

บทที่ 1

บทนำ

บทนำตั้งเรื่อง

ปัญหาสุขภาพที่สำคัญอย่างหนึ่งของประชากรในบางพื้นที่และบางระดับสังคม คือ การขาดแคลนแหล่งโปรตีนที่มีกรดอะมิโนที่จำเป็นต่อร่างกายอยู่อย่างครบถ้วน โดยที่น้ำปลาเป็นตัวอย่างหนึ่งของผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบของกรดอะมิโนที่จำเป็นต่อร่างกายอยู่ครบถ้วนและมีราคาถูก (Brillantes, 1999)

น้ำปลาเป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์ปลาหมักที่เป็นที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในประเทศแถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ มีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลใสที่ได้จากการย่อยสลายมาจากปลาที่หมักกับ NaCl (Lopetcharat *et al.*, 2001) น้ำปลามีชื่อเรียกที่แตกต่างกันตามแต่ภาษาท้องถิ่น เช่น ประเทศไทยและลาว เรียกว่า น้ำปลา เวียดนาม เรียกว่า นอคแมน (Nuoc-man) พม่าเรียกว่า งามยาฮี (Ngam-ya-ye) อินโดนีเซีย เรียกว่า เคทจาปอิกาน (Ketjap-ikan) มาเลเซีย เรียกว่า บูดู (Budu) และฟิลิปปินส์ เรียกว่า พาทิส (Patis) เป็นต้น (Thongthai and Sutinanalent, 1991) น้ำปลามีคุณค่าทางอาหารอยู่อย่างครบถ้วน โดยประกอบด้วยไนโตรเจน 20 กรัม/ลิตร ซึ่ง 16 กรัมอยู่ในรูปของกรดอะมิโน (Brillantes, 1999) ความถ่วงจำเพาะ 1.21 ค่าพีเอช (pH) 5.5-5.6 ความเข้มข้นของ NaCl มากกว่าร้อยละ 20 มีกรดอะมิโนที่จำเป็นต่อร่างกายครบทั้ง 8 ชนิด ได้แก่ ทริพโตเฟน ลิวซีน ทรีโอนีน ไอวอลิวซีน ไลซีน เมธิโอนีน เบนนิกอแลนีน และวานีน นอกจากนี้ยังมีกรดอะมิโนอื่นๆ อีกด้วย เช่น ไทโรซีน อะลีน กรดแอสพาร์ติก กรดกลูตามิก และไกลซีน เป็นต้น (Park *et al.*, 2001) และยังพบว่ามีวิตามิน B₁₂ ที่สามารถป้องกันโรคโลหิตจางจาก Megaloblastic anaemia (Areekul *et al.*, 1974) นอกจากนี้ยังมีวิตามิน B₁ B₂ ในอาซีน กรดโฟลิก และ NaCl แร่อื่นๆ เช่น เหล็ก ฟอสฟอรัส แมกนีเซียม แมงกานีส และไอโอดีน (ข่าวสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ, 2529) เนื่องจากน้ำปลาเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความเข้มข้นของ NaCl มากกว่าร้อยละ 20 ผู้ป่วยโรคไตและผู้ที่มีความดันโลหิตสูง ไม่สามารถรับประทานอาหารที่เค็มจัด และหวานจัด ซึ่งถ้ารับประทานเข้าไปจะทำให้อาการของโรคไตกำเริบ จากข้อมูลการบริโภค NaCl พบว่าคนอเมริกันบริโภค NaCl ใกล้เคียงกับอาหารประจำวันในปริมาณ 8-15 กรัม/วัน เมื่อเทียบกับคนไทยที่บริโภคข้าวที่ใส่น้ำปลา ซึ่งมี NaCl เพียง 4-8 กรัม/วัน (กินเค็มอร่อยปากแต่ลำบากกาย, 2005) จะพบว่าคนไทยบริโภค NaCl ในปริมาณน้อยกว่าชาวอเมริกัน ดังนั้นถ้าสามารถกำจัด NaCl บางส่วนในน้ำปลาออกไป จะทำให้เรา

สามารถบริโภคน้ำปลาได้มากขึ้น โดยไม่เป็นอันตรายต่อสุขภาพของคนปรกติรวมทั้งผู้ป่วยโรคไต และผู้ที่มีความดันโลหิตสูง วิธีการกรองด้วยเมมเบรนจึงน่าจะเป็นวิธีที่สามารถแยกNaClและกักกัน องค์ประกอบอื่น ๆ เช่น โปรตีน เป็นต้น ให้มีปริมาณใกล้เคียงกับผลิตภัณฑ์เริ่มต้น

กระบวนการนาโนฟิลเตรชัน (nanofiltration, NF) เป็นกระบวนการแยกสารที่มี น้ำหนักโมเลกุลต่ำออกจากสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เช่น การแยกNaClออกจากหางนม (van der Horst *et al.*, 1995) โอลิโกแซคคาไรด์ สีย้อมผ้าและอื่นๆ ซึ่งกระบวนการนาโนฟิลเตรชันถูกนำมา ประยุกต์ใช้ใน อุตสาหกรรมหลายอย่างเช่น การเก็บเกี่ยวโอลิโกแซคคาไรด์ (oligosaccharides) จาก น้ำทิ้งโรงงานถั่วเหลือง การเก็บเกี่ยวสีย้อมผ้าจากน้ำทิ้ง การผลิตน้ำดื่มจากน้ำกร่อย การบำบัดน้ำ เสียอื่นๆ (Grandison *et al.*, 2002) โดยอาศัยความดันขับซึ่งอยู่ระหว่างอัลตราฟิลเตรชัน (ultrafiltration, UF) และออสโมซิสผันกลับ (reversosmosis, RO) กระบวนการนี้ยังเป็นวิธีการที่ทำให้ สารเข้มข้นขึ้น และการทำให้บริสุทธิ์ (Afonso and Borquez, 2002) เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ไม่ใช้ความร้อนและสารเคมี จึงไม่ทำให้โปรตีนเสียสภาพ อีกทั้งยังมีข้อดีว่าการใช้วิธีอื่น ๆ คือ ใช้ได้กับสารละลายตัวอย่างที่มีปริมาณมากและใช้ระยะเวลาในการดำเนินการน้อย (Ghosh and Cui, 2000 b.) ดังนั้นน้ำปลาที่ผ่านกระบวนการกรองแล้วจะได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีNaClต่ำแต่ความ เข้มข้นของโปรตีนและองค์ประกอบอื่นๆสูงขึ้น

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของความเป็นไปได้ในการแยกNaClออกจากน้ำปลา โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนที่ 1 ศึกษาปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ความเข้มข้น ความดันขับ อัตราการไหลของสารป้อน pH ค่าค่าฟลักซ์ของเพอมีเอท (Flux) และค่าการกักกัน (retention) ของ สารละลายNaCl น้ำตาลและองค์ประกอบบางชนิดในน้ำปลาเจือจาง แล้วนำผลที่ได้จากการศึกษา ข้างต้นมาใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการเลือกรูปแบบที่จะใช้ในการดำเนินการแยกNaClออกจาก น้ำปลาให้ที่มีความเข้มข้นของNaCl ต่ำ โดยกระบวนการไดอะฟิลเตรชัน (diafiltration, DF) หรือนำไปใช้กับผลิตภัณฑ์อื่นๆต่อไป

ตรวจเอกสาร

1. การแยกโดยใช้เมมเบรนที่ใช้ความดันเป็นแรงขับ

Howell (1993) ได้ให้ความหมายของเมมเบรน ดังนี้ ตัวกลางที่กั้นระหว่างของเหลวสองส่วนและทำหน้าที่จำกัดการผ่านของส่วนประกอบในของเหลวนั้น โดยอาศัยแรงขับดันที่ทำให้สารไหลผ่านเมมเบรนและเกิดการแยก เช่น ผลต่างของความเข้มข้น หรือผลต่างของความดัน ที่สำคัญต้องมีคุณสมบัติในการเลือกผ่านสารหนึ่งมากกว่าสารอื่น (semi-permeable) (รัตนา จิระรัตนานนท์, 2541; Bellona *et al.*, 2004) เทคโนโลยีการกรองด้วยเมมเบรนถือว่ามีศักยภาพสูงในการบำบัดน้ำเสียรวมถึงการทำให้เข้มข้น การแยกส่วน และทำให้บริสุทธิ์ ได้ทั้งสารที่ละลายและไม่ละลายน้ำ โดยส่วนใหญ่จะใช้งานด้านการเพิ่มคุณค่าของผลิตภัณฑ์และการบำบัดน้ำเสีย (Afonso and Borquez, 2002)

1.1 ชนิดของเมมเบรน

Mulder (1993) แบ่งชนิดของเมมเบรนตามขนาดรูพรุนเป็นชนิดมีรูและไม่มีรูพรุน ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1.1.1 เมมเบรนแบบมีรูพรุน (porous membranes) พิจารณาขนาดรูพรุนซึ่งหมายถึงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูหรือความกว้างของช่องเปิด โดย IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry 1985) แบ่งช่วงของขนาดรูออกเป็น 3 กลุ่ม ดังนี้

1.1.1.1 Macropores คือ กลุ่มเมมเบรนที่มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร นำไปใช้ในกระบวนการไมโครฟิลเตรชัน

1.1.1.2 Mesopores คือ กลุ่มเมมเบรนที่มีขนาดรูพรุนที่อยู่ในช่วง 2 - 50 นาโนเมตร นำไปใช้ในกระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน

1.1.1.3 Micropores คือ กลุ่มเมมเบรนที่มีขนาดรูพรุนเล็กกว่า 2 นาโนเมตร นำไปใช้ในกระบวนการนาโนฟิลเตรชัน และออสโมซิสผันกลับ

1.1.2 เมมเบรนแบบไม่มีรูพรุน (non-porous membrane) หรือเมมเบรนแบบแน่น (dense membrane) ใช้ในกระบวนการแยกก๊าซ (gas separation) เพอเวปพอเรชัน (pervaporation) ไดอะไลซิส (dialysis) และอิเล็กโตรไดอะไลซิส (electrodialysis)

1.2 คุณสมบัติของเมมเบรน

คุณสมบัติของเมมเบรนเป็นข้อมูลสำคัญที่ผู้ใช้งานต้องการทราบเพื่อเลือกเมมเบรนให้เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งาน การเลือกใช้เมมเบรนให้เหมาะสมกับสารป้อนและสภาวะการดำเนินการผลิตเป็นปัจจัยสำคัญที่จะทำให้การใช้เทคโนโลยีเมมเบรนเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ (Cheryan, 1998)

1.2.1 ลักษณะผิวหน้าเมมเบรน (surface topography) กล่าวคือ หากผิวหน้าเมมเบรนมีลักษณะราบเรียบการสะสมของอนุภาคที่ผิวหน้าก็จะม่น้อย ในทางตรงกันข้ามหากเมมเบรนมีลักษณะผิวหน้าขรุขระไม่สม่ำเสมอ อาจจะทำให้ตัวถูกละลายสะสมหรือหลุดออกจากพื้นผิวได้ยาก ทำให้โอกาสเกิดฟาวลิง (fouling) ได้ง่าย

1.2.2 ขนาดของรูพรุน (pore size) ขนาดของรูพรุนส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของฟลักซ์ของเพอมีเอทและค่าการกักกัน โดยเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดใหญ่จะมีค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทในช่วงแรกสูงกว่าเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดเล็ก แต่เมื่อกรองไปได้สักระยะหนึ่งค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทจะลดลงอย่างรวดเร็วทั้งนี้เนื่องมาจากมีอนุภาคมาปิดหรือสะสมภายในรูพรุนส่งผลให้พื้นที่รูพรุนลดลง

1.2.3 คุณสมบัติการชอบน้ำ (hydrophilicity) และความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) โดยทั่วไปเมมเบรนที่เหมาะสมกับสารป้อนประเภทอาหารซึ่งส่วนใหญ่มีโปรตีนเป็นองค์ประกอบอยู่ไม่มากนักน้อย เมมเบรนที่จะเลือกใช้ควรมีคุณสมบัติชอบน้ำทั้งนี้ก็เพื่อลดฟาวลิงที่เกิดจากการดูดซับโปรตีนทั้งที่ผิวของเมมเบรน ทั้งในรูพรุนและบนผนังรูพรุนของเมมเบรน ซึ่งส่งผลต่อค่าฟลักซ์ของเพอมีเอท ความสามารถในการแยก ตลอดจนการกำจัดด้วยวิธีการล้าง

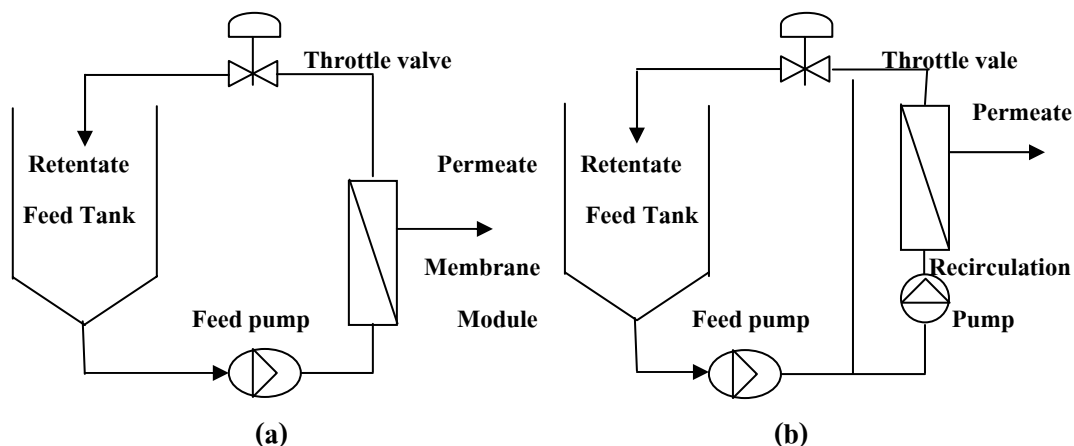
1.2.4 ประจุของแผ่นเมมเบรน (charge on membrane) โดยทั่วไปเมมเบรนมีพื้นผิวที่มีประจุเป็นลบและเมมเบรนบางชนิดมีประจุที่เปลี่ยนแปลงตาม pH ซึ่งจะส่งผลให้เกิดแรงดึงดูดอนุภาคที่มีประจุบวกและแรงผลักรับอนุภาคที่เป็นลบ ซึ่งจะส่งผลต่อค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทและค่าการกักกัน

1.3 รูปแบบของกระบวนการกรองโดยใช้เมมเบรน

1.3.1 ระบบการทำงานแบบกะ (batch system)

กระบวนการแบบกะ เป็นกระบวนการกรองที่ง่ายและใช้พื้นที่น้อยในการทำความเข้มข้นในระยะเวลาหนึ่งๆ ซึ่งสารที่ต้องการแยกจะไหลวนอยู่ในระบบค่อนข้างนาน

กระบวนการแบบกะจะมีการวนกลับของรีเทนเนทแบบกลับสู่ถังป้อนทั้งหมด (total recycle) (ภาพที่ 1-1 a) โดยใช้ปั๊มในการป้อนสารละลายเข้าสู่ระบบและมีการไหลของสารละลายแบบขวางซึ่งระบบแบบกะนี้ใช้ความดันต่ำ และความดันจะลดลงเรื่อยๆตามระยะทางการไหลที่มากขึ้น



ภาพที่ 1-1 กระบวนการทำงานแบบกะ: (a) ไหลเวียนกลับทั้งหมด, (b) ไหลเวียนกลับบางส่วน

Figure 1-1 Batch system : (a) Total recycle, (b) Partial recycle

ที่มา : คัดแปลงมาจาก Valentas และคณะ (1997)

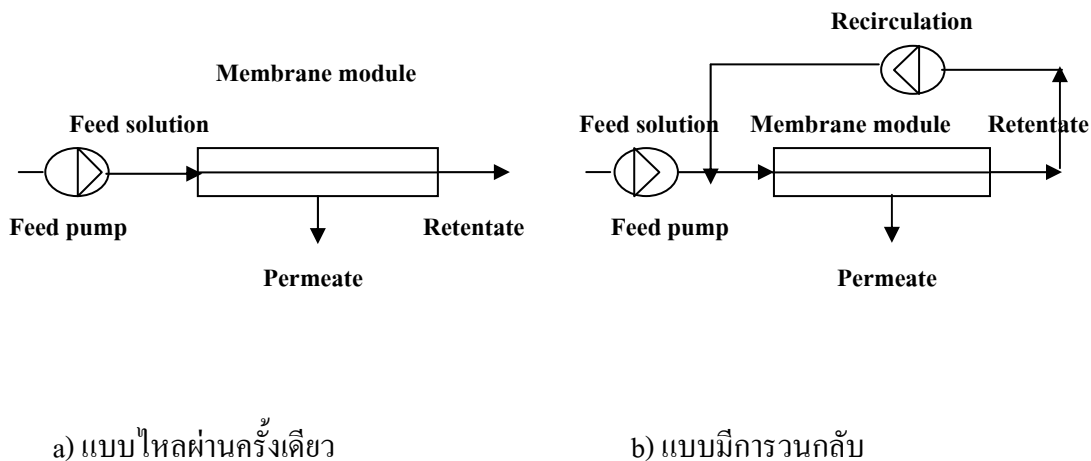
การพัฒนากระบวนการเพื่อให้ค่าความแตกต่างของความดันมากขึ้น และเป็นการแก้ปัญหาการลดลงของความดันในระหว่างการดำเนินระบบ จึงมีการป้อนรีเทนเททกลับเพียงบางส่วน (partial recycle) (ภาพที่ 1-1 b) โดยที่ความเข้มข้นในถังป้อนจะขึ้นอยู่กับเวลา จากผลของปรากฏการณ์คอนเซนเตรชันโพลาไรเซชัน ฟลักซ์ของเพอมีเอทมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น (Valentas *et al*, 1997)

1.3.2 ระบบการทำงานแบบต่อเนื่อง (continuous system)

ระบบการทำงานแบบต่อเนื่องมีอัตราการผลิตสูงเพราะสามารถนำหน่วยอุปกรณ์มาต่อกันเพื่อขยายขนาดการผลิตได้ และยังใช้แรงงานต่ำ แต่ต้องมีการควบคุมระบบที่เหมาะสม ดังนั้นระบบอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จึงมีการผลิตในระบบต่อเนื่อง การทำงานแบบต่อเนื่องจะมีการดำเนินการ 2 รูปแบบ คือ การดำเนินการแบบต่อเนื่องที่ใช้อุปกรณ์ตัวเดียว (ภาพที่ 1-2a) ซึ่งเป็นการไหลผ่านครั้งเดียว (single pass) ซึ่งหมายถึงการผ่านเมมเบรนออกเป็นเพอมีเอทและรีเทนเททโดยไม่มีกระบวนการวนกลับ ปริมาตรของสารป้อนจึงลดลงกับระยะทางที่สารป้อนไหลผ่าน และมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ส่วนภาพที่ 1-2(b) เป็นระบบต่อเนื่องแบบมีการวนกลับ (recirculation) โดยทั่วไปการดำเนินการแบบต่อเนื่องนิยมทำหลายขั้นตอน เพราะประหยัดกว่า ความเข้มข้นในแต่ละขั้นตอนสูงขึ้น แต่ฟลักซ์ของเพอมีเอทจะลดลงเมื่อผ่านในแต่ละขั้นตอน (รัตนา จิระรัตนานนท์, 2541)

1.3.3 ระบบไดอะฟิลเตรชัน (Diafiltration system)

ไดอะฟิลเตรชันเป็นรูปแบบหนึ่งในกระบวนการกรองซึ่งในขณะดำเนินการมีการ



ภาพที่ 1-2 ระบบการทำงานแบบต่อเนื่อง

Figure1-2 Continuous system

ที่มา :ดัดแปลงมาจาก รัตนา จิระรัตนานนท์ (2541)

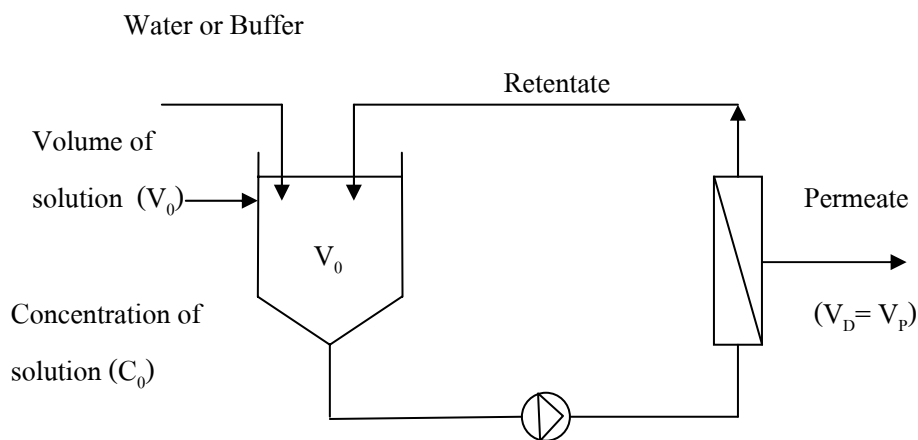
เติมน้ำหรือสารละลายบัฟเฟอร์ (buffers) เข้าไปในสารป้อนเพื่อทดแทนเพอมีเอทที่ถูกแยกออกไป (Sheth *et al*, 2003)

1.4 กระบวนการไดอะฟิลเตรชัน (Dutre and Tragardh, 1994)

1.4.1 ไดอะฟิลเตรชันแบบกะ (batch diafiltration) สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบ โดยแบ่งตามลักษณะการเติมน้ำหรือสารละลายบัฟเฟอร์ลงในถังป้อน

1.4.1.1 ไดอะฟิลเตรชันแบบกะต่อเนื่อง (continuous batch diafiltration) จะมีการเติมน้ำหรือบัฟเฟอร์อย่างต่อเนื่องลงในสารป้อนที่มีปริมาตร (V_0) ปริมาตรน้ำหรือบัฟเฟอร์ที่เติม (V_D) มีค่าเท่ากับปริมาตรของเพอมีเอทที่ได้ (V_p) หรืออัตราการไหลของน้ำหรือบัฟเฟอร์เท่ากับอัตราการไหลของเพอมีเอท แสดงดังภาพที่ 1-3

1.4.1.2 ไดอะฟิลเตรชันแบบกะไม่ต่อเนื่อง (discontinuous batch diafiltration) จะมีการเติมน้ำหรือบัฟเฟอร์ที่มีปริมาตรเท่ากับ V_D รวมกับสารป้อนซึ่งมีปริมาตรเริ่มต้นเท่ากับ V_0 ได้เป็นสารละลายผสมที่มีปริมาตรรวมเท่ากับ $V_D + V_0$ แล้วทำการกรองจนกระทั่งปริมาตรในถังป้อนมีค่าเท่าเดิม (V_0) จากนั้นก็เติมน้ำแล้วทำการกรองซ้ำจนกว่าจะลดความเข้มข้นของสาร โมเลกุลเล็กได้ตามที่ต้องการ แสดงดังภาพที่ 1-4



ภาพที่ 1-3 ไคอะฟิลเตรชันแบบกะต่อเนื่อง

Figure1-3 Continuous batch diafiltration

ที่มา : ดัดแปลงมาจาก Dutre และ Tragardh (1994)

- เมื่อ C_0 = ความเข้มข้นของสาร โมเลกุลเล็กหรือใหญ่ในสารละลายป้อน
 C_{s0}, C_s = ความเข้มข้นของสาร โมเลกุลเล็กหรือใหญ่ที่เวลาเริ่มต้นและที่เวลาใดๆ
 V_D = ปริมาตรของน้ำที่ป้อนเพื่อทำไคอะฟิลเตรชันซึ่งเท่ากับ
 ปริมาตรของเพอมีเอท (หรืออัตราการไหล)

จากการทำสมดุลมวล ความเข้มข้น C_s ที่เหลืออยู่ในถังป้อนมีความสัมพันธ์กับ V_D ดังนี้

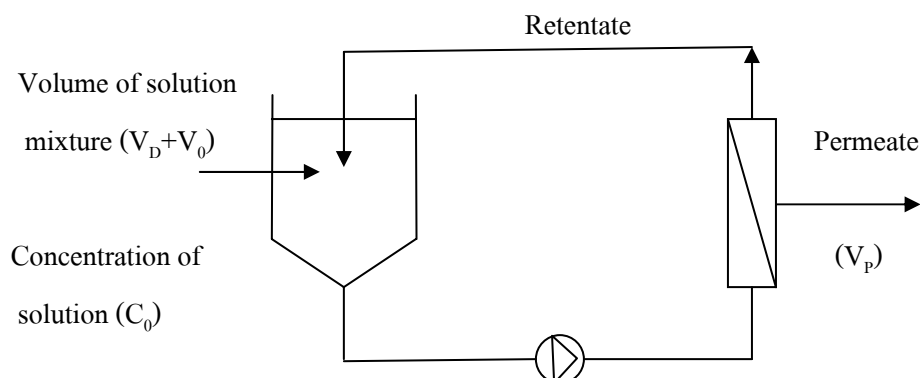
- เมื่อค่าการกักกัน ($R=0$)

$$C_s = C_{s0} e^{\frac{-V_D}{V_0}} \quad (1.1)$$

- เมื่อค่าการกักกัน ($R \neq 0$)

$$C_s = C_{s0} e^{\frac{-(1-R)V_D}{V_0}} \quad (1.2)$$

1.4.2 ไคอะฟิลเตรชันแบบต่อเนื่อง (continuous diafiltration) จะมีการเชื่อมต่อกันของ
 เมมเบรนเป็นชุดๆ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบตามทิศทางการไหลของสารป้อนและเพอมีเอท



ภาพที่ 1-4 ไคอะฟิลเตรชันแบบกะไม่ต่อเนื่อง

Figure 1-4 Discontinuous batch diafiltration

ที่มา : ดัดแปลงมาจาก Dutre และ Tragardh (1994)

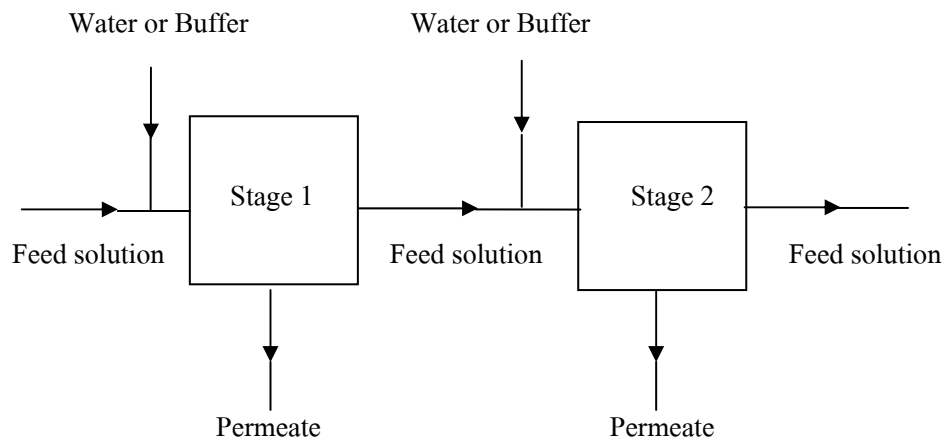
1.4.2.1 แบบไหลทางเดียวกัน (co-current process) แสดงดังภาพที่ 1-5 การเติมน้ำหรือบัฟเฟอร์จะเติมในแต่ละชั้นด้วยอัตราการไหลที่เท่ากันและเท่ากับอัตราการไหลของเพอมีเอท

จากภาพที่ 1-5 พบว่าสารละลายป้อนและเพอมีเอทมีทิศทางการไหลไปในทางเดียวกัน โดยเพอมีเอทที่ออกจากในแต่ละชั้น จะไม่ถูกนำกลับ (recycle)

1.4.2.2 แบบไหลสวนทางกัน (counter-current process) จะมีการเติมน้ำหรือสารละลายบัฟเฟอร์เข้าที่ชั้นสุดท้าย (stage 2) โดยมีอัตราไหลเท่ากับเพอมีเอทและเพอมีเอทที่ออกจากแต่ละชั้นจะไหลกลับเข้าสู่ชั้นก่อนหน้า (stage 1) ทำให้ทิศทางการไหลของสารละลายป้อนสวนทางกับการไหลของเพอมีเอท แสดงดังภาพที่ 1-6

1.5 กระบวนการนาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration)

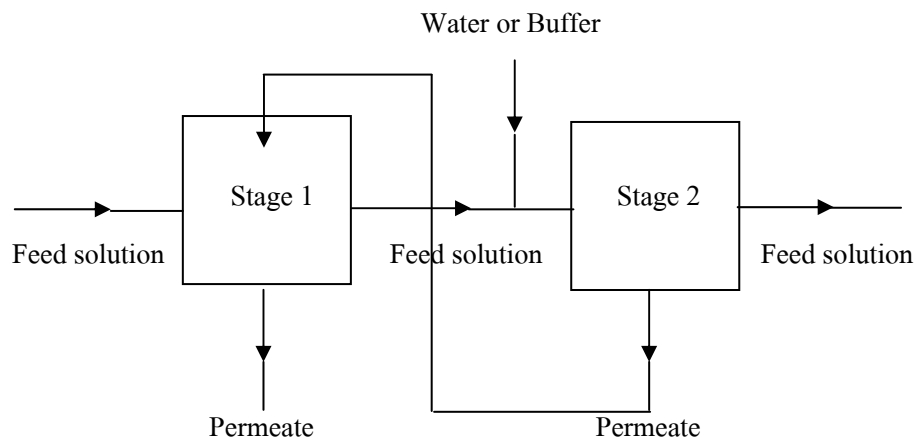
เป็นกระบวนการที่มีหลักการเหมือนออสโมซิสผันกลับใช้สำหรับแยกสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (molecular weights, MW) อยู่ในช่วง 200-1000 Da เช่น NaCl อนินทรีย์ สารอินทรีย์ เช่น น้ำตาล กลูโคส ซูโครส กรดอินทรีย์และสารอินทรีย์ที่เจือปนในน้ำทิ้ง เมมเบรนที่ใช้ในนาโนฟิลเตรชันส่วนใหญ่เป็นเมมเบรนเชิงประกอบที่มีขนาดรูพรุนประมาณ 1.5-2.5 nm และช่วงความดันที่ใช้ในการดำเนินการประมาณ 10-34 bar ซึ่งสูงกว่ากระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน (2-10 bar) และต่ำกว่าออสโมซิสผันกลับมาก (Yacubowicz and Yacubowicz, 2005) ตารางที่ 1-1 เปรียบเทียบค่าการกักกันของสารชนิดต่างๆจากเมมเบรน 3 ชนิด คือ ออสโมซิสผันกลับ นาโนฟิลเตรชัน



ภาพที่ 1-5 ไคอะฟิลเตรชันแบบต่อเนื่องแบบไหลทางเดียวกัน

Figure1-5 Continuous diafiltration : co-current process

ที่มา : คัดแปลงมาจาก Lipnizki และคณะ (2002)



ภาพที่ 1-6 ไคอะฟิลเตรชันแบบต่อเนื่องแบบไหลสวนทางกัน

Figure1-6 Continuous diafiltration : counter-current process

ที่มา : คัดแปลงมาจาก Lipnizki และคณะ (2002)

และอัลตราฟิลเตรชัน โดย Loose reverse osmosis (Loose RO) ในตารางที่ 1-1 คือเมมเบรนออสโมซิสผันกลับที่ไม่ยอมให้อิออน NaCl ทุกชนิดผ่านแต่มีค่ากักกันน้อยกว่าเมมเบรน ออสโมซิสผันกลับปกติ ในขณะที่สามารถสังเกตได้ว่าเมมเบรนนาโนฟิลเตรชันไม่สามารถกักกันอิออนวาเลนซ์หนึ่งได้ (monovalent)

ตารางที่ 1-1 ค่าการกักกันของเมมเบรนออสโมซิสผันกลับ นาโนฟิลเตรชัน และอัลตราฟิลเตรชัน

Table 1-1 Retention of RO, NF and UF

Species	RO	Loose RO	NF	UF
NaCl	99%	70-95%	0-50%	0%
Na ₂ SO ₄	99%	80-95%	99%	0%
CaCl ₂	99%	80-95%	0-60%	0%
MgSO ₄	>99%	95-98%	>99%	0%
H ₂ SO ₄	99%	80-90%	0%	0%
HCl	99%	70-85%	0%	0%
Fructose	>99%	>99%	>99%	0%
Sucrose	>99%	>99%	>99%	0%
Protein	99.99%	99.99%	99.99%	99%
Viruses	99.99%	99.99%	99.99%	99%
Bacteria	99.99%	99.99%	99.99%	99%

ที่มา : ชั้นทอง สุนทรภา (2547)

1.6 สมรรถนะของกระบวนการนาโนฟิลเตรชัน

โดยทั่วไปการประเมินสมรรถนะของกระบวนการนาโนฟิลเตรชัน มักจะใช้ค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทและค่าการกักกันสารเป็นตัวบ่งชี้

ค่าฟลักซ์ของเพอมีเอท (Flux)

สำหรับกระบวนการเมมเบรน ค่าฟลักซ์ของเพอมีเอท จะแสดงถึงปริมาณของเพอมีเอทที่ผ่านเมมเบรนต่อหน่วยพื้นที่ต่อเวลา $m^3/m^2 \cdot s$ หรือ $l/m^2 \cdot h$ และสามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้ (Kedem and Katchalsky, 1963)

สมการสำหรับคำนวณฟลักซ์ของเพอมีเอทของตัวทำละลายคือ

$$J_v = \frac{V_p}{A.t} \quad (1.3)$$

เมื่อ	J_v	=	ฟลักซ์ของเพอมีเอทของตัวทำละลาย ($\text{m}^3/\text{m}^2.\text{s}$)
	V_p	=	ปริมาตรของเพอมีเอท (m^3)
	A	=	พื้นที่เมมเบรน (m^2)
	t	=	เวลา(s)

แบบจำลองที่ใช้อธิบายค่าฟลักซ์ของเพอมีเอท (Cheryan, 1998)

1) แบบจำลองอนุกรมความต้านทาน (resistance- in- series model)

แบบจำลองอนุกรมความต้านทานใช้สำหรับอธิบายการลดลงของฟลักซ์ของเพอมีเอทที่เกิดขึ้นเนื่องจากความต้านทานในการไหลเพิ่มขึ้น เมื่อ R_T คือ ความต้านทานรวมในการไหลซึ่งเป็นผลบวกของความต้านทานเมมเบรนและความต้านทานที่เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากการเกิดคอนเซนเตรชันโพลาไรเซชัน โดยความต้านทานที่เพิ่มขึ้นเกิดจากความต้านทานจากการเกิดโพลาไรเซชันหรือความต้านทานของชั้นโพลาไรซ์ (R_p) และความต้านทานเนื่องจากการเกิดฟาวลิง (R_f)

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu.R_T} \quad (1.4)$$

เมื่อ	J_v	=	ฟลักซ์ของเพอมีเอทของตัวทำละลาย ($\text{m}^3/\text{m}^2.\text{s}$)
	ΔP	=	ผลต่างความดันขั้วระหว่างเมมเบรนกับเพอมีเอท (Pa.)
	μ	=	ความหนืดของสารละลาย (Pa/s)
	R_T	=	ความต้านทานรวมต่อการไหลของเพอมีเอท (m^{-1})

$$R_T = R_m + R_f + R_p \quad (1.5)$$

เมื่อ	R_T	=	ความต้านทานรวมต่อการไหลของเพอมีเอท (m^{-1})
	R_m	=	ความต้านทานของเมมเบรน (m^{-1})
	R_f	=	ความต้านทานเนื่องจากการเกิดฟาวลิง (m^{-1})
	R_p	=	ความต้านทานเนื่องจากการเกิดโพลาไรเซชัน (m^{-1})

$$R_p = \Phi \Delta P \quad (1.6)$$

- เมื่อ R_p = ความต้านทานเนื่องจากการเกิดโพลาริเซชัน (m^{-1})
 Φ = คุณสมบัติการส่งผ่านมวลของตัวถูกละลาย (m^{-1})
 ΔP = ผลต่างความดันขั้วระหว่างเมมเบรนกับเพอมีเอท (Pa)

2) แบบจำลองการถ่ายโอนมวล (mass transfer model)

แบบจำลองนี้อธิบายว่าการลดลงของฟลักซ์เพอมีเอทเกิดขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่บริเวณใกล้ผิวหน้าเมมเบรน มีค่าสูงถึงขีดจำกัดของการละลายของสารนั้น ตัวถูกละลายอาจเกิดลักษณะคล้ายเจลที่บริเวณผิวเมมเบรน ชั้นเจลจะเกิดขึ้นครอบคลุมผิวเมมเบรนมีลักษณะคล้ายเมมเบรนอีกแผ่นหนึ่งต่ออนุกรมอยู่กับเมมเบรนเดิม ทำให้ความต้านทานการไหลสูงขึ้น ฟลักซ์ของเพอมีเอทจึงมีค่าลดลงและชั้นเจลอาจทำให้ค่าการกักกันสารของเมมเบรนเปลี่ยนแปลงไปด้วย ซึ่งขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางกลของชั้นเจลที่เกิดขึ้น ถ้าตัวถูกละลายขนาดเล็กสามารถเคลื่อนที่ในชั้นเจลได้เร็วกว่าในเมมเบรนเดิม ค่าการกักกันตัวถูกละลายขนาดเล็กจะลดลงในทางตรงกันข้าม ถ้าตัวถูกละลายขนาดเล็กจะเคลื่อนที่ผ่านชั้นเจลสู่เมมเบรนเดิมย่อมเป็นไปได้ยากทำให้การกักกันเพิ่มขึ้น

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \left[\frac{C_g - C_p}{C_b - C_p} \right] \quad (1.7)$$

- เมื่อ J = ฟลักซ์ของเพอมีเอทของตัวทำละลาย ($m^3/m^2 \cdot s$)
 D = สัมประสิทธิ์การแพร่ของสารละลาย (m^2/s)
 δ = ความหนาของชั้นเจล (m)
 C_g = ความเข้มข้นของเจล (mol/l)
 C_b = ความเข้มข้นใน bulk (mol/l)
 C_p = ความเข้มข้นในเพอมีเอท (mol/l)

ค่าการกักกัน (Retention or Rejection)

ค่าการกักกัน คือ ค่าที่แสดงถึงเปอร์เซ็นต์ความสามารถในการกักกันตัวถูกละลายของเมมเบรน ซึ่งค่าการกักกันที่ทำได้สามารถเขียนได้ดังนี้ (Cheryan, 1998)

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (1.8)$$

เมื่อ R = เปอร์เซนต์การกักกัน
 C_p = ความเข้มข้นในส่วนพอลิเมอร์
 C_f = ความเข้มข้นในส่วนป้อน

1.7 การเกิดอันตรกิริยา

Jirarattananon และคณะ (2000) ได้อธิบายว่า ในการวิเคราะห์ฟลักซ์ของพอลิเมอร์ และค่าการกักกันของสาร จำเป็นต้องทราบการเกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลายด้วยกันเองและระหว่างสารกับเมมเบรน สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กรณี คือ

1.7.1 กรณีที่ไม่มีอันตรกิริยา ในกรณีที่ไม่มีอันตรกิริยาจากประจุเมมเบรนและตัวถูกละลายเป็นกลาง ค่าการกักกันจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายเป็นหลัก คือ เมื่อความเข้มข้นมีค่าสูงขึ้นจะมีผลทำให้ คอนเซนเตรชันโพลาริเซชัน (CP) เพิ่มขึ้น การกักกันของสารลดลงเพราะผลจากความหนืดที่เพิ่มขึ้นและผลต่างความดันออสโมติกที่เพิ่มขึ้นระหว่างเมมเบรน

1.7.2 กรณีที่มีอันตรกิริยา การเกิดอันตรกิริยาสามารถอธิบายได้จากตัวอย่างปรากฏการณ์ Donnan exclusion กล่าวคือ

เมื่อเมมเบรนชนิดแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange membrane) อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เจือจาง ตัวอย่างเช่น ในกรณีที่เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cation exchange membrane) ในเมมเบรนจะมีความเข้มข้นของไอออนบวกสูง (counter-ion) เพราะไอออนบวกถูกดึงดูดโดยไอออนที่อยู่กับที่ (fixed-ion) ทำให้ความเข้มข้นไอออนเคลื่อนที่ (co-ion) ในสารละลายมีค่าสูง ซึ่งสภาพปกติจะสามารถเกิดการแพร่เพื่อเข้าสู่สมดุลได้ แต่กรณีที่ตัวถูกละลายมีประจุบวก/ลบ จะไม่สามารถเข้าสู่สมดุลได้หรือความเข้มข้นของไอออนในและนอกเมมเบรนไม่เท่ากัน เพราะระบบต้องรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้า ดังนั้น ถ้าเริ่มมีการแพร่ของไอออนเพียงเล็กน้อยก็จะเกิดความต่างศักย์ขึ้นทันที โดยเรียกว่า Donnan Potential ซึ่งส่งผลให้ไอออนบวกถูกดึงดูดกลับเข้าไปในเมมเบรน และไอออนลบถูกผลักเข้าไปในสารละลายจนมีความเป็นกลางทางไฟฟ้า ดังนั้น ไอออนบวกในเมมเบรนจะสูงกว่าในสารละลายและความเข้มข้นของไอออนลบในสารละลายจะสูงกว่าในเมมเบรน หรือไอออนลบถูกผลักออกจากเมมเบรน เรียกการกีดกันนี้ว่า Donnan Exclusion ในกรณีเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออนลบก็สามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกัน (Rautenbach and

Groschl, 1990) ในกรณีที่มีอันตรกิริยาจากประจุ (ระหว่างตัวถูกละลาย-เมมเบรน) จะเกิดการผลักหรือดูดกัน เช่น เมื่อใช้เมมเบรนที่มีประจุลบ การแพร่ผ่านเมมเบรนของNaClจะเกี่ยวข้องกับประจุทั้งของเมมเบรนและสารละลายNaCl Cl⁻จะถูกผลักโดยเมมเบรนประจุลบ ขณะที่Na⁺สามารถแพร่ผ่านเมมเบรนไปพร้อมกับCl⁻บางส่วน ดังนั้นการใช้เมมเบรนที่มีประจุลบจึงทำให้ค่าการกักกันNaClเพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 1-2

ตารางที่ 1-2 ค่าการกักกันของสารละลายเกลือสำหรับเมมเบรนนาโนฟิลเตรชันทาง การค้า 2 ชนิด

Table 1-2 Retention of salt solutions for two commercial NF membranes

	NF 70	UTC 20
	negative	positive
Membrane charge	(%)	(%)
NaCl	93	38
Na ₂ SO ₄	97	79
MgCl ₂	97	88
MgSO ₄	98	95

ที่มา : Schaep *et al.*, (1998)

1.8 กลไกการส่งผ่านของตัวถูกละลาย

Szyrzyk และคณะ (2003) ได้อธิบายถึงกลไกการส่งผ่านของตัวถูกละลายผ่านเมมเบรนว่าเกิดจากการแพร่ (diffusion), การพา (convection) และการเคลื่อนย้าย (migration) สามารถอธิบายได้โดยใช้สมการNernst- Planck ดังสมการ 1.9

$$J_i = -D_{i,p} \frac{dc_i^m}{dx} - \frac{z_i c_i^m D_{i,p}}{RT} F \frac{d\Psi}{dx} + K_{i,c} c_i^m J_v \quad (1.9)$$

เมื่อ J_i = ฟลักซ์ของเพอมีเอทของไอออน (mol/m².s)

$D_{i,p}$ = สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน (m²/s)

c_i^m = ความเข้มข้นของไอออนในเมมเบรน (mol/m³)

z_i	=	วาเลนซ์ของไอออน
R	=	ค่าคงที่ของก๊าซอุดมคติ (J/mol.K)
T	=	อุณหภูมิสมบูรณ์ (K)
F	=	ค่าคงที่ฟาราเดย์ (C /mol)
Ψ_m	=	ศักย์ไฟฟ้าภายในเมมเบรน (V)
$K_{i,c}$	=	ปัจจัยการพาของไอออนภายในรูพรุนเมมเบรน
J_v	=	ฟลักซ์ของเพอมีเอทตัวทำละลาย (m/s)

1.8.1 การแพร่ (diffusion)

การแพร่เป็นการเคลื่อนที่ที่เกิดจากการมีความแตกต่างของความเข้มข้นของสารใน 2 บริเวณ (concentration gradient) ส่งผลให้มีการเคลื่อนที่อย่างสุ่ม (random motion) ในทิศทางจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปสู่บริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า (เป็นการเพิ่ม entropy ของระบบ) (Tsuru *et al*, 1991a.)

1.8.2 การพา (convection)

การพาเป็นการเคลื่อนที่ที่เกิดจากการมีความแตกต่างของความดันของสารใน 2 บริเวณ (pressure gradient) ส่งผลให้มีการเคลื่อนที่อย่างสุ่ม (random motion) ในทิศทางจากบริเวณที่มีความดันสูงไปสู่บริเวณที่มีความดันต่ำกว่า ซึ่งมีทิศทางเดียวกันกับทิศทางการไหลของเพอมีเอท โดยทั่วไปการพามีอัตราเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการไหลของเพอมีเอทเพิ่มขึ้น (Hall *et al*, 1997)

1.8.3 การเคลื่อนย้าย (migration)

การเคลื่อนย้ายเป็นการเคลื่อนที่อย่างมีทิศทางโดยแรงดึงดูดหรือแรงผลักซึ่งเกิดในกรณีที่สารละลายมีประจุอยู่น้อยมาก แรงจากสนามไฟฟ้าของขั้วสามารถส่งแรงดึงดูดให้ไอออนเคลื่อนที่เข้าหาขั้วไฟฟ้าแล้วเกิดปฏิกิริยาได้ซึ่งจะให้กระแสไฟฟ้าสูงขึ้นกว่าปกติ เรียกว่า migration current ซึ่งไม่แปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของสารที่เกิดปฏิกิริยา กระแสอันนี้สามารถลดได้โดยการเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้เข้มข้นมากพอ เพื่อให้ inert ions ต่างๆลงไปดบังแรงดึงดูดจากขั้วไฟฟ้า (Schaep *et al*, 1999)

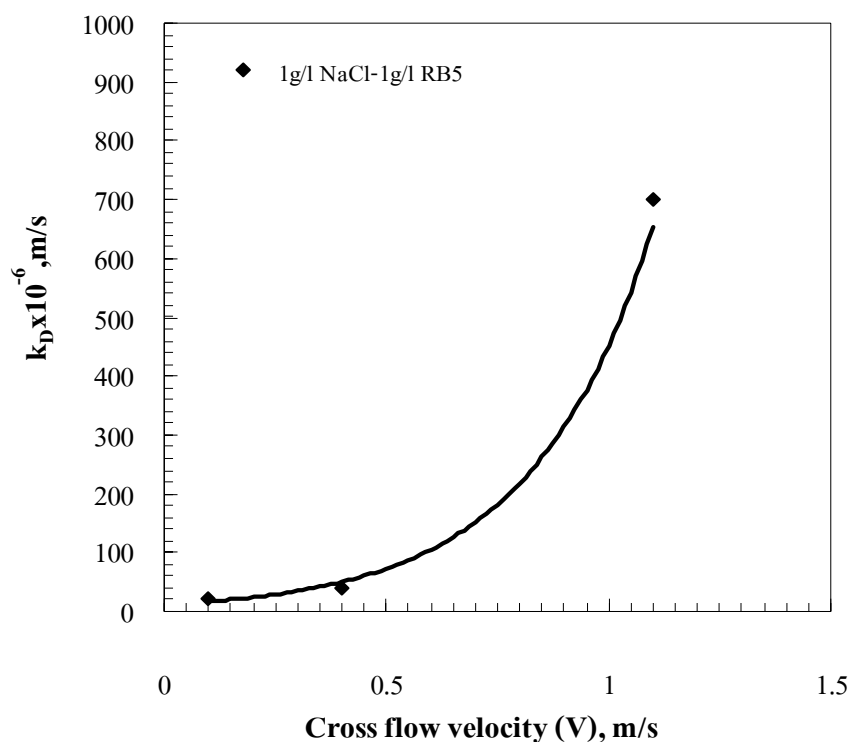
1.9 ปัจจัยที่มีผลต่อสมรรถนะของนาโนฟิลเตรชัน

1.9.1 อัตราการไหลและลักษณะการไหล

อัตราการไหลและลักษณะการไหลที่สารละลายไหลผ่านเมมเบรนมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของฟลักซ์ของเพอมีเอทและสามารถลดการเกิดฟาวลิงได้ ทั้งนี้เนื่องจากการเคลื่อนที่แบบ

ปั่นป่วน (turbulance) มีแรงเฉือนสูง ทำให้การแพร่กลับของตัวถูกละลายไปยังส่วน bulk solution มีมากขึ้น ทำให้สามารถลดการสะสมของตัวถูกละลายที่ผิวหน้าเมมเบรนจึงทำให้ลดการเกิดฟาวลิงได้อีกด้วย (Idris *et al.*, 2002 ; Bian *et al.*, 2000)

ดังภาพที่ 1-7 ในการทดลองกรอง NaCl ที่ผสมกับสีข้อม (RB5) โดยใช้เมมเบรนแบบนาโนฟิลเตรชัน เมื่อเพิ่มความเร็วของสารป้อนให้สูงขึ้นส่งผลให้เกิดคอนเซนเตรชันโพลาไรเซชัน (CP) ลดน้อยลงและมีผลทำให้สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสูงขึ้นส่งผลให้ค่าฟลักซ์ของเพอมีอิตเพิ่มสูงขึ้น (Koyuncu and Topacik, 2003)



ภาพที่ 1-7 ผลของความเร็วตามขวางต่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวล

Figure1-7 Effect of cross flow velocity on mass transfer coefficient

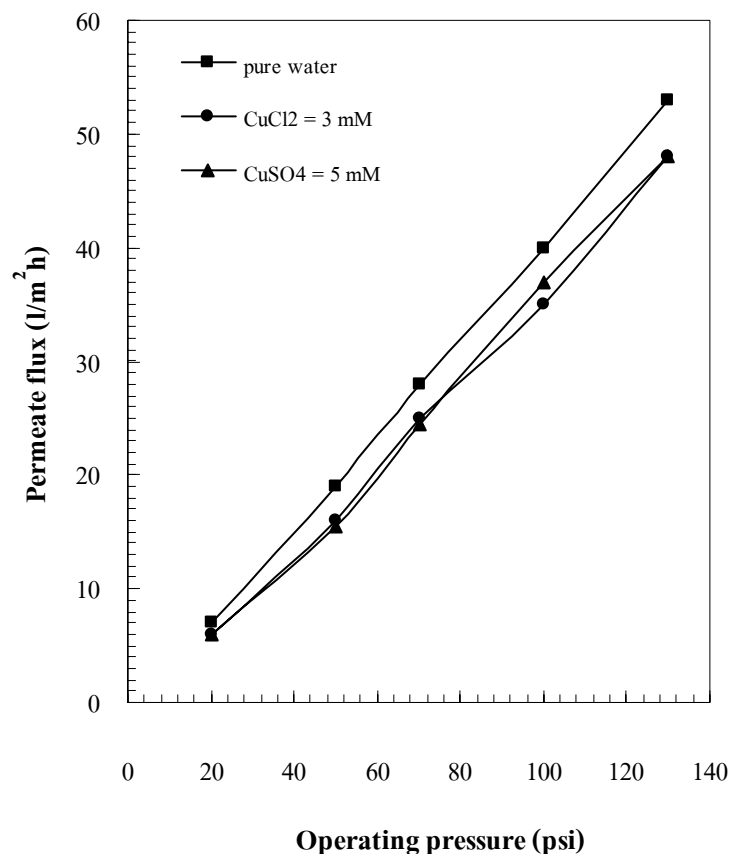
ที่มา : คัดแปลงมาจาก Koyuncu and Topacik (2003)

1.9.2 ความดัน

ในกระบวนการกรองแบบนาโนฟิลเตรชันเป็นระบบดำเนินการที่อาศัยความดันขับเป็นแรงขับสารป้อนผ่านเมมเบรน เมื่อความดันเพิ่มขึ้นจะทำให้ฟลักซ์ของเพอมีอิตเพิ่มขึ้น แต่เมื่อ

เพิ่มความดันจนสูงถึงระดับหนึ่งจะมีผลทำให้ค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทค่อยๆคงที่ อันเนื่องมาจากความดันที่สูงขึ้นมีผลทำให้อนุภาคและคอลลอยด์มีการอัดตัวแน่นขึ้น ซึ่งส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์คอนเซนเตรชันโพลาไรเซชันและฟาวลิ่ง ซึ่งเป็นช่วงที่ไม่ขึ้นกับความดัน (independent of pressure) (Pontalier *et al.*, 1997)

Ku และคณะ (2005) ได้ทำการศึกษาถึงผลของความดันต่อค่าฟลักซ์ของตัวถูกละลาย โดยใช้นาโนฟิลเตรชัน (TFC NF, Desal) ในการกรอง CuCl_2 และ CuSO_4 ที่ความเข้มข้น 3 mM และ 5 mM ตามลำดับ ที่ความเร็วตามขวาง 30 cm/s และอุณหภูมิ $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ผลปรากฏดังภาพที่ 1-8 พบว่าฟลักซ์ของเพอมีเอทเพิ่มสูงขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 1-8 ผลของความดันและความเข้มข้นของคอปเปอร์ต่อค่าฟลักซ์ของเพอมีเอท

Figure1-8 Effects of pressure and copper concentrations on permeate flux

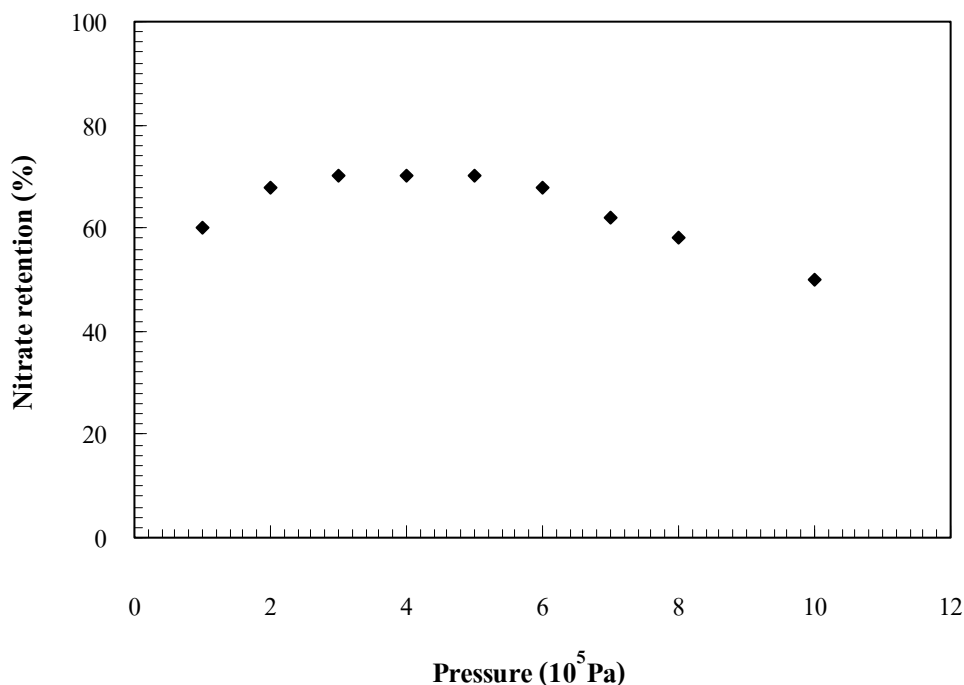
ที่มา : คัดแปลงมาจาก Ku *et al.*, (2005)

Paugam และคณะ (2004) ได้ทำการศึกษาถึงผลของความดันต่อค่าร้อยละการกักกัน โดยใช้นาโนฟิลเตรชันกรอง NaNO_3 โดยใช้ระดับความเข้มข้นที่ 50, 100 และ 200 mg/l ผลปรากฏดังภาพที่ 1-9 พบว่าค่าร้อยละการกักกันไนเตรทในช่วงแรก que เพิ่มความดันให้สูงขึ้นจะมีแนวโน้มว่าค่าร้อยละการกักกันไนเตรทสูงขึ้นด้วย แต่เมื่อความดันสูงขึ้นจนถึงระดับหนึ่ง ค่าร้อยละการกักกันคงที่และค่อยๆต่ำลง ซึ่งเป็นผลมาจากการแพร่กลับของตัวถูกละลายไปใน bulk solution ลดลงทำให้ตัวถูกละลายไหลผ่านเมมเบรนได้มากขึ้น

1.9.3 ความเข้มข้น

การเพิ่มความเข้มข้นของ NaCl มีผลทำให้ความดันออสโมติกของสารละลายเพิ่มขึ้น ถ้าความดันที่ให้แก่สารละลายป้อนคงที่ ทำให้ความดันสุทธิลดลง ฟลักซ์ของเพอมีเอทก็จะลดลงและที่ความดันสูงโอกาสที่ NaCl จะแพร่ผ่านเมมเบรนก็สูงขึ้นด้วยอันเนื่องมาจากกลไกการพาเข้ามามีบทบาทมากขึ้น ทำให้ค่าการกักกันลดลง (Freger *et al.*, 2000)

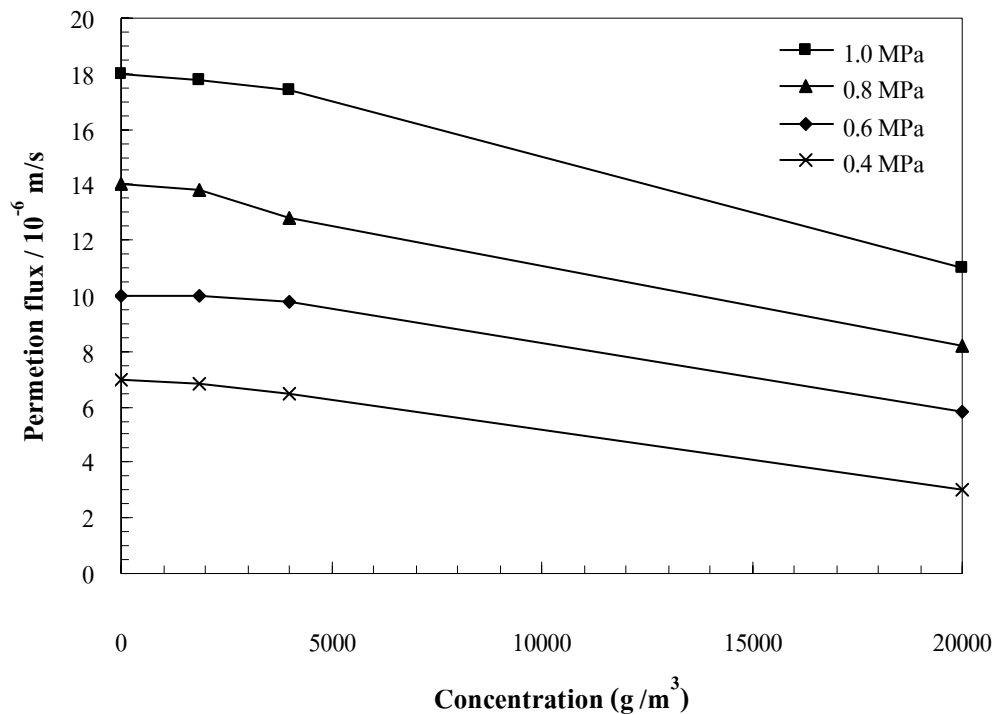
Wang และคณะ (2002) ได้ศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของ NaCl ภายใต้อัตราความดันที่แตกต่างกัน ต่อค่าฟลักซ์ของเพอมีเอท โดยใช้นาโนฟิลเตรชันที่มี MWCO 300 Da พบว่า ความเข้มข้นของ NaCl ที่เพิ่มขึ้นมีผลทำให้ค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทลดลง ดังภาพที่ 1-10



ภาพที่ 1-9 ผลของความดันต่อค่าร้อยละการกักกันไนเตรท

Figure 1-9 Effect of pressure on retention of nitrate (%)

ที่มา : คัดแปลงมาจาก Paugam *et al.*, (2004)



ภาพที่ 1-10 ผลของความเข้มข้น NaCl ต่อฟลักซ์ของเพอเมอเทภายใต้ความดันที่แตกต่างกัน

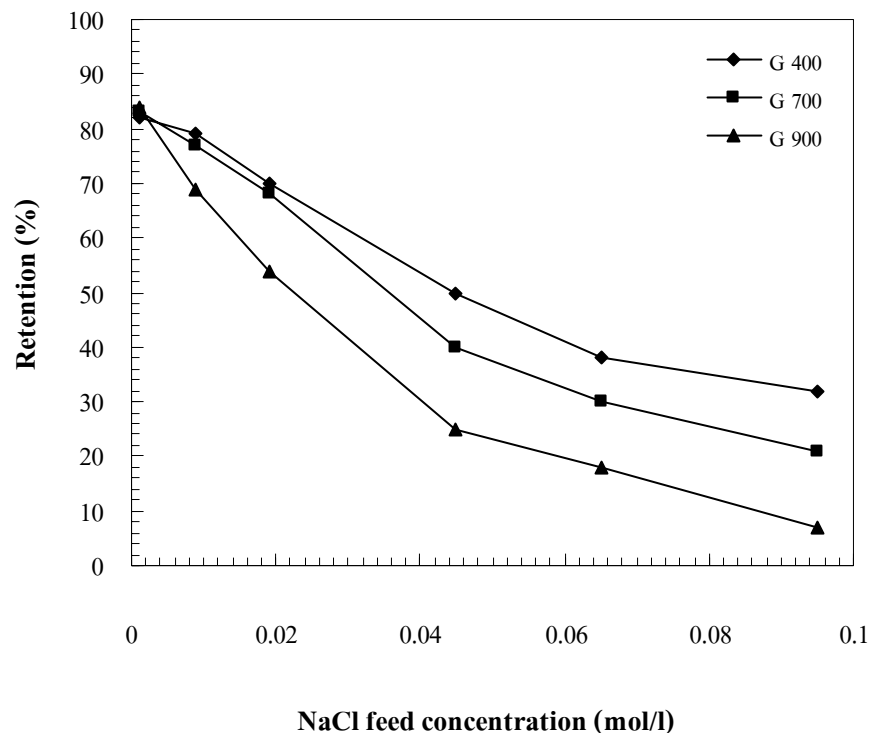
Figure 1-10 Effect of concentration of NaCl on permeate flux under different pressures

ที่มา : คัดแปลงมาจาก Wang *et al.*, (2002)

Schaep และคณะ (1999) ได้ศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของ NaCl ต่อค่าร้อยละการกักกัน โดยใช้นาโนฟิลเตรชัน 3 ชนิด คือ G400, 700 และ 900 กรองที่ความดัน 10 bar และ pH 6 พบว่าค่าร้อยละการกักกันลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น โอกาสที่ตัวถูกละลายจะแพร่ผ่านเมมเบรนสูงขึ้น อันเนื่องมาจากผลต่างของความดันออสโมติกของตัวถูกละลายบริเวณผิวหน้าเมมเบรนกับภายในเมมเบรนมีมากขึ้น ดังภาพที่ 1-11

1.9.4 ความเป็นกรด-ด่าง (pH)

pH มีผลต่อการแตกตัวของสารอิเล็กโทรไลต์ เช่น สารละลาย NaCl สามารถมีผลต่อโพลาไรตีของเมมเบรนตลอดจน อันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลายกับเมมเบรนซึ่งมีผลต่อค่าการกักกัน NaCl และยังมีผลต่อตัวถูกละลายที่เป็นโปรตีนซึ่งสามารถแสดงประจุบวก ($-\text{NH}_3^+$) หรือประจุลบได้ ($-\text{Co}$) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย ที่จุด isoelectric point (pI) โมเลกุลโปรตีนจะมีประจุสุทธิเป็นศูนย์โปรตีนจึงละลายได้น้อยที่สุดและเกิดการจับตัวกันส่งผลให้ฟลักซ์ของเพอเมอเทของสารละลายโปรตีนมีค่าต่ำที่ pH ใกล้กับหรือเท่ากับ pI (Li *et al.*, 2003)



ภาพที่ 1-11 ผลของความเข้มข้น NaCl ต่อร้อยละการกักกัน

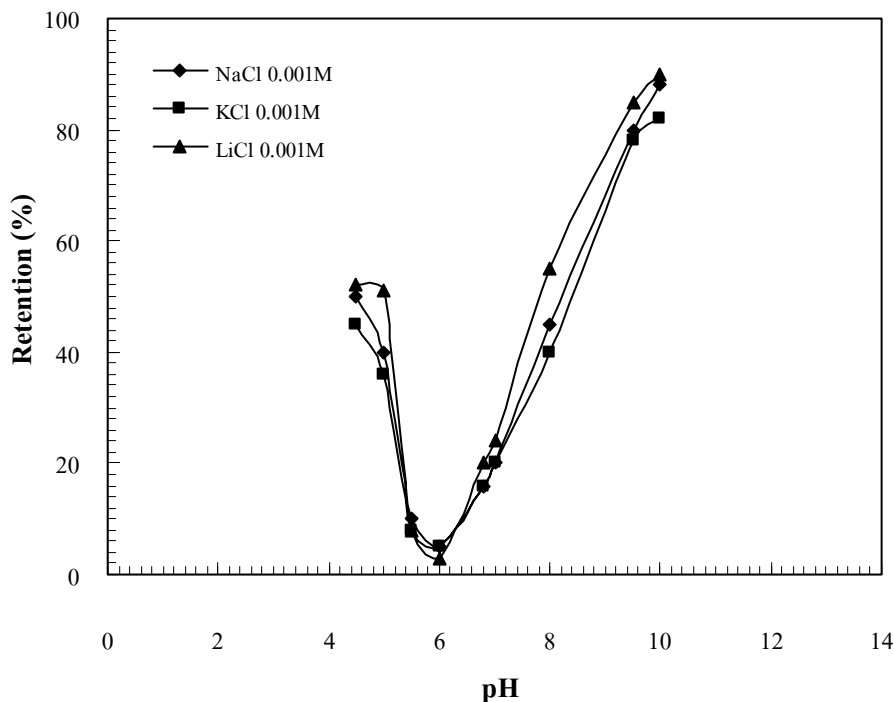
Figure 1-11 Effect of concentration of NaCl on retention (%)

ที่มา : คัดแปลงมาจาก Schaep *et al.*, (1999)

Gestel *et al.*, (2002) ได้ศึกษาถึงผลของ pH ต่อการกักกัน NaCl ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้นาโนฟิลเตรชัน กรองที่อุณหภูมิ 25°C อัตราเร็วในการไหล 2 m/s ความดัน 5 bar ดังภาพที่ 1-12 แสดงให้เห็นถึงค่าร้อยละการกักกันเกลือที่ pH ต่างๆ ค่าร้อยละการกักกันเกลือที่น้อยที่สุดที่ pH ประมาณ 6 และที่ pH 10 จะให้ค่าร้อยละการกักกันเกลือสูงสุด คือ NaCl ร้อยละ 88, KCl ร้อยละ 83 และ LiCl ร้อยละ 90 เนื่องจากที่บริเวณ pH 6 เมมเบรนมีประจุเป็นกลางทำให้การส่งผ่าน ไอออนเป็นผลอันเนื่องมาจากขนาดของ ไอออน โดยไม่ขึ้นกับประจุทั้งของเมมเบรนและตัวถูกละลาย ดังนั้น การกักกัน NaCl จึงต่ำสุด

1.9.5 อุณหภูมิ

อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปมีผลต่อค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทและค่าการกักกันกล่าวคือ เมื่อกรองที่อุณหภูมิต่ำค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทจะมีค่าลดลงแต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้กรองให้สูงขึ้นค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทก็จะเพิ่มขึ้นด้วย Tsuru และคณะ (2000) ได้อธิบายพฤติกรรมนี้ว่าเกิดจากเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนกว้างขึ้น เนื่องจากการดูดซับน้ำที่ผิวหน้าของรูพรุนได้น้อยลงและความหนืดลดลงจึงส่งผลให้ค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทเพิ่มขึ้น โดยเฉลี่ยถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 1-12 ผลของ pH ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การกักกันที่ความเข้มข้นของเกลือต่างๆกัน

Figure 1-12 Effect of pH on retention (%) at different concentrations

ที่มา : คัดแปลงมาจาก Gestel *et al.*, (2002)

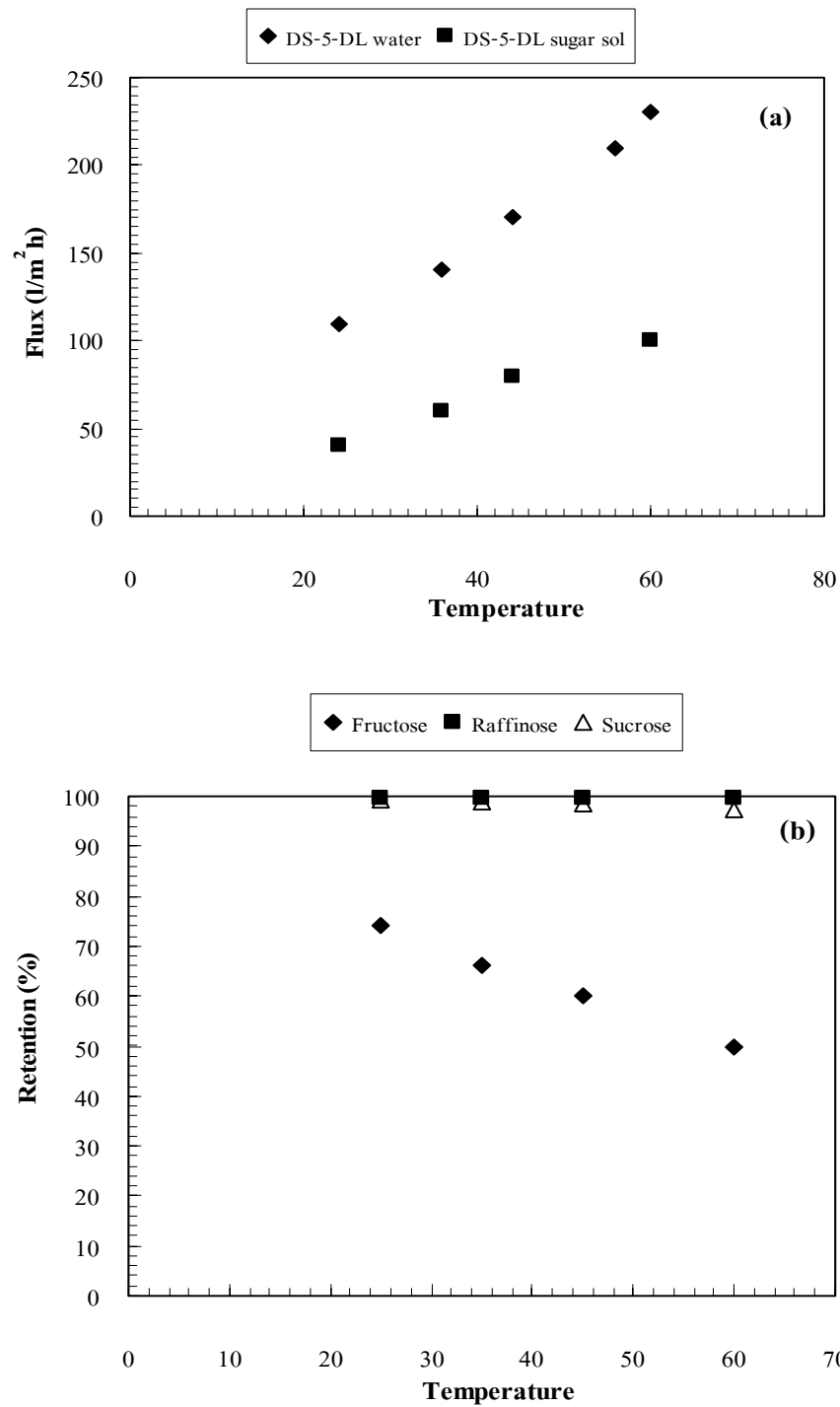
1°C ฟลักซ์ของเพอมีเอทเพิ่มขึ้นร้อยละ 2-3 แต่ในทางกลับกันเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ค่าการกักกันลดลงอันเป็นผลเนื่องมาจากความหนืดลดลงทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูงขึ้นส่งผลให้ตัวถูกละลายแพร่ผ่านเมมเบรนได้มากขึ้น

ภาพที่ 1-13 เป็นการใช้เมมเบรน thin film (DS-5-DL) ระดับนาโนฟิลเตรชันในการแยกน้ำตาล 3 ชนิด พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทเพิ่มขึ้น ที่อุณหภูมิสูงความหนืดของสารละลายลดลง สัมประสิทธิ์การแพร่เพิ่มขึ้น ทั้งตัวทำละลายและตัวถูกละลายแพร่ผ่านเมมเบรนได้มากขึ้น ค่าการกักกันจึงลดลง (Goulas *et al.*, 2002)

1.10 องค์ประกอบของไอออนของเกลือที่มีผลต่อการกักกัน

1.10.1 วาเลนซ์

ผลของวาเลนซ์ไอออนต่อการกักกันเกลือในการกรองเกลือที่มีวาเลนซ์เป็นแบบ co-ion (ไอออนของตัวถูกละลายที่มีประจุเหมือนกับประจุอยู่กับที่ของเมมเบรน) จะถูกกักกันได้น้อยกว่าวาเลนซ์ที่เป็นแบบ counter-ion (ไอออนของตัวถูกละลายที่มีประจุตรงกันข้ามกับประจุอยู่กับ



ภาพที่ 1-13 ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงฟลักซ์ของเพอมีเอทและค่าการกักกัน ที่ความดัน 13.8 bar และความเข้มข้นของสารป้อน 0.055 g/ml

Figure1-13 Effect of temperature on flux and retention at 13.8 bar pressure and 0.055 g/ml feed concentration.

ที่มา : ดัดแปลงมาจาก Goulas และคณะ (2002)

ที่ของเมมเบรน) (Schaep *et al.*, 2001)

Schaep และคณะ(2001) ได้ใช้นาโนฟิลเตรชัน (NF 40) ที่มี MWCO 180 ความดันขับ 10 bar ความเข้มข้นของเกลือ 100 mol/m^{-3} พบว่าสารละลายเกลือซัลเฟตจะถูกกักกันได้มากกว่า สารละลายเกลือคลอไรด์ และสารละลายเกลือที่มีวาเลนซ์เป็นแบบ counter-ion จะมีค่าร้อยละการกักกันสูงกว่าแบบco-ion ดังตารางที่ 1-3

1.10.2 ขนาดและประจุ

เมื่อพิจารณาจากขนาดไอออนที่มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ผ่านเมมเบรน พบว่า ไอออนที่มีขนาดเล็กจะมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูงกว่าไอออนที่มีขนาดใหญ่ ดังตารางที่ 1-4

ประจุและขนาดไอออนมีผลต่อการกักกันสารละลายไอออนที่มีประจุสูงหรือไอออนที่มีขนาดใหญ่จะถูกกักกันได้มากกว่าไอออนที่มีประจุน้อยหรือไอออนที่มีขนาดเล็ก ดังตารางที่ 1-3

ตารางที่ 1-3 ค่าการกักกันของเกลือ 4 ชนิด

Table 1-3 Retention for four different salts

Salts	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	MgSO ₄
Charge	1-1	1-2	2-1	2-2
Retention (%)	41%	98%	97%	100%

ที่มา : Schaep *et al.*, (2001)

1.11 การประยุกต์ใช้นาโนฟิลเตรชันในการแยกNaCl

นาโนฟิลเตรชันเป็นกระบวนการที่นิยมใช้ในการแยกNaClออกจากน้ำกระด้างหรือน้ำทะเลเพื่อใช้ในการผลิตน้ำดื่ม (Nicol, 2001)

นาโนฟิลเตรชัน ยังสามารถประยุกต์ใช้เพื่อทำให้สารละลายเข้มข้นขึ้น ทำให้บริสุทธิ์ และเพื่อแยกส่วน มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้เมมเบรนนาโนฟิลเตรชันเพื่อเพิ่มความเข้มข้นให้สูงขึ้น และกำจัดNaClออกเพื่อให้ได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นดังเช่นที่ใช้กับอุตสาหกรรมสีย้อมผ้า (Yu *et al.*, 2001) และอุตสาหกรรมการผลิตนม (Atra *et al.*, 2005)

Nystrom และคณะ(1995) ทำการศึกษาความสามารถในการกักกันสารละลายNaClที่ ร้อยละความเข้มข้นต่างๆ คือ 0.1, 0.5, 5.0 และ 20 ตามลำดับ โดยใช้เมมเบรนนาโนฟิลเตรชัน 2 ชนิด คือ NF40 และ NTR-7250 ที่ความดัน 4 - 12 bar อุณหภูมิ 25 °C และอัตราเร็วในการไหลของสารป้อน 2.0 m/s พบว่าเมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้นค่าการกักกันจะเพิ่มสูงขึ้นด้วยที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1, 0.5

ตารางที่ 1-4 ผลของขนาดไอออนเกลือที่แตกต่างกันต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่

Table 1-4 Effect of size for different salts on diffusion coefficients

Salts	Diffusion coefficient ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Size (nm)
NaCl	1.61	0.15
Na ₂ SO ₄	1.23	0.20
MgCl ₂	1.25	0.20
Mg SO ₄	1.29	0.29

ที่มา : Schaep *et al.*, (2001)

และ 5 ในเมมเบรนทั้ง 2 ชนิด ส่วนที่ความเข้มข้นร้อยละ 20 ความดันยิ่งสูงขึ้นค่าการกักกันสารละลาย NaCl ค่อยๆ ลดลงในเมมเบรนทั้ง 2 ชนิด

Schaep และคณะ(1999) ทำการศึกษาความสามารถในการกักกันสารละลาย NaCl, Na₂SO₄, Mg SO₂, MgCl₂ และ LaCl₃ โดยใช้เมมเบรนนาโนฟิลเตรชัน 4 ชนิดคือ NTR7450 ที่มี MWCO 600-800 Da, NF40 ที่มี MWCO 180 Da, CA30 ที่มี MWCO 1000 Da และ UTC20 MWCO 350 Da โดยใช้สารละลายเกลือที่มีความเข้มข้น 100 mol/m³ และความดันที่ 10 bar ในทุกๆ ตัวอย่าง พบว่า NF40 สามารถกักกันเกลือได้สูงสุด และ CA30 กับ NTR7450 กักกันสารละลายเกลือได้ต่ำสุด

Wang และคณะ(2002) ทำการศึกษาความสามารถในการกักกันสารละลายเกลือ (NaCl, KCl, MgCl₂, Na₂SO₄, และ MgSO₄) และสารละลายอินทรีย์ (glycerine, glucose, sucrose และ raffinose) โดยใช้เมมเบรนนาโนฟิลเตรชัน (NF45) ความเข้มข้นสารละลายอินทรีย์และสารละลาย NaCl 200-20,000 g/m³ และ 10-400 mol/m³ ตามลำดับ ความดันในช่วง 2.5-10.5 bar และที่อุณหภูมิ 32°C ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า NF45 สามารถกักกันสารละลายอินทรีย์และสารละลายเกลือ จากสูงไปต่ำดังนี้ raffinose > Na₂SO₄ > MgSO₄ > sucrose > glucose >> KCl = NaCl > MgCl₂ > glycerine

Gestel และคณะ(2002) ทำการศึกษาความสามารถในการกักกันสารละลายเกลือ 5 ชนิดคือ NaCl, KCl, LiCl, Na₂SO₄ และ CaCl₂ ที่ระดับ pH 4-10 โดยใช้ TiO₂ เมมเบรนนาโนฟิลเตรชัน MWCO 500-600 Da และความสามารถในการซึมผ่าน 20 l/h.m²bar พบว่าที่ pH 6 ค่าการกักกันสารละลายเกลือต่ำสุดและค่าการกักกันสารละลายเกลือสูงสุดที่ pH เป็นต่าง (NaCl

ร้อยละ85, KCl ร้อยละ87, LiCl ร้อยละ90 และ Na_2SO_4 มากกว่าร้อยละ95) และที่ pH เป็นกรดค่าการกักกัน CaCl_2 สูงสุดเท่ากับร้อยละ78

Labbez และคณะ(2003) ทำการศึกษาความสามารถในการกักกันสารละลายเกลือ (KCl , K_2SO_4 , MgSO_4 และ MgCl_2) ที่ระดับความเข้มข้นต่างๆคือ 10, 50, 100 และ 350 mol/m³ โดยใช้ polyamide เมมเบรนนาโนฟิลเตรชัน อัตราเร็วตามขวาง 0.4-0.5 m³/h และ ความดัน 5-30 bar พบว่าสามารถกักกันสารละลาย NaCl K_2SO_4 และ MgSO_4 ได้ทั้งหมดในทุกความเข้มข้นและ KCl กับ MgCl_2 สามารถกักกันได้มากที่สุดประมาณร้อยละ90 ที่ความเข้มข้น 10 mol/m³

Koyuncu และคณะ(2003) ทำการศึกษาความสามารถในการกักกันสารละลาย NaCl โดยใช้นาโนฟิลเตรชันเมมเบรน (DS5 DK) ที่ความดัน 24 bar อัตราเร็วตามขวาง 1.11 m/s และ ความเข้มข้นของ NaCl 1,20 และ 80 g/l ตามลำดับ พบว่าสามารถกักกัน NaCl ได้ร้อยละ 65, 33 และ 17 ตามลำดับ

Jiratananon และคณะ(2000) ได้ทำการศึกษาผลของประจุเมมเบรนที่มีต่อการกักกัน NaCl โดยใช้เมมเบรนนาโนฟิลเตรชัน 3 ชนิดคือ ES20 กับ LES 90 มีประจุเป็นลบและ NTR-729HF มีประจุบวก พบว่า ES20 กับ LES 90 มีค่าการกักกัน NaCl ที่สูงกว่า NTR-729HF

Schaep และคณะ(2001) ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของขนาดและประจุไอออนที่มีผลต่อค่าการกักกัน NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 และ MgCl_2 โดยใช้เมมเบรนนาโนฟิลเตรชัน 3 ชนิดโดย 2 ชนิดคือ NTR7450 และ NF40 มีประจุเป็นลบและ UTC20 มีประจุเป็นบวก พบว่าเมมเบรนที่มีประจุลบจะมีค่าการกักกันเกลือดังนี้ $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} = \text{MgSO}_4 > \text{MgCl}_2$ และเมมเบรนที่มีประจุบวก $\text{MgCl}_2 > \text{NaCl} = \text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4$

2. การผลิตน้ำปลา

อุตสาหกรรมการผลิตน้ำปลาในประเทศไทยนับว่าเป็นอุตสาหกรรมเกษตรที่สำคัญที่สุดอย่างหนึ่งของประเทศซึ่งปีหนึ่งๆต้องใช้ปริมาณปลาเพื่อนำมาผลิตน้ำปลามากถึงกว่า 40,000 ตัน โดยทั่วไปแล้วปลาที่จับได้จากทะเลจะมีขนาดเล็กเช่น ปลาไส้ตัน (Anchovies) ร้อยละ90 ของปริมาณที่จับได้จะส่งเข้าโรงงานทำน้ำปลา ส่วนที่เหลืออาจตากแห้ง หรือบริโภคนสด (ดวงทิพย์ อรุณไพโรจน์ และ ไพโรจน์ หลวงพิทักษ์,2539)

น้ำปลานอกจากจะบริโภคภายในประเทศแล้วยังส่งเป็นสินค้าออกไปจำหน่ายยังต่างประเทศเช่น ลาว เขมร เวียดนาม และประเทศแถบเอเชียยุโรปและอเมริกา เนื่องจากในทศวรรษหลังนี้มีความนิยมในการบริโภคอาหารไทยในประเทศต่างๆมากขึ้น

มูลค่าการส่งออกน้ำปลาไทยไปยังต่างประเทศในปี 2546-2548 เฉลี่ยมีมูลค่าสูงถึง

1,000 ล้านบาท จึงนับได้ว่าอุตสาหกรรมทำน้ำปลานั้นมีความสำคัญต่อเศรษฐกิจของประเทศไทยเป็นอย่างมาก (วิภาดา อึ้งตระกูล, 2548)

โรงงานผลิตน้ำปลาไทยมีผลผลิตไม่ต่ำกว่า 400 ล้านลิตรต่อปี จังหวัดที่มีการผลิตน้ำปลากันมากได้แก่จังหวัดใกล้ชายฝั่งทะเล เช่น ชลบุรี ระยอง สมุทรปราการ สมุทรสาคร และสมุทรสงคราม โรงงานในจังหวัดเหล่านี้ทำน้ำปลาจากปลาน้ำเค็มขนาดเล็กโดยส่วนใหญ่ มีโรงงานน้ำปลาบางแห่งที่ทำน้ำปลาจากปลาน้ำจืด เช่น โรงงานในจังหวัดอยุธยา ราชบุรี ลพบุรี เพชรบุรี ชลบุรี เป็นต้น (วิภาดา อึ้งตระกูล, 2548)

2.1. น้ำปลา

ประวัติความเป็นมาของน้ำปลานั้นยังไม่สามารถระบุได้ว่ามีกำเนิดมาจากประเทศใดทราบเพียงว่าเป็นเครื่องปรุงรสอาหารที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายมานานกว่าศตวรรษ

Westenberg (1941 อ้างโดย ดวงทิพย์ อรุณไพโรจน์ และ ไพโรจน์ หลวงพิทักษ์, 2539) ได้สันนิษฐานไว้ว่า น้ำปลาเริ่มรู้จักกันมากในบริเวณที่มีฝนตกชุกซึ่งไม่สามารถจะทำปลาตากแห้งได้และบริเวณที่เชื่อเพลิงที่ใช้ในการทำแห้งหายาก

2.2. ประเภทของน้ำปลา

ตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 203 (พ.ศ.2543) เรื่องกำหนดคุณภาพและฉลากของน้ำปลาได้แบ่งน้ำปลาออกเป็น 3 ประเภทคือ

1. น้ำปลาแท้ หมายความว่า น้ำปลาที่ได้จากการหมัก หรือย่อยปลา หรือส่วนของปลา หรือกากของปลาที่เหลือจากการหมัก ตามกรรมวิธีการผลิตน้ำปลา
2. น้ำปลาที่ทำจากสัตว์อื่น หมายความว่า น้ำปลาที่ได้จากการหมัก หรือย่อยสัตว์อื่นซึ่งมิใช่ปลา หรือส่วนของสัตว์อื่น หรือกากของสัตว์อื่นที่เหลือจากการหมัก ตามกรรมวิธีการผลิตน้ำปลา และให้ความหมายรวมถึงน้ำปลาที่ได้จากสัตว์อื่นที่มีน้ำปลาแท้ผสมอยู่ด้วย
3. น้ำปลาผสม หมายความว่า น้ำปลาตาม (1) หรือ (2) ที่มีสิ่งอื่นที่ไม่อันตรายแก่ผู้บริโภค เจือปน หรือเจือจาง หรือปรุงแต่งกลิ่นรส
ทั้งนี้หมายความว่ารวมถึงน้ำปลาตาม (1) (2) หรือ (3) ที่ได้ระเหยน้ำออกด้วย

2.3 วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตน้ำปลา

2.3.1. ปลา

ปลาที่ใช้ในการทำน้ำปลาแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ ปลาน้ำจืดและปลาน้ำเค็มที่นิยม

ใช้กันมากคือ

- ปลาไส้ตันหรือปลากะตัก (*Stolephorus* spp.) จะได้น้ำปลาที่มีรสและกลิ่นดี สีน้ำตาลแดง
- ปลาหลังเขียว (*Clupea* spp.) จะได้น้ำปลาที่มีสีแดง กลิ่นไม่ค่อยหอม
- ปลาหู (*Ristrelliger* spp.) เวลาทำเป็นน้ำปลาแล้วมักจะมีกลิ่นเหม็นหืน
- ปลาสร้อย (*Cirrhinus jullieni*) เป็นปลาน้ำจืด น้ำปลาที่ได้มักมีคุณภาพด้อยกว่าปลาน้ำเค็มในด้านกลิ่นและรส (Brillantes *et al*, 2002)

ปลาทะเลสามารถใช้ผลิตน้ำปลาที่มีรสชาติดีกว่าปลาน้ำจืด เพราะว่าปลาทะเลมีปริมาณไขมันมากกว่า นอกจากนี้ยังพบว่า ปลาที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตน้ำปลาที่มีรสชาติดีที่สุดคือ ปลากะตักชนิด *Stolephorus indian* (ดวงทิพย์ อรุณไพโรจน์ และ ไพโรจน์ หลวงพิทักษ์, 2539)

สำหรับปลาที่ใช้ทำน้ำปลามักเป็นปลาทั้งตัวคือมีอวัยวะภายในอยู่ด้วยเนื่องจากการย่อยสลายปลาโดยเฉพาะอย่างยิ่ง โปรตีนจะต้องอาศัยเอนไซม์ที่มีอยู่ในระบบการย่อยอาหารของปลานั้นเอง มีรายงานว่า การใช้ปลาทั้งตัวเป็นวัตถุดิบจะใช้เวลาในการเกิดน้ำปลาน้อยกว่าการใช้ปลาที่ควักไส้ออก และมีปริมาณกรดอะมิโนสูงกว่าปลาที่ควักไส้ออก (Sikorski *et al*, 1995)

2.3.2. เกลือ

เกลือเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการกำหนดชนิดจุลินทรีย์ที่จะเจริญและสร้างเอนไซม์เพื่อย่อยเนื้อปลา จุลินทรีย์ที่ปะปนมากับปลาจะมีชนิดที่ทนเกลือได้กับทนเกลือไม่ได้ ส่วนใหญ่พวกที่ทนเกลือได้จะเป็นพวกที่มีบทบาทในการทำอาหารหมัก ส่วนพวกที่ทนเกลือไม่ได้มักจะเป็นพวกที่ทำให้เกิดการบูดเน่า โดยเปลี่ยนโปรตีนในเนื้อปลาให้กลายเป็นสารประกอบที่มีกลิ่นไม่พึงปรารถนา ดังนั้น ปริมาณของเกลือจึงเป็นปัจจัยที่ควบคุมการเปลี่ยนแปลงของเนื้อปลา โดยกำหนดชนิดของจุลินทรีย์ที่ย่อยสลายเนื้อปลาให้ได้น้ำปลาที่มีกลิ่นและรสตามต้องการ ถ้าใช้เกลือน้อยไปปลาจะเน่า ทำให้น้ำปลาที่ได้กลิ่นไม่ดี มีคุณภาพต่ำ ถ้าใช้เกลือมากเกินไป การเกิดน้ำปลาจะช้า ดังนั้นการใช้เกลือจึงต้องมีปริมาณที่เหมาะสม ส่วนใหญ่จะใช้เกลือประมาณร้อยละ 30-40 (สายพิณ, 2528)

อรพิน ภูมิภมร (2526) พบว่าเกลือที่ยังไม่ผ่านการฟอกสีจะประกอบด้วย NaCl ดินทราย ฟูนและสารอื่นๆ เช่นเกลือคลอไรด์ของแคลเซียมและแมกนีเซียม เกลือซัลเฟต เกลือ คอรับอนเนต เป็นต้น ซึ่งทำให้คุณภาพการหมักต่ำลง เนื่องจากแคลเซียมและแมกนีเซียมจะดูดความชื้นได้ง่าย ซึ่งอาจทำให้ปลาน้ำเสียได้เพราะความเค็มไม่พอ นอกจากนี้ยังมีส่วนทำให้เกลือซึมผ่านเข้าไปในเนื้อปลาได้ช้า ทำให้เกิดกลิ่นรสอื่นที่ไม่พึงประสงค์ในน้ำปลาได้

Owens และ Mendoza (1985) รายงานว่า ถ้าความเข้มข้นของเกลือสูงจะสามารถป้องกันไม่ให้จุลินทรีย์ย่อยสลายโปรตีนเกิดเป็นแอมโมเนียมากเกินไป โดยพบว่าน้ำปลาที่ใช้เกลือ

ร้อยละ 20-25 จะมีแอมโมเนียมน้อยกว่าร้อยละ 10 ของปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด ในขณะที่ถ้าใช้เกลือร้อยละ 8 และ 14 จะมีแอมโมเนียมร้อยละ 31 และ 24 ของปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดตามลำดับ

2.4 กรรมวิธีในการผลิตน้ำปลา

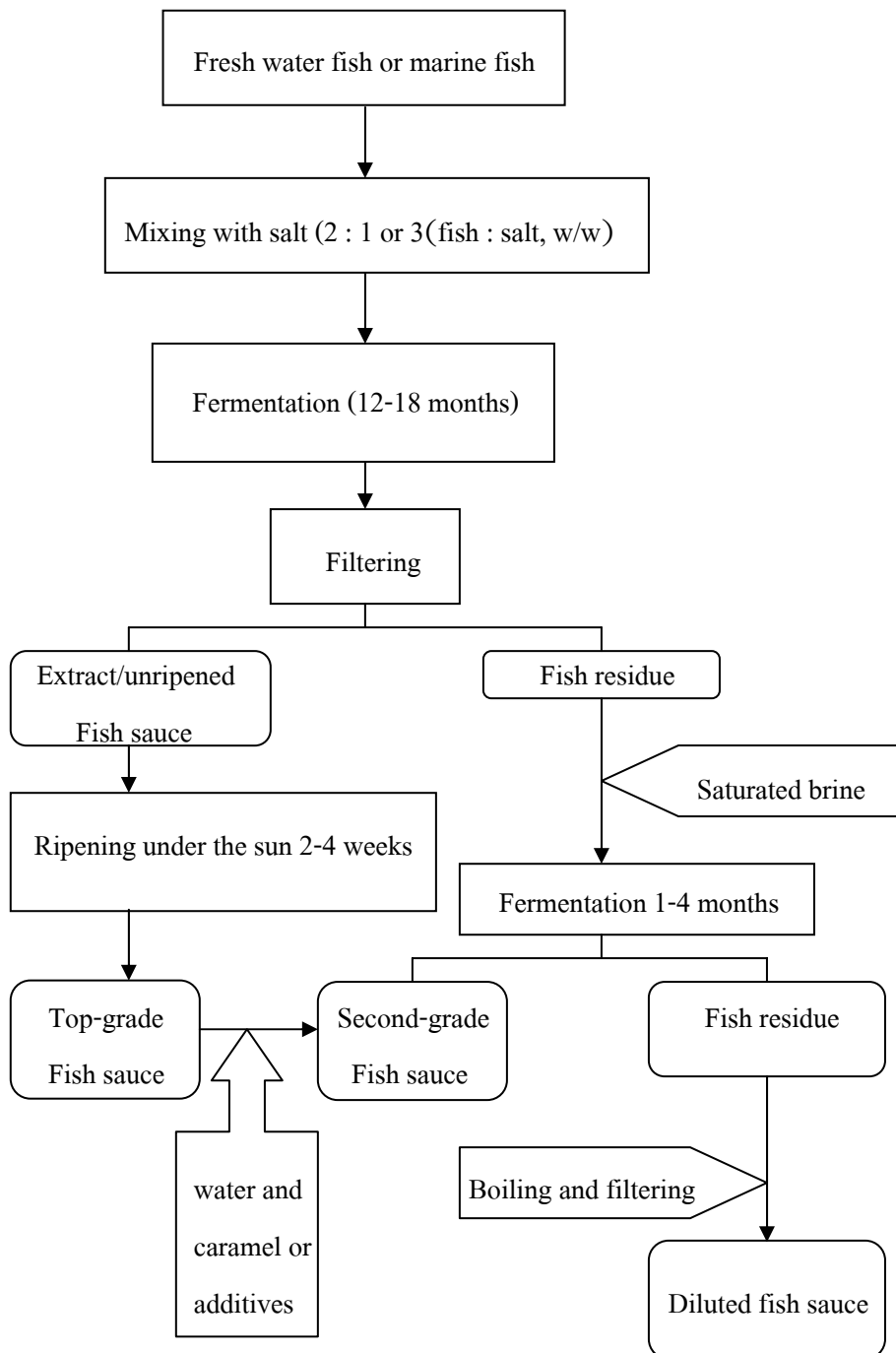
กรรมวิธีการหมักน้ำปลา ดังภาพที่ 1-14 โดยทั่วไปใช้ปลาทั้งตัวคลุกผสมกับเกลือทะเลในอัตราส่วน 2:1 ถึง 3:1 โดยน้ำหนัก หมักทิ้งไว้ในถังหมักซึ่งเป็นบ่อคอนกรีตหรือโอ่งดิน (อุณหภูมิในถังหมัก 35 ถึง 40 °C) อาจปิดทับด้วยตะแกรงไม้ไผ่ หรือปิดด้วยถุงพลาสติกที่ใช้บรรจุเกลือเพื่อป้องกันไม่ให้แมลงวันและน้ำเล็ดรอดเข้าไปในถังหมัก แล้วปิดฝาตั้งทิ้งไว้กลางแดดประมาณ 12 - 18 เดือน ภายหลังจากการหมักจะได้ผลิตภัณฑ์น้ำปลาชั้น 1 มีสีน้ำตาล กลิ่นคาวปลานำมากรองแล้วตั้งทิ้งไว้กลางแดดหรือบางโรงงานอาจนำไปต้มก่อนบรรจุขวด ส่วนกากปลาที่เหลือสามารถเติมน้ำเกลือลงไปอีก 1 - 2 ครั้ง เพื่อผลิตเป็นน้ำปลาคุณภาพรองลงมาจนในที่สุดเศษกากปลาสามารถนำไปขายเป็นปุ๋ยต่อไป ผลผลิตโดยทั่วไปจากการใช้ปลา 1 ตันจะได้ผลิตภัณฑ์น้ำปลาประมาณ 500 ลิตร ของน้ำปลาชั้น 1 และ 1,000 ลิตร ของน้ำปลาคุณภาพรองลงมา (สุวิทย์ อารีกุล, 2518)

2.5 การเกิดน้ำปลา

น้ำปลาเกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์ เคมี และจุลชีววิทยาที่เกิดขึ้นกับตัวปลา ซึ่งถูกควบคุมโดยเกลือความเข้มข้นสูงและสภาพทางกายภาพ (ฟิสิกส์) ของปลา คือ เนื้อปลาคะกลายเป็นน้ำได้โดยกระบวนการทางชีวเคมีและจุลชีว ซึ่งจากข้อมูลการวิจัยสามารถแบ่งขั้นตอนการเกิดน้ำปลาเป็น 3 หัวข้อ คือ

2.5.1 การเกิดไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) หรือปฏิกิริยาย่อยสลายเป็นการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบของตัวปลา การย่อยสลายนี้อาศัยเอนไซม์ที่มีอยู่ในตัวปลา และจากจุลินทรีย์ที่ติดมากับตัวปลาตามธรรมชาติ พบว่า เอนไซม์จากปลาจะมีบทบาทมากในช่วง 1 เดือนแรกของการหมักปลาซึ่งจะทำให้เกิดการไฮโดรไลซิสของสารประกอบอินทรีย์ที่สำคัญของปลา คือ โปรตีนและไขมัน

2.5.2 การเกิดสีของน้ำปลา การเกิดสีน้ำตาลเกิดจากปฏิกิริยาเคมีที่เรียกว่า ปฏิกิริยาไมลาด (Maillard reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างสารประกอบอะมิโนที่พบในเนื้อเยื่อของปลา คือ โปรตีน กรดอะมิโนและบางส่วนของกรดอะมิโนที่ถูกย่อยไปแล้ว ส่วนสารประกอบคาร์บอนิลเป็นพวกน้ำตาลและสารอนุพันธ์ของน้ำตาลหรือพวกสารประกอบที่เกิดจากการเติมออกซิเจนของไขมัน ดังนั้นการเกิด Maillard reaction อาจเกิดได้อย่างน้อยที่สุด 2 วิธีคือ



ภาพที่ 1-14 กระบวนการผลิตน้ำปลาในอุตสาหกรรม

Figure 1-14 Fish sauce processing flow of industries

ที่มา : บุญศรี จงเสรีจิตต์ (2544)

1. ปฏิกิริยาระหว่างน้ำตาลกับกรดอะมิโน (Sugar-amino reaction)

2. ปฏิกิริยาระหว่างไขมันกับกรดอะมิโน (Lipid-amino reaction)

สีของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมีความเข้มข้นอยู่ระหว่างสีเหลืองถึงน้ำตาลเข้มความเข้มของสีที่เกิดขึ้นกับปริมาณของออกซิเจนที่เพิ่มขึ้น

2.5.3. การเกิดกลิ่นและรสของน้ำปลา

1. การเกิดกลิ่น

ในการบ่งบอกถึงคุณภาพของน้ำปลา ผู้บริโภคมักจะใช้กลิ่นของน้ำปลาเป็นตัวกำหนด ซึ่ง Dougan และ Howard (1975) รายงานว่ากลิ่นของน้ำปลาประกอบด้วยกลิ่น 3 ชนิด ได้แก่ ชนิดแรก กลิ่นคล้ายแอมโมเนีย เกิดจากแอมโมเนีย และ ไตรเมทิลลามีน (trimethylamine) ชนิดที่สองกลิ่น คล้ายเนย เกิดจากกรดไขมันที่ระเหยได้ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ประกอบด้วยกรดอะซิติกและกรดบิวทิริกเป็นส่วนใหญ่ ชนิดสุดท้ายคือ กลิ่นคล้ายเนื้อซึ่งยังไม่สามารถจำแนกได้ว่าเป็นสารประกอบชนิดใด Beddows และคณะ(1976) ได้ทดลองใช้เทคนิคบางอย่างเพื่อหาสาเหตุของการเกิดกลิ่น น้ำปลาในการหมักปลาแมคเคอเรลสด ได้แก่ การให้ความร้อนก่อนหมัก การเติมยาปฏิชีวนะ ก่อน หมัก และการเติมกรดไตรคลอโรอะซิติก (trichloroacetic acid) ก่อนหมักพบว่า การใช้เทคนิค เหล่านี้ไม่ทำให้เกิดกลิ่นที่ดีในน้ำปลา แสดงว่าเชื้อจุลินทรีย์มีบทบาทสำคัญที่ทำให้เกิดกลิ่นน้ำปลา และกล่าวถึงความสำคัญของการย่อยโปรตีนที่มีต่อกลิ่นคือการทำให้เกิดกรดอะมิโน จากนั้น แบคทีเรียจะใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อสร้างสารประกอบที่ให้กลิ่น

2. การเกิดรสชาติ

รสชาติของน้ำปลาประกอบด้วยเปปไทด์และกรดอะมิโนอิสระหลายชนิด ซึ่งมีรสเฉพาะตัว แม้วาน้ำปลาจะประกอบด้วยกรดอินทรีย์หลายชนิด เช่น กรดแลคติกและกรดอะซิติก แต่กรดเหล่านี้ไม่ทำให้เกิดรสชาติในน้ำปลา เนื่องจากสภาพความเป็นกรดต่างของน้ำปลาที่ 5.3-6.7 กรดเหล่านี้จะอยู่ในรูปของ NaCl ซึ่งไม่ทำให้เกิดรสเปรี้ยว (Fuks, 1994) รสที่เกิดจากกรดอะมิโนแบ่งออกได้เป็น 4 ชนิด คือ รสหวาน รสขม รสเปรี้ยว และ รสอโรย กรดอะมิโนที่ให้รสหวานคือ ไกลซีน อะลานีน ซิลีน ทรีโอนีน โพรลีน ไฮดรอกซีโพรลีน ไลซีน และ กลูตามีน รสขมเกิดจาก วาลีน ลิวซีน ไอโซลิวซีน เมทไทโอนีน เฟนิลอะลานีน ทริพโตเฟน อาร์จินีน และฮิสติดีน รสเปรี้ยวเกิดจากกรดแอสพาร์ติก และกรดกลูตามิก ส่วนรสอโรยเกิดจากโซเดียมแอสพาร์เตต และ โมโนโซเดียมกลูตาเมต สำหรับ เปปไทด์เป็นสารที่ให้รสขม (Weir, 1986 อ้าง โดย ณรงค์ นิยมวิทย์, 2538) จำนวนของสารประกอบ อะมิโนจะลดน้อยลงเมื่อระยะเวลาการหมักเพิ่มขึ้นระยะแรกของการหมักระหว่าง 1-3 เดือนแรกจะมีจำนวน สารประกอบอะมิโนมากที่สุดคือ 20-22 ชนิด เมื่อหมักครบ 1 ปีแล้ว จะเหลือเพียง 13 ชนิด

2.6 องค์ประกอบของน้ำปลา

2.6.1 องค์ประกอบทางเคมีและกายภาพ

Al-Jedah และคณะ (2000) รายงานองค์ประกอบที่สำคัญของน้ำปลาจากตัวอย่างในประเทศแถบตะวันออกเฉียงใต้พบว่า มีค่าเฉลี่ยของความชื้น (moisture) ร้อยละ 8 โปรตีน ร้อยละ 8 ไขมัน ร้อยละ 3 เถ้า (ash) ร้อยละ 8 เกลือ ร้อยละ 20-25 และ pH อยู่ในช่วง 4.04-5.40

Lopetcharat และ Park (2002) ได้ทำการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและกายภาพจากตัวอย่างน้ำปลา 10 ยี่ห้อ จากร้านขายของชำเอเชีย (Portland, Ore, USA.) ดังตารางที่ 1-5

Park และคณะ (2001) ได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและกายภาพจากตัวอย่างน้ำปลา 60 ตัวอย่างที่ได้มาจาก 7 ประเทศ ในแถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้และเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ ดังตารางที่ 1-6 พบว่า ตัวอย่างส่วนใหญ่มีค่าเฉลี่ย pH 5.4-5.8 ปริมาณเกลือค่อนข้างต่ำในตัวอย่างทั้งหมด เมื่อเทียบกับค่าอ้างอิง 25.9g/100mL (Ren *et al*, 1993 อ้างโดย Lopetcharat and Park, 2002) ความชื้นเฉลี่ยร้อยละ 65.8 ไนโตรเจนทั้งหมดเฉลี่ย (Total Nitrogen) 1.79

2.6.2 องค์ประกอบทางจุลินทรีย์

แม้ว่าน้ำปลาเป็นเพียงเครื่องปรุงรสแต่ยังมีคุณค่าทางอาหารสูง เช่น โปรตีน วิตามิน เกลือและแร่ธาตุต่างๆ ที่เหมาะสมต่อการเจริญของจุลินทรีย์หลายชนิดจุลินทรีย์ที่ตรวจพบส่วนใหญ่ในกระบวนการหมักน้ำปลาเป็นแบคทีเรีย เชื้อที่พบน้อยคือยีสต์ และรา แบคทีเรียที่พบจัดอยู่ในสกุล *Micrococcus*, *Bacillus*, *Vibrio*, *Achromobacter*, *Flavobacterium* (Zenitani, 1955) *Pseudomonas*, *Coryneform*, *Sarcina*, *Lactobacillus*, *Streptococcus* (Liptasiri, 1975), *Halobacterium* และ *Halococcus* (Thongthai *et al.*, 1992)

Thongthai และ Siriwongpairat (1978) ได้ศึกษาปริมาณแบคทีเรียในระหว่างการหมักน้ำปลาในระดับห้องทดลองพบว่ามีเชื้ออยู่ประมาณ 10^4 CFU/ml และสามารถแยกเชื้อแบคทีเรียชอบเกลือในปริมาณสูงถึง 7×10^8 CFU/ml หลังจากหมักได้ 3 สัปดาห์ แบคทีเรียชอบเกลือนี้เป็นสายพันธุ์ *Halobacterium salinarium* (Thongthai *et al.*, 1992) และจากการศึกษาความสัมพันธ์ของเชื้อแบคทีเรียที่แยกได้จากน้ำปลาจำนวน 128 ตัวอย่าง ที่เก็บจากโรงงานผลิตน้ำปลาในจังหวัดต่างๆ ดังนี้ ชลบุรี สมุทรสาคร ระยอง อุดรธานี สระบุรี นครศรีธรรมราช ตรัง สงขลา ยะลา ปัตตานี และเชียงราย พบว่าแบคทีเรียที่พบบ่อยและมีเป็นปริมาณมากคือ *Halobacterium*, *Halococcus*, *Bacillus* และ *Coryneform* group สองสกุลแรกพบทุกตัวอย่างที่เก็บ แบคทีเรียสกุลอื่นๆ ที่ตรวจพบเป็นแบคทีเรียทนเกลือ ได้แก่ *Micrococcus*, *Staphylococcus*, *Streptococcus* ส่วน *Proteus* และ *Pseudomonas* พบได้น้อย แบคทีเรียเหล่านี้มีบทบาทในการช่วยย่อยสลายเนื้อปลา เนื่องจากสามารถผลิตเอนไซม์ย่อยโปรตีนประเภท gelatinase และ caseinase (Thongthai and Suntinanant, 1991)

ตารางที่ 1-5 ลักษณะทางเคมีและกายภาพของน้ำปลาทางการค้า

Table 1-5 Physicochemical characteristics of commercial fish sauce

Characteristics	Mean	±	(S.D)
Relative gravity (mg/mL)	1.21	±	0.05
Moisture content (%)	64.51	±	5.03
pH	5.48	±	0.32
Salt content (g/L)	302.64	±	23.96
Brown color (A_{420})	2.79	±	0.88
Soluble solid ($^{\circ}$ Brix)	48.00	±	7.64
Total nitrogen (g-N/L)	16.26	±	5.94
L*	58.24	±	7.49
a*	20.17	±	5.12
b*	71.80	±	6.52

ที่มา : Lopetcharat และ Park(2002)

ตารางที่ 1-6 ลักษณะทางเคมีของน้ำปลาจาก 7 ประเทศในแถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้

Table 1-6 Chemical characteristics of fish sauces from seven countries of Southeast and East Asia

	Thailand (n = 10)	Vietnam (n = 20)	Myanmar (n = 7)	Laos (n = 2)	China (n = 2)	South Korea (n = 9)	Japan (n = 11)
pH	5.63 ± 0.17	5.75 ± 0.26	6.23 ± 0.91	4.90 ± 0.11	6.15 ± 0.38	5.49 ± 0.45	5.54 ± 0.42
NaCl ¹	21.4 ± 1.2	20.2 ± 1.1	22.7 ± 1.9	15.7 ± 1.9	22.0 ± 1.1	22.2 ± 1.5	18.0 ± 4.5
Moisture ¹	63.7 ± 1.9	61.4 ± 2.8	70.0 ± 4.0	79.2 ± 0.4	66.0 ± 4.1	67.4 ± 1.9	69.2 ± 5.3
TTL-N ^{1,2}	1.68 ± 0.24	2.59 ± 0.51	0.97 ± 0.75	0.35 ± 0.08	1.49 ± 0.44	1.27 ± 0.20	1.80 ± 0.31

Note : ¹Values are expressed in g/100 ml for NaCl, moisture, and TTL-N contents

²Total nitrogen

ที่มา : Park และคณะ (2000)

เอกสารอ้างอิง

- กินเค็มอร่อยปากแต่ลำบากกาย (ออนไลน์). 2005. สืบค้นจาก : <http://www.thaihealth.info/nutrition18.asp> (14 พฤศจิกายน 2548)
- ข่าวสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ. 2529. การเปรียบเทียบวิธีการเตรียมน้ำปลาที่ผลิตขึ้น
บริโภคเอง. 27: 4-7.
- ชั้นทอง สุนทรภา. 2547. เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน. พิมพ์ครั้งที่ 1. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ณรงค์ นิยมวิทย์. 2538. องค์ประกอบและการเปลี่ยนแปลงทางเคมีกายภาพของอาหาร.
บริษัทฟอร์แมทพรีนติ้ง จำกัด, กรุงเทพฯ.
- ดวงทิพย์ อรุณไพโรจน์ และ ไพโรจน์ หลวงพิทักษ์. 2539. น้ำปลา.อย่างไรจึงมีคุณภาพ. ว.เพื่อ
คุณภาพและเทคนิคการบริหารธุรกิจ 3 : 97-99.
- บุญศรี จงเสรีจิตต์. 2544. การศึกษาวิจัยเพื่อพัฒนาการเร่งกระบวนการหมักน้ำปลา. ว.วิทยาศาสตร์
2(55) :121-125.
- ประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 203 . 2543. น้ำปลา.
- รัตนา จิระรัตนานนท์. 2541. กระบวนการแยกด้วยเยื่อแผ่นสังเคราะห์. พิมพ์ครั้งที่ 1. ภาควิชา
วิศวกรรมเคมีมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. กรุงเทพฯ.
- วิภาดา อังตระกูล. 2548. น้ำปลา(ออนไลน์). สืบค้นจาก <http://www.customs.com>. (1 เมษายน 2549)
- สายพิณ ไชยนันท์. 2528. น้ำปลาอาหารหมักพื้นบ้าน. ชัยพฤกษ์วิทยาศาสตร์. 32: 8-10.
- สุวิทย์ อารีกุล. 2518. คุณค่าทางอาหารของน้ำปลาไทย. ว.สุขภาพ. 3: 109-117.
- อรพิน ภูมิภมร. 2526. น้ำปลาและผลิตภัณฑ์ปลาหมัก. ใน จุลินทรีย์ในเครื่องดื่มประเภท
แอลกอฮอล์และอาหารหมักพื้นเมือง. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. ภาควิชา
เทคโนโลยีชีวภาพ คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- Afonso, M.D. and Borquez, R. 2002. Nanofiltration of wastewaters from the fish meal industry.
Desalination. 151 : 131-138.
- Al-Jedah, J.H. 2000. The inhibitory action of spices against pathogens that might be capable of
growth in a fish sauce (mehiawah from the Middle East). Int. J.Food Microbiol.
57 : 129.133.
- Areekul, S., Theareewibul, R. and Matrakul, D. 1974. Vitamin B12 contents in fermented fish
sauce and soya-bean sauce. Southeast Asian J. Trop. Med. And Public Health 5 : p. 461.
- Atra, R., Vatai, G., Molnar, E.B. and Balint, A. 2005. Investigation of ultra-and nanofiltration for
utilization of whey protein and lactose. J.Food Eng. 67 : 325-332.

- Beddows, C.G., Ismail, M. and Steinkraus, K.H. 1976. The use of bromelain in the hydrolysis of mackerel and the investigation of fermented fish aroma. *J.Food Technol.* 11: 379-388.
- Bian, R., Yamamoto, K. and Watanabe, Y. 2000. The effect of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling. *Desalination.* 131 : 225-236.
- Brillantes, S. 1999. Histamine in fish sauce – health and safety consideration. *INFOFISH Int.* 4 : 51-56.
- Brillantes, S. Paknoi, S. and Totakien, A. 2002. Histamine formation in fish sauce production. *J. Food Sci.* 67 : 2090-2094.
- Cheryan, M. 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook 2nd edition*, Technomic publish Co. Lancaster. USA.
- Dougan, J. and Howard, G.E. 1975. Some flavoring constituents of fermented fish sauce. *J. Sci. Food Agric.* 26 : 887-894.
- Dutre, B. and Tragardh, G. 1994. Macrosolute-microsolute separation by ultrafiltration : A review of diafiltration processes and applications. *Desalination.* 95 : 227-267.
- Freger, V., Arnot, T.C. and Howell, J.A., 2000. Separation of concentrated organic/inorganic salt mixtures by nanofiltration. *J.Membr. Sci.* 178 : 185-193.
- Fuke, S. 1994. Taste-Active Components of Seafoods with Special Reference to Umami Substances. In *Seafood : Chemistry, Processing Technology and Quality.* (F.Shahidi and J.R.Botla, eds.) p. 115-139. St Edmundsbury Press, London.
- Gestel, T.V., Vandecasteele, C., Buekenhouat, A., Dotremont C., Luyten, J., Leysen, R., Bruggen, B.V. and Maes, G. 2002. Salt retention in nanofiltration with multilayer ceramic TiO₂ membranes. *J.Membr. Sci.* 209 : 379-389.
- Ghosh, R. and Cui, Z. F. 2000b. Protein purification by ultrafiltration with pre-treated membrane. *J. Membr. Sci.* 180 : 29-36.
- Goulas, A.K., Kapasakalidis, P.G., Sinclair, H.R., Rastall, R.A. and Grandison, A.S. 2002. Purification of oligosaccharides by nanofiltration. 2002. *J.Membr. Sci.* 209 : 321-335.
- Grandison, A.S., Goulas, A.K. and Rastall, R.A. 2002. The use of dead-end and cross-flow nanofiltration to purify prebiotic oligosaccharides from reaction mixtures. *Songklanakarin J. Sci. & Tech.* 24 : 915-928.
- Hall, M.S., Starov, V.M. and Lloyd, D.R. 1997. Reverse osmosis of multicomponent electrolyte solutions Part 1. Theoretical development. *J. Membr. Sci.* 128 :23-37.

- Howell, J.A. 1993. Introduction In Membrane in Bioprocessing : Theory and Applications 1st ed. (Howell, J.A., Sanchez, V. and Field, R.W., eds.) p. 1-12. Champ and Hall. London.
- Idris, A., Noordin, M.Y., Ismail, A.F. and Shilton, S.J. 2002. Study of shear rate influence on the performance of cellulose acetate reverse osmosis hollow fiber membranes. *J.Membr. Sci.* 202 :205-215.
- Jiratananon, R., Sungpet, A. and Luangsowan, P. 2000. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt, *Desalination*. 130 : 177-183.
- Kedem, O. and Katchalsky, A. 1963. Permeability of composite membranes. Part 1. Electric current, *Trans. Faraday Soc.* 59 : 1918.
- Koyuncu, I. and Topacik, D. 2003. Effects of operating conditions on the salt rejection of nanofiltration membranes in reactive dye/salt mixtures. *Sep.Purif.Technol.* 33 : 283-294.
- Ku, Y., Chen, S.W. and Wang, W.Y. 2005. Effect of solution composition on the removal of copper ions by nanofiltration. *Sep.Purif.Technol.* 43 : 135-142.
- Labbez, C., Fievet, P., Szymczyk, A., Vidonne, A., Foissy, A. and Pagetti, J. 2003. Retention of mineral salts by a polyamide nanofiltration membrane. *Sep.Purif.Technol.* 30 : 47-55.
- Li, S.L., Li, C., Liu, Y.S. Wang, X.L. and Cao, Z.A. 2003. Separation of L-glutamine from fermentation broth by nanofiltration. *J.Membr. Sci.* 222 : 191-201.
- Lipnizki, F., Boelsmand, J. and Madsen, R.F. 2002. Concepts of industrial-scale diafiltration systems. *Desalination*. 144 : 179-184.
- Liptasiri, S. 1975. Studies on some properties of certain bacteria isolated from Thai fish sauce. A M.S. Thesis submitted to the Faculty of Graduate Studies, Kasetsart University, Bangkok.
- Lopetcharat, K., Choi, Y.J., Park, J.W. and Daeschel, M.A. 2001. Fish sauce products and manufacturing ; a review. *Food Reviews International*. 17 : 65-68.
- Lopetcharat, K. and Pank, J.W. 2002. Characteristics of fish sauce made from pacific whiting and surimi by products during fermentation stage. *Food Chem. Toxi.* 67 : 511-516.
- Mulder, M. 1993. Introduction. In Membrane in Bioprocessing : Theory and Applications. 1st ed. (Howell, J.A., Sanchez, V. and Field, R.W., eds.). p. 13-53. Champ & Hall. London.
- Nicoll, H. 2001. Nanofiltration makes surface water drinkable. *Filtr.Sep.* 38 : 22-23.

- Nystrom, M., Kaipia, L. and Luque, S. 1995. Fouling and retention of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 98 : 249-262.
- Owens, J.D. and Mendoza, L.S. 1985. Enzymically hydrolysed and bacterially fermented fishery products, *J. Food. Technol.* 20 : 273-293.
- Park, J.N., Fukumotor, F. Fujita, E., Tanaka, T., Washio, T., Otsuka, S., Shmizu, T., Watanabe, K. and Abe, H. 2001. Chemical composition of fish sauces produced in southeast and East Asian countries. *J. Food Comp. Anal.* 14:113-125.
- Paugam, L., Taha, S., Dorange, G., Jaouen, P. and Quemeneur, F. 2004. Mechanism of nitrate ions transfer in nanofiltration depending on pressure, pH, concentration and medium composition. *J. Membr. Sci.* 231 : 37-46.
- Pontalier, P.Y., Ismail, A. and Ghoul, M. 1997. Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* 12 : 175-181.
- Rautenbach, R. and Groschl, A. 1990. Separation potential of nanofiltration membranes. *Desalination.* 77 : 73-84.
- Schaep, J., Bruggen, Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C. and Wilms, D. 1998. Retention mechanisms in nanofiltration. in L. Pawlowski, Gonzales, M.A., Dudzinska, M.R. and Lacy, W.J. (Eds.), *XI Chemistry for Protection of the Environment, Environmental Science Research series*, Plenum Press, New York, p. 177-126.
- Schaep, J., Vandecasteele, C., Mohammad, A.W. and Bowen, W.R. 1999. Analysis of the salt retention of nanofiltration membranes using the Donnan-Steric Partitioning Pore Model. *Sep. Sci. Technol.* 34 : 3009-3030.
- Schaep, J., Vandecasteele, C., Mohammad, A.W. and Bowen, W.R. 2001. Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* 22-23 : 169-179.
- Schaep, J., Vandecasteele, C., Peeters, B., Luyten, J., Dotremont, C. and Roels, D. 1999. Characteristics and retention properties of a mesoporous γ - Al_2O_3 membrane for nanofiltration. *J. Membr. Sci.* 163 : 229-237.
- Sheth, J.P., Qin, Y., Sirkar, K.K. and Baltzis, B.C. 2003. Nanofiltration-based diafiltration process for solvent exchange in pharmaceutical manufacturing. *J. Membr. Sci.* 211 : 251-261.

- Sikorski, Z.E., Gildberg, A. and Ruiter, A. 1995. Fish products. In P. Ruiter (Ed.), Fish and fishery products. p. 315-346. Wallingford : Cap International.
- Szymczyk, A., Labbez, C., Fievet, P., Vidonne, A., Foissy, A. and Pagetti, J. 2003. Contribution of convection diffusion and migration to electrolyte transport through nanofiltration membranes. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 103: 77-94.
- Thongthai, C., McGenity, T.J., Suintanalert, P. and Grant, W.D. 1992. Isolation and characterization of an extremely halophilic archaeobacterium from traditionally fermented Thai fish sauce (Nam Pla). *Letters in Appl. Microbiol.* 14:111-114.
- Thongthai, C. and Siriwongpairat., M. 1978. Changes in the viable bacterial population, pH, and chloride concentration during the first month of Nam Pla (Fish sauce) fermentation. *J. Sci. Soc. Thailand.* 4 : 73-78.
- Thongthai, C. and Suintanalert, P. 1991. Halophiles in Thai fish sauce (NamPla). *In F. Rodriguez-Valera (ed.), General and Applied Aspects of Halophilic Microorganism*, Plenum Press, New York, p. 381-388.
- Tsuru, T., Nakao, S.I. and Kimura, S. 1991 a. Calculation of ion rejection by extended nernst plank equation with charged reverse osmosis membrane for single and mixed electrolyte. *J.Chem.Eng.Jpn.* 24 : 511- 517.
- Tsuru, T. Izumi, S. Yoshioka, T. and Asaeda, M. 2000. Temperature effect on transport performance by inorganic nanofiltration membranes. *AIChE J.* 46 : 565-574.
- Valentas, J. Kenneth., Rotstein, E. And Singn, P.R. 1997. *Handbook of Food Engineering Practice*, CRC Pressuc., New York.
- Van der host, H.C. 1995. Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry : Model for mass transport. *J.Membr. Sci.* 104 : 205-218.
- Wang, XL., Zhang, C. and Ouyang, P. 2002. The possibility of separating saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode. *J.Membr. Sci.* 204 : 271-281.
- Yacubowicz, H. and Yacubowicz, J. 2005. Nanofiltration : properties nano and uses. *Filtr.Sci.* 42 : 16-21.
- Yu, S., Gao, C. Su, H. and Liu, M. 2001. Nanofiltration used for desalination and concentration in dye production. *Desalination.* 140 : 97-100.
- Zenitani, B. 1955. Studied on fermented fish product. I. On the aerobic bacteria in "Shiokara". *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 21 : 280-283.