บทความวิจัย

การลดรสขมและรสเปรี้ยวในน้ำส้มเขียวหวานโดยใช้เปลือกไข่

Reduction of Bitter and Sour in Tangerine using Egg Shells

ณัฏฐา เลาหกุลจิตต์[1] ปราณี อ่านเปรื่อง[2] สุหร่าย สายศร[1]

Nutta Laohakunjit[1] Pranee Anprung[2] Surai Saisorn[1]

ABSTRACT

The purpose of this research was to study a method of debittering orange juices in a continuous process using natural egg shells and batch process using treated non protein egg shells. In continuous process, space velocity of 2 min^{-1} with 60-80 mesh sizes were used in this experiment to obtain a maximum reduction 33.05% limonin 17.85% naringin and 76.62% citric acid contents. When all column volume were combined, there was a net 0.38% loss of vitamin C and the color values change was little. In a batch process using egg shells treated with 20% KOH, It was found that a maximum of limonin content would be obtained 15% of egg shells with 60-80 mesh in sizes of orange juices were applied for an hour of reaction time. At this condition, the contents of limonin, naringin, citric acid were decrease 33.55%, 24.46% and 30.73% respectively, but vitamin C was loss 7.98%. Sensory evaluation of limonin in orange juices and distilled water were evaluated. Panelists said that bitterness of limonin in orange juices and distilled water were significantly correated directly with limonin contents in orange juices and distilled water (r^2=0.93 and 0.95 respectively). However they can detect the bitterness in distilled water better than in orange juices. The shelf life of treated and untreated canned orange juices were storaged at 4° C for 3 months. The results showed that the storage times has affected for limonin, naringin, vitamin C contents. ($P \leq 0.05$). The untreated canned orange juices color were higher than those of batch processed canned orange juice using natural and non protein egg shells.

Key words: Bitter, Sour, Tangerine, Egg shells

---

[1] ภาควิชาอาหารเคมี คณะเภสัชศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Department of Food Chemistry,Faculty of Pharmaceutical Science,Chulalongkorn University.

[2] ภาควิชาเทคโนโลยีทางอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Department of Food Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University.

ณัฏฐา เลาหกุลจิตต์, ปราณี อ่านเปรื่อง และ สุหร่าย สายศร. "การลดรสขมและรสเปรี้ยวในน้ำส้มเขียวหวานโดยใช้เปลือกไข่" *อาหาร* 27, 3 (ก.ค.-ก.ย. 2540) 175-191

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการลดรสขมและรสเปรี้ยวในน้ำส้มเขียวหวานอย่างต่อเนื่องโดยใช้เปลือกไข่ธรรมชาติและอย่างไม่ต่อเนื่องโดยใช้เปลือกไข่ปลอดโปรตีน การลดรสขมและรสเปรี้ยวในน้ำส้มอย่างต่อเนื่องในคอลัมน์ พบว่าขนาดอนุภาคของเปลือกไข่ 60-80 เมช สัดส่วนระหว่างความเร็วการไหลต่อปริมาตรเบดเปลือกไข่ 2 นาที$^{-1}$ ลดปริมาณลิโมนิน นารินจิน ได้สูงสุดคิดเป็น 33.05 เปอร์เซ็นต์ และ 17.85 เปอร์เซ็นต์ ลดกรดซิตริก 76.62 เปอร์เซ็นต์ ลดปริมาณวิตามินซี 0.38 เปอร์เซ็นต์ และค่าสีเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย ในการลดรสขมและรสเปรี้ยวด้วยวิธีไม่ต่อเนื่องใช้เปลือกไข่ปลอดโปรตีน พบว่า เปลือกไข่ขนาดอนุภาค 60-80 เมช จำนวนร้อยละ 15 โดยน้ำหนักต่อปริมาตรน้ำส้ม เวลา 60 นาที สามารถลดปริมาณลิโมนิน นารินจิน กรดซิตริก ได้สูงสุดคิดเป็น 33.55 24.46 และ 30.73 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ส่วนปริมาณวิตามินซีลดลง 7.98 เปอร์เซ็นต์ การประเมินสมบัติทางประสาทสัมผัสด้านรสขมของปริมาณในน้ำส้มและในน้ำกลั่นเป็นปฏิภาคโดยตรงกับปริมาณลิโมนินที่เพิ่มขึ้น(r^2=0.93 และ 0.95) ตามลำดับ แต่ผู้ทดสอบสามารถรับรสขมในน้ำกลั่นได้ดีกว่ารสขมในน้ำส้ม การศึกษาผลของอายุการเก็บของน้ำส้มกระป๋องที่ผ่านกระบวนการลดรสขมและรสเปรี้ยวอย่างไม่ต่อเนื่องด้วยเปลือกไข่ปลอดโปรตีนและเปลือกไข่ธรรมชาติเปรียบเทียบกับน้ำส้มที่ไม่ผ่านกระบวนการลดรสขมและรสเปรี้ยวที่อุณหภูมิ 4°ซ. เป็นเวลา 3 เดือน พบว่า อายุการเก็บมีผลต่อปริมาณลิโมนิน นารินจิน วิตามินซี และสีอย่างมีนัยสำคัญ ($p \leq 0.05$) ซึ่งน้ำส้มที่ไม่ผ่านกระบวนการลดรสขมและรสเปรี้ยวจะมีค่าดังกล่าวสูงกว่าน้ำส้มที่ผ่านกระบวนการลดรสขมและรสเปรี้ยวอย่างไม่ต่อเนื่องด้วยเปลือกไข่ปลอดโปรตีนและเปลือกไข่ธรรมชาติ

บทนำ

การลดรสขมและรสเปรี้ยวในน้ำส้มเขียวหวานโดยใช้เปลือกไข่ธรรมชาติเป็นตัวดูดซับในกระบวนการอย่างไม่ต่อเนื่อง ตามรายงานที่ผ่านมา (ณัฏฐา และคณะ, 2540) นั้นพบว่าเปลือกไข่สามารถลดปริมาณลิโมนินและนารินจินได้ 31.56 และ 24.02 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ลดปริมาณกรดซิตริกได้ 74.05 เปอร์เซ็นต์ ทำให้สูญเสียวิตามินซี 17.30 เปอร์เซ็นต์ จากการพิจารณาสมบัติทางกายภาพและเคมีของเปลือกไข่พบว่าเปลือกไข่มีเมทริกซ์ 2 ส่วนซึ่งเป็นโปรตีนและมิวโคพอลีแซคคาไรด์สามารถจับอิออนได้รวมทั้งเปลือกไข่มีองค์ประกอบ

ส่วนใหญ่เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งมีความสามารถในการดูดซับสารบางประเภทได้ (Strouts et al., 1977) ในการลดรสขมและรสเปรี้ยวนั้นมีวิธีที่เหมาะสมหลายวิธี เช่น ถังแบบไม่ต่อเนื่อง (batch tanks) ถังกวน (stirred tanks) ฟลูอิไดซ์เบด (fluidized bed) และบรรจุแน่น (packed bed) แต่ในกระบวนการแบบบรรจุแน่นมีประสิทธิภาพดี คือ ทำให้สารที่ต้องการดูดซับ (adsorbates) ถูกดูดซับออกจากผลิตภัณฑ์ได้ดีมาก (Johnson and Chandler, 1989)

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทดลองศึกษาการลดปริมาณสารให้รสขมและรสเปรี้ยวในน้ำส้มโดยใช้เปลือกไข่ธรรมชาติขนาดอนุภาคต่าง ๆ อย่างต่อเนื่องแบบบรรจุแน่น นอกจากนี้ใช้เปลือกไข่ปลอดโปรตีนในการลดรสขมและรสเปรี้ยวอย่างไม่ต่อเนื่องเพื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการลดรสขมและรสเปรี้ยวอย่างไม่ต่อเนื่องด้วยเปลือกไข่ธรรมชาติ

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

1. การเตรียมตัวอย่าง

การเตรียมน้ำส้ม ส้มเขียวหวานจากตลาดไท ช่วงอายุประมาณ 35-40 สัปดาห์ แต่ละผลนำมาผ่าและคั้นน้ำให้ความร้อนที่ 85° ซ. เพื่อจะเปลี่ยนสารต้นตอของลิโมนิน (precusor limonin A-ring, lactone) ให้เป็นลิโมนิน ทำให้เย็นและปั่นแยกที่ 800 x g 10 นาที ใช้น้ำส้มส่วนใสลดรสขมและรสเปรี้ยว

การเตรียมเปลือกไข่ เปลือกไข่ล้างน้ำให้สะอาด ลอกเยื่อไข่ อบแห้งที่อุณหภูมิ 100 ± 10° ซ. บดลดขนาดด้วยเครื่องบดความเร็วสูง แยกขนาดด้วยเครื่องเขย่าแบบตะแกรงร่อนเป็นขนาด 20-40 เมช 40-60 เมช 60-80 เมช

การเตรียมเปลือกไข่ปลอดโปรตีน เปลือกไข่แช่ในสารละลายโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ 20 เปอร์เซ็นต์ เป็นเวลา 5 วัน เพื่อละลายสารประกอบโปรตีน (Kaplan and Siegmund, 1973) อบแห้งที่อุณหภูมิ 100±10 °ซ. บดลดขนาดด้วยเครื่องบดความเร็วสูง แยกขนาดด้วยเครื่องเขย่าแบบตะแกรงร่อนเป็นขนาด 20-40 เมช 40-60 เมช 60-80 เมช

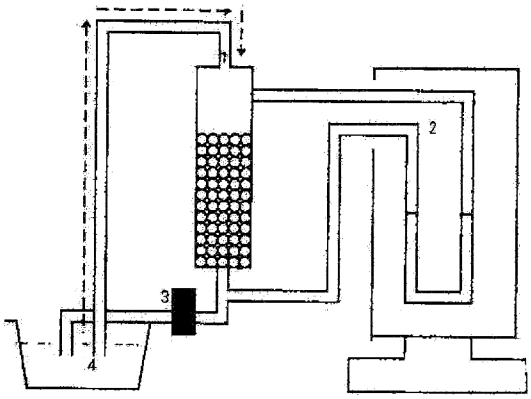
2. ศึกษาโครงสร้างของเปลือกไข่

นำเปลือกไข่เคลือบทองด้วยเครื่องไฟน์โคท (fine coat) นาน 5 นาที ดูโครงสร้างเปลือกไข่ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบสแกน

3. กระบวนการลดรสขมและรสเปรี้ยว

3.1 กระบวนการลดรสขมและรสเปรี้ยวอย่างต่อเนื่องแบบบรรจุแน่นด้วยเปลือกไข่ธรรมชาติ

บรรจุเปลือกไข่ในคอลัมน์แก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.5 มม. สูง 30 ซม. ใช้ peristatic pump สำหรับปั๊มน้ำส้มผ่านคอลัมน์ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน โดยแปร space velocity (สัดส่วนระหว่างความเร็วการไหลต่อปริมาตรเบดเปลือกไข่) 2 4 และ 6 นาที$^{-1}$ เก็บตัวอย่างน้ำส้ม 5 ส่วน แต่ละส่วนให้มีปริมาตรเบดการไหลเวียนของน้ำส้ม 2 ปริมาตรเบด แต่ละชุดการทดลอง(treatment combination) วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและกายภาพ วางแผนการทดลองแบบ symmetrical factorial ขนาด 3x3 ทดลอง 2 ซ้ำ เปรียบเทียบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยโดย Duncan's new multiple range test



1 = glass column
2 = manometer
3 = peristatic pump
4 = tangerine juice

Figure 1. Flow diagram of continuous reducing bitter and sour processing and accessories.

3.2 กระบวนการลดรสขมและรสเปรี้ยวอย่างไม่ต่อเนื่องด้วยเปลือกไข่ปลอดโปรตีน

น้ำส้มส่วนใส

↓

เปลือกไข่ขนาด 20-40, 40-60 และ 60-80 เมช

↓

ปริมาณเปลือกไข่ 10 และ 15 กรัม ต่อปริมาตรน้ำส้ม 100 มล.

↓

เขย่าเป็นระยะเวลา 30 และ 60 นาที

↓

แยกเปลือกไข่

↓

วิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพ

↓

วางแผนการทดลอง asymmetrical factorial ขนาด 3x2x2 เปรียบเทียบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยโดย Duncan's new multiple range test

4. ความสัมพันธ์ระหว่างสารให้ความขมและความรู้สึกต่อรสขมโดยวิธีวิเคราะห์ทางประสาทสัมผัส พร้อมทั้งประเมินอายุการเก็บ

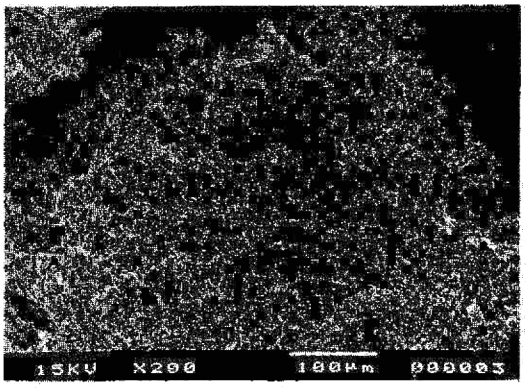
ประเมินสมบัติทางประสาทสัมผัสของลิโมนินในน้ำส้มคั้น โดยเปรียบเทียบกับสารละลายลิโมนินในน้ำกลั่นเพื่อนำไปใช้เป็นมาตรฐานระดับรสขมที่ผู้บริโภคสามารถตรวจสอบได้ ใช้วิธีให้คะแนนตามวิธี scoring test โดยให้สเกลดังนี้ 1 คะแนน=ไม่ขม 2 คะแนน=ขมเล็กน้อย 3 คะแนน=ขมปานกลาง 4 คะแนน=ขมมาก 5 คะแนน=ขมมากที่สุด พร้อมกับทำการจัดลำดับ (ranking test) ตามวิธีของ Fisher and Yates (1942) เพื่อหาความเกี่ยวโยงและความแม่นยำในการแยกความแตกต่างของผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณลิโมนินต่างกัน ใช้ผู้ทดสอบที่ผ่านการฝึกฝน 6 คน

การศึกษาอายุการเก็บโดยผลิตน้ำส้มตามกระบวนการอย่างไม่ต่อเนื่องในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนใช้เปลือกไข่ธรรมชาติและเปลือกไข่ปลอดโปรตีน เลือกภาวะที่ลดปริมาณลิโมนินได้สูงสุด เปรียบเทียบกับน้ำส้มที่ไม่ผ่านกระบวนการลดรสขมและรสเปรี้ยว นำมาบรรจุในกระป๋องขนาดเบอร์ 202 เก็บที่อุณหภูมิ 4 °ซ. เป็นเวลา 3 เดือน สุ่มตัวอย่างและวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและกายภาพเป็นระยะ ดังนี้ การวิเคราะห์ปริมาณของแข็งที่ละลายได้ทั้งหมดโดยใช้รีแฟรกโตมิเตอร์ ปริมาณกรดโดยการไทเทรต (Kimball, 1991) ปริมาณวิตามินซีโดยไทเทรต ตามวิธี AOAC (1990) ปริมาณนารินจินโดย สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Davis, 1947) ปริมาณลิโมนิน โดย HPLC (Rouseff and Fisher, 1980) ค่าสีโดยเครื่องวัดสี (Minolta Chroma meter series CR-300)

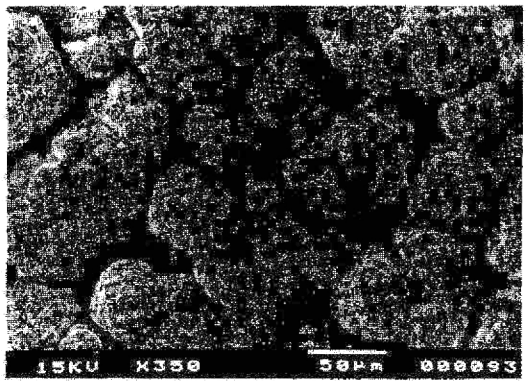
ผลและการวิจารณ์

1. โครงสร้างเปลือกไข่ธรรมชาติ

Figure 2. จากการพิจารณาโครงสร้างเปลือกไข่ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบสแกน พบว่าที่ผนังด้านในของเปลือกไข่ธรรมชาติจะมีเยื่อเปลือกไข่ติดอยู่กับเปลือกไข่ชั้นในเป็นเส้นใยเส้นเล็กๆมารวมกันขนานไปกับเปลือกไข่ ในขณะที่เปลือกไข่ปลอดโปรตีนนั้นเส้นใยโปรตีนถูกทำลายด้วยสารละลายด่าง ทำให้เห็นรูพื้นเปลือกจำนวนมากและที่ผนังด้านในจะเห็นปุ่มพื้นเปลือกเป็นปุ่มครึ่งทรงกลมมีลักษณะหยาบและขรุขระ จากความแตกต่างทางด้านกายภาพของเปลือกไข่น่าจะยืนยันผลที่มีต่อประสิทธิภาพในการดูดซับสารต่างๆในผลิตภัณฑ์น้ำส้มเขียวหวาน ดังการทดลองและผลการวิเคราะห์ทางเคมีที่ศึกษาในหัวข้อต่อไป



(a)



(b)

Figure 2. Scanning electron micrographs of eggs shells used adsorbents (a) the natural egg shells, (b) non-protein egg shells.

2. การลดลงของรสขมและรสเปรี้ยวในน้ำส้มเขียวหวานอย่างต่อเนื่องแบบบรรจุแน่นด้วยเปลือกไข่ธรรมชาติ

การทดลองวัดการลดลงของลิโมนิน นารินจิน กรดซิตริก วิตามินซี และสีในน้ำส้มเขียวหวานโดยใช้เปลือกไข่ธรรมชาติขนาดอนุภาค 3 ระดับคือ 20-40 40-60 และ 60-80 เมช สัดส่วนระหว่างความเร็วการไหลต่อปริมาตรเบดเปลือกไข่ 2 4 และ 6 นาที$^{-1}$ พบว่า ขนาดอนุภาคเปลือกไข่และสัดส่วนระหว่างความเร็วการไหลต่อปริมาตรเบดเปลือกไข่มีผลร่วมต่อการลดลงของปริมาณลิโมนิน นารินจิน กรดซิตริก และสีอย่างมีนัยสำคัญ ($p \leq 0.05$) แต่ไม่มีผลต่อปริมาณวิตามินซี และค่าองศาบริกซ์ ($p > 0.05$) ตาม Table 1. เมื่อคำนวณความแตกต่างทางสถิติ โดยรวมปริมาตรเบด การไหลเวียนของน้ำส้มทั้ง 5 ครั้ง พบว่าขนาดอนุภาคเปลือกไข่ 60-80 เมช สัดส่วนความเร็วการไหลต่อปริมาตรเบดเปลือกไข่ 2 นาที$^{-1}$ สามารถลดปริมาณลิโมนินและนารินจินได้สูงสุดคิดเป็น 33.05 และ 17.85 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ส่วนกรดซิตริกเมื่อรวมทุกปริมาตรเบดการไหลเวียนของน้ำส้ม พบว่า เปลือกไข่สามารถลดกรดซิตริกได้ดีในช่วง 71.77-78.80 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ทำให้สูญเสียวิตามินซีเพียง 0.26-1.28 เปอร์เซ็นต์ การที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากในกระบวนการต่อเนื่องมีการพ่นก๊าซไนโตรเจนไปแทนที่อากาศซึ่งมีปริมาณออกซิเจนสูง 21 เปอร์เซ็นต์ ได้ และมีผลในการเพิ่มเสถียรภาพของวิตามินซี ซึ่งจะรักษาวิตามินซีไม่ให้สูญเสีย

Table 1. Average percentage of reduction value of the amount of limonin, naringin, citric acid and ascorbic acid with 20-40 mesh, 40-60 mesh and 60-80 mesh of natural egg shells under continuous process of various values of space velocity.

Size (mesh)	Space velocity (min^{-1})	% Reduction				
		Limonin	Naringin	Citric acid	Vitamin C	°Brix^{NS}
20-40	2	21.38^{cde}	9.79^{bc}	78.80^{a}	1.28^{a}	11
		(3.83)	(1.05)	(0.04)	(0.36)	
	4	18.07^{e}	8.11^{cd}	74.41^{d}	1.15^{ab}	11
		(0.09)	(0.74)	(0.83)	(0.18)	
	6	21.19^{de}	6.95^{d}	72.34^{e}	0.64^{bc}	11
		(1.76)	(0.59)	(0.81)	(0.18)	
40-60	2	29.41^{ab}	15.58^{a}	77.21^{b}	0.38^{c}	11
		(1.91)	(1.19)	(0.21)	(0.18)	
	4	27.90^{b}	12.11^{b}	74.42^{d}	0.26^{d}	11
		(1.80)	(1.93)	(0.42)	(0.36)	
	6	22.54^{cd}	10.38^{bc}	73.82^{d}	0.25^{c}	11
		(0.20)	(0.57)	(0.42)	(0.00)	
60-80	2	33.05^{a}	17.85^{a}	76.62^{bc}	0.38^{c}	11
		(2.18)	(0.96)	(0.21)	(0.18)	
	4	25.65^{bc}	10.22^{bc}	75.89^{c}	0.13^{c}	11
		(0.11)	(0.15)	(0.42)	(0.18)	
	6	25.12^{bcd}	6.63^{d}	71.77^{e}	0.64^{bc}	11
		(0.35)	(1.05)	(0.83)	(0.18)	

a,b,c... means the different letters in the same column are significantly at $p \leq 0.05$

NS : not significantly at $p > 0.05$

( ) means the standard deviation of two replications in parenthesis

จาก Table 2. พิจารณาค่าความแตกต่างของสี (ΔE) ของแต่ละตัวอย่างจะมีค่าเฉลี่ยใกล้เคียงกันมากคืออยู่ระหว่าง 0.68-1.38 แสดงว่าสีเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยตามมาตรฐานการวัดสีของผลิตภัณฑ์ (ปราณี, 2539) อาจเกิดจากเปลือกไข่สามารถดูดซับสีซึ่งเป็นรงควัตถุ เช่น β-cryptoxanthin เป็นสารหลักที่ให้สีส้มแก่น้ำส้ม หรือเปลือกไข่ทุกขนาดอนุภาคและทุกปริมาณที่นำมาศึกษานั้นสามารถดูดซับรงควัตถุได้อย่างเต็มที่จนอิ่มตัว การที่เปลือกไข่มี

Table 2. Color difference values (ΔE) between the orange juices treated with natural egg shells under continuous process and control.

Size (mesh)	Space velocity (min^{-1})	Column fractions (bed volume) 1	2	3	4	5
20-40	2	1.31^{ab}(0.00)	0.93^{de}(0.13)	1.33^{ab}(0.11)	1.17^{ab}(0.08)	0.68^{kl}(0.06)
	4	0.86^{fg}(0.02)	1.03^{cd}(0.03)	0.75^{hb}(0.13)	0.80^{hi}(0.05)	0.76^{hi}(0.25)
	6	1.09^{de}(0.21)	0.63^{lm}(0.02)	0.60^{n}(0.08)	1.00^{de}(0.02)	0.89^{ef}(0.11)
40-60	2	0.94^{de}(0.19)	0.82^{gh}(0.04)	1.12^{ab}(0.19)	0.95^{de}(0.18)	0.82^{gh}(0.05)
	4	1.38^{a}(0.21)	1.13^{ab}(0.13)	1.27^{ab}(0.06)	0.92^{de}(0.05)	0.97^{de}(0.04)
	6	1.00^{ed}(0.01)	1.00^{cd}(0.01)	1.08^{db}(0.04)	0.70^{jk}(0.06)	1.19^{ab}(0.03)
60-80	2	0.90^{ef}(0.06)	0.85^{fg}(0.23)	1.00^{de}(0.21)	0.83^{gh}(0.06)	0.62^{mn}(0.08)
	4	1.08^{b}(0.06)	0.96^{de}(0.10)	1.01^{cd}(0.10)	0.88^{fg}(0.22)	0.88^{fg}(0.12)
	6	0.92^{de}(0.06)	1.01^{cd}(0.08)	0.98^{de}(0.18)	0.71^{ij}(0.04)	0.82^{gh}(0.12)

a,b,c...means with different letters in the same column are significantly at $p \leq 0.05$
( ) means the standard deviation of two replications in parenthesis

ประสิทธิภาพในการลดปริมาณลิโมนินอาจเป็นผลมาจากเส้นใยโปรตีนที่ติดกับเปลือกไข่ชั้นในมีกลุ่มอะมิโนสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับกลุ่มแลคโตนของลิโมนินเป็นพันธะระหว่างอะมิโน-ไฮโดรเจนเช่นเดียวกับโพลีอาไมด์ (Chandler and Johnson, 1968) แต่อย่างไรก็ตามเปลือกไข่มีแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นส่วนประกอบหลัก ซึ่งสมบัติของแคลเซียมคาร์บอเนตสามารถใช้เป็นตัวดูดซับสารต่างๆ ได้เช่นเดียวกับแมกนีเซียมคาร์บอเนต แมกนีเซียม-

ออกไซด์ แมกนีเซียมไตรซิลิเกต ฟูเลอร์เอิรธ์ น้ำตาล ถ่านไม้ และ แร่อ่อน (Strouts et al., 1977) ส่วนการที่เปลือกไข่ลดกรดซิตริกได้ดีมากถึง 70 เปอร์เซ็นต์ เกิดจากการแลกเปลี่ยนอิออนของแคลเซียมคาร์บอเนต นอกจากนี้อาจเนื่องมาจากเส้นใยโปรตีนและมิวโคพอลีแซคคาไรด์ที่เป็นสารโมเลกุลใหญ่ซึ่งเป็นส่วนประกอบของเปลือกไข่สามารถแลกเปลี่ยนประจุกับสารอินทรีย์ได้

จาก Table 3. เปรียบเทียบประสิทธิภาพการใช้เปลือกไข่ธรรมชาติในการลดรสขมและรสเปรี้ยวอย่างต่อเนื่องและไม่ต่อเนื่อง จะเห็นว่าในระบบต่อเนื่องมีประสิทธิภาพในการดูดซับลิโมนินได้ดีกว่าระบบไม่ต่อเนื่อง ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีของ Vermeuler et al. (1973) สันนิษฐานว่ากระบวนการดูดซับควบคุมโดย adsorptive equilibrium ไม่ถูกควบคุมโดยการถ่ายโอนมวล ในทางตรงกันข้ามระบบ

Table 3. Average percentage of chemical and physical compositions of orange juices in a continuous process using natural egg shells and batch process using natural egg shells and non protein egg shells.

Compositions	Continuous process using natural egg shells	Batch process using natural egg shells	Batch process using non protein egg shells
Amount of egg shells/ Volume of orange juice	1:10	15:100	15:100
Size (mesh)	60-80	60-80	60-80
Reduction of limonin(%)	33.05	31.56	33.55
Reduction of naringin(%)	17.85	24.02	24.46
Reduction of citric acid(%)	76.62	74.05	30.73
Reduction of vitamin C(%)	0.38	17.30*	7.98
°Brix	no change	no change	no change
Color	no change	no change	no change

* do not include in nitrogen atmosphere

ต่อเนื่องลดปริมาณนารินจินได้น้อยกว่าระบบไม่ต่อเนื่องอาจเป็นเพราะโมเลกุลนารินจินมีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าลิโมนินจึงเคลื่อนที่ได้ช้ากว่า การเขย่าจะช่วยทำให้โมเลกุลของนารินจินสัมผัสกับอนุภาคของเปลือกไข่ได้ดี ดังนั้นในระบบต่อเนื่องมักเป็นแบบฟลูอิไดซ์โดยการพ่นก๊าซไนโตรเจน (Johnson and Chandler, 1988) ในกระบวนการดูดซับอย่างต่อเนื่องด้วยคอลัมน์แบบบรรจุแน่นต้องมีการปั่นแยกเนื้อออกจากน้ำส้มก่อนเพื่อป้องกันคอลัมน์อุดตัน ดังนั้นในการทดลองต่อไปจึงเลือกใช้กระบวนการลดรสขมอย่างไม่ต่อเนื่อง

3. การลดรสขมและรสเปรี้ยวในน้ำส้มเขียวหวานอย่างไม่ต่อเนื่องด้วยเปลือกไข่ปลอดโปรตีน

Table 4. Average percentage of reduction values of the amount of limonin, naringin, citric acid and ascorbic acid of the orange juices treated with various sizes of non-protein egg shells under batch process.

Size (mesh)	Amount (g)	Time (min)	% Reduction			
			Limonin	Naringin	Citric acid	Vitamin C
20-40	10	30	3.13^{h}(1.07)	3.81e(0.77)	10.24^{e}(0.85)	2.98^{f}(0.96)
		60	5.47^{g}(0.65)	9.24d(2.31)	12.65^{d}(0.85)	1.01^{g}(0.71)
	15	30	10.46^{c}(2.05)	15.76c(2.31)	23.50^{b}(0.86)	9.72^{ab}(1.05)
		60	29.93^{b}(1.31)	14.81c(0.95)	24.10^{b}(0.00)	5.24e(0.35)
40-60	10	30	2.84^{h}(1.21)	7.61d(0.00)	24.40^{b}(0.42)	5.98^{e}(0.71)
		60	8.43^{f}(0.15)	13.59c(0.77)	24.40^{b}(0.42)	6.48^{de}(0.00)
	15	30	7.09^{f}(0.42)	14.68c(0.77)	30.12^{a}(0.00)	$6.98c^{de}$(0.71)
		60	31.72^{fg}(0.27)	20.11b(2.31)	30.12^{a}(0.00)	8.48^{abc}(1.41)
60-80	10	30	6.43^{fg}(0.14)	7.07d(2.31)	20.48^{c}(0.00)	5.48^{e}(0.00)
		60	23.43^{c}(0.79)	9.78c(3.42)	20.48^{c}(0.00)	6.77^{cde}(1.01)
	15	30	15.20^{d}(0.23)	23.91a(0.00)	30.12^{a}(0.00)	9.97^{a}(0.70)
		60	33.55^{a}(0.00)	24.46a(0.77)	30.73^{a}(0.86)	7.98^{bcd}(0.71)

a,b,c...means the different letters in the same column are significantly at $p \leq 0.05$

( ) means the standard deviation of two replications in parenthesis

Table 5. Color difference values (ΔE) between the orange juices treated with non protein egg shells under batch process and control.

Size (mesh)	Amount (g)	Time (min)	Color difference values[ns] (ΔE)
20-40	10	30	1.37±0.11
		60	1.45±0.16
	15	30	0.73±0.06
		60	1.44±0.62
40-60	10	30	1.30±0.09
		60	1.02±0.43
	15	30	1.47±0.09
		60	1.41±0.11
60-80	10	30	1.35±0.02
		60	1.18±0.12
	15	30	1.16±0.09
		60	1.46±0.08

NS : not significantly at $p > 0.05$

จาก Table 4. และ 5. ขนาดอนุภาคเปลือกไข่ เวลา และปริมาณเปลือกไข่มีผลร่วมต่อการลดลงของปริมาณลิโมนิน นารินจิน กรดซิตริก และวิตามินซี ในน้ำส้มได้อย่างมีประสิทธิภาพอย่างมีนัยสำคัญ ($p \leq 0.05$) และให้ผลปรากฏชัดเจนว่าค่าการเปลี่ยนสีและค่าองศาบริกซ์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ($p>0.05$) พบว่าเปลือกไข่ขนาด 60-80 เมช จำนวน 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตรน้ำส้มเขย่าเวลา 60 นาที สามารถลดปริมาณลิโมนินได้ 33.55 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งภายใต้ภาวะที่ปริมาณลิโมนินลดลงได้สูงสุดนั้น นารินจิน และกรดซิตริกลดลงได้สูงสุดเช่นกัน คือ ลดลง 24.46 และ 30.73 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ลดวิตามินซี 7.98 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้เป็นภาวะเดียวกันกับการลดรสขมและรสเปรี้ยวอย่างไม่ต่อเนื่องด้วยเปลือกไข่ธรรมชาติที่กล่าวมาแล้ว

เมื่อเปรียบเทียบกับค่าเฉลี่ยร้อยละการลดลงขององค์ประกอบทางเคมีและกายภาพในกระบวนการลดรสขมและรสเปรี้ยวในน้ำส้มอย่างไม่ต่อ

เนื่องโดยใช้เปลือกไข่ธรรมชาติและเปลือกไข่ปลอดโปรตีน Table 3. พบว่าเมื่อใช้ปริมาณเปลือกไข่ต่อปริมาตรน้ำส้มเท่ากัน เปลือกไข่ทั้งสองลักษณะสามารถลดปริมาณลิโมนินและนารินจินได้ใกล้เคียงกัน แสดงว่าการดูดซับสารให้รสขมน่าจะเนื่องจากการดูดซับทางกายภาพ คงมิใช่เป็นผลมาจากเส้นใยโปรตีน กล่าวคือ เปลือกไข่มีรูปร่างรูปไข่ถึงกลมโดยที่รูมีขนาดตั้งแต่ 0.0038-0.029 มม. ถ้าพิจารณาขนาดโมเลกุลของลิโมนินมีขนาด 7x10x14 อังสตรอม (Arnott et al., 1960) มีขนาดเล็กกว่ารูเปลือกไข่ โดยโมเลกุลของลิโมนินเข้าไปอยู่ในรูพรุนของเปลือกไข่ หรืออาจเนื่องมาจากสมบัติของแคลเซียมคาร์-บอเนตที่เป็นส่วนประกอบหลักของเปลือกไข่สามารถดูดซับสารให้รสขมได้สอดคล้องกับข้อสรุปของ Johnson and Chandler (1988); Matthews et al. (1990) ส่วนการที่เปลือกไข่ปลอดโปรตีนลดกรดซิตริกได้น้อยกว่าเปลือกไข่ธรรมชาติเนื่องจากสารละลายด่างทำลายเส้นใยโปรตีนและพวกมิวโคพอลีแซคคาไรด์ที่สามารถแลกเปลี่ยนประจุกับสารอินทรีย์ได้

4. ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณลิโมนินและความขมในน้ำส้มโดยใช้การทดสอบทางประสาทสัมผัส และวิเคราะห์อายุการเก็บของน้ำส้มที่ผ่านการลดรสขมโดยการดูดซับอย่างไม่ต่อเนื่อง

ผลการทดสอบทางประสาทสัมผัสพบว่าระดับความขมของปริมาณลิโมนินในน้ำส้มและในน้ำกลั่นเป็นปฏิภาคโดยตรงกับปริมาณลิโมนินที่เพิ่มขึ้นมีค่า r^2=0.95 และ 0.93 ตามลำดับ โดยที่ผู้ทดสอบรับรสขมของปริมาณลิโมนินในน้ำกลั่นได้ที่ระดับ 4 ส่วนในล้านส่วน แต่ผู้ทดสอบรับรสขมของปริมาณลิโมนินในน้ำส้มได้ที่ระดับ 9.78 ส่วนในล้านส่วน เนื่องจากในน้ำส้มมีน้ำตาลและกรดสามารถบดบังรสขมได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Guadagni et al. (1973)

การวิเคราะห์อายุการเก็บตาม Table 6. และ 7. พบว่าน้ำส้มที่ผ่านการลดรสขมอย่างไม่ต่อเนื่องด้วยเปลือกไข่ธรรมชาติ และเปลือกไข่ปลอดโปรตีนจะมีปริมาณลิโมนิน นารินจิน กรดซิตริก วิตามินซี และสี น้อยกว่าน้ำส้มที่ไม่ผ่านกระบวนการลดรสขมและรสเปรี้ยว เมื่อนำไปเทียบกับกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณลิโมนินและระดับความขม จะเห็นว่าระดับความขมของน้ำส้มที่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยเปลือกไข่ทั้งสองลักษณะมีระดับความขมเล็กน้อยและต่ำกว่าระดับขีดสูงสุดที่ผู้ทดสอบสามารถรับรสขมได้คือที่ 9.78 ส่วนในล้านส่วน (Figure 3) ผลการทดลองสอดคล้องกับรายงานของ Maier et al. (1977) ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าระดับลิโมนินและเปอร์เซ็นต์ที่ผู้ทดสอบรับรสขมได้ กล่าวคือ ระดับลิโมนินที่ 6 และ 10 ส่วนในล้านส่วน จะมีค่าเปอร์เซ็นต์ที่ผู้ทดสอบ

Table 6. Changes of amounts of limonin, naringin, citric acid and ascorbic acid in the three conditions treated orange juices during storage period of 3 months at 4°C.

Sample	Storage time (day)	Limonin (ppm)	Naringin (ppm)	Citric acid (%)	Vitamin C (mg./100ml.)
Control	0	6.68^{g}	313.64^{abc}	0.43^{a}	28.01^{a}
	7	7.14^{f}	306.82^{abcd}	0.43^{a}	27.55^{ab}
	14	7.37^{def}	299.52^{cde}	0.42^{a}	25.58^{cd}
	21	7.65^{d}	295.45^{def}	0.43^{a}	25.92^{cd}
	28	8.15^{c}	317.05^{a}	0.43^{a}	23.63^{def}
	42	8.31^{bc}	302.28^{bcd}	0.42^{a}	24.05^{def}
	56	8.65^{b}	304.55^{abcd}	0.41^{a}	23.81^{def}
	86	9.14^{a}	314.78^{b}	0.41^{a}	22.18^{ghij}
Treated orange juice in batch process using natural egg shells	0	5.02^{m}	295.00^{def}	0.27^{c}	24.75^{cd}
	7	5.26^{m}	275.00^{ghij}	0.27^{c}	24.28^{de}
	14	5.65^{l}	285.23^{fg}	0.26^{c}	23.12^{efgh}
	21	6.15^{hijk}	262.50^{k}	0.27^{c}	21.89^{hij}
	28	6.41^{gh}	284.09^{fgh}	0.25^{c}	21.42^{ij}
	42	6.68^{g}	275.73^{fghij}	0.25^{c}	22.41^{fghi}
	56	7.22^{def}	287.50^{efg}	0.26^{c}	21.24^{ij}
	86	7.34^{def}	282.32^{fghi}	0.26^{c}	20.78^{j}
Treated orange juice in batch process using non protein egg shells	0	5.26^{m}	284.09^{fgh}	0.31^{b}	23.69
	7	5.64^{l}	271.59^{hij}	0.31^{b}	23.35
	14	6.04^{ijk}	284.09^{fgh}	0.31^{b}	23.12^{efgh}
	21	6.28^{hij}	254.55^{k}	0.31^{b}	21.95^{hij}
	28	6.29^{hi}	269.32^{hij}	0.31^{b}	21.48^{ij}
	42	7.17^{def}	271.59^{hij}	0.31^{b}	21.01^{ij}
	56	7.42^{def}	268.18^{ij}	0.30^{b}	21.01^{ij}
	86	7.52^{ed}	270.45^{hij}	0.30^{b}	21.01^{ij}

a,b,c...means the different letters in the same column are significantly at $p \leq 0.05$

Table 7. Changes of the color difference values (ΔE) of canned orange juices in the three conditions treated orange juices during storage period of 3 months at 4°C.

Storage time (day)	Color difference values (ΔE)		
	Control	Treated orange juice using natural egg shells	Treated orange juice using non protein egg shells
7	1.96^{gh}	1.81^{ghi}	1.18^{i}
14	2.06^{efgh}	1.98^{efgh}	1.17^{i}
21	2.18^{efgh}	2.34^{cdefg}	1.52^{hi}
28	2.53^{bcdefg}	2.56^{bcdefg}	2.14^{efgh}
42	2.72^{bcdefg}	2.99^{abcd}	2.51^{bcdefg}
56	2.99^{abcd}	2.66^{bcdef}	3.14^{abc}
86	3.76^{a}	2.8^{bcdef}	3.4^{ab}

a,b,c ...means the different letters in the same column are significantly at $p \leq 0.05$

รับรสได้และยังยอมรับเท่ากับ 75 และ 91 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นไม่จำเป็นต้องลดปริมาณลิโมนินในน้ำส้มให้หมดไปหรือมีค่าเท่ากับ 0 เพราะการลดปริมาณลิโมนินให้เหลือในระดับดังกล่าวอาจมีผลกระทบต่อรสชาติและอาจเกิดกลิ่นรสแปลกปลอมของน้ำส้มได้ อายุการเก็บไม่มีผลต่อปริมาณนารินจิน เพราะนารินจินและเฮสเปอริดินจะตกตะกอนออกจากน้ำส้มในช่วงระยะเวลาการเก็บ (Rouseff, 1980) และไม่มีผลต่อกรดซิตริกและค่าองศาบริกซ์ แต่ปริมาณวิตามินซีมีค่าลดลงตามระยะเวลาที่เก็บ เนื่องจากการสลายตัวจากการเกิดออกซิเดชั่นและไฮโดรไลซิส ส่วนค่าความแตกต่างของสี พบว่าอายุการเก็บมีผลต่อน้ำส้มเพราะว่า ในน้ำส้มมีวิตามินซีเป็นปัจจัยสำคัญทำให้เกิดสารประกอบที่มีสีในน้ำผลไม้และเกิดจากปฏิกิริยา Maillard reaction

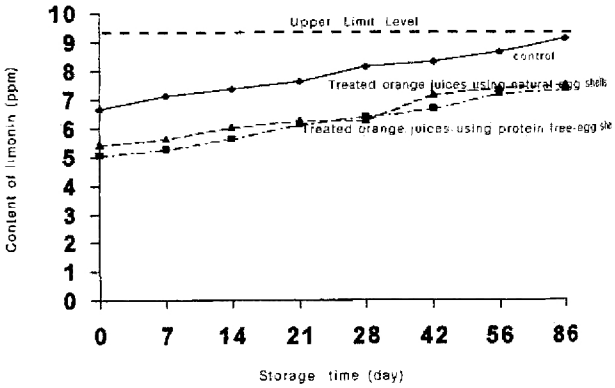


Figure 3. Profile of the changes of the amounts of limonin in the three conditions treated orange juices during storage period of 3 months at 4°C.

บทสรุป

เปลือกไข่ธรรมชาติสามารถลดปริมาณลิโมนิน นารินจินได้ปานกลางประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์ ลดกรดซิตริกได้ดีมากถึง 70 เปอร์เซ็นต์ มีประสิทธิภาพในการดูดซับได้ดีใกล้เคียงกับ Amberite XAD-12 และ Duolite A 378 แต่ Amberite XAD-12 ทำให้ค่าองศาบริกซ์เปลี่ยนแปลง 7 เปอร์เซ็นต์ ส่วน Duolite A 378 ถึงแม้ว่า USFDA จะอนุญาตให้ใช้ได้ และสามารถลดปริมาณลิโมนินและนารินจินได้ใกล้เคียงกับเปลือกไข่ก็ตาม แต่มีประสิทธิภาพในการลดกรดซิตริกได้ประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นเปลือกไข่ธรรมชาติเหมาะจะใช้กับส้มพันธุ์เปรี้ยวจัด ส่วนเปลือกไข่ปลอดโปรตีนสามารถลดปริมาณลิโมนิน นารินจินและกรดซิตริกได้ดีปานกลางใกล้เคียงกับ IRA-401S ถึงแม้วาเปลือกไข่จะมีประสิทธิภาพในการลดปริมาณลิโมนินและนารินจินด้อยกว่าตัวดูดซับบางชนิด เช่น Duolite S 861 Duolite S 866 และ Amberite XAD-16 ที่สามารถลดลิโมนินและนารินจินได้ดีมาก แต่ไม่สามารถลดปริมาณกรดซิตริก ซึ่งถ้าคำนึงถึงค่าใช้จ่ายแล้วเปลือกไข่ซึ่งเป็นวัสดุเหลือใช้ หาได้ง่ายและเป็นสารธรรมชาติน่าจะนำมาใช้ทดแทนได้ ดังนั้นเปลือกไข่สามารถที่จะนำมาใช้กับอุตสาหกรรมน้ำส้มเพื่อลดรสขมและรสเปรี้ยวเป็นไปได้ค่อนข้างสูง

คำขอบคุณ

ผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาอาหารเคมี คณะเภสัชศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ในการทำวิจัย ขอขอบคุณ คุณพงศพล จิตรวงษ์ตระกูล บริษัทกรุงเทพธุรภัณฑ์ออโตเมชั่น จำกัด ให้คำแนะนำและอำนวยความสะดวกในการวัดสีด้วยเครื่องวัดสี และขอขอบคุณบริษัท Royal Cans ที่กรุณาเอื้อเฟื้อกระป๋องที่ใช้ในงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

ณัฏฐา เลาหกุลจิตต์ ปราณี อ่านเปรื่อง และสุหร่าย สายศร. 2540. การลดความขมจากลิโมนินในน้ำส้มเขียวหวานโดยเปลือกไข่. *อาหาร.* 27(1) : 26-33.

ปราณี อ่านเปรื่อง. 2539. เอกสารประกอบการเรียนวิชา Food and quality control. *ภาควิชาเทคโนโลยีทางอาหาร คณะวิทยาศาสตร์* จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

AOAC. 1990. Official methods of analysis 15th ed., *The Association of Official Analytical Chemists.* Arlington, Virginia. page 1058-1059.

Arnott, S., Davie, A.W., Robertson, J.W., Sim, G.A. and Watson, D.G. 1960. The structure of limonin. *Experientia.* 26: 49.

Chandler,B.V., Kefford, J.F. and Ziemelis, G. 1968. Removal of limonin from bitter orange juice. *J. Sci Food Agric.* 19: 83-86.

Davis, W.B. 1947. Determination of flavanones in citrus fruits. *Anal Chem.* 19: 476-478.

Fisher, R.A. and Yates, F. 1942. Statistical Tables. Edinburgh: *Oliver and Boyd Ltd.*

Guadagni, D.G., Maier, V.P. and Turnbaugh, J.C. 1973. Effects of some citrus constituents on taste thresholds for limonin and naringin bitterness. *J. Sci Food Agric.* 24: 1199-1205.

Johnson, R.L. and Chandler, B.V. 1988. Adsorptive removal of bitter principles and titratable acid from citrus juice. *J. Sci Food Agric.* 42: 130-137.

Kaplan, S. and Siegesmund, K.A. 1973. The structure of the chicken egg shells and shell membranes as studied with the scanning electron microscope and energy dispersive X-ray microanalysis. *Poultry Sci.* 52: 1798-7801.

Kimball, D. 1991. Citrus processing quality control and technology. New York: *An AVI Book.*

Maier, V.P., Bennet, R.D. and Hasegawa, S. 1977. Limonin and other limonoids. *In* Nagy, S., Shaw, P.E. and Veldnuis, M.K. (eds.), Citrus science and technology. pp. 355-396. Westport, Connecticut: *The AVI Publishing Company, Inc.*

Matthews, R.F., Rouseff, R.L., Manlan, M. and Norman, S.I. 1990. Removal of limonin and naringin from citrus juice by styrene-divinylbenzene resins. *Food Technol.* 44(4): 130-132.

Rouseff, R.L. 1980. Flavonoids and citrus quality. *In* Nagy, S. and Attaway, J.A. (eds.), Citrus nutrition and

quality. pp. 83-105. Washington D.C.: *The American Chemical Society.*

Rouseff, R.L. and Fisher, J.F. 1980. Determination of limonin and related limonoids in citrus juices by high performance liquid chromatography. *Anal Chem.* 52: 1228-1233.

Strouts, C.R.N., Gilfillan, J.H. and Wilson, H.N. 1977. Analytical Chemistry. London: *Oxford University Press.*

Vermeuler, T., Klein, G. and Hiestner, N.K. 1973. Adsorption and ion exchange. *In* Perry, R.H. and Chilton, C.H. (eds.), Chemical Engineer's Handbook. 5th ed. New York: *McGraw-Hill Book Co, Inc.*