังเกตได้ว่าบริเวณนั้นจะบวมพอง และเมื่อช่อดอกเจริญมากขึ้นก็จะแทงทะลุออกมาเจริญข้างนอก ดอกย่อยที่เรียงกันอยู่บนก้านช่อดอกจะมีขนาดใหญ่ขึ้นพร้อมที่จะบานต่อไป เมื่อดอกเจริญเต็มที่แล้วจะเริ่มรับแสงอาทิตย์ที่ส่องในเวลาเช้า และเมื่อแสงอาทิตย์ส่องเต็มที่ดอกผักตบชวาก็จะบานเต็มที่ตลอดทั้งช่อดอกเช่นกัน ในเวลาเย็นดอกก็จะเริ่มหุบ ส่วนของกลีบดอกหุ้มปิดรังไข่ไว้ ต่อมา

ก้านช่อดอกจะเริ่มโค้งงอส่งช่อดอกลงไปที่ผิวน้ำหรือใต้ผิวน้ำ แต่โดยทั่วๆ ไปแล้วไม่ค่อยพบเมล็ดของผักตบชวา

องค์ประกอบทางเคมีของผักตบชวา [1]

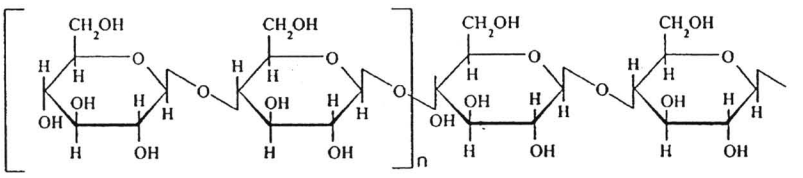
จากการศึกษาของกลุ่มงานวิเคราะห์อาหารสัตว์ กองอาหารสัตว์ พบว่าผักตบชวาสด (ใบและก้านใบ) ประกอบด้วยน้ำ 90 % โปรตีน 1% เถ้า 1.4 % และ เยื่อใย (NDF) 52.2% นอกจากนี้ยังได้ศึกษาวิเคราะห์ผักตบชวาแห้ง พบองค์ประกอบของผักตบชวาแห้งดังตารางที่ 1

ตารางที่1 องค์ประกอบของผักตบชวาแห้ง **[1]**

องค์ประกอบ	สัดส่วน (เปอร์เซ็นต์)		
	ใบ	ก้านใบ	ต้น (ใบและก้านใบ)
NDF	50.0	51.6	52.2
ADF	28.8	37.5	34.2
เซลลูโลส	27.2	35.9	32.7
เฮมิเซลลูโลส	21.2	14.1	18.0
ลิกนิน (ADL)	1.3	1.3	1.3
โปรตีน	16.8	6.5	10.4
แคลเซียม	2.1	1.9	2.0
ฟอสฟอรัส	0.5	0.5	0.4
กรดออกซาลิก	0.7	0.8	1.0

โครงสร้างเซลลูโลส

เซลลูโลสเป็นสารประกอบคาร์โบไฮเดรต ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่สำคัญของผนังเซลล์พืช ช่วยเสริมความแข็งแรงให้แก่พืช โดยธรรมชาติจะไม่พบเซลลูโลสในรูปอิสระแต่มักรวมกับลิกนิน เฮมิเซลลูโลส เพนโตเซน (pentosan) กัม (gum) แทนนิน (tannin) ไขมัน(lipid) และสารเกิดสี (colouring matter) เป็นต้น และมีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำ เนื่องจากประกอบด้วยโมเลกุลของกลูโคสต่อกันโดย β-1,4-glycosidic linkage เป็นเส้นตรง ไม่มีแขนง เรียงตัวขนานกันอย่างมีระเบียบ โดยระหว่างสายแต่ละสายจะยึดกันด้วยพันธะไฮโดรเจน (H-bond) โดยเกิดขึ้นระหว่างเส้นสายเซลลูโลสอีกเส้นสายหนึ่ง พันธะไฮโดรเจนที่กล่าวมามีส่วนช่วยทำให้โครงสร้างของเซลลูโลสซับซ้อน มั่นคง และยากต่อการย่อยสลายมากยิ่งขึ้น ดังรูปที่ 2 เซลลูโลสสามารถถูกไฮโดรไลซ์ได้ในกรดแก่ ถ้าการย่อยเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์จะได้น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว



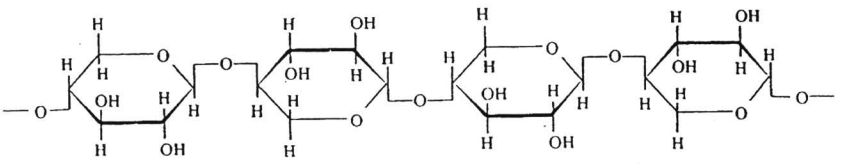
รูปที่ 2 สูตรโครงสร้างของเซลลูโลส **[2]**

โครงสร้างเฮมิเซลลูโลส

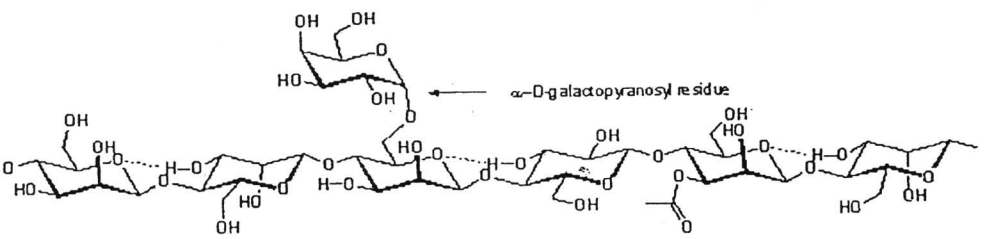
เฮมิเซลลูโลสเป็นโพลิเมอร์ของน้ำตาลเพนโตส (pentose) ซึ่งส่วนมากเป็นดี-ไซแลน (D-xylan) ที่ประกอบด้วยน้ำตาลไซโลส (xylose) หลายๆ โมเลกุลต่อกันด้วยพันธะ β-1,4-glycosidic linkage ดังแสดงในรูปที่ 3 สายโพลิเมอร์ของเฮมิเซลลูโลส มีลักษณะเป็นเฮเทอโรจีนัส (heterogenous) ประกอบด้วยโพลีเซคคาไรด์หลายชนิดปนกัน คือ

- เพนโตแซน (pentosan) ส่วนใหญ่เป็นไซแลน (xylan) และอะราแบน (araban) เมื่อนำไปย่อย จะได้น้ำตาลไซโลส และอะราบิโนส (arabinose) ไซแลนเป็นสารที่มีอยู่ในเฮมิเซลลูโลสมากกว่าสารอื่น
- เฮกโซแซน (hexosan) ส่วนใหญ่เป็น แมนแนน (mannan) กาแลคแทน (galactan) และกลูแคน (glucan) เมื่อถูกย่อยจะได้น้ำตาลแมนโนส (mannose) กาแลคโตส (galactose) และกลูโคส ตามลำดับ
- โพลียูโรไนด์ (polyuronides) ส่วนมากเป็นสารประกอบของกรดโพลียูโรนิค (polyuronic acid) และยังพบกรดยูโรนิค (uronic acid) ปนอยู่ด้วย ที่สำคัญ คือ เฮกซูโรนิค (hexuronic acid) เช่น เบตา-ดี-กลูคูโรนิค (β-D-glucuronic) เบตา-ดี-แมนมูโรนิค (β-D-mammuronic)

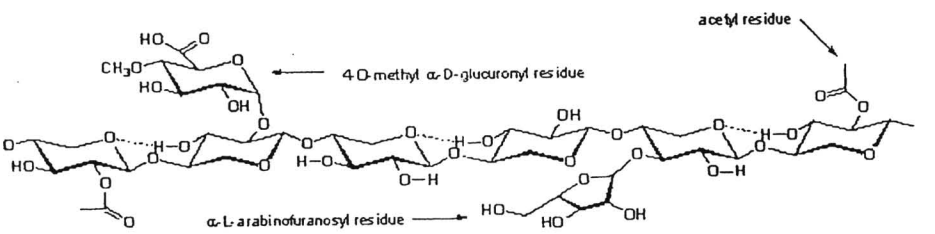
ข้อแตกต่างของเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลส คือ เฮมิเซลลูโลสสามารถถูกไฮโดรไลด์ด้วยกรดเจือจาง ที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้สายโพลีเมอร์ของเฮมิเซลลูโลส มีลักษณะเป็นกิ่งก้านสาขามากกว่า และมีความยาวของสายโพลีเมอร์สั้นกว่า โดยมีความยาวประมาณ 40 หน่วยกลูโคส



ก. Hemicellulose **[3]**



ข. Graminaceous hemicellulose **[4]**

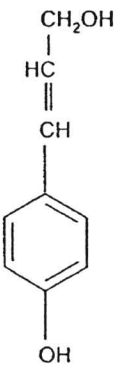


ค. Softwood hemicelluloses

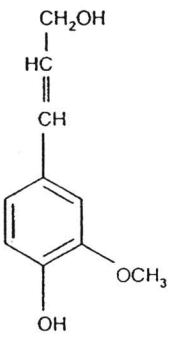
รูปที่ 3 สูตรโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส **[4]**

โครงสร้างลิกนิน

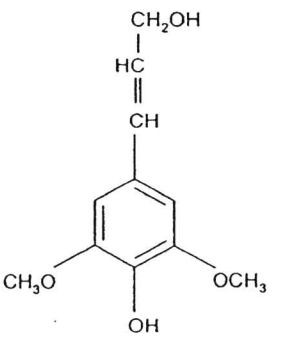
ลิกนินไม่ใช่คาร์โบไฮเดรต แต่จะทำหน้าที่เคลือบผนังเซลล์พืช เป็นโพลีเมอร์ของสารประกอบอะโรมาติก (aromatic compound) หรือเรียกว่าเป็น ฟีโนลิกโพลีเมอร์ (phenolic polymer) โดยมีหน่วย ฟีนิลโพรเพน (phenyl propane unit) เรียงต่อกันแบบสุ่ม (random) ที่หน่วยฟีนอล (phenol unit) อาจเป็น กัวอิเอซิล (guaiacyl) หรือ ไซรินกิล (syringly) ดังแสดงในรูปที่ 4 ที่ตำแหน่งแอลฟา และเบตาของโมเลกุลลิกนิน อาจเกิดการเชื่อมกันระหว่างโมเลกุล หรือคาร์บอนในหน่วย ฟีนอล อาจเกิดพันธะกับคาร์บอนในอีกหน่วยหนึ่งภายในสายโพลีเมอร์ที่ประกอบกันเป็นโมเลกุลลิกนิน ทำให้ลิกนินมีโครงสร้างที่แข็งแรง ไม่ละลายน้ำ แต่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิด เช่น ในเอทานอล (ethanol) หรือเมทานอล (methanol) ที่ร้อน และในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยปกติ ลิกนินจะอยู่ในโครงสร้างของเซลล์พืชบริเวณรอบๆ เซลลูโลส โดยเป็นตัวป้องกันเซลลูโลสจากการย่อยอีกด้วย



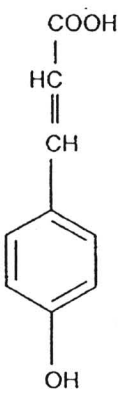
ก. p-coumary alcohol



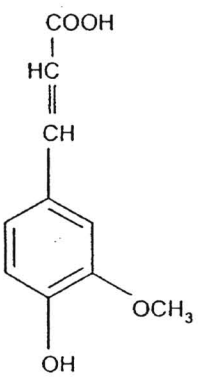
ข. coniferry alcohol



ค. sinapyl alcohol



ง. p-coumaric acid



จ. feuric acid

รูปที่ 4 สูตรโครงสร้างของลิกนิน **[3]**

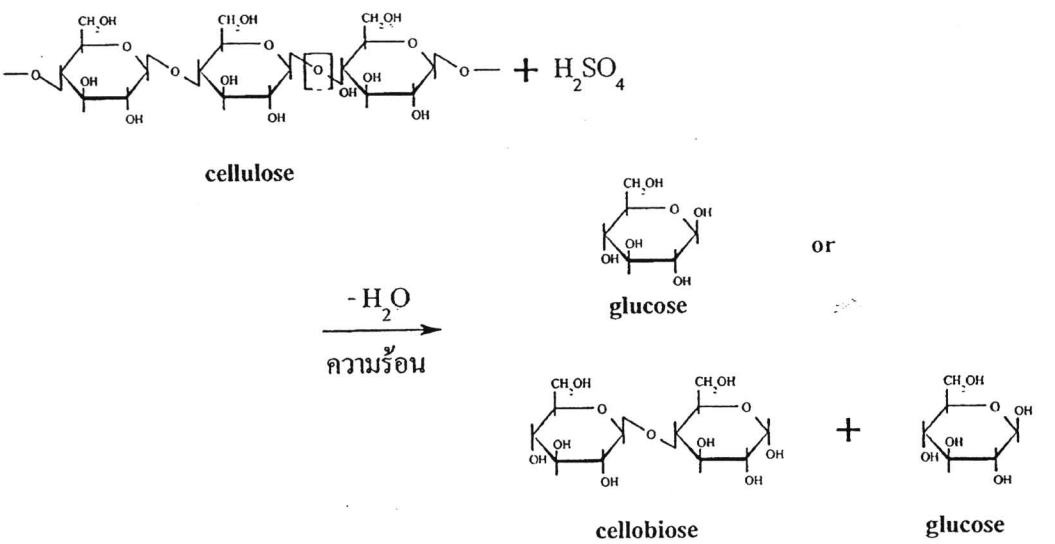
การผลิตน้ำตาลจากผักตบชวา

ในปัจจุบันวัตถุดิบหลัก (feed stocks) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตแอลกอฮอล์คือแป้งและน้ำตาล แป้งส่วนใหญ่ได้จากธัญพืช (ข้าวเจ้า ข้าวโพด ข้าวสาลี ฯลฯ) มันเทศ มันสำปะหลัง ฯลฯ น้ำตาลส่วนใหญ่ได้จากอ้อย โมลาส บีทรูท มะพร้าว ตาลตะโนด ฯลฯ การใช้น้ำตาลเป็นวัตถุดิบจะต้องแยกสิ่งเจือปนต่างๆ ออกไปเหลือเพียงน้ำตาลบริสุทธิ์ชนิดที่ต้องการซึ่งมีความเข้มข้นเหมาะสมเพื่อป้อนสู่ขั้นตอนการหมัก การใช้แป้งเป็นวัตถุดิบ (จากข้าว ข้าวโพด มันสำปะหลัง) จำเป็นต้องไฮโดรไลซ์เพื่อเปลี่ยนโมเลกุลของคาร์โบไฮเดรตให้เป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวก่อนจึงนำไปหมักต่อ การใช้ผักตบชวาเป็นวัตถุดิบจำเป็นต้องทำการไฮโดรไลซ์เพื่อเปลี่ยนโมเลกุลของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวก่อน จากนั้นจึงแยกน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่ได้ (ออกจาก กรด/ด่าง/สิ่งเจือปน/สารที่เป็นพิษต่อจุลชีพที่ใช้ในการหมัก) เพื่อป้อนเข้าสู่ขั้นตอนต่อไป เช่น การหมักหรือผลิตเป็นน้ำตาลผงโดยตรง ส่วนกรดที่เหลือจากการไฮโดรไลซ์จะถูกแยกออกจากน้ำตาลและทำให้เข้มข้นเพื่อนำกลับไปใช้ในกระบวนการผลิตต่อไป

ผนังเซลล์ของพืชเป็นลิกโนเซลลูโลส ประกอบด้วยเซลลูโลส 35-50% เฮมิเซลลูโลส 20-35% และลิกนิน 10-25% เซลลูโลสมีโครงสร้างเป็นห่วงโซ่ของผลึกกลูโคส เฮมิเซลลูโลสเป็นโพลีเมอร์แบบกิ่งก้านมีไซโลสเป็นหลักและมีน้ำตาลชนิดอื่นปนอยู่ (ขึ้นอยู่กับชนิดของพืช) โดยมีลิกนิน (เป็นโพลิเมอร์แบบอโรเมติก) ทำหน้าที่ยึดโมเลกุลของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเข้าไว้ด้วยกัน การเปลี่ยนเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสในผักตบชวาเพื่อให้ได้น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวทำได้หลายวิธีเช่น การใช้เอนไซม์ การไฮโดรไลซ์ด้วยกรดหรือการใช้รังสีร่วมกับการไฮโดรไลซ์ด้วยกรด

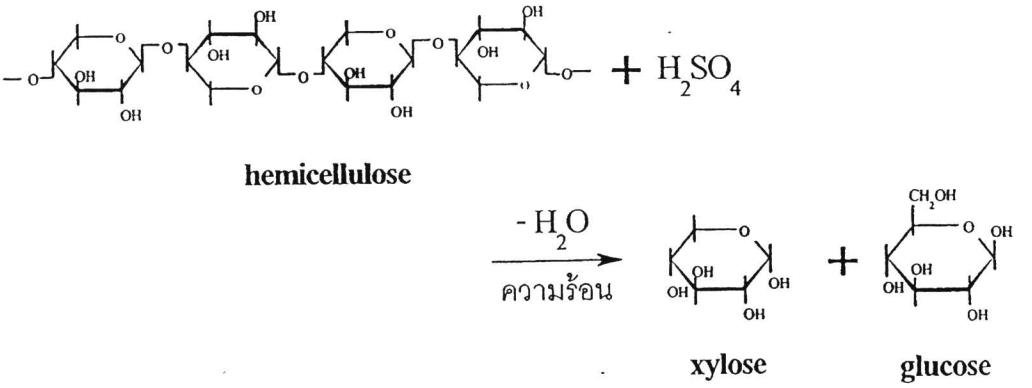
การไฮโดรไลซ์ด้วยกรด (Acid Hydrolysis)

การไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเป็นการย่อยด้วยสารละลายกรด ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาการทำลายพันธะไกลโคสิดิกระหว่างคาร์บอนตำแหน่งที่ 1 กับออกซิเจน (oxygen) เนื่องจากเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเป็นโพลีเมอร์ของน้ำตาล เมื่อนำมาทำการย่อยจะได้น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (monosaccharide) ถ้าเซลลูโลสถูกย่อยอย่างสมบูรณ์ จะให้น้ำตาลกลูโคสเพียงอย่างเดียว ถ้าการย่อยไม่สมบูรณ์จะได้ทั้งกลูโคส เซลโลบิโอส (cellobiose) และโอลิโกแซคคาไรด์ (oligosaccharide) ปนกัน ส่วนเฮมิเซลลูโลสเมื่อถูกย่อย จะให้น้ำตาลเพนโตสหลายชนิดปนกันขึ้นกับโครงร่างของเฮมิเซลลูโลส ดังรูปที่ 5



ก. การไฮโดรไลซ์ด้วยกรดซัลฟูริกในโมเลกุลเซลลูโลส

รูปที่ 5 กลไกของปฏิกิริยาการไฮโดรไลซ์ด้วยสารละลายกรดซัลฟูริก



ข. การไฮโดรไลซ์โมเลกุลเฮมิเซลลูโลสด้วยกรดซัลฟูริก

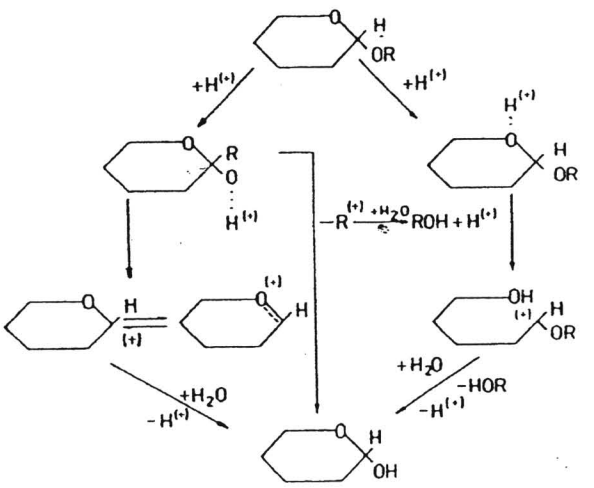
รูปที่ 5 กลไกของปฏิกิริยาการไฮโดรไลซ์ด้วยสารละลายกรดซัลฟูริก

การไฮโดรไลซ์วัสดุลิกโนเซลลูโลสด้วยกรดมีสองแบบ คือ การไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจาง และการไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเข้มข้น ตัวแปรในการไฮโดรไลซ์ ประกอบด้วย ชนิดของกรด ความเข้มข้นของกรด อุณหภูมิ ความดัน ฯลฯ

การไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจางสามารถไฮโดรไลซ์ได้เฉพาะเฮมิเซลลูโลส (เนื่องจากพันธะของเฮมิเซลลูโลสอ่อนแอกว่าพันธะของเซลลูโลส) การใช้กรดที่อุณหภูมิสูงและความดันสูงทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง และใช้เวลาสั้น (เป็นวินาที/นาที) จึงเหมาะกับกระบวนการผลิตต่อเนื่อง การไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจางมีข้อเสีย คือ ต้องบดย่อยให้วัสดุที่จะถูกไฮโดรไลซ์มีขนาดเล็ก (2-3 มิลลิเมตร) เพื่อให้กรดเข้าไฮโดรไลซ์ได้ง่าย และมีน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวเกิดขึ้นหลายชนิด (ขึ้นกับชนิดของ feedstock) การไฮโดรไลซ์ที่อุณหภูมิสูงและความดันสูงกว่าหนึ่งบรรยากาศส่งผลให้น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่เกิดขึ้นเปลี่ยนเป็นสารอื่นได้ เช่น furfural ทำให้มี sugar yield ต่ำ (ประมาณ 50%) และวัสดุที่ใช้ทำภาชนะสำหรับไฮโดรไลซ์มีราคาแพง เนื่องจากต้องทนกรดที่อุณหภูมิสูงและความดันสูง อีกทั้ง furfural ที่เกิดขึ้นอาจมีผลเสียหรือเป็นพิษต่อยีสต์หรือแบคทีเรียที่ใช้ในกระบวนการหมัก เนื่องจากเฮมิเซลลูโลสประกอบด้วยโพลิเซคคาไรด์ชนิดเพนโตสเป็นหลัก (ประกอบด้วยไซเลน และอะราแบน) และโพลียูโรไนด์เป็นส่วนน้อย น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่เกิดขึ้นจึงมีไซโลสเป็นหลัก และมีอะราบิโนส แมนโนส กาแลกโตส กลูโคส และกรดยูโรนิก ปนอยู่เล็กน้อย

การไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจางดังรูปที่ 6 ซึ่งมีกลไกของปฏิกิริยาดังนี้ **[5]**

1. โปรตอนจากกรดจะ diffuse เข้าสู่ lignocellulosic matrix
2. โปรตอน (H^+) จับกับออกซิเจนของ heterocyclic ether bond ระหว่างโมโนเมอร์ของน้ำตาล
3. เกิดการแตกของพันธะ ether
4. เกิด carbocation intermediate
5. cabocation ละลายน้ำ
6. ปล่อยโปรตอนขึ้นมาใหม่ พร้อมกับเกิดน้ำตาลโมโนเมอร์ oligomer หรือโพลิเมอร์ขึ้นกับตำแหน่งการแตกของพันธะ ether



รูปที่ 6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจาง **[6]**

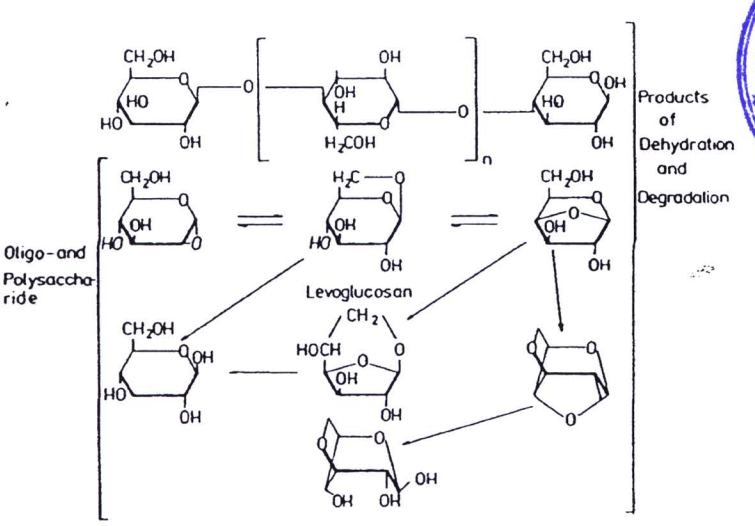
การไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเข้มข้นประกอบด้วยการเติมกรดเข้มข้นลงในตัวอย่าง กรดจะตัด hydrogen bond ระหว่างสายโซ่ของเซลลูโลสส่งผลให้ โครงสร้างที่เป็นผลึกของเซลลูโลสเปลี่ยนเป็นอะมอฟัส (มีลักษณะคล้ายเจลาติน) จากนั้นเติมน้ำลงไปเพื่อเจือจางกรดให้มีความเข้มข้นประมาณ 20-30% แล้วทำการไฮโดรไลซ์ที่อุณหภูมิปานกลาง จะได้กลูโคสเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์

การไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเข้มข้นจะไฮโดรไลซ์ทั้งเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสไปพร้อมๆกัน เมื่อเซลลูโลสถูกไฮโดรไลซ์อย่างสมบูรณ์ด้วยกรดเข้มข้นจะให้กลูโคสเพียงอย่างเดียวในขณะที่เฮมิเซลลูโลสเมื่อถูกไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเข้มข้นจะให้น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวหลายชนิด การใช้กรดเข้มข้นขึ้นที่อุณหภูมิต่ำและที่ความดันปกติ ทำให้น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่เกิดขึ้นไม่เปลี่ยนเป็นสารอื่น ทำให้มีค่า sugar yield สูง (>90%) วัสดุที่ใช้ทำภาชนะสำหรับทำการไฮโดรไลซ์ หาได้ง่ายและมีราคาถูก (เช่นไฟเบอร์กลาส) ข้อเสียของการไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเข้มข้นคือต้องใช้กรดเข้มข้นซึ่งมี

ราคาแพง มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า ใช้เวลานาน (เป็นชั่วโมง) เนื่องจากใช้อุณหภูมิต่ำ และต้องมีการแยกกรดและน้ำตาลที่ไฮโดรไลซ์ได้ออกจากกัน เพื่อนำกรดที่เหลือมาเพิ่มความเข้มข้นและใช้ซ้ำเพื่อลดค่าใช้จ่าย (เป็นการหลีกเลี่ยงการกำจัดกรดที่เหลือด้วยการสะเทินซึ่งต้องเสียค่าใช้จ่ายของสารเคมีที่ใช้สะเทินกรด และค่าใช้จ่ายในการกำจัดผลิตผลจำนวนมากที่เกิดขึ้นจากการสะเทินกรด) เนื่องจาก feed stocks ทั่วไปจะมีเซลลูโลสมากกว่าเฮมิเซลลูโลส ดังนั้นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่เกิดขึ้นจากการไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเข้มข้นจึงมีกลูโคสเป็นหลัก มีไซโลสในปริมาณรองลงมา มีอะราบิโนส แมนโนส กาแลกโตส และกรดยูโรนิก ปนอยู่เล็กน้อย

การย่อยสลายโมเลกุลด้วยรังสี [7]

ผลของการย่อยสลายโมเลกุลด้วยรังสี คือ ทำให้เกิดการลดขนาดของโมเลกุลขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็กลง การฉายรังสีเป็นการถ่ายเทพลังงานของรังสีไปสู่โครงสร้างโมเลกุล ซึ่งโดยมากจะประกอบด้วยโพลีแซคคาไรด์ และเมื่อฉายรังสีที่ปริมาณรังสีสูงมากพอจะทำให้เกิดการย่อยสลายโมเลกุลจากโพลีแซคคาไรด์เป็นโมโนแซคคาไรด์ McManus และคณะ **[8]** พบว่า ปริมาณรังสีตั้งแต่ 250 kGy ขึ้นไปจะสามารถนำไปปรับปรุงอาหารหยาบคุณภาพต่ำหรือวัสดุเหลือทิ้งทางเกษตรเพื่อนำไปเลี้ยงแกะได้ และ Yu และคณะ **[9]** รายงานว่าส่วนประกอบของผนังเซลล์ (cell-wall constituents, NDF) ในวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร จะละลายได้ 50% ถ้าใช้ปริมาณรังสี 100 MGy รังสีจะถ่ายเทพลังงานให้แก่โมเลกุลของเซลลูโลส ทำให้สายโซ่ของเซลลูโลสขาดออกจากกันที่ β-1, 4-glycosidic linkage ดังรูปที่ 7



รูปที่ 7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของเซลลูโลสเมื่อได้รับรังสี **[6]**

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
ห้องสมุดงานวิจัย
วันที่ 22 มี.ค. 2555
เลขทะเบียน 246160
เลขเรียกหนังสือ

ค่าที่ใช้แสดงความสามารถของรังสีที่จะเหนี่ยวนำให้เกิดการเสื่อมสลาย (degradation) ในโพลีเมอร์ คือ G(S) (radiation chemical yield of degradation, หน่วย scission/100eV) ซึ่งสามารถหาได้จากการวัดมวลโมเลกุล (molecular mass) ของโพลิเมอร์ ก่อนและหลังการฉายรังสี แล้วใช้สมการหาค่า G(S) ดังนี้

$$G(S) = \frac{9.65 \times 10^3}{D}\left(\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n,0}}\right)$$

เมื่อ $\overline{M}_{n,0}$ คือขนาดโมเลกุลเฉลี่ยของโพลิเมอร์ก่อนการฉายรังสี

$\overline{M}_n$ คือขนาดโมเลกุลเฉลี่ยของโพลิเมอร์หลังการฉายรังสี

D คือปริมาณรังสีดูดกลืน หน่วย MGy

ตัวแปรที่มีผลต่อค่า G(S) ได้แก่ องศาของความเป็นผลึก (degree of crytallinity) อุณหภูมิ-ความดันระหว่างการฉายรังสี และ LET (Linear Energy Transfer)

ค่า G(S) ของเซลลูโลสที่ถูกรังสีเหนี่ยวนำให้เกิด degradation ที่อุณหภูมิห้องสภาวะไร้ออกซิเจนมีค่าเท่ากับ 7.0

ปฏิกิริยาการรวมตัวกับออกซิเจนจะเกิดระหว่างการฉายรังสีหรือหลังการฉายรังสี ซึ่งจะเกิดขึ้นจากการเหนี่ยวนำโพลิเมอร์ที่ฉายรังสีแล้วด้วยความร้อน ทำให้เกิด peroxy radicals ($RO_2^{\bullet}$), hydro peroxides (RO_2H) และ peroxides (ROOR) ซึ่งผลของออกซิเจนมีผลต่อการเกิด degradation ในโพลิเมอร์ต่างๆกันจะไม่เหมือนกัน เช่นใน polyethylene เกิด degradation ได้ง่ายขึ้น แต่ใน poly(methyl methacrylate) เกิด degradation ได้ช้าลง สำหรับเซลลูโลสจะให้ผลการเกิด degradation ที่เหมือนกัน ทั้งที่มีและไม่มีออกซิเจน ซึ่งจะเห็นได้ว่าผลของออกซิเจนไม่มีกฎแน่นอน โดยจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของโพลิเมอร์แต่ละชนิด และการที่ออกซิเจนไม่มีผลต่อการเกิด degradation ในเซลลูโลสก็เนื่องมาจากโครงสร้างที่แข็งและมีความเป็นผลึกสูง ทำให้ออกซิเจน diffuse เข้าสู่โมเลกุลได้ยาก

LET (Linear Energy Transfer) คือ จำนวนพลังงานที่สูญเสียไปต่อระยะทางที่อนุภาคเคลื่อนที่ได้ มีการทดลองว่า LET มีส่วนต่อการเกิดกระบวนการ cross-linking และ degradation ในโพลิเมอร์ โดยจะแบ่งโพลิเมอร์ได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ คือ กลุ่มที่ LET ไม่มีผลต่อการเกิดกระบวนการทั้งสอง ในกลุ่มที่ LET ไม่มีผลต่อกระบวนการทั้งสอง ได้แก่ cellulose, cellulose diacetate, polyethylene เป็นต้น ส่วนกลุ่มที่ LET มีผลต่อการเกิดกระบวนการ ได้แก่ cellulose nitrate, polymethacrylonotrile เป็นต้น