

การพัฒนาผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง สารชีวโมเลกุล โดยใช้กิจกรรมการเรียนรู้ แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ร่วมกับกิจกรรมทำนาย-สังเกต-อธิบาย

Development of learning achievement by using inquiry incorporated with
predict-observe-explain (POE) activities of biomolecules

ทศวรรณ ภูผาดแร่¹ และ ศักดิ์ศรี สุภาสร^{2*}

Tatsawan Phuphadrae¹ and Saksri Supasorn^{2*}

¹ หลักสูตรวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์ศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

² ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

บทคัดย่อ

การวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อพัฒนาผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง สารชีวโมเลกุล ด้วยกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ร่วมกับกิจกรรมทำนาย-สังเกต-อธิบาย(POE)จำนวน 12 ชั่วโมง กลุ่มตัวอย่าง ได้แก่ นักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 4 โรงเรียนสกลนครพัฒนศึกษา จำนวน 101 คน ผลการวิเคราะห์ด้วยสถิติ ANOVA พบว่า นักเรียนกลุ่มเก่งมีความก้าวหน้าทางผลสัมฤทธิ์สูงกว่ากลุ่มปานกลางและกลุ่มอ่อนอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 และการใช้กิจกรรมทำนาย-สังเกต-อธิบายในชั้นสร้างความสนใจสามารถกระตุ้นให้เกิดคำถามและหาคำตอบด้วยกระบวนการสืบเสาะได้อย่างมีประสิทธิภาพ

คำสำคัญ : การสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ / สารชีวโมเลกุล / ทำนาย-สังเกต-อธิบาย

Abstract

This study aimed to improve students' learning achievement on biomolecules by using 12 hours of science inquiry incorporated with POE learning activities. The study samples were 101 Grade-10 students at Sakonnakhon Patanasuksa School. The ANOVA analysis showed that the learning achievement progression of high-achieving students was statistically significantly higher than middle- and low-achieving students at p-value of 0.05. Implementing POE activity effectively encouraged students to ask question and to explore answer through the inquiry process.

Keywords : Science Inquiry / Biomolecules / POE

*Corresponding author. E-mail : saksri.supasorn@gmail.com

1. บทนำ

โรงเรียนสกลนครพัฒนศึกษาเป็นโรงเรียนมัธยมศึกษาขนาดใหญ่และเป็นศูนย์พัฒนาการเรียนรู้อิทธิพลเคมี สังกัดสำนักงานเขตพื้นที่ การศึกษามัธยมศึกษา (สพม.) เขต 23 แต่จากผลการทดสอบทางการศึกษาระดับชาติด้านพื้นฐาน (O-NET) วิชาวิทยาศาสตร์ของนักเรียนชั้น มัธยมศึกษาปีที่ 6 ในปีการศึกษา 2553 และ 2554 พบว่า นักเรียนมีคะแนนวิชาวิทยาศาสตร์ สาระที่ 3 เรื่อง สารและสมบัติของสาร เฉลี่ย 3.86 (SD=11.82) และ 18.48 (SD=8.33) ตามลำดับ ซึ่งต่ำกว่าคะแนนเฉลี่ยระดับจังหวัดสกลนคร (4.28, 19.53) ระดับ สพม. 23 (4.47, 21.03) และระดับประเทศ (4.49, 21.14) ตามลำดับ (สถาบันทดสอบทางการศึกษาแห่งชาติ, 2556) โดยโรงเรียนได้ตั้งเป้าหมายในการพัฒนาผลการ ทดสอบทางการศึกษาแห่งชาติขั้นพื้นฐาน (O-NET) ของนักเรียนระดับชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 ให้สูงกว่าคะแนนเฉลี่ยระดับจังหวัดให้ได้

การจัดกิจกรรมการเรียนรู้วิทยาศาสตร์ด้วยการสืบเสาะหาความรู้ (Science Inquiry) สามารถพัฒนาทักษะความรู้และทักษะทาง วิทยาศาสตร์ของนักเรียนได้ เนื่องจากเป็นกระบวนการเรียนรู้ที่เชื่อมโยงความรู้ของนักเรียนที่มีมาก่อน กิจกรรมการเรียนรู้ประกอบไปด้วย ลักษณะสำคัญ 5 ประการ ซึ่งในแต่ละกระบวนการนั้นสามารถพัฒนาทักษะความรู้ในชั้นต่างๆ ของนักเรียนได้ ในแต่ละกระบวนการนั้น ครูและนักเรียน มีบทบาทมากขึ้นที่แตกต่างกัน (National Research Council, 2000) ได้แก่ 1) นักเรียนเกิดแรงจูงใจและสนใจในคำถามทางวิทยาศาสตร์ 2) นักเรียนเก็บรวบรวมหลักฐานและ/หรือลำดับความสำคัญของหลักฐานที่สามารถใช้สร้างคำอธิบายเพื่อตอบคำถาม 3) นักเรียนสร้างคำอธิบาย จากหลักฐานเพื่อตอบคำถามทางวิทยาศาสตร์ 4) นักเรียนเชื่อมโยงคำอธิบายเข้ากับความรู้ทางวิทยาศาสตร์พร้อมเปรียบเทียบกับคำอธิบาย อื่นๆ ที่อาจเป็นไปได้ และ 5) นักเรียนสามารถสื่อสารและแสดงผลเพื่อตอบคำถามที่เกี่ยวข้อง

การจัดกิจกรรมการเรียนรู้เป็นส่วนหนึ่งในการเพิ่มทักษะความรู้ในชั้นต่างๆ ได้ ซึ่งจะส่งผลต่อการเพิ่มผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนของ วิชาอื่นๆ เนื่องจากนักเรียนได้มีบทบาทในการเรียนรู้มากขึ้น มีการฝึกปฏิบัติจริงและสามารถสร้างองค์ความรู้ด้วยตนเอง ถ้าครูจัดกิจกรรมที่มี เนื้อหาสาระและกระบวนการเหมาะสมกับความต้องการและความสามารถของนักเรียน มีการบูรณาการเนื้อหาสาระเข้ากับชีวิตประจำวันและ เข้ากับวิชาที่เกี่ยวข้อง เน้นการจัดทำกิจกรรมร่วมกันในลักษณะกลุ่ม ทุกคนในกลุ่มมีส่วนร่วมในการตัดสินใจและการแสดงออก (ปริญญ สถาวรณ, 2548) เน้นให้นักเรียนได้ประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์ในชีวิตประจำวัน โดยครูจะเป็นผู้กระตุ้นให้นักเรียนนำความรู้ที่ได้รับไปสร้าง เป็นความรู้ใหม่ นักเรียนเกิดความกระตือรือร้นที่จะเรียน ต้องแสวงหาความรู้และลงมือทำกิจกรรมด้วยตนเอง เกิดแรงเสริมให้นักเรียนอยากรู้ อยากเห็นมากขึ้น ได้นำความรู้ไปใช้สร้างความรู้ใหม่โดยพยายามค้นหาหลักฐานมาสนับสนุนความคิดเห็นของตนก่อนที่จะนำมาประยุกต์ใช้ ใน ชีวิตประจำวันซึ่งเป็นพฤติกรรมที่แสดงออกถึงการมีเจตคติที่ดีต่อการเรียน (รุ่งระวี ศิริบุญนาม, 2551) นอกจากนี้ยังทำให้นักเรียนสามารถ เชื่อมโยงความรู้จากผลการทดลอง นำไปสู่การอภิปราย และข้อสรุปที่เป็นไปได้ นักเรียนมีบทบาทในการเรียนรู้ การฝึกปฏิบัติจริงและการสร้าง ความรู้ด้วยตนเอง ซึ่งจะแสดงให้เห็นถึงความเข้าใจของนักเรียนแต่ละคนและแต่ละกลุ่มได้อีกด้วย (กนกวรรณ พลอาษา, 2549)

จะเห็นได้ว่าการจัดกิจกรรมการเรียนรู้วิทยาศาสตร์ด้วยการสืบเสาะหาความรู้สามารถพัฒนาผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนและทักษะทาง วิทยาศาสตร์ในชั้นบูรณาการของนักเรียนได้ เปิดโอกาสให้นักเรียนได้มีส่วนร่วมในการเรียนการสอนที่หลากหลาย ส่งเสริมให้นักเรียนมี ปฏิสัมพันธ์ในการช่วยเหลือกันในการเรียนรู้ สร้างประสบการณ์ใหม่ต่อจากประสบการณ์เดิม ส่งเสริมความเชื่อมโยงในองค์ความรู้ และ ความคิดเห็นของนักเรียน โดยใช้ทักษะกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ในการสำรวจตรวจสอบและรวบรวมข้อมูลต่างๆ มาใช้เพื่ออธิบาย ปรากฏการณ์ธรรมชาติหรือแก้ปัญหา ทำให้นักเรียนมีการพัฒนาความก้าวหน้าในด้านทักษะการเรียนรู้เพิ่มขึ้น (วิชัย ลาธิ และศักดิ์ศรี สุภาพร, 2556) ดังนั้น ผู้วิจัยจึงเลือกรูปแบบการสอนแบบสืบเสาะหาความรู้โดยใช้กิจกรรมทำนาย-สังเกต-อธิบาย (POE) ในชั้นสร้างความสนใจของ กิจกรรมการสืบเสาะหาความรู้ในการพัฒนาผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง สารชีวโมเลกุล ของนักเรียน

2. วิธีการ

2.1 วัตถุประสงค์ของการวิจัย งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษา

2.1.1 ผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนของนักเรียนก่อนและหลังเรียนด้วยการจัดกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง สารชีวโมเลกุล

2.1.2 ผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนภายในกลุ่มของนักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลางและกลุ่มอ่อน ก่อนเรียนและหลังเรียนด้วยกิจกรรม การเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง สารชีวโมเลกุล

2.1.3 ความก้าวหน้าของผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนระหว่างกลุ่มของนักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มอ่อน ที่เรียนด้วย กิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง สารชีวโมเลกุล

2.2 สมมติฐานการวิจัย

2.2.1 นักเรียนที่เรียนด้วยการจัดกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง สารชีวโมเลกุล มีผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนหลังเรียนสูงกว่าก่อนเรียนอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05

2.2.2 นักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลางและกลุ่มอ่อน ที่เรียนด้วยการจัดกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง สารชีวโมเลกุล มีผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนหลังเรียนสูงกว่าก่อนเรียนอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05

2.2.3 นักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลางและกลุ่มอ่อน ที่เรียนด้วยการจัดกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง สารชีวโมเลกุล มีความก้าวหน้าของผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนระหว่างกลุ่มแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05

2.3 ขอบเขตการวิจัย

2.3.1 กลุ่มตัวอย่างที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ คือ นักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 4/1-3 จำนวน 101 คน โดยเลือกแบบเจาะจงจากประชากรนักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 4 จำนวน 7 ห้อง รวม 301 คน ในภาคเรียนที่ 1 ปีการศึกษา 2556 โรงเรียนสกลนครพัฒนศึกษา

2.3.2 เนื้อหา เนื้อหาที่ใช้ในการทำวิจัยได้แก่ สาระการเรียนรู้พื้นฐาน เคมีพื้นฐาน เรื่อง สารชีวโมเลกุล กลุ่มสาระการเรียนรู้วิทยาศาสตร์ ตามหลักสูตรแกนกลางการศึกษาขั้นพื้นฐาน พุทธศักราช 2551

2.3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษา

2.3.3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง คือ แผนการจัดการเรียนรู้ด้วยกิจกรรมสืบเสาะหาความรู้ เรื่อง สารชีวโมเลกุล ชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 4 จำนวน 3 แผน รวม 6 การทดลอง รวมเวลา 12 ชั่วโมง โดยแต่ละการทดลองจะเป็นแบบสืบเสาะหาความรู้ที่เริ่มต้นด้วยการสร้างความสนใจด้วยกิจกรรมทำนาย-สังเกต-อธิบาย (POE) ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 การจัดกิจกรรมการเรียนรู้ในแผนการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ (การทดลองละ 2 ชั่วโมง รวม 12 ชั่วโมง)

แผนการเรียนรู้	กิจกรรม POE	การทดลองแบบสืบเสาะ
1. สมบัติและปฏิกิริยาของคาร์โบไฮเดรต	- สารอาหารในมันฝรั่ง แอปเปิ้ล และหัวไชเท้า	- การเปรียบเทียบปริมาณแป้งและน้ำตาลในอาหารบางชนิด
2. สมบัติและปฏิกิริยาของโปรตีน	- สารอาหารในไข่ขาว นมสด และน้ำเชื่อม - การแปลงสภาพโปรตีนในนมด้วยสารละลายกรดและความร้อน - เอนไซม์จากมันฝรั่ง	- การเปรียบเทียบปริมาณโปรตีนในอาหารบางชนิด - การเปรียบเทียบปริมาณตะกอนโปรตีน เคซีนในนมบางชนิด - การเปรียบเทียบปริมาณเอนไซม์จากพืชบางชนิด
3. สมบัติและปฏิกิริยาของลิพิด	- ปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวในน้ำมันพืชและน้ำมันจากสัตว์ - การสกัดไขมันในมันฝรั่งทอด	- การเปรียบเทียบปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวของน้ำมันพืชบางชนิด - การเปรียบเทียบปริมาณไขมันในอาหารบางชนิด

ตัวอย่างกิจกรรมการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง การเปรียบเทียบปริมาณไขมันในอาหารบางชนิด

1. นักเรียนเกิดแรงงูใจและสนใจในคำถามทางวิทยาศาสตร์ โดยการทำกิจกรรม POE เรื่อง การสกัดไขมันในมันฝรั่งทอด (French-fried) โดยให้นักเรียนทำนายว่า ถ้าต้องการสกัดไขมันในอาหารโดยใช้น้ำและเฮกเซนเป็นตัวทำละลายจะให้ผลเหมือนกันหรือต่างกัน จากนั้นจึงสาธิตการทดลอง แล้วนักเรียนสังเกตและอธิบายการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น จากนั้นถามคำถามเพื่อให้นักเรียนสืบเสาะต่อไปว่า "อาหารตัวอย่างชนิดใดมีปริมาณไขมันมากที่สุด" นักเรียนจะมีวิธีการตรวจสอบว่าอาหารต่างๆ มีปริมาณไขมันแตกต่างกันหรือไม่ อย่างไร

2. นักเรียนตั้งสมมติฐาน วางแผนการทดลอง เพื่อนำข้อมูลที่ได้เก็บรวบรวมเป็นหลักฐานในการตอบคำถามว่า "อาหารต่างๆ มีปริมาณไขมันแตกต่างกันหรือไม่ อย่างไร" โดยเลือกสารและวัสดุอุปกรณ์ที่กำหนดให้ใช้ในการทดลอง ซึ่งจะเกี่ยวกับการหาปริมาณไขมันในอาหารบางชนิด ได้แก่ แคมพู มันฝรั่งแท่งทอดกรอบ ถั่วปากอ้า และถั่วลิสง

3. จากการทดลองของนักเรียนได้ข้อมูลอะไรบ้าง และวิเคราะห์หาจากข้อมูลและหลักฐานที่ได้นี้สามารถนำมาสร้างคำอธิบายเพื่อตอบคำถามข้างต้นว่าเมื่อใช้เฮกเซนสกัดไขมันในอาหารทั้ง 4 ชนิด พบว่าผลต่างของน้ำหนักก่อนสกัดและหลังสกัด ถั่วปากอ้ามีผลต่างมากที่สุด รองลงมา คือ แคมพู ถั่วลิสงและมันฝรั่งแท่งทอดกรอบตามลำดับ

4. นักเรียนวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้โดยเชื่อมโยงเข้ากับความรู้ทางวิทยาศาสตร์ที่พบว่า ไขมันและน้ำมันทุกชนิดไม่ละลายในน้ำ เพราะโมเลกุลของไขมันมีองค์ประกอบของสารที่ไม่มีขั้ว แต่ละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น เฮกเซน ดังนั้นในการสกัดไขมันจากแหล่งไขมัน

ต่าง ๆ จึงควรเลือกใช้เฮกเซนในการสกัด จากการทดลองหาปริมาณไขมันในอาหารทั้ง 4 ชนิด พบว่าอาหารแต่ละชนิดมีปริมาณไขมันแตกต่างกัน โดยตัวปากอามีปริมาณไขมันมากที่สุด รองลงมา คือ แคมหมู ถั่วลิสงและมันฝรั่งแห่งทอดกรอบตามลำดับ

5. ครูสุมนักเรียนบางกลุ่มออกมานำเสนอหน้าชั้นเรียน พร้อมทั้งตอบคำถามจากครูและเพื่อนๆ ในห้องเรียน และแต่ละกลุ่มเปรียบเทียบความเหมือนและความแตกต่างของข้อมูลและองค์ความรู้ที่ได้จากการทำกิจกรรมกับนักเรียนกลุ่มอื่นๆ

2.3.3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการรวบรวมข้อมูล ได้แก่ แบบทดสอบวัดผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง สารชีวโมเลกุล แบบปรนัยชนิด 4 ตัวเลือก จำนวน 30 ข้อ ซึ่งผ่านการพิจารณาจากผู้เชี่ยวชาญ 3 คน ตรวจสอบความตรงเพื่อหาค่าความยากง่าย (p) อยู่ระหว่าง 0.20-0.80 และมีค่าอำนาจจำแนก(r) อยู่ระหว่าง 0.12-0.75 ค่าความเชื่อมั่น (reliability) เป็น 0.81

2.4 การเก็บรวบรวมข้อมูล

2.4.1 นักเรียนทำแบบทดสอบวัดผลสัมฤทธิ์ก่อนเรียน เรื่อง สารชีวโมเลกุล จำนวน 30 ข้อ

2.4.2 จัดกิจกรรมการเรียนรู้ สารชีวโมเลกุล ด้วยการจัดกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ ตามแผนที่ 1-3 จำนวน 12 ชั่วโมง ในภาคเรียนที่ 1 ปีการศึกษา 2556

2.4.3 นักเรียนทำแบบทดสอบวัดผลสัมฤทธิ์หลังเรียน เรื่อง สารชีวโมเลกุล

2.5 การวิเคราะห์ข้อมูล

ผู้วิจัยมีวิธีการวิเคราะห์ข้อมูล ดังนี้

2.5.1 เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของคะแนนผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนก่อนเรียนและหลังเรียนด้วยการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง สารชีวโมเลกุล ของนักเรียนกลุ่มตัวอย่าง โดยการวิเคราะห์ด้วยการทดสอบค่าที่แบบกลุ่มตัวอย่างไม่อิสระต่อกัน (Dependent samples t-test analysis) ในโปรแกรม SPSS for Windows

2.5.2 จำแนกนักเรียนออกเป็น 3 กลุ่มตามวิธีของ สฐิ ผลดี และศักดิ์ศรี สุภาพร (2554) โดยจำแนกตามคะแนนผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนก่อนเรียนด้วยการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง สารชีวโมเลกุล โดยนักเรียนที่มีคะแนนสูงกว่า mean+SD อยู่ระหว่าง mean-SD ถึง mean+SD และต่ำกว่า mean-SD จะจัดอยู่ในกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มต่ำ ตามลำดับ

2.5.3 เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของคะแนนผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนก่อนเรียนและหลังเรียนด้วยการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง สารชีวโมเลกุล ภายในกลุ่มของนักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มต่ำ โดยการวิเคราะห์ด้วยการทดสอบค่าที่แบบกลุ่มตัวอย่างไม่อิสระต่อกัน ในโปรแกรม SPSS for Windows

2.5.4 เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของคะแนนความก้าวหน้าของผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนจากการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง สารชีวโมเลกุล ภายในกลุ่มของนักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มต่ำ โดยการวิเคราะห์ด้วยการทดสอบความแปรปรวนทางเดียว (One-way ANOVA) ในโปรแกรม SPSS for Windows

3. ผลและอภิปราย ผลการวิจัยในครั้งนี้สามารถอภิปรายผลได้เป็น 3 ตอน ดังนี้

3.1 ผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง สารชีวโมเลกุล ของนักเรียนทั้งหมด

จากการวัดผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนก่อนและหลังการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ พบว่า นักเรียนกลุ่มตัวอย่างทั้งหมดมีผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนก่อนเรียนเฉลี่ย 10.21 (SD 2.84) และผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนหลังเรียนเฉลี่ย 18.87 (SD 4.16) มีคะแนนความก้าวหน้าเฉลี่ย 8.66 (SD 2.31) หรือร้อยละ 28.88 ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง สารชีวโมเลกุล จำแนกตามเนื้อหาหลัก

เนื้อหาหลัก	คะแนนเต็ม	ก่อนเรียน		หลังเรียน		ความก้าวหน้า			t-test	
		mean	SD	mean	SD	mean	SD	%	t	p
1. สมบัติและปฏิกิริยาของคาร์โบไฮเดรต	7	2.71	1.22	4.60	1.57	1.89	1.36	27.02	14.02	< 0.001*
2. สมบัติและปฏิกิริยาของโปรตีน	13	4.47	1.97	8.29	2.26	3.82	1.83	29.40	20.99	< 0.001*
3. สมบัติและปฏิกิริยาของลิพิด	10	3.03	1.28	5.98	1.80	2.95	1.68	29.50	17.63	< 0.001*
รวม	30	10.21	2.84	18.87	4.16	8.66	2.31	28.88	37.66	< 0.001*

* แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05

จากการวิเคราะห์ด้วยการทดสอบค่าทีแบบกลุ่มตัวอย่างไม่อิสระต่อกัน พบว่า นักเรียนมีผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนหลังเรียนสูงกว่า ก่อนเรียนด้วยการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 เมื่อจำแนกตามเนื้อหา พบว่า นักเรียนมีคะแนนผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนหลังเรียนสูงกว่าก่อนเรียนอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 ทั้ง 3 เนื้อหา โดยในเนื้อหาสมบัติและปฏิกิริยาของโปรตีน และเนื้อหาสมบัติและปฏิกิริยาของลิพิดมีร้อยละของความก้าวหน้าทางการเรียนใกล้เคียงกัน เพราะเป็นหัวข้อที่นักเรียนให้ความสนใจมากที่สุด เนื่องจากเป็นเรื่องที่นักเรียนสามารถพบเห็นและนำไปใช้ในชีวิตประจำวันได้มากที่สุด ประกอบกับเป็นหัวข้อในตอนท้ายซึ่งนักเรียนสามารถทำกิจกรรมในกระบวนการจัดการเรียนการสอนได้ดีขึ้น ส่วนเนื้อหาสมบัติและปฏิกิริยาของคาร์โบไฮเดรต มีร้อยละของความก้าวหน้าทางการเรียนต่ำสุด เพราะเป็นหัวข้อในตอนต้นและนักเรียนยังไม่สามารถเชื่อมโยงกิจกรรมการเรียนการสอนให้เข้ากับชีวิตประจำวันได้ ดังนั้นนักเรียนจึงยังไม่ให้ความสนใจในการจัดกิจกรรมการเรียนการสอนมากเท่าควร ทำให้มีความก้าวหน้าน้อยที่สุด

ทั้งนี้เนื่องจากการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ร่วมกับกิจกรรม POE ทำให้นักเรียนเกิดคำถามในใจ ที่สังเกตได้จากผลของกิจกรรม POE ก่อนที่จะเรียนเนื้อหาเรื่องนั้นๆ และทำให้นักเรียนมีความสนใจอยากรู้คำตอบที่คาดคะเนไว้ซึ่งสอดคล้องและสนับสนุนกับรูปแบบของการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ได้เป็นอย่างดีส่งผลให้เมื่อเรียนแล้วเกิดความรู้มากขึ้น ทำให้เป็นส่วนหนึ่งที่สนับสนุนในการเพิ่มผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนของวิชานั้นๆ ได้ (ธวัช ยะสุคำ และศักดิ์ศรี สุภาพร, 2555)

3.2 ผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง สารชีวโมเลกุล ภายในกลุ่มของนักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มอ่อน

ผลการวิเคราะห์ความก้าวหน้าของผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนของนักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มอ่อน ด้วยการทดสอบค่าทีแบบกลุ่มตัวอย่างไม่อิสระต่อกัน พบว่า คะแนนเฉลี่ยผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนหลังเรียนของนักเรียนทั้งสามกลุ่มสูงกว่าคะแนนเฉลี่ยก่อนเรียนอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 เมื่อทำการวิเคราะห์ข้อมูลในตารางที่ 3 พบว่า โดยทั่วไปทุกเนื้อหา ค่าเฉลี่ยของคะแนนก่อนเรียน ต่ำกว่าครึ่งหนึ่งของคะแนนเต็ม ทั้งในกลุ่มปานกลางและกลุ่มอ่อน แต่เมื่อพิจารณาในกลุ่มเก่ง ค่าเฉลี่ยของคะแนนก่อนเรียน สูงกว่า ครึ่งหนึ่งของคะแนนเต็ม ยกเว้น เรื่อง สมบัติและปฏิกิริยาของลิพิด อาจเนื่องมาจากนักเรียนไม่มีพื้นฐานความรู้เดิมเกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมีของลิพิด แต่เมื่อพิจารณาความก้าวหน้าของคะแนนในหัวข้อดังกล่าวพบว่ามีความมากที่สุด ทั้งกลุ่มเก่งและกลุ่มปานกลาง ทั้งนี้เพราะเนื้อหาในเรื่องนี้จะต้องทำการทดลองจึงจะทำให้เกิดนักเรียนเกิดความเข้าใจมากที่สุด ประกอบกับเป็นหัวข้อในตอนท้ายซึ่งนักเรียนสามารถทำกิจกรรมในกระบวนการจัดการเรียนการสอนได้ดีขึ้น

ตารางที่ 3 ผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนจำแนกตามเนื้อหาหลัก เรื่อง สารชีวโมเลกุล จำแนกตามกลุ่มนักเรียน

เนื้อหาหลัก	เต็ม	ก่อนเรียน		หลังเรียน		ความก้าวหน้า		
		mean	SD	mean	SD	mean	SD	%
กลุ่มเก่ง (18 คน)	30	14.78	0.65	24.89	1.71	10.11	1.64	33.70
1. สมบัติและปฏิกิริยาของคาร์โบไฮเดรต	7	3.80	0.92	6.11	1.18	2.28	1.23	32.54
2. สมบัติและปฏิกิริยาของโปรตีน	13	7.11	1.32	11.06	1.30	3.94	1.35	30.34
3. สมบัติและปฏิกิริยาของลิพิด	10	3.83	1.20	7.72	1.53	3.89	1.41	38.89
กลุ่มปานกลาง (60 คน)	30	10.22	1.43	18.82	2.58	8.60	2.22	28.67
1. สมบัติและปฏิกิริยาของคาร์โบไฮเดรต	7	2.73	1.06	4.58	1.39	1.85	1.39	26.43
2. สมบัติและปฏิกิริยาของโปรตีน	13	4.42	1.38	8.20	1.58	3.78	1.70	29.10
3. สมบัติและปฏิกิริยาของลิพิด	10	2.30	1.22	6.03	1.45	2.97	1.65	29.67
กลุ่มอ่อน (23 คน)	30	6.61	0.50	14.30	2.64	7.70	2.51	25.65
1. สมบัติและปฏิกิริยาของคาร์โบไฮเดรต	7	1.78	1.09	3.48	1.31	1.70	1.36	24.22
2. สมบัติและปฏิกิริยาของโปรตีน	13	2.52	1.20	6.35	2.25	3.83	2.46	29.43
3. สมบัติและปฏิกิริยาของลิพิด	10	2.30	1.15	4.48	1.56	2.17	1.64	21.74
คะแนนเฉลี่ยรวมทั้งสามกลุ่ม (101 คน)	30	10.21	2.84	18.87	4.16	8.66	2.31	28.88

เมื่อพิจารณาร้อยละความก้าวหน้าทางการเรียนของนักเรียนแต่ละกลุ่มแยกตามเนื้อหา พบว่า นักเรียนกลุ่มเก่งมีร้อยละความก้าวหน้าสูงที่สุดใน เรื่อง สมบัติและปฏิกิริยาของลิพิด (ร้อยละ 38.89) มีร้อยละความก้าวหน้าต่ำใน เรื่อง สมบัติและปฏิกิริยาของโปรตีน (ร้อยละ 30.34) นักเรียนกลุ่มปานกลางมีร้อยละความก้าวหน้าในทุกเนื้อหาไม่แตกต่างกัน โดยมีความก้าวหน้าสูงที่สุดใน เรื่อง สมบัติและ

ปฏิกริยาของลิติด (ร้อยละ 29.67) รองลงมาคือ เรื่อง สมบัติและปฏิกริยาของโปรตีน (ร้อยละ 29.10) และ เรื่อง สมบัติและปฏิกริยาของคาร์โบไฮเดรต (ร้อยละ 26.43) ตามลำดับ และนักเรียนกลุ่มอ่อนมีร้อยละความก้าวหน้าสูงที่สุดใน เรื่อง สมบัติและปฏิกริยาของโปรตีน (ร้อยละ 29.43) มีร้อยละความก้าวหน้าต่ำใน เรื่อง สมบัติและปฏิกริยาของลิติด (ร้อยละ 21.74)

3.3 ความก้าวหน้าทางผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง สารชีวโมเลกุล ระหว่างกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มอ่อน

จากข้อมูลในตารางที่ 3 จะเห็นว่านักเรียนกลุ่มเก่ง มีค่าเฉลี่ยคะแนนความก้าวหน้าของผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน (ร้อยละ 33.70) มากกว่านักเรียนกลุ่มปานกลาง (ร้อยละ 28.67) และมากกว่ากลุ่มอ่อน (ร้อยละ 25.65) ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม เมื่อวิเคราะห์ด้วยการทดสอบความแปรปรวนทางเดียว (One-way ANOVA) พบว่านักเรียนกลุ่มเก่งมีร้อยละของคะแนนความก้าวหน้าทางการเรียนแตกต่างจากกลุ่มปานกลางและกลุ่มอ่อนอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 และกลุ่มปานกลางมีร้อยละของคะแนนความก้าวหน้าทางการเรียนแตกต่างกับกลุ่มอ่อนอย่างไม่มีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05

ในการเรียนด้วยกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์มักจะเรียนรู้แบบกลุ่มนักเรียนที่เก่งมักจะมีบทบาทมากที่สุด เป็นผู้ตอบคำถาม ส่วนนักเรียนคนอื่นๆ ขาดโอกาสแสดงความคิดเห็น (กนกวรรณ พลอาษา, 2549) นอกจากนี้ครูควรกระตุ้นให้นักเรียนเห็นความสำคัญของการเรียนแบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์มากขึ้นและต้องเอาใจใส่กับกลุ่มอ่อนนี้ให้มีความกระตือรือร้นและมุ่งมั่นที่จะเรียนมากขึ้นมากขึ้นด้วยและเพื่อให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น (สุธี ผลดี และศักดิ์ศรี สุภาพร, 2554)

4. บทสรุป

จากผลการจัดกิจกรรมการเรียนรู้โดยใช้กิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์พบว่า นักเรียนมีคะแนนผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนหลังเรียน (ค่าเฉลี่ย=18.87, SD = 4.16) สูงกว่าก่อนเรียน (ค่าเฉลี่ย=10.21, SD = 2.84) อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 และเมื่อพิจารณาจำแนกนักเรียนออกเป็นกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มอ่อนพบว่า นักเรียนทั้งสามกลุ่มมีคะแนนเฉลี่ยผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนหลังเรียนสูงกว่าคะแนนเฉลี่ยก่อนเรียน มีร้อยละความก้าวหน้าของผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนของนักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มอ่อน 33.70 28.67 และ 25.65 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาจำแนกผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนตามเนื้อหา พบว่า นักเรียนกลุ่มเก่ง มีความก้าวหน้ามากที่สุดในเนื้อหา เรื่อง สมบัติและปฏิกริยาของลิติด (ร้อยละ 38.89) ส่วนนักเรียนกลุ่มปานกลาง มีร้อยละความก้าวหน้าในทุกเนื้อหาไม่แตกต่างกัน โดยมีความก้าวหน้ามากที่สุดในเนื้อหา เรื่อง สมบัติและปฏิกริยาของลิติด (ร้อยละ 29.67) และนักเรียนกลุ่มอ่อน มีร้อยละความก้าวหน้ามากที่สุดในเนื้อหา เรื่อง สมบัติและปฏิกริยาของโปรตีน (ร้อยละ 29.43) อย่างไรก็ตาม จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนทางเดียวพบว่า นักเรียนกลุ่มเก่งมีความก้าวหน้าของผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนแตกต่างจากกลุ่มปานกลางและกลุ่มอ่อน แต่นักเรียนกลุ่มปานกลางและกลุ่มอ่อน มีความก้าวหน้าของผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05

5. เอกสารอ้างอิง

- กนกวรรณ พลอาษา. (2549). การเปรียบเทียบผลของการสอนแบบสืบเสาะหาความรู้ที่เน้นการเรียนรู้แบบร่วมมือกับการสอนแบบปกติที่มีต่อผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนและความสามารถในการแก้ปัญหาของนักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 5 โรงเรียนกุมภวาปี จังหวัดอุดรธานี. วิทยานิพนธ์ ศ.ค.ม., มหาวิทยาลัยสุโขทัยธรรมาธิราช.
- ชาตรี ฝ่ายคำตา. (2551). การจัดการเรียนรู้ที่เน้นกระบวนการสืบเสาะหาความรู้. วารสารศึกษาศาสตร์มหาวิทยาลัยนครสวรรค์, 11(1), 36-38.
- ธวัช ยะสุคำ และศักดิ์ศรี สุภาพร. (2555). การพัฒนาทักษะการคิดเชิงวิพากษ์และผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนด้วยกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะเรื่อง อัตรการเกิดปฏิกิริยาเคมี. วารสารศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์, 14(2), 23-34.
- ปรียานุช สดวรมณี. (2548). การพัฒนากิจกรรมในหลักสูตรเสริมเพื่อพัฒนาทักษะการคิดเชิงวิเคราะห์ของนักเรียน. วารสารศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา, 16(2), 61-71.
- รุ่งระวี ศิริบุญนาม. (2551). การเปรียบเทียบความสามารถในการคิดวิเคราะห์ผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนกลุ่มสาระการเรียนรู้วิทยาศาสตร์เรื่องกรด-เบสและเจตคติต่อการเรียนเคมีของนักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 5 ที่ได้รับการเรียนรู้แบบวัฏจักรการเรียนรู้ 7 ขั้นการเรียนรู้แบบ KWL และการเรียนรู้แบบปกติ. วิทยานิพนธ์ ศ.ค.ม., มหาวิทยาลัยมหาสารคาม.
- วิชัย ลาธิ และศักดิ์ศรี สุภาพร. (2556). การพัฒนาผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง อัตรการเกิดปฏิกิริยาเคมี ด้วยการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์. วารสารศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี. 24(1), 30-48.
- สถาบันทดสอบทางการศึกษาแห่งชาติ. (2556). ประกาศผลการทดสอบทางการศึกษาระดับชาติด้านพื้นฐาน (O-NET). สืบค้นเมื่อ 3 พฤษภาคม 2556, จาก <http://www.onetresult.niets.or.th/>
- สุธี ผลดี และศักดิ์ศรี สุภาพร. (2554). การเพิ่มผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง กรด-เบส ด้วยชุดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ที่เชื่อมโยงกับชีวิตประจำวัน. วารสารวิจัย มข. สาขามนุษยศาสตร์และสังคมศาสตร์. 1(2), 45-67.

**ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาอนุพันธ์ระหว่างบราสสิโนไรด์
และแดนซิลไฮดราซีน โดยตรวจวัดด้วยเทคนิคสเปกโตรฟลูออโรเมทรี**

**Study of the optimal conditions for the derivatization reaction
of brassinolide and dansylhydrazine detected by spectrofluorometry**

กนกพร จินดาพรรณ และ นภา ตั้งเตรียมจิตมัน*

Kanokporn Chindaphan and Napa Tangtreamjitmun*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ของบราสสิโนไรด์ โดยใช้แดนซิลไฮดราซีน เป็นรีเอเจนต์ ในตัวทำละลายเมทานอลผสมกรดไฮโดรคลอริก โดยตรวจวัดด้วยเทคนิคสเปกโตรฟลูออโรเมทรี ความยาวคลื่นที่ใช้ในการกระตุ้น และความยาวคลื่นที่สารคายแสง คือ 230 นาโนเมตร และ 310 นาโนเมตร ตามลำดับ ความเข้มข้นของรีเอเจนต์ที่ใช้ คือ 0.01 ไมโครโมลาร์ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาอยู่ที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที

คำสำคัญ : บราสสิโนไรด์ / แดนซิลไฮดราซีน / สเปกโตรฟลูออโรเมทรี

Abstract

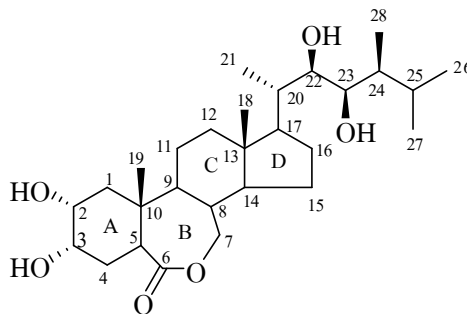
This research presents a study of the optimal conditions for derivatization of brassinolide by dansylhydrazine reagent in acidified methanol detected by spectrofluorometry. The optimized excitation and emission wavelength were 230 nm and 310 nm, respectively. The concentration of reagent was 0.01 μ M. The reaction temperature was 80°C at 10 min duration time.

Key words: Brassinolide / Dansylhydrazine / Spectrofluorometry

*Corresponding author. E-mail: napa@buu.ac.th

1. บทนำ

“บราสซิโนไรด์” หรือที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า “บราสซินส์ (brassins)” (บราสซิโนสเตียรอยด์, 2553; ชรัสนันท์ ตาชม, 2548) เป็นฮอร์โมนพืชในกลุ่มบราสซิโนสเตียรอยด์ตัวแรกที่ถูกระบุ และเป็นสารตัวที่พบมากเช่นเดียวกับแคสตาสเทอโรน (Casterone) ซึ่งมีรายงานว่า เป็นผลิตภัณฑ์จากการเกิดเมตาบอลิซึมของบราสซิโนไรด์ นอกจากนี้บราสซิโนไรด์ยังมีฤทธิ์ทางชีวภาพมากกว่าแคสตาสเทอโรนถึง 5 เท่า (Clouse, S. D., 2004) มีฤทธิ์ทางชีวภาพสูง ใช้ในปริมาณที่น้อยมากเมื่อเทียบกับฮอร์โมนกลุ่มอื่น ออกฤทธิ์ได้ในระดับความเข้มข้นต่ำมาก (นาโนโมลาร์-ไมโครโมลาร์) (Adam, G., and Marquardt, V., 1986; Srivastava, L. M., 2002) โดยสามารถพบบราสซิโนไรด์ได้ในทุกส่วนของพืช เช่น ละอองเกสร, เมล็ดอ่อน, ใบ, ลำต้น, ราก, ดอก และเนื้อเยื่ออ่อน (Pattanachatchai, N., 2010) สำหรับการหาปริมาณบราสซิโนไรด์สามารถทำได้โดยอาศัยการทำปฏิกิริยานุพันธ์กับสารประกอบในกลุ่มบอโรนิก แอซิด และทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคทางโครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง ที่มีฟลูออเรสเซนซ์เป็นตัวตรวจวัด (Gamoh, K., Kitsuwat, T., Takatsuto, S., Fujimoto, Y., and Ikekawa, N., 1988; Gamoh, K., Okamoto, N., Takatsuto, S., and Tejima, I., 1990; Gamoh, K., Omote, K., Okamoto, N., and Takatsuto, S., 1989; Gamoh, K., and Takatsuto, S., 1989; Takatsuto, S., Omote, K., Gamoh, K., and Ishibashi, M., 1990; Winter, J., Schneider, B., Meyenburg, S., Strack, D., and Adam, G., 1999) และเทคนิคทางแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (Pachthong, C., Supyen, D., Buddhasukh, D., and Jatisatienr, A., 2006) อย่างไรก็ตาม เทคนิคการวิเคราะห์เหล่านี้มีวิธีการเตรียมตัวอย่างที่ค่อนข้างยุ่งยาก และใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้นำเสนอวิธีการวิเคราะห์ใหม่สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณฮอร์โมนพืชบราสซิโนไรด์ ด้วยเทคนิคสเปกโตรฟลูออโรเมทรี โดยรีเอเจนท์ที่ใช้ คือ แคนซิลไฮดราซีน ซึ่งเป็นฟลูออโรฟอร์ที่มีรายงานว่า สามารถทำปฏิกิริยานุพันธ์กับแคสตาสเทอโรน (Borisevich, N. A., Raichenok, T. F., Khripach, V. A., Zhabinskii, V. N., and Ivanova, G. V., 2008; Winter, J., Schneider, B., Meyenburg, S., Strack, D., and Adam, G., 1999) งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ เพื่อการศึกษาลักษณะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยานุพันธ์ระหว่างแคนซิลไฮดราซีน และบราสซิโนไรด์ ซึ่งโครงสร้างคล้ายกับแคสตาสเทอโรน แสดงดังภาพที่ 1 จากนั้นจึงนำสภาวะที่เหมาะสมดังกล่าวมาใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณบราสซิโนไรด์ต่อไป



รูปที่ 1 โครงสร้างของบราสซิโนไรด์ (Zullo, M. A. T., and Adam, G., 2002)

2. วิธีการ

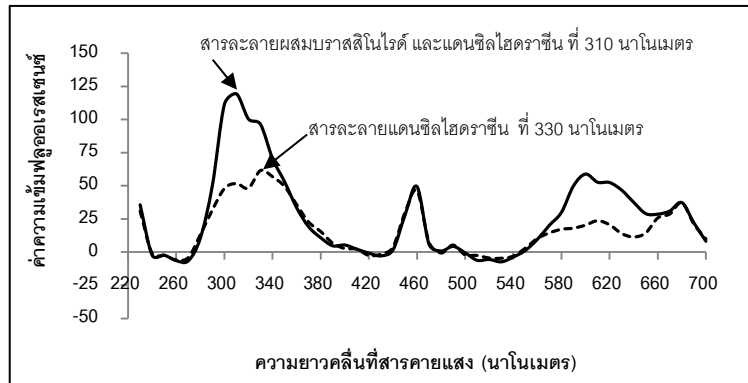
ปิเปตสารละลายมาตรฐานบราสซิโนไรด์ (ความบริสุทธิ์ 90% เกรดวิเคราะห์ ของบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศอังกฤษ) และสารละลายแคนซิลไฮดราซีน (ทำการสังเคราะห์ขึ้นเอง โดยพัฒนาวิธีการสังเคราะห์จาก Anderson, J. M. (1986)) ในตัวทำละลายเมทานอล (เกรด HPLC ของบริษัท Labscan ประเทศไทย) ที่มีกรดไฮโดรคลอริก (เกรดวิเคราะห์ ของบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน) 100 มิลลิโมลาร์ มาอย่างละ 1 มิลลิลิตร โดยเตรียมตัวทำละลายผสมเมทานอลกับกรดไฮโดรคลอริกในอัตราส่วน 99 มิลลิลิตร : 1 มิลลิลิตร ใส่ในขวดสีชาขนาด 30 มิลลิลิตร นำสารละลายผสมไปให้ความร้อนในอ่างควบคุมอุณหภูมิตามเวลาที่กำหนด ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นก่อนเติมตัวทำละลายเมทานอลที่มีกรดไฮโดรคลอริก 100 มิลลิโมลาร์ ลงไป 10 มิลลิลิตร นำสารละลายที่ได้ไปวัดค่าความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ ด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรโฟโตมิเตอร์ (รุ่น RF-1501 บริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น และรุ่น FP-6200 บริษัท Jasco ประเทศญี่ปุ่น)

3. ผลและอภิปราย

ปฏิกิริยานุพันธ์ระหว่างบราสซิโนไรด์กับรีเอเจนต์แคนซิลไฮดราซีน เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถวัดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ได้ ตัวแปรต่างๆของปฏิกิริยาที่ศึกษา มีดังนี้

3.1 ความยาวคลื่นที่เหมาะสม

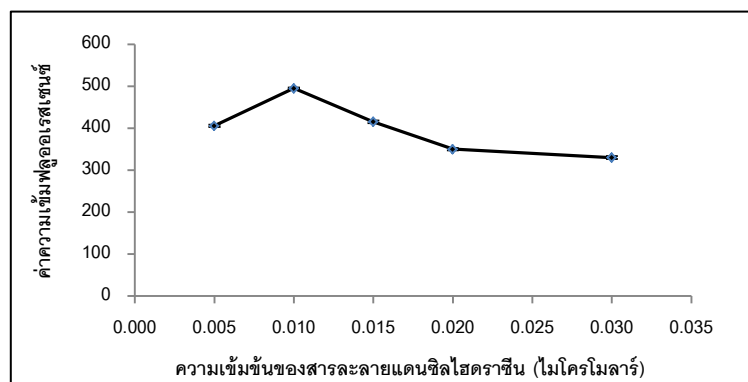
เมื่อนำสารละลายผสมของสารละลายมาตรฐานบราสซิโนไรด์ 1 นาโนโมลาร์ และสารละลายแดนซิลไฮโดรราซีน 0.01 ไมโครโมลาร์ อย่างละ 1 มิลลิลิตร ไปสแกนหาสเปกตรัมการกระตุ้น (λ_{ex}) โดยใช้เครื่องสเปกโตรฟลูออโรโฟโตมิเตอร์ รุ่น FP-6200 บริษัท Jasco ซึ่งจะได้ค่าความยาวคลื่นที่ใช้ในการกระตุ้น (λ_{ex}) ที่ 230 นาโนเมตร จากนั้นนำความยาวคลื่นที่ใช้ในการกระตุ้น (λ_{ex}) ที่ได้ไปสแกนหาความยาวคลื่นที่สารผลิตภัณฑ์คายแสง (λ_{em}) พบว่าค่าความยาวคลื่นที่สารผลิตภัณฑ์คายแสง (λ_{em}) ที่ 310 นาโนเมตร โดยที่ความยาวคลื่นทั้งสองนี้จะให้ค่าความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ที่สูงกว่าที่ความยาวคลื่นอื่นๆ ดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของสารละลายผสมบราสซิโนไรด์และแดนซิลไฮโดรราซีน

3.2 ความเข้มข้นของรีเอเจนต์

เมื่อเตรียมสารละลายแดนซิลไฮโดรราซีน 0.005, 0.01, 0.015, 0.02 และ 0.03 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ ผสมกับสารละลายมาตรฐานบราสซิโนไรด์ 1 นาโนโมลาร์ ที่ละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริก 100 มิลลิโมลาร์ในเมทานอล และนำไปทำปฏิกิริยาที่ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที วัดค่าความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ของสารผลิตภัณฑ์โดยใช้เครื่องสเปกโตรฟลูออโรโฟโตมิเตอร์ รุ่น RF-1501 บริษัท Shimadzu ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3 พบว่าความเข้มข้นของสารละลายแดนซิลไฮโดรราซีนที่ 0.01 ไมโครโมลาร์ ให้ค่าความเข้มฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ดังนั้นความเข้มข้นของรีเอเจนต์ดังกล่าวนี้จึงถูกเลือกใช้ในการทดลองต่อไป

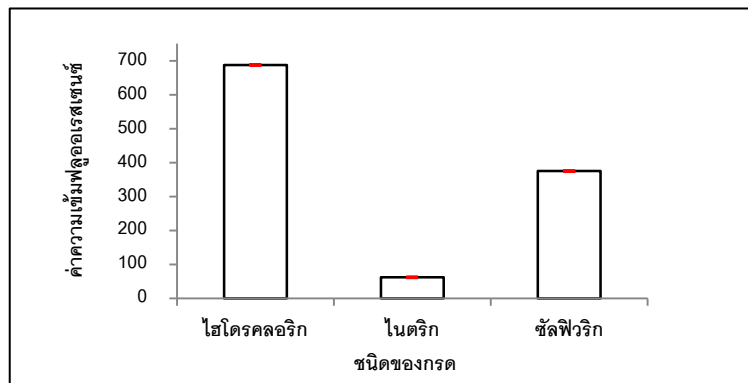


รูปที่ 3 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่ความเข้มข้นของสารละลายแดนซิลไฮโดรราซีนต่างกัน

3.3 ชนิดของกรด

เมื่อนำสารละลายผสมของสารละลายมาตรฐานบราสซิโนไรด์ 1 นาโนโมลาร์ และสารละลายแดนซิลไฮโดรราซีน 0.01 ไมโครโมลาร์ ในตัวทำละลายเมทานอลที่มีกรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก และกรดซัลฟิวริก 100 มิลลิโมลาร์ มาอย่างละ 1 มิลลิลิตร และนำไปทำปฏิกิริยาที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที วัดค่าความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ของสารผลิตภัณฑ์โดยใช้เครื่องสเปกโตรฟลูออโรโฟโตมิเตอร์

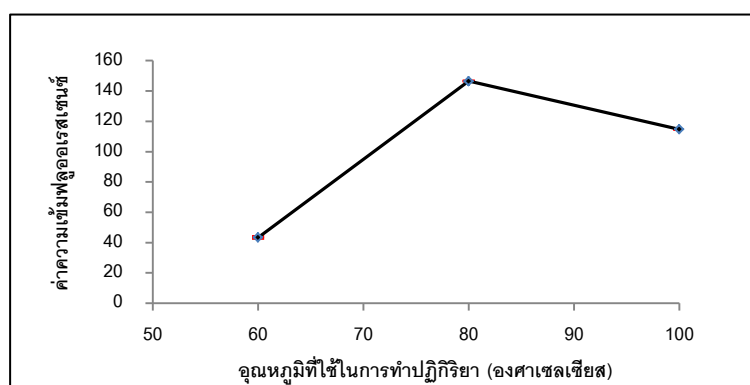
รุ่น RF-1501 บริษัท Shimadzu พบว่ากรดไฮโดรคลอริก ให้ค่าความเข้มข้นฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด รองลงมา คือ กรดซัลฟิวริก และกรดไนตริก ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4 ซึ่งมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Anderson, J.M. (Anderson, J. M., 1986) ที่ทำการศึกษาเอนไซม์สำหรับการเกิดอนุพันธ์ของสารประกอบคาร์บอนิล โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกในเมทานอลเป็นตัวทำละลาย สำหรับการหาปริมาณของกรดแอสซิติค และกรดจัสโมนิก ที่มีอยู่ในเนื้อเยื่อพืช ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง การที่ชนิดของกรด มีผลต่อค่าความเข้มข้นฟลูออเรสเซนซ์ น่าจะเกิดจากผลของแอนไอออนในสารละลายกรด เนื่องจากสารละลายกรดที่ใช้ทั้ง 3 ชนิดนั้น เป็นกรดแก่ทั้งหมด ดังนั้นค่าความเข้มข้นฟลูออเรสเซนซ์ที่ลดลง จึงเป็นผลมาจากแอนไอออนที่แตกต่างกันในกรดแต่ละชนิด ซึ่งทำให้เกิดปรากฏการณ์ quenching ขึ้น ดังนั้นกรดไฮโดรคลอริกจึงถูกเลือกใช้ผสมกับเมทานอล เพื่อใช้เป็นตัวทำละลาย



รูปที่ 4 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อใช้กรดต่างกันในการเกิดปฏิกิริยา

3.4 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

การหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายมาตรฐานบรอสลิโนไรด์ 0.01 นาโนโมลาร์ และแดนซิลไฮดราซีน 0.1 นาโนโมลาร์ อย่างละ 1 มิลลิลิตร โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 60, 80 และ 100 องศาเซลเซียส วัดค่าความเข้มข้นฟลูออเรสเซนซ์ของสารผลิตภัณฑ์โดยใช้เครื่องสเปกโตรฟลูออโรโฟโตมิเตอร์ รุ่น FP-6200 บริษัท Jasco ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 5 พบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ 80 องศาเซลเซียส เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถให้ค่าความเข้มข้นฟลูออเรสเซนซ์ที่สูงกว่าที่อุณหภูมิอื่นที่ได้ทำการศึกษา โดยระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะถูกควบคุมให้คงที่ คือ 10 นาที

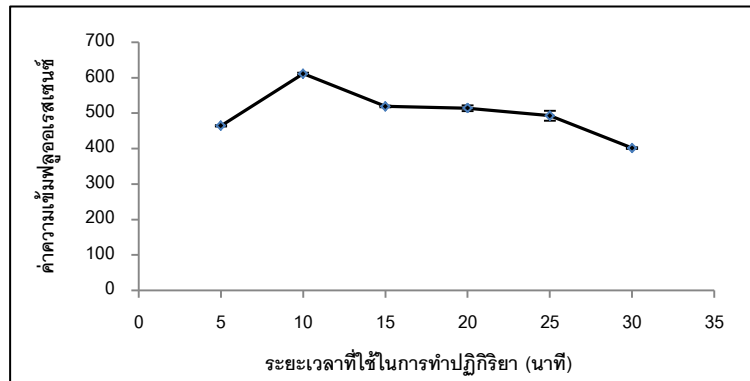


รูปที่ 5 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างกัน

3.5 ระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

เมื่อตั้งสารละลายผสมของสารละลายมาตรฐาน บรอสลิโนไรด์ 1 นาโนโมลาร์ และสารละลายแดนซิลไฮดราซีน 0.01 ไมโครโมลาร์ อย่างละ 1 มิลลิลิตร ให้เกิดปฏิกิริยาที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 นาที ตามลำดับ วัดค่าความเข้มข้นฟลูออ

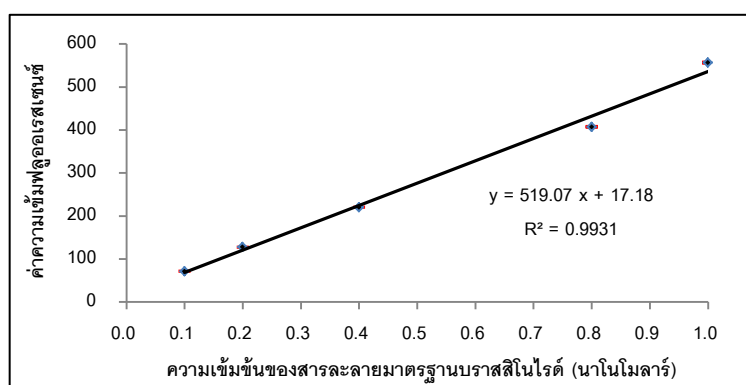
เรสเซนซ์ของสารผลิตภัณฑ์โดยใช้เครื่องสเปกโตรฟลูออโรโฟโตมิเตอร์ รุ่น RF-1501 บริษัท Shimadzu ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 6 พบว่าที่ 10 นาที ให้สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีความคายแสงฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับงานของ Weinberger, R. *et al.* (Weinberger, R., Kozioł, T., and Millington, G., 1984) ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ของสารกลุ่มคีโตสเดี่ยวรอยด์ กับแดนซิลไฮดราซีน เป็นเวลา 10 นาที เช่นเดียวกัน และไปตรวจวัดด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง เพื่อทำการหาปริมาณสารกลุ่มคีโตสเดี่ยวรอยด์ในตัวอย่างเลือด



รูปที่ 6 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อทำปฏิกิริยาที่ระยะเวลาต่างกัน

3.6 กราฟมาตรฐาน (Calibration curve)

เมื่อนำสารละลายมาตรฐานบราสสินไนด์ 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 และ 1 นาโนโมลาร์ ผสมกับสารละลายแดนซิลไฮดราซีน 0.01 ไมโครโมลาร์ ความเข้มข้นอย่างละ 1 มิลลิลิตร ในตัวทำละลายเมทานอลที่มีกรดไฮโดรคลอริก 100 มิลลิโมลาร์ จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยาที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที แล้วนำไปวัดค่าความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรโฟโตมิเตอร์ รุ่น FP-6200 บริษัท Jasco ที่ 310 นาโนเมตร (λ_{ex}) โดยความยาวคลื่นที่ใช้ในการกระตุ้นอยู่ที่ 230 นาโนเมตร (λ_{em}) ได้สมการกราฟมาตรฐาน คือ $y = 519.07x + 17.18$ ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ เท่ากับ 0.9931 ดังรูปที่ 7 แต่ต้องมีการเจือจางสารที่มีความเข้มข้น 0.8 และ 1.0 นาโนโมลาร์ โดยแฟกเตอร์การเจือจางเป็น 3 และ 4 เท่า ตามลำดับ การที่เมื่อเจือจางสารละลายแล้วทำให้ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงขึ้น แสดงว่าความเข้มข้นตั้งแต่ 0.8 นาโนโมลาร์ สารละลายมีความเข้มข้นสูงเกินไป ทำให้โมเลกุลเกิดการชนกันเอง เกิด self-quenching ฉะนั้นกราฟมาตรฐานที่ใช้งานได้จริง จากการทดลองนี้จะอยู่ในช่วงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานบราสสินไนด์ 0.1-0.4 นาโนโมลาร์



รูปที่ 7 กราฟมาตรฐานของบราสสินไนด์

4. บทสรุป

แดนซิลไฮดราซีน สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับบราสสินไนด์ได้ โดยสามารถตรวจวัดฟลูออเรสเซนซ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ กราฟมาตรฐานที่ได้มีช่วงความเป็นเส้นตรงที่แคบ และค่าฟลูออเรสเซนซ์ของสารละลายแบบลอคค่อนข้างสูง ทำให้ค่าผลต่างระหว่างสาร

ผลิตภัณฑ์และสารละลายแบบลงคีมมีค่าน้อย แต่อย่างไรก็ตามการทำอนุพันธ์ของบราสซิโนไรด์ด้วยรีเอเจนต์แดนซิลไฮดราซีนก็เป็นวิธีที่สามารถทำได้ง่าย สะดวก รวดเร็ว และวิเคราะห์ปริมาณของบราสซิโนไรด์ได้ในระดับนาโนโมลาร์ โดยสามารถพัฒนาศึกษาต่อไปประยุกต์ใช้ในตัวอย่างจริงได้ ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณของบราสซิโนไรด์ในตัวอย่างจริง ควรทำการเตรียมตัวอย่างให้มีความเข้มข้นอยู่ในช่วงของกราฟมาตรฐานจริงที่ใช้งานได้ เพื่อให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องน่าเชื่อถือยิ่งขึ้น

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณโครงการทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์ แห่งประเทศไทย ที่สนับสนุนเงินทุนการศึกษา และสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา กระทรวงศึกษาธิการ รวมถึงภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

6. เอกสารอ้างอิง

- ชรัสนันท์ ตาขม. (2548). ผลของบราสซิโนสเตียรอยด์ จิบเบอเรลลิน และออกซินต่อการเจริญเติบโตของผลลำไย. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (เกษตรศาสตร์), สาขาวิชาพืชสวน, บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- Adam, G., and Marquardt, V. (1986). Review Article Number 19 : Brassinosteroids. *Phytochemistry*, 25(8), 1787-1799.
- Anderson, J. M. (1986). Fluorescent Hydrazides for the High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Biological Carbonyls. *Analytical Biochemistry*, 152, 146-153.
- Borisevich, N. A., Raichenok, T. F., Khripach, V. A., Zhabinskii, V. N., and Ivanova, G. V. (2008). Solution electronic spectra of brassinosteroid and a synthesized conjugate of a steroid and a fluorescence label. *Journal of Applied Spectroscopy*, 75(1), 75-79.
- Clouse, S. D. (2004). Regulators of Growth : Brassinosteroids. In *Encyclopedia of Applied Plant Sciences* (1026-1035). Amsterdam: Elsevier, The Netherlands.
- Gamoh, K., Kitsuwat, T., Takatsuto, S., Fujimoto, Y., and Ikekawa, N. (1988). Determination of Trace Brassinosteroids by High Performance Liquid Chromatography. *Analytical Sciences*, 4, 533-535.
- Gamoh, K., Omote, K., Okamoto, N., and Takatsuto, S. (1989). High-performance liquid chromatography of brassinosteroids in plants with derivatization using 9-phenanthreneboronic acid. *Journal of Chromatography*, 469, 424-428.
- Gamoh, K., and Takatsuto, S. (1989). A boronic acid derivative as a highly sensitive fluorescence derivatization reagent for brassinosteroids in liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 222, 201-204.
- Gamoh, K., Okamoto, N., Takatsuto, S., and Tejima, I. (1990). Determination of traces of natural brassinosteroids as dansylaminophenylboronates by liquid chromatography with fluorimetric detection. *Analytica Chimica Acta*, 228, 101-106.
- Pachthong, C., Supyen, D., Buddhasukh, D., and Jatisatien, A. (2006). Isolation and Characterization of Brassinolide and Castasterone in the Pollen of Pumpkin. *Chiang Mai Journal of Science*, 33(1), 95-101.
- Pattanachatchai, N. (2010). Brassinosteroids : Physiological Roles in Plants. *Burapha Science Journal*, 15(1), 133-142.
- Srivastava, L. M. (2002). Chapter 9 : Brassinosteroids. In *Plant Growth and Development: Hormones and Environment* (205-215). Academic Press : Elsevier Science, United States of America.
- Takatsuto, S., Omote, K., Gamoh, K., and Ishibashi, M. (1990). Identification of Brassinolide and Castasterone in Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) Pollen. *Agricultural Biology and Chemistry*, 54(3), 757-762.
- Weinberger, R., Koziol, T., and Millington, G. (1984). Improved dansylation procedure for the determination of ketosteroids by liquid chromatography. *Chromatographia*, 19(1), 452-456.
- Winter, J., Schneider, B., Meyenburg, S., Strack, D., and Adam, G. (1999). Monitoring brassinosteroid biosynthetic enzymes by fluorescent tagging and HPLC analysis of their substrates and products. *Phytochemistry*, 51, 237-242.
- Zullo, M. A. T., and Adam, G. (2002). Brassinosteroid phytohormones - structure, bioactivity and applications. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 14(3), 143-181.
- บราสซิโนสเตียรอยด์. (2553). วันที่ค้นข้อมูล 1 กุมภาพันธ์ 2554, เข้าถึงได้จาก <http://en.wikipedia.org/wiki/Brassinosteroid>

**ค่าพีเอชและอัตราส่วนโดยโมลในการตกตะกอนเกลือแมกนีเซียม
แอมโมเนียม ฟอสเฟตจากน้ำเสียเอทานอลที่ผ่านการผลิตก๊าซชีวภาพ**
**pH and Molar Ratio of MgNH_4PO_4 Precipitation from Ethanol Wastewater after
Biogas Production**

พัทธนันท์ นาถปิ่นิจ^{1*}, เรวดี อนุวัฒน์¹, จูติรัตน์ ดิษฐ์แก้ว¹ และทวี สัปปีนันท์¹
Patthanant Natpinit^{1*}, Rewadee Anuwattana¹, Thitirat Ditkeaw¹ and Tawee Sappinunt¹
¹ฝ่ายเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมและทรัพยากร สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาเทคโนโลยีการตกตะกอนเกลือแมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟตจากน้ำเสียเอทานอลที่ผ่านการผลิตก๊าซชีวภาพ โดยศึกษาการตกตะกอนที่สภาวะต่างๆ เช่น ค่าพีเอช (8.0-11.0) และอัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่อแอมโมเนียมต่อฟอสเฟต (1.0-1.5:1:1.0-1.5) พบว่าที่ค่าพีเอช 8.5 และอัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่อแอมโมเนียมต่อฟอสเฟต ที่ 1.1:1:1 เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการตกตะกอนเกลือแมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟต ประสิทธิภาพในการกำจัดแมกนีเซียม แอมโมเนียม และฟอสเฟตมีค่าเท่ากับ 97.03%, 80.87% และ 99.90% ตามลำดับ น้ำเสียเอทานอลที่ผ่านการผลิตก๊าซชีวภาพแล้วสามารถตกตะกอนเกลือแมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟตได้ และมีประสิทธิภาพในการกำจัดแมกนีเซียม แอมโมเนียม และฟอสเฟตเท่ากับ 93.86%, 73.15% และ 92.88% ตามลำดับ

คำสำคัญ : แมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟต / น้ำเสียเอทานอล / อัตราส่วนโดยโมล / ระดับพีเอช

Abstract

This investigation aims to develop the technology of precipitation of magnesium ammonium phosphate (MAP) from ethanol wastewater after biogas production. The studied conditions of MAP precipitation were pH (8.0-11.0) and molar ratio of $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ (1.0-1.5:1:1.0-1.5). The result showed that the optimum pH, molar ratio and efficiency removal of Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} were 8.5, 1.1:1:1, 97.03%, 80.87% and 99.90% respectively. Ethanol wastewater after biogas production can be used for MAP precipitation. The efficiency removal of Mg^{2+} , NH_4^+ and PO_4^{3-} were 93.86%, 73.15% and 92.88% respectively.

Keywords : MAP / Ethanol wastewater / Molar Ratio / pH

*Corresponding author. E-mail : patthanant_n@tistr.or.th

1. บทนำ

การตกตะกอนเกลือแมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟต (Magnesium Ammonium Phosphate, MAP) เป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถนำแร่ธาตุที่มีประโยชน์ในน้ำเสียอุตสาหกรรมเอทานอลกลับมาใช้ใหม่ได้ เนื่องจากแอมโมเนียม และฟอสฟอรัส เป็นแร่ธาตุที่มีประโยชน์ต่อพืช จึงนำมาใช้เป็นปุ๋ยสำหรับการเกษตร คุณสมบัติของเกลือ MAP เป็นเกลือละลายน้ำได้ช้า และมีค่าคงที่ของการละลายเท่ากับ 2.47×10^{-13} เมื่อนำไปใช้เป็นปุ๋ยจะมีอัตราการละลายที่ต่ำ (slow-released fertilizer; SRF) (Bridger et al., 1962) พืชสามารถนำแร่ธาตุไปใช้ได้ยาวนาน นอกจากนี้ยังพบว่าเกลือ MAP ละลายได้ดีในช่วงพีเอชที่น้อยกว่า 8.5 และมากกว่า 10.5 (Ali et al., 2005) ซึ่งสภาพของดินมีระดับพีเอชที่เกลือ MAP สามารถละลายได้ดี สำหรับการตกตะกอนเกลือ MAP สามารถเกิดได้ในอัตราส่วนระหว่างแมกนีเซียมต่อแอมโมเนียมต่อฟอสเฟต ($Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$) เท่ากับ 1:1:1 (Saidou et al., 2008) เมื่อถึงสภาวะอิ่มตัวของแมกนีเซียม แอมโมเนียม และ ฟอสเฟต ที่ละลายอยู่ในน้ำเสีย จะเกิดการรวมตัวเกิดเป็นผลึก MAP ขึ้น โดยค่าพีเอชที่ตกตะกอนเกลือ MAP ได้คืออยู่ในช่วง 8.5-9 (Buchanan et al., 1994) ถ้าพีเอชสูงถึง 10.5 จะเกิดการแข่งขันตกตะกอนในรูป $Mg_3(PO_4)_2$ ทำให้ไม่สามารถกำจัดแอมโมเนียมร่วมด้วย และเกลือที่ได้ละลายน้ำได้ยากขึ้น (Shin and Lee, 1997)

การตกตะกอนเกลือ MAP จะเกิดได้ดีในช่วงระดับพีเอช 7-11 ซึ่งการละลายของเกลือ MAP จะลดลงในสารละลายที่เป็นด่าง จึงทำให้เกิดการตกตะกอนได้ แต่ที่ระดับพีเอชมากกว่า 11 จะไม่สามารถตกตะกอนแอมโมเนียมได้ เนื่องจากแอมโมเนียมถูกเปลี่ยนเป็นแอมโมเนียซึ่งมีความเสถียรมากกว่า (Westerman et al., 1985) ดังนั้นระดับพีเอชที่เหมาะสมในการตกตะกอนเกลือ MAP อยู่ที่ 7.5-9.5 (Stumm and Morgan, 1970) โดยสามารถกำจัดแอมโมเนียมได้ถึง 90% และกำจัดฟอสเฟตได้ถึง 85% เนื่องจากเกลือ MAP มีค่า equilibrium ion activity product (IAPEq) เท่ากับ 7.08×10^{-14} (Buchanan et al., 1994) นอกจากนี้พบว่าที่ระดับพีเอช 9 เกลือ MAP มีค่าการละลายต่ำสุด และตกตะกอนได้ดีที่สุด (Buchanan et al., 1994) แต่ที่ค่าพีเอช 10.5 สามารถลดปริมาณฟอสเฟตได้มากขึ้น เนื่องจากเกิดตะกอน $Mg_3(PO_4)_2$ ขึ้น (Shin and Lee, 1997) ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดฟอสเฟตเพิ่มขึ้น แต่ตะกอนที่ได้ไม่ละลายน้ำ เนื่องจากมีค่าคงที่ของการละลายต่ำกว่า MAP ($K_{sp} = 9.8 \times 10^{-25}$) (Katsuura, 1998)

การตกตะกอนเกลือ MAP เป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถลดไนโตรเจน และฟอสฟอรัสได้ โดยเป็นการนำธาตุอาหารที่มีประโยชน์กับพืชกลับมาใช้ใหม่ (Nelson et al., 2003; Chung et al., 2000; Stratful et al., 2001; Katsuura H., 1998; Elisabeth et al., 2001) เพื่อลดปริมาณแร่ธาตุที่มีประโยชน์ในน้ำเสีย และป้องกันการเกิดปัญหาการปนเปื้อนของสาหร่าย เกลือ MAP หรือชื่อทางการค้า เรียกว่า struvite จัดว่าเป็นปุ๋ยละลายช้า (slow-release fertilizer; SRFs) (Battistoni et al., 1997) โดยพืชสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้นาน ในต่างประเทศได้มีการนำกระบวนการนี้ไปใช้ในการกำจัดไนโตรเจนและฟอสฟอรัสจากน้ำเสียอุตสาหกรรม (Unitika Ltd., 1994) จากน้ำเสียชุมชน (Liberti et al., 1986; Ohlinger et al., 2000) และจากมูลวัว (Schuiling and Andrade, 1999) เป็นต้น วิธีการนี้นอกจากจะเป็นการบำบัดน้ำเสียที่ลดปริมาณแร่ธาตุได้แล้ว ยังสามารถนำแร่ธาตุที่ได้ไปใช้ประโยชน์ทางการเกษตรได้อีกด้วย และเป็นการช่วยลดต้นทุนการขนส่งน้ำเสียปริมาณมากลงพื้นที่การเกษตร เนื่องจากในปัจจุบันมีการขนถ่ายน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดแล้วไปยังพื้นที่การเกษตรในบริเวณใกล้เคียง ซึ่งมีค่าใช้จ่ายในการขนส่งค่อนข้างสูง แต่สำหรับการตกตะกอนเกลือ MAP จากน้ำเสียสามารถขนส่งเกลือ MAP ไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลายพื้นที่ และสามารถนำไปขายเป็นปุ๋ยได้ เนื่องจากเกลือ MAP หรือที่เรียกว่า Struvite จัดว่าเป็นปุ๋ยละลายช้า (slow-released fertilizer; SRF) (Bridger et al., 1962; Battistoni et al., 1997) มีแร่ธาตุที่มีประโยชน์ต่อพืช (Warmadewanthi and Liu, 2008) ซึ่งใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในและต่างประเทศ หรือนำไปเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตกรดฟอสฟอริกได้ (Giesen 2010)

2. วิธีการ

(1) ตัวแปรที่ใช้ในการทดลอง

- ค่าพีเอช ได้แก่ 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5 และ 11.0
- อัตราส่วนโดยโมลแมกนีเซียมต่อแอมโมเนียม ได้แก่ 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 และ 1.5
- อัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่อฟอสเฟต ได้แก่ 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 และ 1.5

(2) วิธีการทดลอง

- ตวงสารละลายมาตรฐานแมกนีเซียมคลอไรด์ แอมโมเนียมคลอไรด์ และไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์
- ปรับค่าพีเอชของสารละลายตามที่กำหนดไว้ ได้แก่ 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5 และ 11.0 โดยเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และใช้เครื่องกวนตลอดเวลา

- กรองแยกตะกอน นำตะกอนที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60^o เป็นเวลา 1 วัน
- ส่วนสารละลายนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบที่เหลืออยู่ ได้แก่ Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} เป็นต้น ด้วยวิธี AAS, Total Kjeldahl,

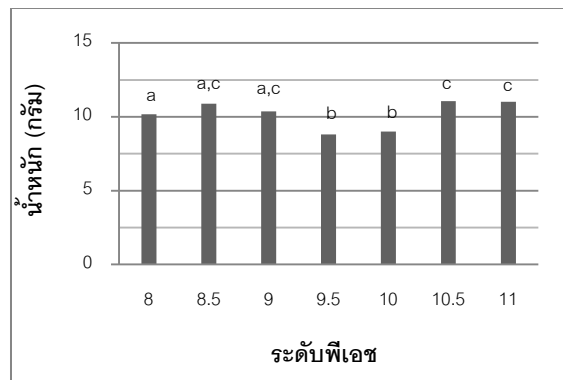
Ascorbic method ตามลำดับ

(3) การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

- การทดสอบความแตกต่างของน้ำหนักตะกอนเกลือ MAP ที่ได้จากพารามิเตอร์ที่มีผลต่อตกตะกอน เช่น pH อัตราส่วนโดยโมลของ Mg และ PO_4 เป็นต้น
- การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดแอมโมเนียม ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส จากการตกตะกอนเกลือ MAP ในน้ำเสียจริง

3. ผลและอภิปราย

การศึกษาระดับพีเอชที่มีผลต่อการตกตะกอนเกลือ MAP ดังรูปที่ 1 โดยพบว่าค่าพีเอช 8.0, 8.5 และ 9.0 มีน้ำหนักตะกอนเกลือ MAP ไม่แตกต่างกันทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 99% และที่ค่าพีเอช 8.5, 9.0, 10.5 และ 11.0 มีน้ำหนักตะกอนเกลือ MAP ไม่แตกต่างกันทางสถิติเช่นเดียวกัน โดยที่น้ำหนักตะกอนเกลือ MAP ที่ 10.5 มีปริมาณมากที่สุด และพบว่าระดับพีเอช 8.5-10.5 สามารถตกตะกอนเกลือ MAP ได้ (Ali et. al., 2005) เมื่อพิจารณาปริมาณที่เหลืออยู่ในน้ำส่วนใส ดังตารางที่ 1 พบว่าที่ค่าพีเอชตั้งแต่ 8.5 เป็นต้นไป มีปริมาณแอมโมเนียม แอมโมเนียม ฟอสเฟต ไม่แตกต่างกันทางสถิติ โดยมีร้อยละการกำจัดแอมโมเนียม แอมโมเนียม และฟอสเฟต เป็น 99.9859, 78.9260 และ 95.1606 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้น แอมโมเนียมที่เหลืออยู่ในน้ำส่วนใสลดน้อยลง แต่ปริมาณแอมโมเนียมในเกลือ MAP ไม่แตกต่างกัน เนื่องจากแอมโมเนียมถูกเปลี่ยนเป็นแอมโมเนียได้มากขึ้น ดังนั้นค่าพีเอชที่ 8.5 เป็นค่าที่เหมาะสมในการตกตะกอนเกลือ MAP (Booker et.al.,1999; Westerman et.al., 1985)



รูปที่ 1 น้ำหนักตะกอน MAP ที่ได้จากระดับพีเอชต่างๆ

โดยที่ a, b, c คือกลุ่มที่มีความแตกต่างกันของค่าเฉลี่ยทางสถิติ อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 99%

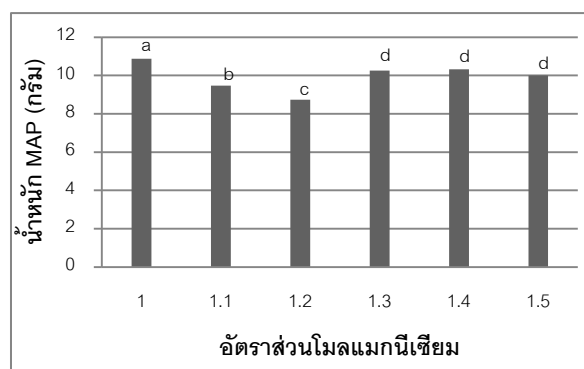
ตารางที่ 1 ปริมาณ Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} ที่เหลือในน้ำส่วนใส และในตะกอนเกลือ MAP ที่ระดับพีเอชต่างๆ

ระดับพีเอช		8	8.5	9	9.5	10	10.5	11
น้ำส่วนใส (มก.)	Mg^{2+}	1.155 ^a	0.272 ^b	0.174 ^b	0.151 ^b	0.130 ^b	0.159 ^b	0.131 ^b
	NH_4^+	200 ^a	205 ^a	188 ^a	184 ^a	172 ^a	100 ^b	105 ^b
	PO_4^{3-}	267 ^a	231 ^{a,b}	267 ^a	233 ^{a,b}	215 ^{a,b}	179 ^b	217 ^{a,b}
ตะกอนเกลือ MAP (มก.)	Mg^{2+}	1198.845 ^a	1199.728 ^b	1199.826 ^b	1199.849 ^b	1199.870 ^b	1199.841 ^b	1199.869 ^b
	NH_4^+	540 ^a	610 ^a	521 ^a	394 ^b	417 ^b	568 ^a	549 ^a
	PO_4^{3-}	4483 ^a	4519 ^{a,b}	4483 ^a	4517 ^{a,b}	4535 ^{a,b}	4571 ^b	4533 ^{a,b}
แอมโมเนียมที่ระเหย (มก.)		160 ^b	85 ^a	191 ^{b,c}	322 ^c	311 ^c	232 ^{b,c}	246 ^{b,c}
ประสิทธิภาพการกำจัด (ร้อยละ)	Mg^{2+}	99.9038 ^a	99.9774 ^b	99.9855 ^b	99.9875 ^b	99.9891 ^b	99.9868 ^b	99.9891 ^b
	NH_4^+	77.7833 ^a	77.2667 ^a	79.0833 ^a	79.5567 ^a	80.9400 ^a	88.9133 ^b	88.3400 ^b
	PO_4^{3-}	94.3813 ^a	95.1278 ^{a,b}	94.3826 ^a	95.0851 ^{a,b}	95.4707 ^{a,b}	96.2417 ^b	95.4350 ^{a,b}

หมายเหตุ a, b, c หมายถึงกลุ่มตัวอย่างที่มีความแตกต่างกันทางสถิติของค่าเฉลี่ยอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 99%

Mg²⁺ เริ่มต้น 1,200 มก. NH₄⁺ เริ่มต้น 900 มก. PO₄³⁻ เริ่มต้น 4,750 มก.

อัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่อแอมโมเนียมต่อฟอสเฟตที่มีผลต่อการตกตะกอนเกลือ MAP ที่ระดับพีเอช 8.5 พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมที่ 1.0, 1.1 และ 1.2 มีความแตกต่างกันทางสถิติกับที่อัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมที่ 1.3, 1.4 และ 1.5 ต่ออัตราส่วนโมลของแอมโมเนียมที่ 1.0 และฟอสเฟตที่ 1.0 โดยที่อัตราส่วนโดยโมลแมกนีเซียมที่ 1.0 มีน้ำหนักตะกอนเกลือ MAP มากที่สุด แต่เมื่อพิจารณาปริมาณฟอสเฟตที่เหลืออยู่ในน้ำส่วนใสหลังตกตะกอน พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลแมกนีเซียมที่ 1.1 มีปริมาณฟอสเฟตลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากเมื่ออัตราส่วนโดยโมลแมกนีเซียมเพิ่มขึ้นสามารถกำจัดฟอสเฟตได้มากขึ้น แต่ปริมาณแอมโมเนียมมีปริมาณคงที่ แสดงว่าแมกนีเซียมที่มากเกินไปสามารถเกิดตะกอนร่วมกับฟอสเฟตเป็นแมกนีเซียมฟอสเฟตได้ (Mg₃(PO₄)₂) (Nelson et al., 2003; Tunay et al., 1997; Shin and Lee 1997) โดยที่อัตราส่วนโดยโมลแมกนีเซียมที่ 1.4 สามารถกำจัดฟอสเฟตได้หมดร้อยละ 100 สำหรับอัตราส่วนโมลแมกนีเซียมที่ 1.1 พบว่า ปริมาณแมกนีเซียมที่เหลืออยู่ในน้ำส่วนใส มีปริมาณน้อยกว่า 50 มิลลิกรัม หรือมีร้อยละการกำจัดแมกนีเซียมเท่ากับ 97.0300 และมีร้อยละการกำจัดแอมโมเนียมมากที่สุดที่ 80.8668 ดังนั้นอัตราส่วนแมกนีเซียมที่ 1.1 เป็นอัตราส่วนโมลที่เหมาะสมในการตกตะกอนเกลือ MAP



รูปที่ 2 น้ำหนักตะกอนเกลือ MAP ที่ได้ ที่อัตราส่วนโมลแมกนีเซียมต่างๆ

โดยที่ a, b, c, d คือกลุ่มที่มีความแตกต่างกันของค่าเฉลี่ยทางสถิติ อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 99%

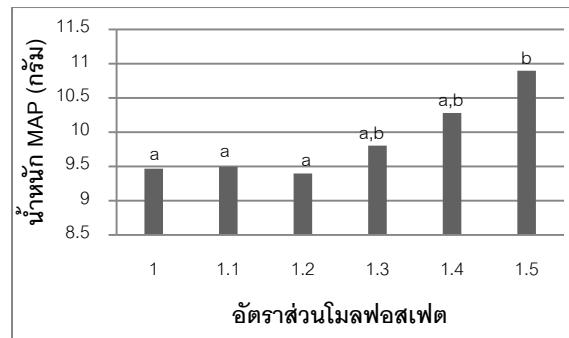
ตารางที่ 2 ปริมาณ Mg²⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻ ที่เหลือในน้ำส่วนใส และในตะกอนเกลือ MAP ที่อัตราส่วนโมลแมกนีเซียมต่างๆ

อัตราส่วนโมล Mg ²⁺		1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
น้ำส่วนใส (มก.)	Mg ²⁺	0.272 ^a	39.104 ^b	154.683 ^c	271.183 ^d	393.768 ^e	504.831 ^f
	NH ₄ ⁺	205 ^a	172 ^b	184 ^{a,c}	190 ^{a,c}	183 ^{b,c}	188 ^c
	PO ₄ ³⁻	231.431 ^a	4.953 ^b	1.008 ^b	0.564 ^b	0.000 ^b	0.000 ^b
ตะกอนเกลือ MAP (มก.)	Mg ²⁺	1199.728 ^a	1280.796 ^b	1285.317 ^b	1288.817 ^b	1286.232 ^b	1295.169 ^b
	NH ₄ ⁺	610 ^a	656 ^b	638 ^{a,b}	630 ^{a,b}	640 ^b	633 ^{a,b}
	PO ₄ ³⁻	4518.569 ^a	4745.047 ^b	4748.993 ^b	4749.436 ^b	4750.000 ^b	4750.000 ^b
แอมโมเนียที่ระเหย (มก.)		85 ^a	72 ^a	77 ^a	80 ^a	76 ^a	79 ^a
ประสิทธิภาพการกำจัด (ร้อยละ)	Mg ²⁺	99.9774 ^a	97.0300 ^b	89.2581 ^c	82.6165 ^d	76.5614 ^e	71.9538 ^f
	NH ₄ ⁺	77.2672 ^a	80.8668 ^b	79.4774 ^{b,c}	78.8378 ^{a,c}	79.6467 ^{b,c}	79.1136 ^c
	PO ₄ ³⁻	95.1278 ^a	99.8957 ^b	99.9788 ^b	99.9881 ^b	100.0000 ^b	100.0000 ^b

หมายเหตุ a, b, c, d, e, f หมายถึงกลุ่มตัวอย่างที่มีความแตกต่างกันทางสถิติของค่าเฉลี่ยอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 99%

Mg²⁺ เริ่มต้น 1,200, 1,320, 1,440, 1,560, 1,680 และ 1,800 มก. NH₄⁺ เริ่มต้น 900 มก. PO₄³⁻ เริ่มต้น 4,750 มก.

จากการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลฟอสเฟตต่อแอมโมเนียม พบว่า ที่อัตราส่วนโดยโมล 1, 1.1, 1.2, 1.3 และ 1.4 น้ำหนักตะกอนเกลือ MAP ไม่มีความแตกต่างกันทางสถิติ เมื่อพิจารณาปริมาณไอออนที่เหลืออยู่ในน้ำส่วนใส พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลฟอสเฟต 1.1 มีปริมาณฟอสเฟตเหลืออยู่ในน้ำส่วนใสเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แต่ปริมาณแมกนีเซียมลดลง และปริมาณแอมโมเนียมไม่แตกต่างกัน แสดงว่าเกิดตะกอนแมกนีเซียมฟอสเฟต (Mg₃(PO₄)₂) ร่วมด้วย เมื่ออัตราส่วนโมลฟอสเฟตเพิ่มขึ้น (Nelson et al., 2003) นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลฟอสเฟตเพิ่มขึ้น ปริมาณฟอสเฟตในตะกอนเกลือ MAP มีค่าเพิ่มขึ้นไม่มากนัก แต่ปริมาณฟอสเฟตที่เหลืออยู่ในน้ำส่วนใสมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นอัตราส่วนโดยโมลฟอสเฟต 1.0 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการตกตะกอนเกลือ MAP



รูปที่ 3 น้ำหนักตะกอนเกลือ MAP ที่ได้อัตราส่วนโมลฟอสเฟตต่างๆ

โดยที่ a,b คือกลุ่มที่มีความแตกต่างกันของค่าเฉลี่ยทางสถิติ อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 99%

ตารางที่ 3 ปริมาณ Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} ที่เหลือในน้ำส่วนใส และในตะกอนเกลือ MAP ที่อัตราส่วนโมลของฟอสเฟตต่างๆ

อัตราส่วนโมล PO_4^{3-}		1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
น้ำส่วนใส (มก.)	Mg^{2+}	39.2043 ^a	0.9050 ^b	0.4316 ^b	0.6804 ^b	0.9781 ^b	0.4790 ^b
	NH_4^+	172 ^a	167 ^a	164 ^a	188 ^a	188 ^a	192 ^a
	PO_4^{3-}	4.9527 ^a	296.6444 ^b	570.6283 ^c	1126.427 ^d	1631.666 ^e	2172.084 ^f
ตะกอนเกลือ MAP (มก.)	Mg^{2+}	1280.796 ^a	1319.095 ^b	1319.568 ^b	1319.320 ^b	1319.022 ^b	1319.5210 ^b
	NH_4^+	656 ^a	663 ^a	667 ^a	633 ^a	633 ^a	628 ^a
	PO_4^{3-}	4745.0473 ^a	4928.3556 ^{a,b}	5129.3717 ^b	5048.5331 ^b	5018.3345 ^b	4952.9158 ^{a,b}
แอมโมเนียที่ระเหย (มก.)		72 ^a	70 ^a	69 ^a	79 ^a	79 ^a	80 ^a
ประสิทธิภาพการกำจัด (ร้อยละ)	Mg^{2+}	97.0300 ^a	99.9314 ^b	99.9673 ^b	99.9485 ^b	99.9259 ^b	99.9637 ^b
	NH_4^+	80.8668 ^a	81.4408 ^a	81.7541 ^a	79.1169 ^a	79.1036 ^a	78.7213 ^a
	PO_4^{3-}	99.8957 ^a	94.3226 ^b	89.9890 ^c	81.7583 ^d	75.4637 ^e	69.5146 ^f

หมายเหตุ a, b, c, d, e, f หมายถึงกลุ่มตัวอย่างที่มีความแตกต่างกันทางสถิติของค่าเฉลี่ยอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 99%
 Mg^{2+} เริ่มต้น 1,200 มก. NH_4^+ เริ่มต้น 900 มก. PO_4^{3-} เริ่มต้น 4,750, 5,225, 5,700, 6,175, 6,650 และ 7,125 มก.

ตารางที่ 4 สมบัติน้ำเสียเอทานอลที่ผ่านการผลิตก๊าซชีวภาพแล้ว และประสิทธิภาพการตกตะกอนเกลือ MAP

	ความเข้มข้นเริ่มต้น (มก./ล.)	ความเข้มข้นสุดท้าย (มก./ล.)	ร้อยละการกำจัด
Mg^{2+}	1,875	115	93.86
NH_4^+	1,014	272	73.18
PO_4^{3-}	287	380	92.88

หมายเหตุ อัตราส่วนโมล $Mg^{2+}:NH_4^+$ เริ่มต้นเป็น 1.39 อัตราส่วนโมล $PO_4^{3-}:NH_4^+$ เริ่มต้นเป็น 0.05 ความเข้มข้น PO_4^{3-} หลังเพิ่มเติมเป็น 5,350 มก./ล.

จากตารางที่ 4 พบว่า น้ำเสียเอทานอลที่ผ่านการผลิตก๊าซชีวภาพแล้ว สามารถนำมาตกตะกอนเกลือ MAP ได้ โดยสมบัติของน้ำเสีย พบว่ามีอัตราส่วนโดยโมลแมกนีเซียมต่อแอมโมเนียมเป็น 1.39 ซึ่งมีค่ามากกว่า 1.1 แสดงว่าปริมาณแมกนีเซียมเพียงพอต่อการตกตะกอนแอมโมเนียมเป็นเกลือ MAP ได้อย่างเพียงพอ แต่มีอัตราส่วนโดยโมลฟอสเฟตต่อแอมโมเนียม เป็น 0.05 มีค่าน้อยกว่า 1 แสดงว่าปริมาณฟอสเฟตไม่เพียงพอต่อการตกตะกอนเกลือ MAP จึงจำเป็นต้องมีการเติมฟอสเฟตลงไปเพื่อให้ได้อัตราส่วนโมลฟอสเฟตเท่ากับ 1 เพื่อให้สามารถกำจัดแมกนีเซียม และแอมโมเนียมได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยร้อยละการกำจัดแมกนีเซียม แอมโมเนียม ฟอสเฟตเป็น 93.86, 73.15 และ 92.88 ตามลำดับ

4. บทสรุป

สภาวะที่เหมาะสมในการตกตะกอนเกลือ MAP อยู่ที่ค่าพีเอช 8.5 โดยมีอัตราส่วนโมลแมกนีเซียมต่อแอมโมเนียมต่อฟอสเฟตเป็น 1.1 : 1 : 1 ซึ่งมีประสิทธิภาพในการกำจัดแมกนีเซียม แอมโมเนียม และฟอสเฟตเป็น 97.03%, 80.87% และ 99.90% ตามลำดับ สำหรับน้ำเสียเอทานอลที่ผ่านการผลิตก๊าซชีวภาพแล้ว สามารถตกตะกอนเกลือแมกนีเซียมแอมโมเนียมฟอสเฟตได้ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลแมกนีเซียมต่อแอมโมเนียมต่อฟอสเฟตที่ 1.1 : 1 : 1 ที่ระดับพีเอช 8.5 มีประสิทธิภาพในการกำจัดแมกนีเซียม แอมโมเนียม และฟอสเฟตเท่ากับ 93.86%, 73.15% และ 92.88% ตามลำดับ

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) ปี 2556 คณะผู้วิจัยขอขอบคุณบริษัท เอกรัฐพัฒนา จำกัด ที่ได้เจตนาให้เอทานอลที่ผ่านการผลิตก๊าซชีวภาพ เพื่อใช้ในการงานวิจัยนี้

6. เอกสารอ้างอิง

- Ali, M.L., Schneider, P.A. and Hudson, N. (2005). Thermodynamics and solution chemistry of struvite. *Journal of Indian Institute*, 85, 141-149.
- Battistoni, P., Fava, G. and Pavan, P. (1997). Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: preliminary results. *Journal of Water Research*, 31(11), 2925-2929.
- Booker, N. A., Priestley, A. J. and Fraser, I. H. (1999). Struvite formation in wastewater treatment plants; opportunities for nutrient recovery. *Environmental Technology Journal*, 20, 777-782.
- Bridger, G.L., Salutsky, M.L. and Starosta, R.W. (1962). Metal ammonium phosphates as fertilizers. *Journal of Agric. Food. Chem.*, 10, 181-188.
- Buchanan, J.R., Mote, C.R. and Robinson, R.B. (1994). Thermodynamics of struvite formation. *Trans. ASAE*, 37, 617-621.
- Chung L., Zhan, H. and Hill, D.O. (2000). Chemical precipitation method to remove ammonia nitrogen in wastewater. *Journal of Chongqing Environmental Science*, 22(6), 54-56.
- Elisabeth, V., Munnc and Keith, B. (2001). Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Journal of Water Research*, 35(1), 151-159.
- Giesen, A. (2010). *Crystallization process enables environmental friendly phosphate removal at low costs. Phosphate recovery at the Natural History Museum. The Netherland.* pp. 1-11.
- Katsuura, H. (1998). Phosphate recovery from sewage by granule forming process. Paper presented at the International conference on phosphate recovery from sewage and animal waste. UK. Warwick University.
- Liberti, L., Limoni, N., Lopez, A., Passini, R. And Boari, G. (1986). The 10m³ h⁻¹ RIM-NUT demonstration plant at West Bari for removing and recovering N and P from wastewater. *Journal of Water Research*, 20, 735-739.
- Nelson, N.O., Mikkelsen, R.L. and Hesterberg, D.L. (2003). Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. *Journal of Bioresource Technology*, 89, 229-236.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M. and Schroeder, E.D. (2000). Postdigestion struvite precipitation using a fluidized bed reactor. *Journal of Environ. Eng.*, 126, 361-368.
- Saidou, H., Korchef, A., Moussa, B.S. and Amor, B.M. (2008). Struvite precipitation by the dissolved CO₂ degasification technique: impact of the air flow rate and pH. *Chemosphere Journal*, 74, 338-343.
- Schuilting, R.D. and Andrade, A. (1999). Recovery of struvite from calf manure. *Journal of Environ. Technol*, 20, 765-768.
- Shin, H.S. and Lee, S.M. (1997). Removal of nutrient in wastewater by using magnesium salts. *Journal of Environ. Technol*, 19, 283-290.
- Stratful, I., Scrimshaw, M.D. and Lester, J.N. (2001). Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Journal of Water Research*, 35(17), 4191-4199.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1970). *Aquatic chemistry*. Wiley-Inter-science, New York, N.Y., p. 583.
- Tunay, O., Kabdasli, I., Orhon, D and Kolcak, S. (1997). Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters. *Water Science and Technology Journal*, 36(2-3), 225-228.
- Unitika Ltd. (1994). Fertilizer produced from wastewater. *Japanese Chemistry Weekly*, 35, 2.

Warmadewanthi and Liu, J. C. (2008). *Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater*. Separation and Purification Technology, 64, 368-373.

Westerman, P.W., sailey, L.M. and Barker, J.C. (1985). Crystalline build-up in swine and poultry recycle flush systems. Agricultural Waste Utilization and Management, Paper presented at the Proceedings of the 5th International Symposium on Agricultural Wastes, 185-190.

การพัฒนาผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ โดยใช้ กิจกรรมการเรียนรู้สืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ร่วมกับเทคนิคทำนาย-สังเกต-อธิบาย Enhancement learning achievement of polymers and products by using inquiry incorporated with predict-observe-explain (P-O-E) activities

กฤษา ภูผาดแร่¹, ศักดิ์ศรี สุภาสร²

Kreetha Phupardae¹, Saksri Supasorn²

¹หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์ศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

บทคัดย่อ

การวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อพัฒนาผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ ด้วยกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ร่วมกับกิจกรรมทำนาย-สังเกต-อธิบาย (POE) จำนวน 14 ชั่วโมง กลุ่มตัวอย่าง ได้แก่ นักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 โรงเรียนสกลราชวิทยานุกูล จำนวน 102 คน ผลการวิเคราะห์ด้วยสถิติ ANOVA พบว่า นักเรียนกลุ่มเก่งและกลุ่มปานกลางมีความก้าวหน้าทางผลสัมฤทธิ์น้อยกว่ากลุ่มอ่อนอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 และการใช้กิจกรรมทำนาย-สังเกต-อธิบายในชั้นสร้างความสนใจสามารถกระตุ้นให้เกิดคำถามและหาคำตอบด้วยกระบวนการสืบเสาะได้อย่างมีประสิทธิภาพ

คำสำคัญ : การสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ / พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ / ทำนาย-สังเกต-อธิบาย

Abstract

This study aimed to improve students' learning achievement on polymers and products by using 14 hours of science inquiry incorporated with POE learning activities. The study samples were 102 Grade-12 students at Sakolraj wittayanukul School. The ANNOVA analysis showed that the learning achievement progression of both high- and middle-achieving students was statistically significantly lower than low-achieving students at p-value of 0.05. Implementing POE activity effectively encouraged students to ask question and to explore answer through the inquiry process.

Keywords : Science inquiry / Polymers and products / POE

*Corresponding author. E-mail : saksri.supasorn@gmail.com

1. บทนำ

โรงเรียนสกลราชวิทยานุกูลเป็นโรงเรียนมัธยมขนาดใหญ่พิเศษและเป็นศูนย์ของโครงการพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท.) จากผลการทดสอบทางการศึกษาระดับชาติด้านพื้นฐาน (O-NET) วิชาวิทยาศาสตร์ของนักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 ในปีการศึกษา 2554 และ 2555 พบว่า นักเรียนมีคะแนนวิชาวิทยาศาสตร์ สาระที่ 3 เรื่อง สารและสมบัติของสาร ในมาตรฐาน ว 3.2 เฉลี่ย 20.06 (SD=11.46) และ 36.33 (SD=17.77) ตามลำดับ ซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น สูงกว่าค่าคะแนนเฉลี่ยระดับจังหวัด สกลนคร (18.55, 29.99) ระดับ สพม. 23 (19.72, 31.52) และระดับประเทศ (19.82, 31.46) ตามลำดับ (สถาบันทดสอบทางการศึกษาแห่งชาติ, 2556) โดยโรงเรียนได้ตั้งเป้าหมายในการพัฒนาผลการทดสอบทางการศึกษาแห่งชาติชั้นพื้นฐานของนักเรียนระดับชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 ให้สูงกว่าค่าเฉลี่ยของปีที่ผ่านมา ซึ่งจากการวิเคราะห์ปัญหาในชั้นเรียน พบว่าเกิดจากปัจจัยหลายด้าน ได้แก่ 1) ด้านผู้สอน พบว่าครูยังขาดประสบการณ์การจัดกิจกรรมการเรียนการสอนเรื่องดังกล่าวให้หลากหลาย เนื่องจากกิจกรรมการจัดการเรียนรู้ส่วนใหญ่เป็นการบรรยาย ทำให้นักเรียนเบื่อหน่าย และไม่อยากจะเรียน 2) ด้านนักเรียน พบว่านักเรียนส่วนใหญ่ขาดความสนใจและความกระตือรือร้นในการเรียน ขาดแรงจูงใจในการเรียน ทั้งนี้เนื่องจากนักเรียนส่วนใหญ่ไม่สามารถเชื่อมโยงความรู้ที่เรียนให้เข้ากับชีวิตประจำวัน จึงทำให้เกิดความรู้สึกเบื่อหน่ายในการเรียน และ 3) ด้านบริบทของโรงเรียน เนื่องจากเป็นโรงเรียนขนาดใหญ่พิเศษจึงมีกิจกรรมต่างๆ ทำให้นักเรียนเข้าร่วมเป็นจำนวนมาก ประกอบกับในภาคเรียนที่ 1 เป็นช่วงของกิจกรรมกีฬาสีภายในทำให้นักเรียนมีเวลาในการเรียนน้อยลง ส่งผลให้นักเรียนเรียนได้ไม่เต็มที่

ผู้วิจัยได้ศึกษาเกี่ยวกับแนวคิด ทฤษฎี หลักการเกี่ยวกับการจัดการเรียนรู้ที่เน้นผู้เรียนเป็นสำคัญด้วยกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะหาความรู้หรือกระบวนการสืบเสาะ (Inquiry process) ซึ่งเป็นกระบวนการจัดการเรียนรู้ที่สามารถพัฒนาทักษะความรู้และทักษะทางวิทยาศาสตร์ของผู้เรียนได้ เนื่องจากเป็นกระบวนการเรียนรู้ที่เชื่อมโยงความรู้ของผู้เรียนที่มีมาก่อนตลอดจนพัฒนาให้มีทักษะความรู้ในขั้นที่สูงขึ้นที่ต่อเนื่องและสัมพันธ์กัน เป็นกระบวนการที่นักเรียนต้องมีการสืบค้น เสาะหา สืบเสาะตรวจสอบ และค้นคว้าด้วยวิธีการต่างๆ จนทำให้นักเรียนเกิดความเข้าใจและเกิดการรับรู้ความรู้นั้นอย่างมีความหมาย สามารถสร้างเป็นองค์ความรู้ของตนเอง สามารถนำมาใช้ได้เมื่อมีสถานการณ์ใดๆ เข้ามาเผชิญหน้า (ชาตรี ฝ่ายคำตา, 2551) การจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะหาความรู้ 5 ขั้น หรือ 5E ประกอบด้วย 5 ขั้นตอน ดังนี้ 1) ขั้นสร้างความสนใจ (Engagement) 2) ขั้นสำรวจและค้นหา (Exploration) 3) ขั้นอธิบายและลงข้อสรุป (Explanation) 4) ขั้นขยายความรู้ (Elaboration) และ 5) ขั้นประเมินผล (Evaluation) ซึ่งสามารถพัฒนาทักษะความรู้ขั้นสูงของนักเรียนได้ เนื่องจากเป็นรูปแบบการสอนที่มีการใช้ทักษะกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ที่ค่อนข้างชัดเจน มุ่งเน้นกระบวนการแก่ผู้เรียน สอนให้ผู้เรียนเกิดความอยากรู้อยากเห็น เปิดโอกาสให้ผู้เรียนได้ทำกิจกรรม แสวงหาความรู้ด้วยตนเอง สืบสวนสอบสวนเพื่อหาคำตอบสำหรับปัญหาใดปัญหาหนึ่ง โดยครูเป็นผู้อำนวยความสะดวก เพื่อให้ให้นักเรียนบรรลุเป้าหมาย ดังนั้นครูจึงต้องมีการพัฒนากระบวนการเรียนรู้ เพื่อมุ่งเน้นให้นักเรียนเป็นผู้ที่เรียนรู้และค้นพบตัวเองมากที่สุด นักเรียนควรได้รับการกระตุ้นส่งเสริมให้มีความสนใจและกระตือรือร้นที่จะเรียน มีความสงสัยเกิดคำถามในสิ่งต่าง ๆ มีความมุ่งมั่นและมีความสุขที่จะศึกษาค้นคว้า สืบเสาะหาความรู้เพื่อรวบรวมข้อมูล วิเคราะห์ผลนำไปสู่คำตอบของคำถาม สามารถตัดสินใจด้วยการใช้ข้อมูลอย่างมีเหตุผล สามารถสื่อสารข้อมูลสิ่งที่ค้นพบจากการเรียนรู้ให้ผู้อื่นเข้าใจ และสามารถนำไปแก้ปัญหาได้ (Samran, 1999; Chaowakiratipong, 2000)

จะเห็นได้ว่าการจัดกิจกรรมการเรียนรู้วิทยาศาสตร์ด้วยการสืบเสาะหาความรู้สามารถพัฒนาผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน ทักษะความรู้ขั้นสูงและทักษะทางวิทยาศาสตร์ในชั้นบูรณาการของนักเรียนได้ เนื่องจากนักเรียนได้มีบทบาทในการเรียนรู้มากขึ้น มีการฝึกปฏิบัติจริงและสามารถสร้างองค์ความรู้ด้วยตนเองโดยใช้ทักษะกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ในการสำรวจตรวจสอบและรวบรวมข้อมูลต่างๆ มาใช้เพื่ออธิบายปรากฏการณ์ธรรมชาติหรือแก้ปัญหา ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกรูปแบบการสอนแบบสืบเสาะหาความรู้โดยใช้กิจกรรมทำนาย-สังเกต-อธิบาย (POE) ในขั้นสร้างความสนใจของกิจกรรมการสืบเสาะหาความรู้ในการพัฒนาทักษะความรู้ขั้นสูงและทักษะกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ ในเรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ของนักเรียนได้ ทั้งนี้เพราะในชีวิตประจำวันของเรามีการใช้ประโยชน์จากพอลิเมอร์อย่างมากทั้งในด้านยานยนต์ การก่อสร้าง เครื่องใช้ เฟอร์นิเจอร์ ของเล่น รวมทั้งวงการแพทย์ ดังนั้นเพื่อเป็นการเชื่อมโยงให้นักเรียนใช้ความเป็นจริงในชีวิตประจำวันประกอบจากสิ่งใกล้ตัวมาใช้อธิบายหรือแก้ปัญหา ทำให้นักเรียนมีความรู้สึกรู้สึกอยากเรียนรู้มีความสนุกสนาน มีเจตคติที่ดีต่อวิชาวิทยาศาสตร์ มีความพร้อมมากขึ้นและมีผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนสูงขึ้น

2. วิธีการ

2.1 วัตถุประสงค์ของการวิจัย งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษา

2.1.1 ผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนภายในกลุ่มของนักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลางและกลุ่มอ่อน โดยเปรียบเทียบก่อนเรียนและหลังเรียนด้วยกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์

2.1.2 ความก้าวหน้าของผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนระหว่างกลุ่มของนักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มอ่อน ที่เรียนด้วยกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์

2.2 สมมติฐานการวิจัย

2.2.1 นักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลางและกลุ่มอ่อน ที่เรียนด้วยการจัดกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ มีผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนหลังเรียนสูงกว่าก่อนเรียนอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05

2.2.2 นักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลางและกลุ่มอ่อน ที่เรียนด้วยการจัดกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ มีความก้าวหน้าของผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนระหว่างกลุ่มแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05

2.3 ขอบเขตการวิจัย

2.3.1 กลุ่มตัวอย่างที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ คือ นักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6/2 และ 6/6 จำนวน 102 คน โดยเลือกแบบเจาะจงจากประชากรนักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 จำนวน 15 ห้อง 730 คน ในภาคเรียนที่ 1 ปีการศึกษา 2556 โรงเรียนสกลราชวิทยานุกูล

2.3.2 เนื้อหา เนื้อหาที่ใช้ในการทำวิจัย ได้แก่ สารการเรียนรู้เพิ่มเติม เคมีเพิ่มเติม เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ กลุ่มสาระการเรียนรู้วิทยาศาสตร์ ตามหลักสูตรแกนกลางการศึกษาขั้นพื้นฐาน พุทธศักราช 2551

2.3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง คือ แผนการจัดการเรียนรู้ด้วยกิจกรรมสืบเสาะหาความรู้ เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ ชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 จำนวน 7 แผน รวม 7 การทดลอง รวมเวลา 14 ชั่วโมง โดยแต่ละการทดลองจะเป็นแบบสืบเสาะหาความรู้ที่เริ่มต้นด้วยการสร้างความสนใจด้วยกิจกรรมทำนาย-สังเกต-อธิบาย (POE) ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 การจัดกิจกรรมการเรียนรู้ในแผนการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ (การทดลองละ 2 ชั่วโมง รวม 14 ชั่วโมง)

แผนการเรียนรู้	กิจกรรม POE	การทดลองแบบสืบเสาะ
พอลิเมอร์ธรรมชาติ	เคซีนที่แยกแล้ว ปรากฏผลิตภัณฑ์ที่ทำจากเคซีน	เคซีน พอลิเมอร์ธรรมชาติในนม
สมบัติของพอลิเมอร์	แพมเพิร์สดูดน้ำ	พอลิเมอร์ดูดน้ำ
สมบัติของพอลิเมอร์(กาว)	ตัวอย่างกาวพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่ทำเสร็จแล้ว	กาวและการเกิดพอลิเมอร์ เชื่อมขวาง
เส้นใยและสมบัติของเส้นใย	ทดสอบการดึงเนื้อเปป	การสังเคราะห์เส้นใยในลอน
สมบัติของพอลิเมอร์(โฟม)	ขามโฟมหาย	การลดขนาดโฟม
สมบัติของพลาสติก (Plastic)	แยกประเภทพลาสติก	สมบัติของพลาสติก
สมบัติของยาง	แผ่นยางพารา	ยาง-พอลิเมอร์ธรรมชาติในต้นยางพารา

ตัวอย่างกิจกรรมการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง สมบัติของพลาสติก (Plastic)

1. นักเรียนเกิดแรงสนใจและสนใจในคำถามทางวิทยาศาสตร์ โดยการทำกิจกรรม POE เรื่อง สมบัติของพลาสติก โดยให้นักเรียนทำนายว่า พลาสติกที่นักเรียนเห็นเป็นชนิดเดียวกันหรือไม่ อย่างไร พลาสติกแต่ละชนิดมีสมบัติทางกายภาพเหมือนกันหรือไม่ เราสามารถแบ่งพลาสติกออกเป็นชนิดต่างๆ ตามสมบัติใดบ้าง และนักเรียนจะมีวิธีแยกพลาสติกออกเป็นชนิดต่างๆ ได้อย่างไร จากนั้นจึงสาธิตการทดลอง แล้วให้นักเรียนสังเกตและอธิบายการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น จากนั้นถามคำถามเพื่อให้นักเรียนสืบเสาะต่อไปว่า “พลาสติกแต่ละชนิดมีความหนาแน่นเหมือนกันหรือไม่ เราสามารถแยกพลาสติกที่ไม่ทราบชนิดโดยใช้ความหนาแน่นของสารละลายได้หรือไม่ อย่างไร ”
2. นักเรียนตั้งสมมติฐาน วางแผนการทดลอง เพื่อนำข้อมูลที่ได้เก็บรวบรวมเป็นหลักฐานในการตอบคำถามว่า “ถ้าสารละลายมีความหนาแน่นน้อย จะทำให้พลาสติกที่มีความหนาแน่นมากกว่าลอยอยู่บนสารละลาย” โดยเลือกสารและวัสดุอุปกรณ์ที่กำหนดให้ใช้ในการทดลอง ซึ่งจะเกี่ยวกับการแยกชนิดพลาสติกที่ไม่มีหมายเลขจากสารละลายที่มีความหนาแน่นต่างกัน
3. จากการทดลองของนักเรียนได้ข้อมูลและหลักฐานอะไรบ้าง สามารถสร้างคำอธิบายอะไรได้บ้างเพื่อตอบคำถามข้างต้น
4. นักเรียนวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้อธิบายเชื่อมโยงเข้ากับความรู้ทางวิทยาศาสตร์ที่พบ เช่น ถ้าพลาสติกจมแสดงว่ามีความหนาแน่นน้อยกว่าสารละลายที่ใช้ทดสอบ ถ้าพลาสติกจมแสดงว่ามีความหนาแน่นมากกว่าสารละลายที่ใช้ทดสอบ ถ้าพลาสติกนั้นแขวนลอยอยู่ในเนื้อของของเหลว (ไม่จมหรือลอยอย่างชัดเจน) แสดงว่ามีความหนาแน่นใกล้เคียงกับความหนาแน่นของสารละลายที่ใช้ทดสอบ
5. ครูสุ่มนักเรียนบางกลุ่มออกมานำเสนอหน้าชั้นเรียน พร้อมทั้งตอบคำถามจากครูและเพื่อนฯ ในห้องเรียน และแต่ละกลุ่มเปรียบเทียบความเหมือนและความแตกต่างของข้อมูลและองค์ความรู้ที่ได้จากการทำกิจกรรมกับนักเรียนกลุ่มอื่นๆ

2.3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการรวบรวมข้อมูล ได้แก่ แบบทดสอบวัดผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ แบบปรนัยชนิด 4 ตัวเลือก จำนวน 30 ข้อ ตามการจำแนกของบลูม (Bloom's Taxonomy) ซึ่งประกอบด้วย แบบทดสอบทักษะความรู้ขั้นพื้นฐาน (Lower-order Cognitive Skills) ได้แก่ ความเข้าใจและการประยุกต์ใช้ (ร้อยละ 50) และแบบทดสอบทักษะความรู้ขั้นสูง (Higher-order Cognitive Skills) ได้แก่ การวิเคราะห์การสังเคราะห์ และการสร้างสรรค์ (ร้อยละ 50) ซึ่งผ่านการพิจารณาจากผู้เชี่ยวชาญ 5 คน ตรวจสอบความตรง เพื่อหาค่าความยากง่าย (p) ซึ่งอยู่ระหว่าง 0.20 - 0.80 และมีค่าอำนาจจำแนก (r) อยู่ระหว่าง 0.12 - 0.75 ค่าความเชื่อมั่น (reliability) เป็น 0.81

2.4 การเก็บรวบรวมข้อมูล

2.4.1 นักเรียนทำแบบทดสอบวัดผลสัมฤทธิ์ก่อนเรียน เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ จำนวน 30 ข้อ

2.4.2 จัดกิจกรรมการเรียนรู้ พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ ด้วยการจัดการเรียนรู้อย่างสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ จำนวน 12 ชั่วโมง ในภาคเรียนที่ 1 ปีการศึกษา 2556

2.4.3 นักเรียนทำแบบทดสอบวัดผลสัมฤทธิ์หลังเรียน เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์

2.5 การวิเคราะห์ข้อมูล ผู้วิจัยมีวิธีการวิเคราะห์ข้อมูล ดังนี้

2.5.1 เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของคะแนนผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนก่อนเรียนและหลังเรียนด้วยการจัดการเรียนรู้อย่างสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ ของนักเรียนกลุ่มตัวอย่าง โดยการวิเคราะห์ด้วยการทดสอบค่าทีแบบกลุ่มตัวอย่างไม่อิสระต่อกัน (Dependent samples t-test analysis) ในโปรแกรม SPSS for Windows

2.5.2 จำแนกนักเรียนออกเป็น 3 กลุ่มตามวิธีของ สุธี ผลดี และศักดิ์ศรี สุภาพร (2554) โดยจำแนกตามคะแนนผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนก่อนเรียนด้วยการจัดการเรียนรู้อย่างสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ โดยนักเรียนที่มีคะแนนสูงกว่า mean+SD อยู่ระหว่างในช่วง mean±SD และต่ำกว่า mean-SD จะจัดอยู่ในกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มต่ำ ตามลำดับ

2.5.3 เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของคะแนนผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนก่อนเรียนและหลังเรียนด้วยการจัดการเรียนรู้อย่างสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ ภายในกลุ่มของนักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มต่ำ โดยการวิเคราะห์ด้วยการทดสอบค่าทีแบบกลุ่มตัวอย่างไม่อิสระต่อกัน (Dependent samples T-test) ในโปรแกรม SPSS for Windows

2.5.4 เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของคะแนนความก้าวหน้าของผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนจากการจัดการเรียนรู้อย่างสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ ภายในกลุ่มของนักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มต่ำ โดยการวิเคราะห์ด้วยการทดสอบความแปรปรวนทางเดียว (One-way ANOVA) ในโปรแกรม SPSS for Windows

3. ผลและอภิปราย ผลการวิจัยในครั้งนี้สามารถอภิปรายผลได้เป็น 3 ตอน ดังนี้

3.1 ผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ ของนักเรียนทั้งหมด

จากการวัดผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน พบว่า นักเรียนกลุ่มตัวอย่างทั้งหมดมีผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนก่อนเรียนเฉลี่ย 12.23 (SD 2.53) และผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนหลังเรียนเฉลี่ย 20.74 (SD 3.04) มีคะแนนความก้าวหน้าเฉลี่ย 8.51 (SD 2.79) หรือร้อยละ 28.37 (ตารางที่ 2)

ตารางที่ 2 ผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ (* แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05)

เนื้อหาหลัก	คะแนนเต็ม	ก่อนเรียน		หลังเรียน		ความก้าวหน้า			t-test	
		mean	SD	mean	SD	mean	SD	%	t	p
1. พอลิเมอร์	13	5.64	1.62	9.11	1.41	3.65	1.20	28.08	30.71	0.001*
2. พลาสติก	9	3.66	1.33	6.08	1.11	2.42	1.18	26.89	20.71	0.001*
3. เส้นใย	4	1.40	0.98	2.50	0.70	1.10	1.00	27.50	11.09	0.001*
4. ยาง	4	1.71	1.12	3.05	1.54	1.34	1.66	33.50	8.19	0.001*
รวม	30	12.23	2.53	20.74	3.04	8.51	2.79	28.37	30.82	0.001*

จากการวิเคราะห์ด้วยการทดสอบค่าทีแบบกลุ่มตัวอย่างไม่อิสระต่อกัน พบว่า นักเรียนมีผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนหลังเรียนสูงกว่า ก่อนเรียนด้วยการจัดการเรียนรู้อย่างสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 เมื่อจำแนกตามเนื้อหา พบว่า นักเรียนมี โดยมีร้อยละความก้าวหน้าทางการเรียนสูงที่สุดในเนื้อหา เรื่อง ยาง (ร้อยละ 33.50) เพราะเนื้อหาในเรื่องนี้จะต้องทำการทดลองจึงจะทำให้

นักเรียนเกิดความเข้าใจประกอบกับเป็นหัวข้อในตอนท้ายซึ่งนักเรียนสามารถทำกิจกรรมในกระบวนการจัดการเรียนการสอนได้ดีขึ้น ส่วนเนื้อหาพอลิเมอร์ พลาสติก เส้นใย มีร้อยละของความก้าวหน้าทางการเรียนใกล้เคียงกัน โดยในเนื้อหาเรื่องพลาสติกมีร้อยละของความก้าวหน้าทางการเรียนต่ำสุด (ร้อยละ 26.89) เพราะมีกิจกรรมแบบบรรยายสนับสนุนผลการทดลองได้น้อยและเนื้อหาบางส่วนต้องอาศัยความจำเป็นส่วนใหญ่ ทำให้นักเรียนเข้าใจได้ยากจากการทดลอง ทำให้มีความก้าวหน้าน้อยที่สุด อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนหลังเรียนทั้ง 4 เนื้อหา พบว่านักเรียนมีคะแนนหลังเรียนสูงกว่าก่อนเรียนอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 ทั้ง 4 เนื้อหา ทั้งนี้เนื่องจากการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ร่วมกับกิจกรรม POE ทำให้นักเรียนเกิดคำถามในใจ ที่สังเกตได้จากผลของกิจกรรม POE ก่อนที่จะเรียนเนื้อหาเรื่องนั้นๆ และทำให้นักเรียนมีความสนใจอยากรู้คำตอบที่คาดคะเนไว้ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบของการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ได้เป็นอย่างดี ส่งผลให้เมื่อเรียนแล้วเกิดความรู้มากขึ้น นอกจากนี้การจัดกิจกรรมในครั้งนี้ได้เน้นทักษะการทักษะการคิดและทักษะความรู้ในชั้นสูงซึ่งสนับสนุนในการเพิ่มผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนของวิชานั้นๆ ได้ (ธวัช ยะสุคำ และศักดิ์ศรี สุภาพร, 2555) และยังส่งเสริมให้ผู้เรียนรู้วิธีการเก็บรวบรวมข้อมูลจากผลของการทดลองที่ได้แล้วนำมาเชื่อมโยงเข้ากับความรู้ทางวิทยาศาสตร์เพื่อนำมาสร้างคำอธิบายและตอบคำถามในตอนต้น ทั้งนี้ นักเรียนมีความเข้าใจในเนื้อหามากขึ้นเพราะได้ลงมือปฏิบัติจริงเรียนรู้กระบวนการทำงานกลุ่มรู้จักช่วยเหลือซึ่งกัน ตลอดจนสร้างองค์ความรู้ได้ด้วยตนเอง (อริยญา สติพิบูลย์, 2550)

3.2 ผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ จำแนกตามกลุ่มและเนื้อหา

จากการเปรียบเทียบผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ ภายในกลุ่มของนักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มอ่อน ด้วยการทดสอบค่าทีแบบกลุ่มตัวอย่างไม่อิสระต่อกัน พบว่า นักเรียนทั้งสามกลุ่มมีคะแนนเฉลี่ยหลังเรียนสูงกว่าคะแนนเฉลี่ยก่อนเรียนอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 ประเด็นที่น่าสนใจ เมื่อทำการวิเคราะห์ข้อมูลในตารางที่ 3 พบว่า โดยทั่วไปทุกเนื้อหาค่าเฉลี่ยของคะแนนก่อนเรียน ต่ำกว่า ครึ่งหนึ่งของคะแนนเต็ม ทั้งในกลุ่มปานกลางและกลุ่มอ่อน แต่เมื่อพิจารณาในกลุ่มเก่ง ค่าเฉลี่ยของคะแนนก่อนเรียน สูงกว่า ครึ่งหนึ่งของคะแนนเต็ม ยกเว้น เรื่อง พลาสติกและเส้นใย เนื่องจากมีเนื้อหาเกี่ยวกับการศึกษาชนิดของพลาสติกโดยอาศัยสมบัติบางประการของพลาสติกในการแบ่งพลาสติกออกเป็นประเภทต่าง ๆ เป็นจำนวนมาก ส่วนเนื้อหา เรื่อง เส้นใย จะมีเนื้อหาเกี่ยวกับเส้นใยที่ได้จากพอลิเมอร์สังเคราะห์ เป็นเนื้อหาที่ซับซ้อน อีกทั้งนักเรียนไม่มีความรู้พื้นฐานในเรื่องดังกล่าว จึงส่งผลทำให้คะแนนก่อนเรียน ต่ำกว่า ครึ่งหนึ่งของคะแนนเต็ม นอกจากนี้ยังพบว่านักเรียนมีความก้าวหน้าของคะแนนในหัวข้อ เรื่อง ยาง สูงที่สุดทั้งสามกลุ่ม เพราะเนื้อหาในเรื่องนี้จะต้องทำการทดลองจึงจะทำให้นักเรียนเกิดความเข้าใจประกอบกับเป็นหัวข้อในตอนท้ายซึ่งนักเรียนสามารถทำกิจกรรมในกระบวนการจัดการเรียนการสอนได้ดีขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนจำแนกตามเนื้อหาหลัก เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ จำแนกตามกลุ่มนักเรียน

เนื้อหาหลัก	เต็ม	ก่อนเรียน		หลังเรียน		ความก้าวหน้า		
		mean	SD	mean	SD	mean	SD	%
กลุ่มเก่ง (17 คน)	30	15.53	0.72	23.47	3.02	7.94	2.99	26.47
1. พอลิเมอร์	13	7.06	1.09	10.24	0.75	3.18	1.01	24.43
2. พลาสติก	9	4.00	0.79	6.65	0.93	2.65	1.00	29.41
3. เส้นใย	4	1.76	1.15	2.71	0.69	0.94	1.03	23.53
4. ยาง	4	2.71	0.77	3.88	2.42	1.18	2.63	29.41
กลุ่มปานกลาง (71 คน)	30	12.31	1.45	20.61	2.65	8.30	2.67	27.67
1. พอลิเมอร์	13	5.46	1.33	9.07	1.36	3.61	1.19	27.74
2. พลาสติก	9	3.86	1.32	6.10	1.11	2.24	1.15	24.88
3. เส้นใย	4	1.38	0.95	2.48	0.71	1.10	0.94	27.46
4. ยาง	4	1.61	1.09	2.96	1.35	1.35	1.48	33.80
กลุ่มอ่อน (14 คน)	30	7.79	1.53	18.07	2.30	10.29	2.64	34.29
1. พอลิเมอร์	13	3.50	1.40	7.93	1.33	4.43	1.16	34.07
2. พลาสติก	9	2.21	0.97	5.29	0.91	3.07	1.33	34.13
3. เส้นใย	4	1.07	0.83	2.36	0.63	1.29	1.27	32.14
4. ยาง	4	1.00	0.88	2.50	0.52	1.50	0.94	37.50
คะแนนเฉลี่ยรวมทั้งสามกลุ่ม (102 คน)	30	12.23	2.53	20.74	3.04	8.51	2.79	28.37

เมื่อพิจารณาร้อยละความก้าวหน้าทางการเรียนของนักเรียนแต่ละกลุ่มแยกตามเนื้อหา พบว่า นักเรียนกลุ่มเก่งมีร้อยละความก้าวหน้าสูงสุดใน เรื่อง พลาสติก (คิดเป็นร้อยละ 29.41) และเรื่องยาง (คิดเป็นร้อยละ 29.41) มีร้อยละความก้าวหน้าต่ำใน เรื่อง เส้นใย (คิดเป็นร้อยละ 23.53) นักเรียนกลุ่มปานกลางมีร้อยละความก้าวหน้าสูงสุดใน เรื่อง ยาง (คิดเป็นร้อยละ 33.80) มีร้อยละความก้าวหน้าต่ำใน เรื่อง พลาสติก (คิดเป็นร้อยละ 23.53) และนักเรียนกลุ่มอ่อนมีร้อยละความก้าวหน้าสูงสุดใน เรื่อง ยาง (คิดเป็นร้อยละ 37.50) มีร้อยละความก้าวหน้าต่ำใน เรื่อง เส้นใย (คิดเป็นร้อยละ 32.14)

3.3 ความก้าวหน้าทางผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง พอลิเมอร์และผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ ระหว่างกลุ่ม

จากตารางที่ 3 จะเห็นว่านักเรียนกลุ่มอ่อนมีค่าเฉลี่ยคะแนนความก้าวหน้าของผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน (ร้อยละ 34.29) มากกว่านักเรียนกลุ่มปานกลาง (ร้อยละ 27.67) และมากกว่ากลุ่มเก่ง (ร้อยละ 26.47) ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม เมื่อวิเคราะห์ด้วยการทดสอบความแปรปรวนทางเดียว พบว่า นักเรียนกลุ่มเก่งและกลุ่มปานกลางมีร้อยละของคะแนนความก้าวหน้าทางการเรียนน้อยกว่ากลุ่มอ่อนอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 แต่นักเรียนกลุ่มเก่งมีคะแนนความก้าวหน้าทางผลสัมฤทธิ์ไม่แตกต่างจากกลุ่มปานกลาง ทั้งนี้เพราะนักเรียนกลุ่มอ่อนมีผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนก่อนเรียน (mean=7.79, SD=1.53) และหลังเรียน (mean=18.07, SD=2.30) แตกต่างกันมาก อีกทั้งการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะเป็นกิจกรรมที่น่าสนใจและสามารถเชื่อมโยงเข้ากับบริบทชีวิตประจำวัน และได้ลงมือปฏิบัติด้วยตัวนักเรียนเอง ได้เรียนรู้ร่วมกันกับเพื่อน ได้ช่วยเหลือซึ่งกันและกัน จึงส่งผลให้นักเรียนเกิดการเรียนรู้ได้ดีและมีคะแนนความก้าวหน้าทางการเรียนสูงที่สุด

4. บทสรุป

จากผลการจัดกิจกรรมการเรียนรู้โดยใช้กิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์พบว่า นักเรียนมีคะแนนผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนหลังเรียน (mean=20.74, ส่วนเบี่ยงเบน = 3.04) สูงวกาก่อนเรียน (mean=12.23, ส่วนเบี่ยงเบน = 2.53) อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 และเมื่อพิจารณาจำแนกนักเรียนออกเป็นกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มอ่อนพบว่า นักเรียนทั้งสามกลุ่มมีคะแนนเฉลี่ยผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนหลังเรียนสูงกว่าคะแนนเฉลี่ยก่อนเรียน มีร้อยละความก้าวหน้าของผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนของนักเรียนกลุ่มเก่ง กลุ่มปานกลาง และกลุ่มอ่อน เป็น 26.47, 27.67 และ 34.29 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาจำแนกผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนตามเนื้อหา พบว่า นักเรียนกลุ่มเก่ง มีร้อยละความก้าวหน้าสูงสุดในเนื้อหา เรื่อง พลาสติก และ เรื่อง ยาง (คิดเป็นร้อยละ 29.41) ส่วนนักเรียนกลุ่มปานกลางและกลุ่มอ่อน มีร้อยละความก้าวหน้าสูงสุดในเนื้อหา เรื่อง ยาง (คิดเป็นร้อยละ 33.80 และร้อยละ 37.50 ตามลำดับ) อย่างไรก็ตาม จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนทางเดียวพบว่า นักเรียนกลุ่มเก่งและกลุ่มปานกลางมีร้อยละของคะแนนความก้าวหน้าทางการเรียนแตกต่างกับกลุ่มอ่อนอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 แต่นักเรียนกลุ่มเก่งและกลุ่มปานกลาง มีความก้าวหน้าของผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05

5. เอกสารอ้างอิง

- ชาตรี ฝ้ายคำดา. (2551). การจัดการเรียนรู้ที่เน้นกระบวนการสืบเสาะหาความรู้. วารสารศึกษาศาสตร์มหาวิทยาลัยนครสวรรค์, 11(1), 36-38.
- ธวัช ยะสุคำ และศักดิ์ศรี สุภาพร. (2555). การพัฒนาทักษะการคิดเชิงวิพากษ์และผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนด้วยกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี. วารสารศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์, 14(2), 23-34.
- ปริญญ์ สดวรมณี. (2548). การพัฒนากิจกรรมในหลักสูตรเสริมเพื่อพัฒนาทักษะการคิดเชิงวิเคราะห์ของนักเรียน. วารสารศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา, 16(2), 61-71.
- วิชัย ลาธิ และศักดิ์ศรี สุภาพร. (2556). การพัฒนาผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ด้วยการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์. วารสารศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี. 24(1), 30-48.
- สถาบันทดสอบทางการศึกษาแห่งชาติ. (2556). ประกาศผลการทดสอบทางการศึกษาระดับชาติด้านพื้นฐาน (O-NET). สืบค้นเมื่อ 3 พฤษภาคม 2556, จาก <http://www.onetresult.niets.or.th/>
- สุธี ผลดี และศักดิ์ศรี สุภาพร. (2554). การเพิ่มผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง กรด-เบส ด้วยชุดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ที่เชื่อมโยงกับชีวิตประจำวัน. วารสารวิจัย มข. สาขามนุษยศาสตร์และสังคมศาสตร์. 1(2), 45-67.
- Chaowakirapong, N. (2002). Training materials : Learning management with various learner-centered techniques. (in Thai). Bangkok : Office for Educational Reform.
- Samran, C. (1999). Teachers and classrooms in 2000. Bangkok : Office of the National Education Commission.

การจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะร่วมกับแบบเปรียบเทียบเพื่อพัฒนามโนคติทาง วิทยาศาสตร์ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ของนักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 5

Implementation of inquiry incorporated with analogy learning approach to enhance
scientific concepts of chemical reaction rate for grade-11 students

พนิดา กันยะกาญจน์¹ และ ศักดิ์ศรีสุภาสร^{2*}

Panida Kanyakran¹ and Saksri Supasorn^{2*}

¹หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์ศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

บทคัดย่อ

การวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อพัฒนามโนคติทางวิทยาศาสตร์ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ด้วยกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะร่วมกับแบบเปรียบเทียบ โดยศึกษากับนักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 5 โรงเรียนเชียงแก้วพิทยาคม จำนวน 44 คน จากการวิเคราะห์หามโนคติเป็นร้อยละของมโนคติถูกต้อง คลาดเคลื่อน และผิด พบว่า นักเรียนมีร้อยละมโนคติก่อนเรียนเป็น 13.69, 38.45 และ 47.86 ตามลำดับ และร้อยละมโนคติหลังเรียนเป็น 64.72, 24.65 และ 10.63 ตามลำดับ และเมื่อเวลาผ่านไป 30 วันพบว่านักเรียนมีร้อยละมโนคติเป็น 70.63, 21.16 และ 8.21 ตามลำดับ จากการทดสอบค่าทีแบบกลุ่มตัวอย่างไม่อิสระต่อกัน พบว่า นักเรียนมีคะแนนมโนคติหลังเรียน (mean 45.05, SD 6.28) สูงกว่าก่อนเรียน (mean 19.79, SD 3.08) แต่ไม่แตกต่างกับคะแนนวัดความคงทนทางการเรียน (mean 48.02, SD 8.96) อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ $p < 0.05$

คำสำคัญ: การสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ / การเปรียบเทียบ / มโนคติคลาดเคลื่อน / มโนคติผิด

Abstract

This main purpose of this research was to enhance scientific concepts of chemical reaction rate by implementing inquiry incorporated with analogy learning approach. Forty-four Grade 11 students at Chiangkaew Pittayakom School were the target group. The percentages of students' conceptions were categorized as good-, alternative-, and mis-conception. Before the implementation, the percentages were 13.69, 38.45, and 47.86, respectively. Right after the implementation, the percentages were 64.72, 24.65, and 10.63, respectively. Thirty days after the implementation, the percentages were 70.63, 21.16, and 8.21, respectively. The dependent samples t-test analysis indicated that the post-test conception score (mean 45.05, SD 6.28) was statistically significantly higher than the pre-test score (mean 19.79, SD 3.08), but not statistically significantly different from the retention score (mean 48.02, SD 8.96) at p-value of 0.05.

Keywords : Science Inquiry / Analogy / Alternative conception / Misconception

*Corresponding author. E-mail : saksri.supasorn@gmail.com

1. บทนำ

การจัดการเรียนการสอนในชั้นเรียนเป็นสิ่งที่สำคัญที่จะช่วยพัฒนาและส่งเสริมให้นักเรียนสร้างองค์ความรู้ได้ด้วยตนเอง (ปฐมาภรณ์ พิมพ์ทอง, 2551) อย่างไรก็ตามผู้เรียนแต่ละคนล้วนแต่มีประสบการณ์เดิมหรือชีวิตประจำวันที่แตกต่างกันไป การส่งเสริมให้ผู้เรียนเกิดการเรียนรู้จึงจำเป็นต้องสำรวจมโนคติเดิมที่ผู้เรียนแต่ละคนมีอยู่ซึ่งมโนคติของผู้เรียนบางคนอาจเป็นมโนคติที่ไม่สอดคล้องกับมโนคติทางวิทยาศาสตร์ หรือที่เรียกว่ามโนคติทางเลือก (Alternative conception) จากนั้นจึงส่งเสริมให้นักเรียนปรับเปลี่ยนมโนคติเดิมที่เป็นมโนคติทางเลือกของตนให้สอดคล้อง กับมโนคติที่เป็นที่ยอมรับทางวิทยาศาสตร์ (Scientific conception)

การสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ (Science inquiry) เป็นกิจกรรมที่นักเรียนได้ปฏิบัติและเรียนรู้โดยใช้ทักษะกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ในการสำรวจตรวจสอบและรวบรวมข้อมูลต่างๆ มาใช้เพื่ออธิบายปัญหาหรือปรากฏการณ์ธรรมชาติ (ชาติศรี ฝ่ายคำตา, 2551) ซึ่งการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์สามารถพัฒนาความรู้วิทยาศาสตร์ ทักษะกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ ซึ่งในขั้นตอนของการสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์จะเป็นพื้นฐานที่เชื่อมโยงกันและกัน ซึ่งจะช่วยเสริมให้นักเรียนได้คิดอย่างมีวิจารณญาณ และสร้างเป็นองค์ความรู้ได้ด้วยตนเอง การจัดการเรียนรู้เช่นนี้มีความเหมาะสมกับผู้เรียนหลายระดับ เพราะช่วยให้ผู้เรียนที่มีผลสัมฤทธิ์ต่ำเข้าใจมโนคติเรื่องที่เรียนได้ดีขึ้น และยังพัฒนาสติปัญญาขั้นสูงสำหรับนักเรียนที่มีผลสัมฤทธิ์สูงด้วย (ศักดิ์ศรี สุภาพร, 2554)

การสอนแบบเปรียบเทียบเป็นกระบวนการพิจารณาความคล้ายคลึงกันระหว่างมโนคติสองมโนคติที่แตกต่างกัน มโนคติหนึ่งเป็นมโนคติที่ใช้ในการเปรียบเทียบหรือรู้จัก เรียกว่า Analog และอีกมโนคติเป็นมโนคติเป้าหมายหรือไม่รู้จัก เรียกว่า Target (อรรพรรณ หอมพรมมา, 2553) มโนคติที่คุ้นเคยเป็นมโนคติที่รู้จักเป็นอย่างดี พบเห็นในชีวิตประจำวัน เป็นประสบการณ์ที่ผ่านมา หรือเคยเรียนรู้มาแล้ว และเข้าใจดีอยู่แล้ว ส่วนมโนคติที่ไม่คุ้นเคยอาจจะเป็นมโนคติใหม่ เนื้อหาที่ต้องการเรียนรู้ ความรู้ใหม่ๆ ที่พบในห้องเรียน หรือพบในชีวิตประจำวัน และเป็นมโนคติที่ยังไม่เข้าใจ การเชื่อมโยง (Mapping) มโนคติที่ใช้ในการเปรียบเทียบไปสู่มโนคติใหม่ เป็นการวิเคราะห์หาคุณลักษณะ (Attribute) ที่คล้ายคลึงกันระหว่างมโนคติทั้งสอง เพื่อทำความเข้าใจมโนคติใหม่โดยใช้ความรู้พื้นฐานจากมโนคติที่ใช้ในการเปรียบเทียบ และยังเป็นการวิเคราะห์หาคุณลักษณะที่มโนคติทั้งสองไม่คล้ายคลึงกัน หรือค้นหาจุดที่มโนคติทั้งสองแตกต่างกัน

จากรายงานของสำนักทดสอบการศึกษาระดับชาติขั้นพื้นฐาน (O-NET) พบว่าคะแนนเฉลี่ยวิทยาศาสตร์ของนักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 โรงเรียนเชียงแก้วพิทยาคม ปีการศึกษา 2554 และ 2555 มีค่าร้อยละ 23.48 และ 28.29 ซึ่งมีค่าต่ำกว่าเกณฑ์ของระดับประเทศ ซึ่งค่าเฉลี่ย 27.90 และ 33.10 ตามลำดับ (สถาบันทดสอบทางการศึกษาแห่งชาติ, 2555) แต่เป้าหมายของโรงเรียนต้องการพัฒนาให้มีค่าเฉลี่ยสูงขึ้นทุกปี ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาผลการทดสอบทางการศึกษาแห่งชาติขั้นพื้นฐาน (O-NET) ของนักเรียนระดับชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 ให้สูงขึ้นตามเป้าหมายของโรงเรียน จึงจำเป็นต้องยิ่งที่จะต้องได้รับการพัฒนามโนคติทางวิทยาศาสตร์และกระบวนการจัดกิจกรรมการเรียนรู้ ซึ่งจะส่งผลต่อผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน อีกทั้งในวิชาเคมีนักเรียนส่วนใหญ่มีแนวคิดว่าเป็นวิชาที่ยาก และนักเรียนจำนวนมากมีมโนคติคลาดเคลื่อน เพราะเนื้อหาส่วนมากเป็นนามธรรม ซึ่งยากต่อการทำความเข้าใจ ยิ่งถ้านักเรียนมีมโนคติพื้นฐานไม่เพียงพอ ยิ่งเพิ่มความยากลำบากในการเรียนรู้เนื้อหาวิชาเคมี นักเรียนจึงเกิดความเบื่อหน่ายในการเรียนรายวิชานี้ ดังนั้นในการจัดการเรียนการสอนจึงควรเน้นให้นักเรียนได้ปฏิบัติและเรียนรู้โดยใช้ทักษะกระบวนการทางวิทยาศาสตร์เพื่อสืบเสาะหาความรู้และสร้างองค์ความรู้ขึ้นมาด้วยตนเอง ทั้งกิจกรรมควรเน้นให้นักเรียนได้จินตนาการเนื้อหาที่เป็นนามธรรมให้เป็นรูปธรรมโดยสิ่งที่ใช้ในการเปรียบเทียบหรือเป็น Analog ใกล้เคียงกับสิ่งที่นักเรียนคุ้นเคย และยังทำให้นักเรียนเข้าใจมากขึ้น (อรรพรรณ หอมพรมมา, 2553) ทั้งยังช่วยให้นักเรียนจดจำเนื้อหาที่เรียนได้ง่ายและมีความคงทนในการจดจำ (ศรีบุญตาม ใจมศรี, 2553) ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจศึกษามโนคติทางวิทยาศาสตร์ (Scientific concept) และพัฒนาผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีโดยจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะร่วมกับแบบเปรียบเทียบเพื่อสร้างแรงจูงใจและความสนใจ อีกทั้งกระตุ้นให้นักเรียนสนุก ทำท่าย รวมถึงสามารถสื่อความหมาย อธิบายเนื้อหาที่ซับซ้อน ยุ่งยาก โดยช่วยให้นักเรียนเข้าใจเนื้อหาได้ง่ายมากขึ้น

2. วิธีการ

2.1 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษามโนคติทางวิทยาศาสตร์ก่อนเรียน หลังเรียน และความคงทนของความรู้ของนักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 5 โดยใช้การจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะร่วมกับแบบเปรียบเทียบ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

2.2 สมมติฐานการวิจัย

2.2.1 นักเรียนที่เรียนด้วยการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะร่วมกับแบบเปรียบเทียบ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี มีคะแนนในมิตินหลังเรียนสูงกว่าก่อนเรียน แต่ไม่แตกต่างกับคะแนนความคงทนของความรู้ที่ยั่งยืนสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05

2.2.2 นักเรียนที่เรียนด้วยการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะร่วมกับแบบเปรียบเทียบ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี มีร้อยละของมิตินมิตินถูกต้องมากกว่าร้อยละ 50 ทุกหัวข้อในเรื่องอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

2.3 ขอบเขตการวิจัย

2.3.1 กลุ่มตัวอย่างที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ คือ นักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 5/1 จำนวน 44 คน โดยเลือกแบบเจาะจงจากประชากรนักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 5 จำนวน 2 ห้อง รวม 61 คน ในภาคเรียนที่ 2 ปีการศึกษา 2556 โรงเรียนเชียงแก้วพิทยาคม

2.3.2 เนื้อหาที่ใช้ในการทำวิจัยได้แก่ สารการเรียนรู้เพิ่มเติม เคมีเพิ่มเติม เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี กลุ่มสาระการเรียนรู้วิทยาศาสตร์ ตามหลักสูตรแกนกลางการศึกษาขั้นพื้นฐาน พุทธศักราช 2551

2.3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษา

2.3.3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง คือ แผนการเรียนรู้แบบสืบเสาะร่วมกับแบบเปรียบเทียบ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 5 จำนวน 7 แผน 15 ชั่วโมง (ตารางที่ 1)

ตารางที่ 1 กิจกรรมการเรียนรู้ในแต่ละแผนการเรียนรู้แบบสืบเสาะร่วมกับแบบเปรียบเทียบ

แผนการเรียนรู้	ชั่วโมง	กิจกรรม
1. ความหมายและการคำนวณอัตรา	3	เปรียบเทียบการวิ่งในระยะทางที่เท่ากันต่างเวลา
2. แนวคิดเกี่ยวกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี	2	เปรียบเทียบการเป่าก้อนดินน้ำมันขึ้นภูเขา
3. ผลของสารบางชนิดที่มีต่ออัตรา	2	การทดลองแบบสืบเสาะ/เปรียบเทียบการละลายเร็วในอ่าง
4. ผลของพื้นที่ผิวที่มีต่ออัตรา	2	การทดลองแบบสืบเสาะ/เปรียบเทียบการละลายของน้ำตาลก้อนและเกล็ดน้ำตาล
5. ผลของความเข้มข้นที่มีต่ออัตรา	2	การทดลองแบบสืบเสาะ/เปรียบเทียบความน่าจะเป็นของการจับคู่รูปภาพ
6. กลไกของตัวเร่งที่มีต่ออัตรา	2	การทดลองแบบสืบเสาะ/เปรียบเทียบการเป่าก้อนดินน้ำมันขึ้นภูเขา
7. ผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตรา	2	การทดลองแบบสืบเสาะ/เปรียบเทียบการคว่ำเมล็ดข้าวเปลือก
รวม	15	

2.3.3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการรวบรวมข้อมูล ได้แก่ แบบทดสอบวัดผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนและวัดมโนคติแบบปรนัยชนิดตัวเลือก 2 ลำดับชั้น (2-tier multiple choice conceptual test) เรื่องอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี จำนวน 30 ข้อ โดยผ่านความเห็นชอบจากอาจารย์ที่ปรึกษาและผู้เชี่ยวชาญ จำนวน 5 ท่าน ซึ่งผู้เชี่ยวชาญด้านเนื้อหา 4 ท่าน และผู้เชี่ยวชาญด้านการวัดและประเมินผล 1 ท่าน แบบทดสอบประกอบด้วย 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นตัวเลือกของคำตอบชนิด 3 ตัวเลือก และส่วนที่สองเป็นเหตุผล 3 ตัวเลือกหรือเป็นการเขียนเหตุผลประกอบที่เลือกคำตอบในส่วนที่ 1 โดยมีค่าความยากง่าย (P) ตั้งแต่ 0.20 – 0.80 ค่าอำนาจจำแนก (r) ตั้งแต่ 0.27 – 1.00 และค่าความเชื่อมั่นเท่ากับ 0.85

2.4 การเก็บรวบรวมข้อมูล

2.4.1 ทดสอบก่อนเรียน (Pre – Test) ในกลุ่มตัวอย่าง โดยให้นักเรียนทำแบบทดสอบวัดผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนและวัดมโนคติ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี จำนวน 30 ข้อ

2.4.2 ดำเนินการจัดกิจกรรมการเรียนรู้โดยใช้การจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะร่วมกับแบบเปรียบเทียบตามแผนการเรียนรู้ที่สร้างไว้จำนวน 7 แผน รวม 15 ชั่วโมง ในภาคเรียนที่ 2 ปีการศึกษา 2556

2.4.3 ทดสอบหลังเรียน (Post – Test) ในกลุ่มตัวอย่าง โดยให้นักเรียนทำแบบทดสอบวัดผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนและวัดมโนคติ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ชุดเดิมแต่มีการสลับข้อคำถาม จำนวน 30 ข้อ

2.4.4 เมื่อเวลาผ่านไป 30 วัน ทดสอบหลังเรียน (Post – Test) อีกครั้ง ในกลุ่มตัวอย่าง โดยให้นักเรียนทำแบบทดสอบวัดผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนและวัดมโนคติ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ชุดเดิมจำนวน 30 ข้อ

2.5 การวิเคราะห์ข้อมูล

ผู้วิจัยมีวิธีการวิเคราะห์ข้อมูล ดังนี้

2.5.1 ผู้วิจัยได้ตั้งเกณฑ์ในการให้คะแนนผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนและวัดมโนคติแต่ละข้อดังนี้ ถ้าตอบถูกต้องทั้งตัวเลือกและเหตุผล ถือว่าเข้าใจมโนคติถูกต้องได้ 2 คะแนน (Good conceptions) ถ้าตอบถูกต้องส่วนใดส่วนหนึ่ง ถือว่านักเรียนมีมโนคติคลาดเคลื่อนหรือมโนคติทางเลือกหรือคลาดเคลื่อน (Alternative conceptions) ได้ 1 คะแนน ถ้าตอบผิดทั้งสองส่วน ถือว่านักเรียนมีมโนคติที่ผิด (Misconceptions) ได้ 0 คะแนน (ปรับปรุงจาก สมเจตน์ อูระศิลป์ และศักดิ์ศรี สุภาพร, 2554)

2.5.2 เปรียบเทียบคะแนนสอบวัดผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนระหว่างก่อนเรียนและหลังเรียนในกลุ่มตัวอย่าง โดยการวิเคราะห์ด้วยสถิติค่าที่แบบกลุ่มตัวอย่างไม่อิสระต่อกัน (Dependent samples t-test) ที่ระดับนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05

2.5.3 เปรียบเทียบคะแนนวัดความคงทนทางการเรียนระหว่างคะแนนหลังเรียนและคะแนนวัดความคงทนทางการเรียนในกลุ่มตัวอย่าง โดยการวิเคราะห์ด้วยสถิติค่าที่แบบกลุ่มตัวอย่างไม่อิสระต่อกันที่ระดับนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05

3. ผลและอภิปราย ข้อมูลการวิจัยในครั้งนี้สามารถแยกวิเคราะห์ออกเป็น 2 ประเด็น ดังนี้

3.1 คะแนนมโนติก่อนเรียน หลังเรียน และความคงทนทางการเรียน เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

จากการวัดมโนคติ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี พบว่า นักเรียนมีคะแนนเฉลี่ยก่อนเรียนเป็น 19.79 (SD 3.08) และคะแนนเฉลี่ยหลังเรียนเป็น 45.05 (SD 6.28) คิดเป็นคะแนนเฉลี่ยความก้าวหน้า 25.61 หรือร้อยละ 42.68 และเมื่อศึกษาความคงทนทางการเรียนเมื่อเวลาผ่านไป 30 วันพบว่านักเรียนมีคะแนนความคงทนเฉลี่ยเป็น 48.02 (SD 8.96) จากการวิเคราะห์ทางสถิติเพื่อเปรียบเทียบคะแนนก่อนเรียนและหลังเรียน คะแนนหลังเรียนและคะแนนวัดความคงทนทางการเรียนด้วยการทดสอบค่าที่แบบกลุ่มตัวอย่างไม่อิสระต่อกัน พบว่า นักเรียนมีคะแนนมโนคติหลังเรียนสูงกว่าก่อนเรียน อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ $p < 0.05$ และ คะแนนมโนคติหลังเรียนไม่แตกต่างกับคะแนนวัดความคงทนทางการเรียนอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ $p < 0.05$ ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนก่อนเรียน หลังเรียน และความคงทนทางการเรียน เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

คะแนน	Mean	SD	ผลต่างค่าเฉลี่ย (SD)	t	df	p
ก่อนเรียน	19.79	3.08	25.61 (7.10)	24.47	42	0.000
หลังเรียน	45.05	6.28				
คงทน	48.02	8.96	2.98 (9.55)	2.021	42	0.050

* แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ค่า $p < 0.05$

ผู้วิจัยได้จำแนกคะแนนเฉลี่ยตามหัวข้อ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ดังแสดงในตารางที่ 3 ซึ่งจะเห็นได้ว่านักเรียนมีร้อยละของความก้าวหน้าสูงสุดคือ 62.83 ในเรื่องการคำนวณเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ทั้งนี้เนื่องจากเป็นเนื้อหาที่ยังไม่ซับซ้อนมากนักเมื่อนักเรียนสามารถเข้าใจหลักการคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวนักเรียนก็สามารถเข้าใจมโนคติในเรื่องนั้นได้ดี อีกทั้งในชั้นขยายความรู้ได้ใช้กิจกรรมการเปรียบเทียบสิ่งที่เหมือนและสิ่งที่ต่างระหว่างการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยากับการหาอัตราเร็วในการวิ่งซึ่งนักเรียนสามารถพบเห็นและนำไปใช้ในชีวิตประจำวันได้มากที่สุด

ตารางที่ 3 ผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนก่อนเรียนหลังเรียนและความคงทนของความรู้แยกตามหัวข้อ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

หัวข้อ (อัตรา=อัตราการเกิดปฏิกิริยา)	คะแนน เต็ม	ก่อนเรียน		หลังเรียน		%	ความคงทน	
		Mean	SD	Mean	SD		Mean	SD
1 ความหมายของอัตรา	4	1.55	0.66	3.86	0.51	57.75	3.86	0.46
2 การคำนวณเกี่ยวกับอัตรา	6	0.82	0.39	4.59	1.14	62.83	4.68	1.13
3 แนวคิดเกี่ยวกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี	14	3.30	1.34	9.93	2.92	47.36	10.60	2.04
4 ผลของสารบางชนิดที่มีต่ออัตรา	4	0.91	0.96	3.18	0.83	56.75	3.34	0.66
5 ผลของพื้นที่ผิวที่มีต่ออัตรา	8	2.14	0.95	5.48	1.52	41.75	6.09	1.41
6 ผลของความเข้มข้นที่มีต่ออัตรา	8	3.45	0.82	6.57	1.44	39.00	7.07	1.56
7 กลไกของตัวเร่งที่มีต่ออัตรา	8	4.02	1.75	5.66	2.02	20.50	6.02	1.60
8 ผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตรา	8	3.52	1.21	6.05	1.58	31.63	6.55	1.89
รวม	60	19.79	3.08	45.05	6.28	44.70	48.02	8.96

นักเรียนมีร้อยละของความก้าวหน้าน้อยที่สุด คือ 20.50 ในเรื่องกลไกของตัวเร่งที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีทั้งนี้เนื่องจากเป็นหัวข้อที่ซับซ้อนและค่อนข้างเป็นนามธรรมต้องใช้จินตนาการ ดังนั้นอาจจะเป็นขีดจำกัดของนักเรียนในระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายที่จะสามารถเพิ่มการพัฒนาศักยภาพการเรียนรู้และความเข้าใจ จึงส่งผลทำให้ร้อยละความก้าวหน้าต่ำที่สุด (ตาราง 3) และเมื่อพิจารณาคะแนนเฉลี่ยความคงทนทางการเรียนพบว่าคะแนนในมิติหลังเรียนไม่แตกต่างกับคะแนนวัดความคงทนทางการเรียน ทั้งนี้เนื่องจากการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะร่วมกับแบบเปรียบเทียบช่วยให้นักเรียนได้ปฏิบัติและเรียนรู้โดยใช้ทักษะกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ ซึ่งในขั้นตอนของการสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์เป็นพื้นฐานที่เชื่อมโยงกันและกัน และช่วยเสริมให้นักเรียนได้คิดอย่างมีวิจารณญาณ และสร้างเป็นองค์ความรู้ได้ด้วยตนเอง (ศักดิ์ศรี สุภาพร, 2554) อีกทั้งยังช่วยให้นักเรียนสามารถจินตนาการเนื้อหาที่เป็นนามธรรมให้เป็นรูปธรรมและมีความเข้าใจในมโนคติเรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีมากขึ้น (อรรธรณ หอมพรมมา, 2553)

3.2 มโนติก่อนเรียนและหลังเรียน เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี จำแนกเป็นมโนติถูกต้อง คลาดเคลื่อน และผิด

จากการวิเคราะห์ร้อยละของมโนติก่อนเรียนและหลังเรียนตามการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะร่วมกับแบบเปรียบเทียบ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี สามารถจำแนกเป็นมโนติที่ถูกต้อง คลาดเคลื่อน และผิด ดังแสดงในตาราง 4 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการจัดการเรียนรู้แล้วนักเรียนมีความเข้าใจถูกต้องเพิ่มขึ้นทุกมโนติ สังเกตได้จากร้อยละของนักเรียนมีมโนติผิดลดลง โดยมีร้อยละของคะแนนมโนติที่ถูกต้องมากกว่าร้อยละ 50 ในทุกหัวข้อของเรื่องอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งแสดงว่ากิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะร่วมกับแบบเปรียบเทียบสามารถช่วยลดมโนติที่ผิดของนักเรียนให้ลดลงได้ โดยมีมโนติ เรื่องความหมายของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีนักเรียนมีมโนติถูกต้องมากที่สุด (95.45) และเมื่อพิจารณาในหัวข้อการคำนวณเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี พบว่าร้อยละมโนติถูกต้องก่อนเรียนและ มโนติผิดก่อนเรียน มีค่าเท่ากับ 0.00 และ 72.73 ตามลำดับ แต่หลังดำเนินการจัดการเรียนรู้พบว่าร้อยละมโนติถูกต้องหลังเรียนเพิ่มขึ้นเป็น 67.42 ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีความก้าวหน้าเพิ่มขึ้นอย่างมากทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากกิจกรรมเปรียบเทียบสิ่งที่เหมือนและสิ่งที่ต่างในการคำนวณหาอัตราเร็วของการวิ่งที่ระยะทางเท่ากันในเวลาต่างกันซึ่งเป็นสถานการณ์ที่พบเห็นได้ในชีวิตประจำวันนักเรียนจึงสามารถเชื่อมโยงไปถึงการคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ส่วนมโนติที่นักเรียนยังมีความเข้าใจคลาดเคลื่อนอยู่ค่อนข้างมาก คือ มโนติเรื่องผลของสารบางชนิดที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (37.50) และผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (32.95) ซึ่งอาจเนื่องมาจากในหัวข้อผลของสารบางชนิดที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นหัวข้อแรกที่นักเรียนได้ลงทำการทดลองแบบสืบเสาะซึ่งยังไม่เข้าใจบทบาทหน้าที่ของตนเองในการใช้ทักษะกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ ส่วนในหัวข้อผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีนั้นนักเรียนยังไม่สามารถเชื่อมโยงกิจกรรมการเรียนการสอนให้เข้ากับชีวิตประจำวันได้ แต่เมื่อพิจารณาร้อยละมโนติเฉลี่ยแล้วพบว่านักเรียนมีมโนติหลังเรียนถูกต้องเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเรียนรู้แบบสืบเสาะร่วมกับแบบเปรียบเทียบเปิดโอกาสให้นักเรียนได้ค้นหาคำตอบด้วยตนเองผ่านกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ อีกทั้งยังเป็นกิจกรรมที่ช่วยให้นักเรียนได้เรียนรู้มโนตินั้นอย่างเป็นรูปธรรมมากขึ้น จึงส่งผลช่วยให้นักเรียนเกิดความเข้าใจในมโนติได้ อีกทั้งยังทำให้นักเรียนได้เชื่อมโยงระหว่างสถานการณ์ที่เกิดขึ้นในชีวิตประจำวัน นำมาสู่การอธิบายสถานการณ์นั้น นอกจากนี้การมีปฏิสัมพันธ์กับเพื่อนในชั้นเรียน โดยครูมีหน้าที่เป็นผู้อำนวยความสะดวก ดูแล สร้างแรงจูงใจ (กุลธิดา ทิน้อย, 2555)

ตารางที่ 4 ร้อยละของนักเรียนที่มีมโนติที่ถูกต้อง คลาดเคลื่อน และผิด เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (ข้อสอบ 30 ข้อ และนักเรียน 44 คน)

มโนติ (จำนวนข้อสอบ)	มโนติก่อนเรียน (ร้อยละ)			มโนติหลังเรียน (ร้อยละ)		
	ผิด	คลาดเคลื่อน	ถูกต้อง	ผิด	คลาดเคลื่อน	ถูกต้อง
1 ความหมายของอัตรา (2)	42.05	38.64	19.32	2.27	2.27	95.45
2 การคำนวณเกี่ยวกับอัตรา (3)	72.73	27.27	0.00	15.15	17.42	67.42
3 แนวคิดเกี่ยวกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี (7)	62.99	26.95	10.06	13.64	31.49	54.87
4 ผลของสารบางชนิดที่มีต่ออัตรา (2)	75.00	4.55	20.45	2.27	37.50	60.23
5 ผลของพื้นที่ผิวที่มีต่ออัตรา (4)	47.16	51.70	1.14	19.32	24.43	56.25
6 ผลของความเข้มข้นที่มีต่ออัตรา (4)	32.39	48.86	18.75	6.25	23.86	69.89
7 กลไกของตัวเร่งที่มีต่ออัตรา (4)	21.59	55.68	22.73	18.18	27.27	54.55
8 ผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตรา (4)	28.98	53.98	17.05	7.95	32.95	59.09
เฉลี่ย	47.86	38.45	13.69	10.63	24.65	64.72

4. บทสรุป

จากผลการจัดกิจกรรมการเรียนรู้โดยใช้กิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะร่วมกับแบบเปรียบเทียบ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี พบว่า นักเรียนมีร้อยละในมิตีก่อนเรียนถูกต้อง คลาดเคลื่อน และผิด เท่ากับ 13.69, 38.45 และ 47.86 ตามลำดับ และมีคะแนนร้อยละในมิตีหลังเรียนถูกต้อง คลาดเคลื่อน และผิด เท่ากับ 64.72, 24.65 และ 10.63 ตามลำดับ และเมื่อศึกษาความคงทนทางการเรียนเมื่อเวลาผ่านไป 30 วันพบว่านักเรียนมีร้อยละในมิตีก่อนเรียนถูกต้อง คลาดเคลื่อน และผิด เท่ากับ 70.63 21.16 และ 8.21 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ทางสถิติเพื่อเปรียบเทียบคะแนนมิตีก่อนเรียนและหลังเรียน คะแนนหลังเรียนและคะแนนวัดความคงทนทางการเรียนด้วยการทดสอบค่าที แบบกลุ่มตัวอย่างไม่อิสระต่อกัน (Dependent samples t-test) พบว่า นักเรียนมีคะแนนในมิตีหลังเรียน (mean 45.05, SD 6.28) สูงกว่าก่อนเรียน (mean 19.79, SD 3.08) แต่ไม่แตกต่างกับคะแนนวัดความคงทนทางการเรียน (mean 48.02, SD 8.96) อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ $p < 0.05$

5. เอกสารอ้างอิง

- กุลธิดา ทิน้อย. (2555). การเปลี่ยนแปลงมโนคติเรื่อง ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ของนักเรียนชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 5. วิทยานิพนธ์ ศศ.ม. มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- ชาติศรี ฝ่ายคำตา. (2551). การจัดการเรียนรู้ที่เน้นกระบวนการสืบเสาะหาความรู้. วารสารศึกษาศาสตร์มหาวิทยาลัยนครสวรรค์, 11(1), 36-38.
- ธวัช ยะสุคำ และศักดิ์ศรี สุภาพร. (2555). การพัฒนาทักษะการคิดเชิงวิพากษ์และผลสัมฤทธิ์ทางการเรียนด้วยกิจกรรมการเรียนรู้แบบสืบเสาะ เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี. วารสารศึกษาศาสตร์มหาวิทยาลัยนครสวรรค์, 14(2), 23-34.
- ปฐมาภรณ์ พิมพ์ทอง. (2551). การจัดการเรียนรู้เพื่อเปลี่ยนแปลงแนวคิด. วารสารศึกษาศาสตร์ (ฉบับพิเศษ) คณะศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น, 31(3), 27-35.
- วิชัย ลาธิ และศักดิ์ศรี สุภาพร. (2556). การพัฒนาผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ด้วยการจัดการเรียนรู้แบบสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์. วารสารศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี. 24(1), 30-48.
- ศักดิ์ศรี สุภาพร. (2554). กระบวนการสืบเสาะทางวิทยาศาสตร์ในการทดลองเคมีระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย : การทบทวนงานวิจัยด้านวิทยาศาสตร์ ศึกษาจากมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี. วารสารศึกษาศาสตร์มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี. 22(2). 332-342,
- ศรีบุญตาม ไจมศรี. (2553). ผลการจัดกิจกรรมการเรียนรู้ เรื่อง พันธะเคมี ชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 4 โดยใช้วิธีการสืบเสาะหาความรู้ (5E) ร่วมกับแผนผังมโนคติ. วิทยานิพนธ์ ศศ.ม., มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- สถาบันทดสอบทางการศึกษาแห่งชาติ. (2556). ประกาศผลการทดสอบทางการศึกษาระดับชาติด้านพื้นฐาน (O-NET). สืบค้นเมื่อ 28 มีนาคม 2555, จาก <http://www.onetresult.niets.or.th/>
- สมเจตน์ อุระศิลป์ และศักดิ์ศรี สุภาพร. (2554). การเปรียบเทียบมโนคติก่อนเรียนและหลังเรียน เรื่อง พันธะเคมีตามโมเดลการเรียนรู้ T5 แบบกระดาด. วารสารวิจัย มข. 1(1), 38-67.
- อรรถพร หอมพรมมา. (2553). ผลการจัดกิจกรรมการเรียนรู้วิชาเคมีของนักเรียนระดับชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 4 เรื่อง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยใช้การสอนแบบเปรียบเทียบ (Analogy Approach). วิทยานิพนธ์ ศศ.ม., มหาวิทยาลัยขอนแก่น.

การพัฒนาผลิตภัณฑ์อาหารพื้นบ้าน : ข้าวย่ำทอดแช่เยือกแข็ง

Development of Local Food Product:

Frozen Deep Fried Southern Thai Rice Salad (Khao Yam)

นพรัตน์ มะเห^{1*}, ดาริกา อวะภาค², และ ดลฤดี พิชัยรัตน์¹

Nopparat Mahae^{1*}, Darika Awapak², and Donrudee Pichairat¹

¹ ภาควิชาอุตสาหกรรมอาหารและผลิตภัณฑ์ประมง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการประมง มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย

² ภาควิชาเทคโนโลยีอุตสาหกรรมเกษตร คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

บทคัดย่อ

การศึกษานี้เพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ข้าวย่ำซึ่งเป็นอาหารพื้นบ้านของภาคใต้ โดยทำการศึกษาระบวนการที่เหมาะสมในการผลิตข้าวย่ำทอด การแช่เยือกแข็งผลิตภัณฑ์ และศึกษาคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ จากการศึกษาพบว่า สูตรของน้ำนวดปรุงรสที่เหมาะสมซึ่งใช้ในการผลิตข้าวย่ำประกอบด้วย น้ำนวด 200 กรัม น้ำตาล 100 กรัม น้ำมะนาว 50 กรัม น้ำมะขามเปียก 40 กรัม ตะไคร้ 30 กรัม และ ใบมะกรูด 20 กรัม การใช้แป้งมันสำปะหลังผสมน้ำนวดปรุงรสช่วยให้การเกาะยึดก่อนข้าวย่ำมีการยึดเกาะดีที่สุด สภาวะในการแช่เยือกแข็ง ที่อุณหภูมิ -30 °C (จนอุณหภูมิจุดกึ่งกลางผลิตภัณฑ์เท่ากับ -18 °C) ใช้เวลาในการแช่เยือกแข็ง 113 นาที ด้วยอัตราการแช่เยือกแข็งเท่ากับ 1.20 cm/h ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณโปรตีนร้อยละ 7.67 คุณภาพทางจุลินทรีย์อยู่ในเกณฑ์ที่กำหนด และการทดสอบทางประสาทสัมผัสของผลิตภัณฑ์แช่เยือกแข็งที่นำมาทอดใหม่อีกครั้งพบว่าผู้ทดสอบชิมยอมรับผลิตภัณฑ์ ดังนั้นผลิตภัณฑ์ดังกล่าวจึงมีความเป็นไปได้ในการผลิตเชิงพาณิชย์

คำสำคัญ : ข้าวย่ำทอด / อาหารพื้นบ้าน / การแช่เยือกแข็ง

Abstract

This study was investigated in order to increase the product value of Thai rice salad (khao yam). The study was performed on the optimum processes for fried southern Thai rice salad (khao yam) production, freezing process and product quality evaluation. The result showed that the suitable formula of seasoned Budu for fried southern Thai rice salad (khao yam) production was consisted of 200 g Budu, 100 g sugar, 50 g lemon juice, 40 g tamarind juice, 30 g lemongrass and 20 g kaffir lime leaf. Tapioca flour was the best binder for southern Thai rice salad ball. Freezing condition at -30 °C (until core temperature was -18 °C) was 113 minutes for freezing time and 1.20 cm/h for freezing rate. Protein content of product was 7.67 %. The product quality met the microbial standard requirement. The sensory result indicated that the product was accepted. Then this product has the potential for commercial production.

Keywords : Fried Thai rice salad (khao yam) / Local Food / freezing

*Corresponding author. E-mail : mnopparat@hotmail.com

1. บทนำ

ข้าวย่ำเป็นอาหารพื้นบ้านของภาคใต้ที่ให้อาหารครบถ้วนมีทั้งคาร์โบไฮเดรต โปรตีน ไขมัน วิตามินและเกลือแร่ และจัดเป็นอาหารที่ประกอบด้วยส่วนประกอบที่ได้จากธรรมชาติ โดยเฉพาะผักสดซึ่งมีสารต้านอนุมูลอิสระและใยอาหารสูง แต่ข้าวย่ำมีการเตรียมที่ค่อนข้างยุ่งยากเนื่องจากมีส่วนประกอบหลายอย่างไม่ว่าจะเป็นข้าวสวยหุงสุก น้ำบูดูปรุงรส ผักชนิดต่างๆ มะพร้าวคั่ว และเนื้อปลาป่นหรือกุ้งป่น นอกจากนั้นผักส่วนใหญ่ที่ใช้เป็นส่วนประกอบมักเกิดการเปลี่ยนสีจึงทำให้ข้าวย่ำมีลักษณะไม่น่ารับประทานและไม่สามารถเตรียมเก็บไว้ได้นาน ปัญหาดังกล่าวจึงเป็นปัญหาหนึ่งของการผลิตข้าวย่ำเพื่อขยายตลาดจำหน่ายให้กว้างขวางยิ่งขึ้น นอกจากนั้นปัจจุบันตลาดอาหารของโลกกำลังเผชิญหน้ากับการเปลี่ยนแปลงทั้งด้านการผลิตและการจำหน่าย อันเป็นผลมาจากพฤติกรรมผู้บริโภคที่เปลี่ยนแปลงไปทั้งในด้านการหันมามุ่งเน้นเรื่องของสุขภาพ คุณภาพและความปลอดภัยของอาหาร รวมทั้งการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมที่เกิดจากสภาพการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างประชากร และวิถีการดำเนินชีวิตประจำวัน ส่งผลให้ผู้บริโภคส่วนใหญ่หันไปบริโภคอาหารกึ่งสำเร็จรูป (Instant Foods) อาหารพร้อมปรุง (Ready-to-cook) และอาหารพร้อมทาน (Ready-to-eat) เพิ่มมากขึ้น (สถาบันอาหาร, 2552) การเพิ่มตลาดการผลิตอาหารโดยการแปรรูปเป็นอาหารแช่เยือกแข็งเป็นแนวทางหนึ่งที่ช่วยขยายตลาดอาหารได้ เนื่องจากการแปรรูปอาหารโดยการแช่เยือกแข็งเป็นวิธีที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของสารสี รสชาติ และคุณค่าทางโภชนาการของอาหารน้อยมาก (นิธิยา รัตนพานนท์, 2544) ผลผลิตที่ได้จึงมีคุณภาพใกล้เคียงกับอาหารปรุงสด ทั้งในแง่ของรสชาติของอาหาร ความชุ่มชื้นของอาหารแม้ผ่านการอุ่นจากไมโครเวฟ และความสดใหม่ของอาหาร ซึ่งเป็นสิ่งที่อาหารกระป๋องหรืออาหารแห้งไม่สามารถทำได้ การพัฒนาผลิตภัณฑ์ข้าวย่ำทอดแช่เยือกแข็งจึงเป็นการแก้ปัญหาทั้งในเรื่องความยุ่งยากในการเตรียมข้าวย่ำ โดยพัฒนาผลิตภัณฑ์เป็นข้าวย่ำทอด ซึ่งสะดวกต่อผู้บริโภคที่มีการดำเนินชีวิตแบบเร่งรีบในปัจจุบัน และการแช่เยือกแข็งเป็นการช่วยให้ผลิตภัณฑ์เก็บรักษาได้นานยิ่งขึ้น การทดลองครั้งนี้จึงทำการศึกษาระบวนการที่เหมาะสมในการผลิตข้าวย่ำทอด กระบวนการแช่เยือกแข็งผลิตภัณฑ์ และศึกษาคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ เพื่อเป็นแนวทางในการผลิตข้าวย่ำทอดแช่เยือกแข็งเชิงพาณิชย์ต่อไป

2. วิธีการ

2.1. การศึกษาระบวนการผลิตข้าวย่ำทอด

2.1.1 การศึกษาสูตรที่เหมาะสมของน้ำบูดู

สำหรับสูตรน้ำบูดูที่ต้องการศึกษาในครั้งนี้ทำการสืบค้นสูตรจากแหล่งต่างๆ และคัดเลือกสูตรน้ำบูดูที่แตกต่างกัน 3 สูตร มาใช้ในการศึกษา (สองสูตรจากท้องตลาด และอีกหนึ่งสูตรผลิตเอง โดยสูตรที่ผลิตเองดัดแปลงสูตรจากที่ผลิตขายทั่วไป ซึ่งประกอบด้วย น้ำบูดู 200 กรัม น้ำตาล 100 กรัม น้ำมะนาว 50 กรัม มะขามเปียก 40 กรัม ตะไคร้ 30 กรัม และ ใบมะกรูด 20 กรัม) ทำการคัดเลือกสูตรของน้ำบูดูด้วย 2 วิธีการคือ ทดสอบน้ำบูดูโดยผสมกับข้าวเปล่า เพื่อลดผลเนื่องจากส่วนผสมอื่นๆ และทดสอบโดยการผสมในรูปของข้าวย่ำ

เตรียมข้าวย่ำเพื่อศึกษาน้ำบูดู โดยมีส่วนผสมคือ ข้าวสวย 100 กรัม เนื้อปลาป่น 20 กรัม มะพร้าวคั่ว 15 กรัม น้ำบูดูปรุงรส 20 กรัม ตะไคร้ 10 กรัม แครอท 20 กรัม กะหล่ำปลี 20 กรัม ถั่วฝักยาว 20 กรัม น้ำมะนาว 5 กรัม โดยสูตรดังกล่าวเป็นสูตรที่ดัดแปลงมาจากสูตรที่มีการขายโดยทั่วไป

คัดเลือกสูตรน้ำบูดูที่เหมาะสม โดยนำตัวอย่างข้าวย่ำที่มีน้ำบูดูสูตรต่างๆมาประเมินคุณภาพทางประสาทสัมผัส โดยใช้ผู้ทดสอบชิมจำนวน 30 คน โดยวิธีการให้คะแนนความชอบ 9 ระดับ (9 Point Hedonic Scale) และพิจารณาลักษณะทางด้านประสาทสัมผัส ด้านลักษณะปรากฏ สี กลิ่น รสชาติ เนื้อสัมผัส และความชอบรวม วางแผนการทดลองแบบ RCBD และเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยด้วยวิธี Duncan's New Multiple Rang Test (DMRT)

2.1.2 การศึกษาชนิดของสารยัดเกาะที่เหมาะสม

เนื่องจากผลิตภัณฑ์ข้าวย่ำทอดต้องการการยัดเกาะของส่วนผสมที่ดี จึงมีการเติมสารช่วยยัดเกาะในน้ำบูดูเพื่อช่วยให้ส่วนผสมมีการยัดเกาะมากขึ้น โดยศึกษาชนิดของสารยัดเกาะที่ใช้เติมในน้ำบูดู 3 ชนิดคือ แป้งมันสำปะหลัง แป้งข้าวเหนียว และแป้งข้าวโพด ปริมาณแป้งที่เติมในน้ำบูดูเท่ากับร้อยละ 10 (กรัม/ปริมาตรน้ำบูดู) (ปริมาณแป้งที่เติมได้จากการศึกษาเบื้องต้น ซึ่งเป็นปริมาณที่ไม่มีผลต่อกลิ่นและรสชาติของน้ำบูดู) เตรียมข้าวย่ำโดยมีส่วนประกอบอื่นๆ ตามข้อ 1.1 นำส่วนผสมทั้งหมดมาคลุกเคล้าให้เข้ากัน จากนั้นนำมาขึ้นรูปเป็นก้อนกลม (น้ำหนักก้อนละ 15 กรัม) ประเมินคุณภาพทางกายภาพเพื่อเปรียบเทียบผลของแป้งชนิดต่างๆ ต่อการยัดเกาะของส่วนผสมข้าวย่ำ โดยวางแผนการทดลองแบบสุ่มสมบูรณ์ (CRD) ทำการวัดค่าแรงที่ทำให้ก้อนข้าวย่ำแยกออกจากกัน โดยใช้เครื่อง Texture Analyser (ใช้เข็มวัดทรงกลมเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.5 นิ้ว ความเร็วในการทดสอบ 2.0 mm/s ระยะการกด 15 mm.) และประเมินคุณภาพทางประสาทสัมผัส โดยใช้ผู้

ทดสอบชิมจำนวน 30 คน โดยวิธีการให้คะแนนความชอบ 9 ระดับ (9 Point Hedonic Scale) และพิจารณาลักษณะทางด้านประสาทสัมผัส ด้านลักษณะปรากฏ สี กลิ่น รสชาติ เนื้อสัมผัสและความชอบรวม วางแผนการทดลองแบบ RCBD และเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยด้วยวิธี Duncan's New Multiple Rang Test (DMRT)

2.2 การศึกษากระบวนการแช่เยือกแข็งผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอด

เตรียมข้าวยาทอดตามสูตรที่เหมาะสมจากข้อ 1.1 – 1.2 นำข้าวยาก่อนที่ได้จากสูตรดังกล่าว มาผ่านการคลุกด้วยแป้ง (pre-dusting) เพื่อลดความชื้น จากนั้นนำไปชุบในแป้งชุบทอด (coating batter) และคลุกเกล็ดขนมปัง ทอดน้ำมันท่วมที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที นำตัวอย่างข้าวยาทอดที่ได้มาศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการแช่เยือกแข็ง โดยทำการศึกษาดังนี้

2.2.1 กราฟการแช่เยือกแข็ง

ศึกษากราฟการแช่เยือกแข็ง ตามวิธีการของ Boonsumrej et al (2007) โดยทำการแช่เยือกแข็งตัวอย่าง ด้วยตู้แช่แข็ง (Chest freezer, HAIER, model HCF368H-2, ประเทศจีน) ที่อุณหภูมิ -30°C บันทึกอุณหภูมิของตัวอย่างจนกระทั่งอุณหภูมิของจุดกึ่งกลางตัวอย่าง เท่ากับ -18°C ด้วยเครื่องบันทึกอุณหภูมิ (Data Logger Temperature, Testo, model 176T4, ประเทศเยอรมนี) โดยใช้สายเสียบเข้าไปตรงกลางของชิ้นข้าวยาทอดบันทึกอุณหภูมิ จุดกึ่งกลางของตัวอย่างตั้งแต่อุณหภูมิเริ่มต้นจนถึงอุณหภูมิ -18°C

2.2.2 อัตราการแช่เยือกแข็ง

ศึกษาอัตราการแช่เยือกแข็ง (freezing rate) โดยคำนวณอัตราการแช่เยือกแข็ง ตามสมการ ของ Pan and Yeh (1993)

$$\text{Freezing rate (cm/h)} = \frac{\text{Minimum distance from the surface to the thermal center of sample (cm)}}{\text{Thermal arrest time (h) to reach } -18^{\circ}\text{C}} \quad (1)$$

2.3. การศึกษาคุณภาพของผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็ง

ศึกษาคุณภาพของผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็ง โดยเตรียมข้าวยาทอดตามสูตรที่เหมาะสมจากข้อ 1.1 – 1.2 และเตรียมข้าวยาทอดแช่เยือกแข็งตามสภาวะในการแช่เยือกแข็งที่ได้จากการศึกษาในข้อ 2 หลังการแช่เยือกแข็งแล้วจะได้ผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็ง จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำการศึกษาคูณภาพด้านต่างๆดังนี้

2.3.1 คุณภาพทางด้านเคมี

- องค์ประกอบทางเคมี คือ โปรตีน ไขมัน ความชื้น และเถ้าตามวิธีการของ AOAC (2000)
- ค่าแอกติวิตีของน้ำ (Water Activity, aw) โดยใช้เครื่องวัดค่าแอกติวิตีของน้ำ
- ค่า Thiobarbituric acid reactive substance (TBARS) ตามวิธีการของ Buege และ Aust (1978)

2.3.2 คุณภาพทางด้านจุลินทรีย์

วิเคราะห์คุณภาพทางจุลินทรีย์ ได้แก่ ปริมาณจุลินทรีย์ทั้งหมด (Total viable count) (Speck, 1976) Coliforms (Bam, 2002) *Staphylococcus aureus* (APHA, 2001) *Bacillus cereus* (Bam, 2012) และ Psychrophilic bacteria (Speck, 1976)

2.3.3 คุณภาพทางด้านประสาทสัมผัส

นำข้าวยาทอดแช่เยือกแข็งมาทอดใหม่อีกครั้งก่อนการทดสอบชิม (ทอดน้ำมันท่วมที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที) ทำการประเมินคุณภาพทางประสาทสัมผัส โดยใช้ผู้ทดสอบชิมจำนวน 30 คน โดยวิธีการให้คะแนนความชอบ 9 ระดับ (9 Point Hedonic Scale) และพิจารณาลักษณะทางด้านประสาทสัมผัส ด้านลักษณะปรากฏ สี กลิ่น รสชาติ เนื้อสัมผัสและความชอบรวม วางแผนการทดลองแบบ RCBD และเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยด้วยวิธี Duncan's New Multiple Rang Test (DMRT)

3. ผลและอภิปราย

3.1. การศึกษากระบวนการผลิตข้าวยาทอด

3.1.1 การศึกษาสูตรที่เหมาะสมของน้ำบูดู

การศึกษสูตรที่เหมาะสมของน้ำบูดูสำหรับข้าวยา ใช้ น้ำบูดู 3 สูตรคือ สูตรที่ 1 น้ำบูดูที่ผลิตเอง สูตรที่ 2 น้ำบูดูตราบูดูเอง สูตรที่ 3 น้ำบูดูไม่ระบุตราจากตลาดสดหาดใหญ่ใน อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา ประเมินคุณภาพทางประสาทสัมผัสโดยการประเมินระดับความชอบทางด้านลักษณะปรากฏ เนื้อสัมผัส กลิ่นรส และความชอบรวมด้วยวิธี 9-point hedonic scale ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 1-2

ตารางที่ 1 คะแนนความชอบของน้ำบูดูปรุงรสผสมข้าวเปล่า

คุณลักษณะทาง ประสาทสัมผัส	คะแนนความชอบ		
	สูตรที่ 1	สูตรที่ 2	สูตรที่ 3
สี	6.933 ± 1.015 ^a	7.267 ± 1.015 ^a	7.100 ± 0.959 ^a
กลิ่น	6.867 ± 0.899 ^a	7.333 ± 1.028 ^b	6.933 ± 0.944 ^{ab}
รสชาติ	7.033 ± 0.928 ^{ab}	7.400 ± 0.855 ^b	6.867 ± 0.973 ^a
เนื้อสัมผัส	7.067 ± 0.785 ^a	7.300 ± 0.988 ^a	7.000 ± 0.643 ^a
ความชอบรวม	7.300 ± 0.915 ^{ab}	7.500 ± 0.974 ^b	7.000 ± 0.947 ^a

หมายเหตุ: อักษรที่แตกต่างกันในแถวเดียวกัน แสดงความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p \leq 0.05$).

จากตารางที่ 1 พบว่าคุณลักษณะทางประสาทสัมผัสของน้ำบูดูปรุงรสซึ่งทดสอบโดยผสมข้าวเปล่าให้คะแนนความชอบทางประสาทสัมผัสที่ไม่แตกต่างกันมากนัก เมื่อพิจารณาคุณลักษณะที่สำคัญคือรสชาติพบว่าสูตรที่ 2 คือบูดูเอง ให้คะแนนความชอบสูงสุด ($p \leq 0.05$) แต่ไม่แตกต่างทางสถิติกับสูตรที่ 1 ($p > 0.05$) และเมื่อพิจารณาความชอบรวมพบว่า สูตรที่ 1 ซึ่งเป็นสูตรที่ผลิตเอง และสูตรที่ 2 ไม่แตกต่างกันทางสถิติ ($p > 0.05$) ดังนั้นสูตรที่ 1 ซึ่งเป็นสูตรที่ผลิตเองเป็นสูตรที่เหมาะสมสำหรับใช้ศึกษาต่อไป เนื่องจากสามารถควบคุมสภาพได้ง่าย เพราะสามารถเตรียมเองได้

ตารางที่ 2 คะแนนความชอบของน้ำบูดูปรุงรสผสมในรูปข้าวยา

คุณลักษณะทาง ประสาทสัมผัส	คะแนนความชอบ		
	สูตรที่ 1	สูตรที่ 2	สูตรที่ 3
สี	7.267 ± 0.823 ^a	7.500 ± 0.777 ^a	7.567 ± 0.971 ^a
กลิ่น	7.400 ± 0.894 ^b	7.467 ± 0.730 ^b	7.367 ± 1.159 ^a
รสชาติ	7.667 ± 0.711 ^b	7.800 ± 0.761 ^b	7.100 ± 1.185 ^a
เนื้อสัมผัส	7.433 ± 0.679 ^{ab}	7.600 ± 0.932 ^b	7.233 ± 0.728 ^a
ความชอบรวม	7.633 ± 0.765 ^a	7.800 ± 0.805 ^a	7.500 ± 1.075 ^a

หมายเหตุ: อักษรที่แตกต่างกันในแถวเดียวกัน แสดงความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p \leq 0.05$).

จากตารางที่ 2 พบว่าคุณลักษณะทางประสาทสัมผัสโดยส่วนใหญ่ของน้ำบูดูปรุงรส ซึ่งทดสอบโดยเตรียมในรูปข้าวยา ได้รับคะแนนความชอบทางประสาทสัมผัสที่ไม่แตกต่างกัน ($p > 0.05$) ยกเว้นคุณลักษณะทางด้านเนื้อสัมผัสพบว่าสูตรที่ 1 ซึ่งเป็นสูตรที่ผลิตเอง และสูตรที่ 2 น้ำบูดูยี่ห้อบูดูเอง ให้คะแนนความชอบที่ไม่แตกต่างกัน ($p > 0.05$) แต่มากกว่าสูตรที่ 3 ดังนั้นสูตรที่ 1 ซึ่งเป็นสูตรที่ผลิตเองเป็นสูตรที่เหมาะสมสำหรับใช้ศึกษาต่อไป เนื่องจากการผลิตน้ำบูดูปรุงรสเองทำให้สามารถควบคุมคุณภาพได้ง่าย

ผลการทดสอบน้ำบูดูปรุงรสทั้งสองรูปแบบคือทดสอบโดยการผสมข้าวเปล่า เพื่อลดผลเนื่องจากส่วนผสมอื่นๆ และทดสอบโดยการผสมในรูปของข้าวยา เพื่อให้อยู่ในรูปของผลิตภัณฑ์ที่นำน้ำบูดูปรุงรสไปใช้จริง ผลการทดสอบเป็นไปในทางเดียวกัน คือสูตรที่ 2 บูดูเอง ให้คะแนนความชอบสูงสุดแต่ไม่แตกต่างทางสถิติกับสูตรที่ 1 ($p > 0.05$) ดังนั้นน้ำบูดูปรุงรสสูตรที่ทำเองจึงเป็นสูตรที่เหมาะสมสำหรับใช้ศึกษาต่อไป เพราะได้รับคะแนนการยอมรับที่ดี และสามารถเตรียมเองได้ ทำให้การควบคุมคุณภาพของน้ำบูดูปรุงรสแต่ละครั้งเป็นไปได้ง่าย

3.1.2 การศึกษาชนิดของสารยึดเกาะที่เหมาะสม

การศึกษานี้ใช้แป้งที่เติมในน้ำบูดูปรุงรส 3 ชนิดคือ แป้งมันสำปะหลัง แป้งข้าวเหนียว และแป้งข้าวโพด เพื่อเพิ่มการยึดเกาะของส่วนผสมข้าวยาในการขึ้นรูปก้อนข้าวยา ทำการประเมินคุณภาพทางกายภาพ โดยการวัดค่าแรงที่ทำให้ก้อนข้าวยาแยกออกจากกัน และประเมินคุณภาพทางประสาทสัมผัสโดยการประเมินระดับความชอบทางด้านลักษณะปรากฏ เนื้อสัมผัส กลิ่นรส และความชอบโดยรวม ด้วยวิธี 9-point hedonic scale ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 3 และ 4

ตารางที่ 3 ค่าแรงที่ทำให้ก้อนข้าวยาซึ่งเติมแป้งชนิดต่างๆในน้ำบูดูปรุงรสแยกออกจากกัน

แป้งที่เติมในน้ำบูดูปรุงรส	ค่าแรงที่ทำให้ก้อนข้าวยาแยกออกจากกัน (กรัม)
แป้งมันสำปะหลัง	99.79 ± 7.25 ^c
แป้งข้าวเหนียว	87.39 ± 11.37 ^b
แป้งข้าวโพด	80.36 ± 7.96 ^a

หมายเหตุ: อักษรที่แตกต่างกันในคอลัมน์เดียวกัน แสดงความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p \leq 0.05$).

จากตารางที่ 3 พบว่าค่าแรงที่ทำให้ก้อนข้าวยาแยกออกจากกันโดยใช้แรงมากที่สุด คือ ก้อนข้าวยาที่ใช้น้ำบูดูปรุงรสที่ผสมแป้งมันสำปะหลัง ($p \leq 0.05$) นั่นคือการใช้แป้งมันสำปะหลังผสมน้ำบูดูปรุงรสช่วยในการยึดเกาะก้อนข้าวยาได้ดีที่สุด ซึ่งเมื่อใช้ผลการทดสอบทางด้านประสาทสัมผัส (ตารางที่ 4) ประกอบการศึกษากายภาพพบว่า การใช้แป้งมันสำปะหลังเป็นตัวช่วยยึดเกาะ ทำให้ได้รับคะแนนความชอบในทุกคุณลักษณะที่ดี ดังนั้นจึงเลือกแป้งมันสำปะหลังเป็นสารยึดเกาะในการผลิตก้อนข้าวยาทอด แม้ว่าการทดสอบด้วยประสาทสัมผัสจะไม่มีค่าแตกต่างมากนักในแต่ละชนิดของแป้ง เนื่องจากความไว (sensitivity) ในการทดสอบของคนจะน้อยกว่าเครื่องมือจากการศึกษาของ Eyas Ahamed et al. (2007) ซึ่งศึกษาผลของสารยึดเกาะ (binder) ชนิดต่างๆคือ แป้งมันฝรั่ง (potato starch) แป้งสาลี (refined wheat flour) แป้งข้าวโพด (corn flour) และแป้งมันสำปะหลัง (Tapioca flour/cassava flour) เพื่อเป็นสารยึดเกาะในผลิตภัณฑ์ enrobed buffalo meat cutlets พบว่า การใช้แป้งมันสำปะหลังช่วยให้เกิดการห่อตัวของผลิตภัณฑ์น้อยที่สุด เช่นเดียวกับการศึกษาของ Sison and Almira (1975) นอกจากนั้น จากการศึกษากายภาพของ Hughes et al. (1998) พบว่าแป้งมันสำปะหลังช่วยให้ผลิตภัณฑ์ low fat frankfurters มีความแน่นเนื้อ (firmness) และช่วยในเรื่องการปลดปล่อยกลิ่น (flavour release) (Hughes, et al. 1998).

ตารางที่ 4 คะแนนความชอบของก้อนข้าวยาที่ผสมน้ำบูดูซึ่งเติมแป้งชนิดต่างๆ

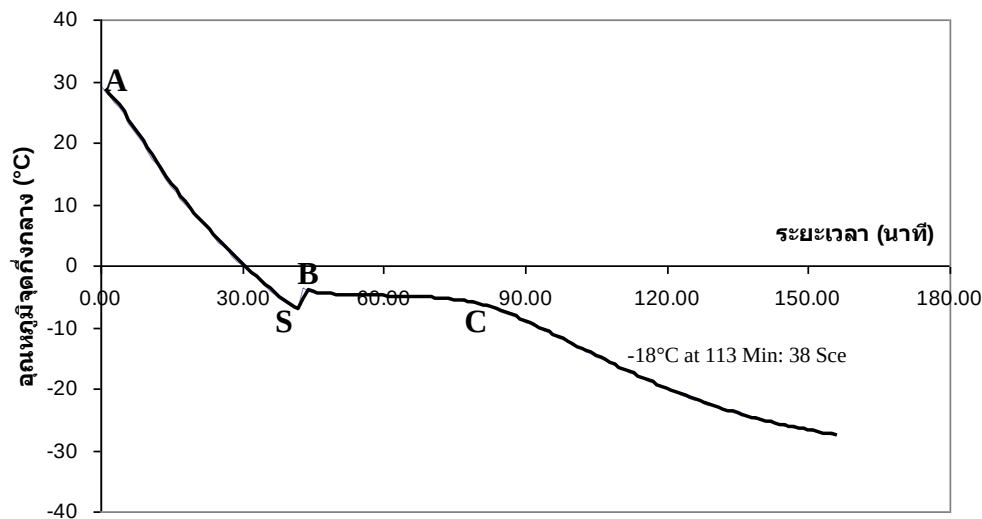
คุณลักษณะทางประสาทสัมผัส	คะแนนความชอบ		
	แป้งมันสำปะหลัง	แป้งข้าวเหนียว	แป้งข้าวโพด
สี	8.100 ± 0.712 ^b	7.700 ± 0.837 ^a	7.800 ± 0.805 ^{ab}
กลิ่น	7.967 ± 0.809 ^a	7.967 ± 0.765 ^a	8.000 ± 1.082 ^a
รสชาติ	8.100 ± 0.607 ^b	7.667 ± 0.922 ^a	8.033 ± 0.928 ^b
เนื้อสัมผัส	8.067 ± 0.828 ^a	7.767 ± 0.817 ^a	7.800 ± 0.925 ^a
ความชอบรวม	8.267 ± 0.583 ^b	8.000 ± 0.788 ^{ab}	7.700 ± 1.087 ^a

หมายเหตุ: อักษรที่แตกต่างกันในแถวเดียวกัน แสดงความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p \leq 0.05$).

3.2. การศึกษากระบวนการแช่เยือกแข็งผลิตภัณฑ์

3.2.1 กราฟการแช่เยือกแข็ง

กราฟการแช่เยือกแข็งของผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแสดงดังภาพที่ 1 จากภาพพบว่า อุณหภูมิจุดกึ่งกลางของผลิตภัณฑ์ (ซึ่งเป็นจุดเย็นช้าที่สุด) เริ่มต้นที่จุด A (29.2°C) เมื่อเริ่มแช่เยือกแข็ง อุณหภูมิของผลิตภัณฑ์ลดลง เนื่องจากการคายความร้อนสัมผัส (sensible heat) ออกมา (Theansuwan, 2007) อุณหภูมิของตัวอย่างจะลดลงจนต่ำกว่าจุดเยือกแข็งของน้ำ (0°C) และต่ำกว่าจุดเยือกแข็งเริ่มต้นของตัวอย่างนี้ (จุด B) จนกระทั่งถึงจุดทำให้เย็นยิ่งยวด (จุด S : เวลา 42 นาที อุณหภูมิ -7.10°C) ณ จุดนี้น้ำในตัวอย่างยังคงเป็นของเหลว เมื่อ น้ำในตัวอย่างเริ่มกลายเป็นผลึกน้ำแข็ง จะมีการคายความร้อนแฝงในการเกิดผลึกน้ำแข็ง ทำให้อุณหภูมิของตัวอย่างเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จนถึงจุดเยือกแข็งเริ่มต้นของตัวอย่าง (จุด B : เวลา 43 นาที อุณหภูมิ -3.80°C) ช่วง B – C เป็นช่วงที่น้ำภายในตัวอย่างกลายเป็นผลึกน้ำแข็ง มีการคายความร้อนเช่นเดียวกับช่วง A-S ในช่วงนี้อุณหภูมิของตัวอย่างจะลดต่ำลง (ไม่คงที่เหมือนการแช่เยือกแข็งน้ำบริสุทธิ์) เนื่องจากว่าเมื่อน้ำบางส่วนกลายเป็นผลึกน้ำแข็ง ตัวถูกละลายในน้ำที่ไม่แข็งตัวจะมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ทำให้จุดเยือกแข็งของส่วนที่ยังไม่แข็งตัวลดต่ำลงไปอีก ช่วงหลังจากจุด C (เวลาที่ 83 นาที อุณหภูมิ -6.90°C) มีการเกิดผลึกทั้งผลึกของน้ำแข็งและผลึกของตัวถูกละลาย จุดเยือกแข็งยังคงลดต่ำลง เมื่อตัวอย่างแข็งตัวเรียบร้อยแล้ว แต่ยังคงทำการแช่เยือกแข็งต่อไป อุณหภูมิของผลิตภัณฑ์ที่แข็งตัวแล้วจะลดลงจนเท่ากับอุณหภูมิสุดท้ายที่ต้องการ ในการศึกษาครั้งนี้ต้องการแช่เยือกแข็งจนผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดซึ่งมีลักษณะเป็นก้อนกลมจนมีอุณหภูมิสุดท้ายเท่ากับ -18°C ต้องใช้เวลาในการแช่เยือกแข็ง (freezing time) เท่ากับ 113 นาที 38 วินาที



ภาพที่ 1 การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจุดกึ่งกลางของข้าวยาทอดระหว่างการแช่เยือกแข็ง

3.2.2 อัตราการแช่เยือกแข็ง

ตัวอย่างข้าวยาทอดที่ใช้ในการแช่เยือกแข็งครั้งนี้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 4.50 เซนติเมตร หรือมีระยะจากผิวหน้าของตัวอย่างถึงจุดกลางที่ทำารวัดอุณหภูมิของตัวอย่างเท่ากับ 2.25 เซนติเมตร คำนวณอัตราการแช่เยือกแข็ง ตามสมการ ของ Pan and Yeh (1993) ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{Freezing rate (cm/h)} &= \frac{\text{Minimum distance from the surface to the thermal center of sample (cm)}}{\text{Thermal arrest time (h) to reach } -18^{\circ}\text{C}} \\ &= \frac{2.25}{(113/60)} \\ &= 1.20 \text{ cm/h} \end{aligned}$$

หากคำนวณอัตราการแช่เยือกแข็งในหน่วยของ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (โดยนำค่าอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปหารด้วยระยะตั้งแต่อุณหภูมิเริ่มต้นจนอุณหภูมิสุดท้าย) พบว่าตัวอย่างเริ่มต้นมีอุณหภูมิ 29.2°C แช่เยือกแข็งจนมีอุณหภูมิเท่ากับ -18°C อัตราการแช่เยือกแข็งเท่ากับ $0.419^{\circ}\text{C}/\text{min}$

โดยทั่วไปการแช่เยือกแข็ง (Freezing) เป็นการทำให้ผลิตภัณฑ์มีอุณหภูมิลดลงถึง -18°C หรือต่ำกว่า (Fennema et al., 1975). อุณหภูมิที่ต่ำช่วยชะลอการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ และทำให้ปฏิกิริยาทางเคมีที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงคุณภาพของอาหาร หรือทำให้อาหารเสื่อมเสียเกิดช้าลง (George, 1993) ในการแช่เยือกแข็งผลิตภัณฑ์อาหาร ความร้อนที่ต้องกำจัดออกในช่วงแรกคือความร้อนสัมผัส (sensible heat) จึงเรียกช่วงนี้ว่า sensible heat region (จากการทดลองคือช่วงที่กราฟการแช่เยือกแข็งมีความชันสูงในช่วงแรก) หลังจากนั้นจะเป็นช่วงของการกำจัดความร้อนแฝง (latent heat) ซึ่งเป็นช่วงที่กราฟมีการเปลี่ยนแปลงของความชันน้อยมาก อุณหภูมิค่อนข้างคงที่หรือเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เรียกช่วงนี้ว่า thermal arrest region (Kolbe and Kramer, 2007) ความร้อนที่เหลือต้องกำจัดออกเพื่อเปลี่ยนน้ำเป็นน้ำแข็ง อุณหภูมิจึงเปลี่ยนเพียงเล็กน้อย จากการทดลองจึงเห็นกราฟมีความชันช่วงนี้เพียงเล็กน้อย (ช่วง B-C) ช่วงนี้เป็นช่วงที่น้ำส่วนใหญ่กลายเป็นน้ำแข็ง ดังนั้นในการแช่เยือกแข็งผลิตภัณฑ์อาหาร การแช่เยือกแข็งที่ต้องการคือการแช่เยือกแข็งที่มีช่วงของการกำจัดความร้อนแฝงสั้นที่สุด (Kolbe and Kramer, 2007) นอกจากนั้นผลของการแช่เยือกแข็งต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์อาหาร จะสัมพันธ์โดยตรงกับการเจริญเติบโตของผลึกน้ำแข็ง ซึ่งจะไปที่มีขนาดของผลึกผลิตภัณฑ์อาหารได้ (Anzaldua-morales et al., 1999) จากการศึกษาของ Espinoza Rodezno และคณะ (2013) ซึ่งศึกษาผลการแช่เยือกแข็ง catfish fillet ด้วยวิธีการ air blast freezing และ Cryogenic freezing ผลการทดลองพบว่าระยะเวลาในการแช่แข็ง (freezing time) จนผลิตภัณฑ์มีอุณหภูมิเท่ากับ -21°C คือ 55.1 นาที และ 19.3 นาที ตามลำดับ โดยอัตราส่วนของ freezing time ของ วิธีการ air blast freezing ต่อวิธีการ Cryogenic freezing เท่ากับ 3:1 อัตราเร็วในการแช่เยือกแข็ง (freezing rate) เท่ากับ 0.46 และ $1.29^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ตามลำดับ และส่วนของ latent heat ในการแช่เยือกแข็งแบบ air blast freezing จะยาวนานกว่า cryogenic freezing เมื่อเก็บรักษาสภาพผลิตภัณฑ์เป็นเวลา 6 เดือนพบว่าผลิตภัณฑ์ catfish fillet ที่แช่เยือกแข็งด้วยวิธี Cryogenic freezing มีคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ดีกว่าการแช่เยือกแข็งด้วยวิธีการ air blast freezing เมื่อเปรียบเทียบกับการศึกษาครั้งนี้ ซึ่งพบว่าอัตราการแช่เยือกแข็งเท่ากับ $0.419^{\circ}\text{C}/\text{min}$ มีอัตราการแช่เยือกแข็งที่ใกล้เคียงกันกับการแช่เยือกแข็งแบบ air blast freezing แม้จะเป็นผลิตภัณฑ์ต่างชนิดกัน

3.3 การศึกษาคุณภาพของผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็ง

ศึกษาคุณภาพของผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็ง โดยเตรียมข้าวยาทอดตามสูตรที่เหมาะสมจากข้อ 1.1 – 1.2 และเตรียมข้าวยาทอดแช่เยือกแข็งตามระยะเวลาที่ได้จากการศึกษาในข้อ 2 ตัวอย่างข้าวยาทอดแช่เยือกแข็งที่ได้ นำมาศึกษาคุณภาพด้านต่างๆ คือ คุณภาพทางด้านเคมี คุณภาพทางด้านจุลินทรีย์ และคุณภาพทางด้านประสาทสัมผัส ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 5-7

3.3.1 คุณภาพทางด้านเคมี

องค์ประกอบต่างๆทางเคมีของผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็งแสดงดังตารางที่ 5 เมื่อเปรียบเทียบกับองค์ประกอบทางเคมีของข้าวยาน้ำนึ่งจากการศึกษาของ บุษบา โกมลณี. (2552) ซึ่งสูตรของข้าวยาประกอบด้วย ข้าวสุก ถั่วงอก ตะไคร้ซอย ถั่วฝักยาวซอย แตงกวาหั่นหยาบ ส้มโอแกะเอาแต่เนื้อ กุ้งแห้งบด มะพร้าวคั่ว และน้ำมันปาล์มรส ร้อยละ 54 6 1 9 9 9 4 2 และ 6 ตามลำดับ ข้าวยาสูตรดังกล่าวประกอบด้วย โปรตีนร้อยละ 12.58 ไขมันร้อยละ 4.59 เยื่อใยร้อยละ 1.79 เกลือร้อยละ 0.33 ความชื้นร้อยละ 60.40 เมื่อเปรียบเทียบกับข้าวยาทอดแช่เยือกแข็งจะพบว่า ปริมาณโปรตีนของข้าวยาทอดต่ำกว่า เนื่องจาก ส่วนนอกของก้อนข้าวยาทอดจะประกอบด้วยแป้งทอดและเกล็ดขนมปัง ทำให้ร้อยละของโปรตีนในข้าวยาทอดน้อยกว่า ปริมาณความชื้นที่ต่ำกว่าของข้าวยาทอด เนื่องจาก การทอดจะมีการสูญเสียไบบางส่วน และความแตกต่างของผักที่ใช้เนื่องจากการศึกษาครั้งนี้ใช้ผักที่มีปริมาณความชื้นต่ำ เพื่อลดการสูญเสียไบบางระหว่างการทอด และการแช่เยือกแข็งของผลิตภัณฑ์ เมื่อพิจารณาคุณค่าทางโภชนาการที่สำคัญคือโปรตีน ซึ่งมีอยู่ร้อยละ 7.67 เปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น ผลิตภัณฑ์หมุย จากการศึกษาริทธิธูรังเดจ et al. (2011) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีเนื้อสัตว์เป็นองค์ประกอบหลัก มีปริมาณโปรตีนร้อยละ 9.5 ดังนั้นจึงถือว่าผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็งที่ได้มีคุณค่าทางอาหารในแง่ของปริมาณโปรตีนที่ใกล้เคียงกับหมุย ค่า a_w ของข้าวยาทอดเท่ากับ 0.97 ซึ่งอยู่ในกลุ่มเดียวกับอาหารที่เน่าเสียง่าย ผัก เนื้อ ปลา เป็นต้น (Fennema, 1996) ค่า TBARS ของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 5.496 mg malondialdehyde/kg sample ซึ่งจากการศึกษาของ Lake and Scholes (1997) พบว่า น้ำมันที่มีการออกซิเดชันปานกลางมีค่า TBARS เท่ากับ 6.732 mg malondialdehyde/kg ส่วนกรณีเกิดออกซิเดชันสูงมีค่า TBARS เท่ากับ 16.913 mg malondialdehyde/kg

ตารางที่ 5 คุณภาพทางด้านเคมีของผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็ง

รายการทดสอบ	ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีต่างๆ
โปรตีน (ร้อยละ)	7.67 $\pm$ 0.10

ไขมัน (ร้อยละ)	17.33 ± 0.07
เถ้า (ร้อยละ)	1.22 ± 0.01
ความชื้น (ร้อยละ)	43.26 ± 0.20
ค่าแอกติวิตีของน้ำ (Water Activity, a_w)	0.97 ± 0.00
TBARS (mg malondialdehyde/kg sample)	5.496 ± 0.109

3.3.2 คุณภาพทางด้านจุลินทรีย์

การศึกษาคุณภาพทางด้านจุลินทรีย์ของผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็ง ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 6 การศึกษาครั้งนี้ตรวจหา Coliform เพื่อตรวจสอบสุขลักษณะของการผลิต การตรวจหา *S. aureus* และ *B. cereus* เนื่องจากเป็นเชื้อจุลินทรีย์ที่ก่อให้เกิดอาหารเป็นพิษที่พบกระจายอยู่ทั่วไปทั้งในธรรมชาติ โดยมีกำหนดไว้ในมาตรฐานของอาหารปรุงสุกทั่วไป ตามประกาศของกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ (กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์, 2553) การตรวจหาจุลินทรีย์ทั้งหมดตามมาตรฐานของอาหารปรุงสุกทั่วไป ตามประกาศของกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ ส่วนการตรวจหา Psychotropic bacteria เพื่อตรวจหาจุลินทรีย์ที่เป็นสาเหตุของการเสื่อมเสียอาหารที่เก็บรักษาแบบแช่เย็น (cold storage) อาหารแช่เยือกแข็ง (frozen food) หรือระหว่างการละลายอาหารแช่แข็ง (thawing) (พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์ และ นิธิยา รัตนพานนท์, 2557) เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ศึกษาเป็นอาหารแช่เยือกแข็ง แต่ไม่มีการกำหนดมาตรฐานในประกาศของกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ จากการศึกษาค้นคว้าพบว่าผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็งมีมาตรฐานทางจุลินทรีย์ตามรายการที่ตรวจสอบอยู่ในเกณฑ์ที่กำหนดของประกาศกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์

ตารางที่ 6 คุณภาพทางด้านจุลินทรีย์ของผลิตภัณฑ์ข้าวยาข้าวยาทอดแช่เยือกแข็ง

รายการตรวจสอบ	ปริมาณจุลินทรีย์	มาตรฐานกำหนด
Coliform (MPN/g)	น้อยกว่า 3	น้อยกว่า 500 ^a
<i>S. aureus</i> (CFU/g)	น้อยกว่า 10	น้อยกว่า 100 ^b
<i>B. cereus</i> (CFU/g)	น้อยกว่า 10	น้อยกว่า 100 ^b
จุลินทรีย์ทั้งหมด (CFU/g)	น้อยกว่า 10	น้อยกว่า 1x10 ^{6b}
Psychrophilic bacteria (CFU/g)	น้อยกว่า 10	-

หมายเหตุ: ^aกองควบคุมอาหาร (2552)

^bกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ (2553)

3.3.3 คุณภาพทางด้านการสัมผัส

การทดสอบคุณภาพทางด้านการสัมผัสของข้าวยาทอดแช่เยือกแข็งแสดงดังตารางที่ 7 โดยนำข้าวยาทอดแช่เยือกแข็งมาทดสอบซ้ำอีกครั้งก่อนการทดสอบชิม คะแนนความชอบของผลิตภัณฑ์ในทุกคุณลักษณะอยู่ในระดับชอบมาก (ประมาณ 8) นั่นคือผู้บริโภคมีความพอใจต่อผลิตภัณฑ์ หรือยอมรับผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็ง

ตารางที่ 7 คุณภาพทางด้านการสัมผัสของผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็ง

คุณลักษณะทางประสาทสัมผัส	คะแนนความชอบ
สี	8.23 ± 0.63
กลิ่น	8.33 ± 0.61
รสชาติ	8.50 ± 0.51
เนื้อสัมผัส	8.17 ± 0.46
ความชอบรวม	8.57 ± 0.50

หมายเหตุ: คะแนนความชอบ 9 ระดับ (9: ชอบมากที่สุด 1: ไม่ชอบมากที่สุด)

4. บทสรุป

การศึกษาการพัฒนาผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็งในครั้งนี้พบว่า สูตรของน้ำบูดูปรุงรสที่เหมาะสมซึ่งใช้ในการผลิตข้าวยาประกอบด้วย น้ำบูดู 200 กรัม น้ำตาล 100 กรัม น้ำมะนาว 50 กรัม น้ำมะขามเปียก 40 กรัม ตะไคร้ 30 กรัม และ ใบมะกรูด 20 กรัม การใช้แป้งมันสำปะหลังผสมน้ำบูดูปรุงรสช่วยให้การยึดเกาะของก้อนข้าวยามีการยึดเกาะดีที่สุด สภาวะในการแช่เยือกแข็ง ที่อุณหภูมิ -30°C (จนอุณหภูมิจุดกึ่งกลางผลิตภัณฑ์เท่ากับ -18°C) ใช้เวลาในการแช่เยือกแข็ง 113 นาที ด้วยอัตราการแช่เยือกแข็งเท่ากับ 1.20 cm/h ผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็งที่ผลิตได้มีปริมาณโปรตีนร้อยละ 7.67 มีความปลอดภัยทางจุลินทรีย์ และเป็นที่ยอมรับของผู้บริโภค ดังนั้นการพัฒนาผลิตภัณฑ์ข้าวยาทอดแช่เยือกแข็ง เพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ข้าวยาซึ่งเป็นอาหารพื้นบ้านของภาคใต้ จึงเป็นแนวทางหนึ่งในการพัฒนาผลิตภัณฑ์อาหารพื้นบ้าน ออกสู่ตลาดที่มีความกว้างขวางมากยิ่งขึ้น

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย สำหรับทุนอุดหนุนการทำวิจัยในครั้งนี้

6. เอกสารอ้างอิง

- กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์. (2553). ประกาศกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ เรื่อง เกณฑ์คุณภาพทางจุลชีววิทยาของอาหารและภาชนะสัมผัสอาหาร ฉบับที่ 2 (ออนไลน์). สืบค้นจาก : <http://dmsc2.dmsc.moph.go.th/webroot/BQSF/File/VARITY/dmscguide1.pdf> (16 ธันวาคม 2556)
- กองควบคุมอาหาร. (2552). คู่มือการปฏิบัติตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข เรื่อง มาตรฐานอาหารด้านจุลินทรีย์ที่ทำให้เกิดโรค. กองควบคุมอาหาร สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา กระทรวงสาธารณสุข. สืบค้นจาก : [newsr.fda.moph.go.th/food/file/benefittrader/benefitlaw/manual_of_law03p313\(update_oct9_2009\).pdf](http://newsr.fda.moph.go.th/food/file/benefittrader/benefitlaw/manual_of_law03p313(update_oct9_2009).pdf). (16 ธันวาคม 2556)
- สถาบันอาหาร. (2552). แนวโน้มอุตสาหกรรมอาหารพร้อมปรุง-พร้อมทานในตลาดโลกกับอนาคตที่สดใส. *อุตสาหกรรมสาร*, 52, 5-7.
- นิธิยา รัตนพานนท์. (2544). หลักการแปรรูปอาหารเบื้องต้น. สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์. กรุงเทพมหานคร.
- บุษบา โกมลณี. (2552). ความสามารถในการต้านออกซิเดชั่น คุณค่าทางโภชนาการ และสภาวะในการเก็บรักษาที่เหมาะสมของข้าวยาน้ำบูดูพร้อมบริโภค. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. มหาวิทยาลัยแม่โจ้.
- พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์ และ นิธิยา รัตนพานนท์. (2557). Psychrophilic bacteria / แบคทีเรียที่ชอบอุณหภูมิต่ำ (ออนไลน์). สืบค้นจาก : <http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/1192/psychrophilic-bacteria-แบคทีเรียที่ชอบอุณหภูมิต่ำ>. (3 มกราคม 2557)
- Anzaldua-morales, A., Brusewitz, G. H. and Anderson, J. A. (1999). Pecan texture as affected by freezing rates, storage temperature and thawing rates. *Journal of Food Science*, 64(2), 332-335.
- A.O.A.C. (2000). *Official Method of Analysis*, 17th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington, D.C.
- APHA. (2001). *Compendium of Methods for the Microbiological Examination of Foods*, Vol. 4, Washington, DC: American Public Health Associations.
- BAM. (2002). Enumeration of *Escherichia coli* and the coliform bacteria. In FDA bacteriological analytical manual (online). Available from <http://www.fda.gov/Food/FoodScienceResearch/LaboratoryMethods/ucm064948.html> (November, 2013).
- BAM. (2012). *Bacillus cereus*. In FDA bacteriological analytical manual (online). Available from <http://www.fda.gov/Food/FoodScienceResearch/LaboratoryMethods/ucm070875.html> (November, 2013).
- Boonsumrej, S., Chaiwanichsiri, S., Tantratian, S., Suzuki, T. and Takai, R. (2007). Effect of freezing and thawing on the quality of tiger shrimp (*Penaeus monodon*) frozen by air-blast and cryogenic freezing. *Journal of Food Engineering*, 80, 292-299.
- Buege, J. A. and Aust, S. D. (1978). Microsomal lipid peroxidation. In S. Fleischer, and L. Packer (Eds.), *Methods in enzymology*. New York: Academic Press, 302-310.
- Espinoza Rodezno, L.A., Sundararajan, S., Solval, K. M., Chotiko, A., Li, J., Zhang, J., Alfaro, L., Bankston, J. D. and Sathivel, S. (2013). Cryogenic and air blast freezing techniques and their effect on the quality of catfish filets. *LWT - Food Science and Technology*, 54, 377- 382.

- Eyas Ahamed, M., Anjaneyulu, A.S.R. , Sathu, T., Thomas, R. and Kondaiah, N. (2007). Effect of different binders on the quality of enrobed buffalo meat cutlets and their shelf life at refrigeration storage ($4 \pm 1^{\circ}\text{C}$). *Meat Science*, 75, 451–459.
- Fennema, O.R. (1996). Water and ice. In O.R. Fennema (Ed.), *Food Chemistry*. New York: Marcel Dekker, Inc., 17-94.
- Fennema, O. R., Karel, M. and Lund, D. B. (1975). Freezing preservation. In O. R. Fennema (Ed.), *Principles of food sciences part II. Physical principles of food preservation*. New York: Marcel-Dekker, 173-215.
- George, R. 1993. Freezing processes used in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, 4(5), 134-138.
- Hughes, E., Mullen, A. M. and Troy, D. J. (1998). Effect of fat level, tapioca starch and whey protein on frankfurters formulated with 5% and 12% fat. *Meat Science*, 48, 169–180.
- Kolbe, E. and Kramer, D. (2007). *Planning for seafood freezing*. Fairbanks, Alaska: University of Alaska Fairbanks.
- Lake, R.J. and Scholes, P. (1997). Quality and consumption of oxidized lipids from deep-frying fats and oils in New Zealand . *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74(9), 1065-1068.
- Pan, B.S. and Yen, W.T. (1993). Biochemical and Morphological changes in grass shrimp (*Penaeus monodon*) muscle following freezing by air blast and liquid nitrogen method. *Journal of Food Biochemistry*, 17, 147-160.
- Ritthiruangdej, P., Ritthiron, R. , Shinzawa, H. and Ozaki, Y. (2011). Non-destructive and rapid analysis of chemical compositions in Thai steamed pork sausages by near-infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 129, 684–692.
- Sison, E. C. and Almira, E. C. (1975). Utilization of starchy materials in meat preparations. *Phillipine-Agriculturist*, 59, 137–146.
- Speck, M.L. (1976). *Compendium of Method for the Microbiological Examination of Food*. Washington, D.C.: American Public Health Association, Inc.
- Theansuan, W. (2007). *A study of manufacturing of lime powder by vacuum freeze drying*. Thesis (Ph.D.). Mechanical Engineering, Graduate School, Khon Kaen University.

อิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีน สำหรับวัดการนำไฟฟ้าแบบไม่สัมผัส

Electrochemical Impedance Spectroscopy of Polyaniline Sensor for Contactless Conductivity Measurement

วรพรรณ พรมศิลา^{1*} และ อัจฉนา วงศ์ชัยสุวัฒน์²

Worapan Pormsila^{1*} and Atchana Wongchaisuwat²

¹ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

² ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาคุณลักษณะทางไฟฟ้าของตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีนโดยอาศัยเทคนิคอิมพีแดนซ์ เพื่อใช้ในการวัดการนำไฟฟ้าของสารละลายแอมโมเนียแบบที่ขั้วไฟฟ้าไม่สัมผัสกับสารที่ต้องการวัดโดยตรง ซึ่งตัวตรวจวัดทำได้โดยการเตรียมพอลิอะนิลีนในสภาวะกรดกำมะถันเคลือบผิวภายในหลอดแก้ว (ยาว 6 ซม. เส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มม.) ใช้แผ่นทองแดงทำเป็นขั้วไฟฟ้าพันรอบหลอดแก้วด้านนอก จากการวิจัยพบว่า อนุภาคของพอลิอะนิลีนที่เคลือบผิวมีขนาดเล็กระดับไมโครเมตรเคลือบผิวภายในหลอดแก้ว ประสิทธิภาพของตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีนแบบไม่สัมผัสสารนี้เกิดขึ้นได้ดีในสภาวะศักย์ไฟฟ้าที่ 0.5 โวลต์ ความถี่ 1000 กิโลเฮิร์ต ยืนยันได้จากไนควิสต์พล็อตที่แสดงการเคลื่อนที่ของไอออนเกิดขึ้นที่เซลล์ไฟฟ้า สามารถวัดปริมาณแอมโมเนียในระดับมิลลิโมลาร์

คำสำคัญ : พอลิอะนิลีน / อิมพีแดนซ์ / การนำไฟฟ้าแบบไม่สัมผัส

Abstract

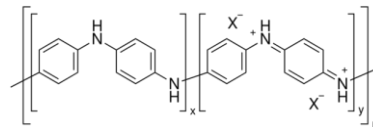
The research is to study an electrochemical property of polyaniline sensor using Impedance method. A sensor was used to measure a conductivity of ammonia without contact between electrodes and analyzed solution. A polyaniline sensor was prepared under a sulfuric acid solution in which an aniline film was coated inside of open glass tube with 6 cm length and 0.6 mm diameter. The copper thin plates were entwined around outside a glass tube to be the contactless electrodes. From this research, the micro granular particles of polyaniline were distributed through a surface. A polyaniline sensor showed good response in contactless conductivity measurement when ammonia solutions were tested at the optimal condition of voltage and frequency for exciting as 0.5 V and 1000 kHz. A Nyquist plot demonstrated a satisfy transfer of charge. Ammonia solution in millimolar concentration can be determined.

Keywords : polyaniline / Impedance / contactless conductivity

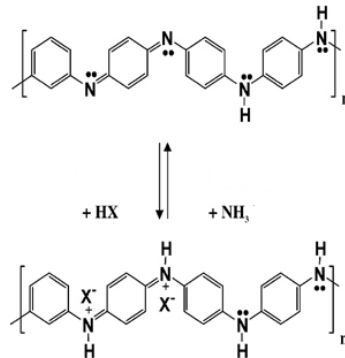
*Corresponding author. E-mail : worapan.p@rmutk.ac.th

1. บทนำ

พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANi) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ถูกนำไปใช้ประโยชน์มากที่สุดชนิดหนึ่ง เนื่องจากมีคุณสมบัติเด่นคือ สังเคราะห์ได้ง่าย ราคาถูก ทนต่อสภาพแวดล้อมได้ดี โดยโครงสร้างพอลิอะนิลีนที่นำไฟฟ้า คือ เกลือเอ็มเมอร์ลิติน (Emeraldine Salt, ES) โครงสร้างดังรูปที่ 1 [Online 1] เกลือเอ็มเมอร์ลิตินนี้สามารถสังเคราะห์ได้ง่าย โดยอาศัยกระบวนการ acidic doping คือ การนำอะนิลีนมอนอเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำมาละลายได้ในสารละลายกรด (เช่น HCl, H₂SO₄) จะทำให้หมู่เอมีน (-NH₂) ทำปฏิกิริยากับกรดเกิดเป็นเกลือแอมโมเนียม (-NH₄⁺A⁻) และเมื่อเกลือแอมโมเนียมทำปฏิกิริยากับสารออกซิไดซ์ เช่น แอมโมเนียมเปอร์ออกซิไดซ์ซัลเฟต เพอร์ริกคลอไรด์ หรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ได้เป็นพอลิอะนิลีนนำไฟฟ้ารูปของเกลือเอ็มเมอร์ลิติน (PANi-ES) ที่มีสีเขียวเข้ม มีความเสถียรต่อแสงและอุณหภูมิ นำไฟฟ้าได้ดี ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าของพอลิอะนิลีนระหว่าง 10⁻² ถึง 10² S.cm⁻¹ ขึ้นกับสภาวะในการสังเคราะห์สมการแสดงปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2 [ยิงพิศ, 2554]. โดยทั่วไปพอลิอะนิลีนถูกเตรียมขึ้นเพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัดสารต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับตรวจวัดแอมโมเนียในตัวอย่างทั้งทางด้านสิ่งแวดล้อม หรือทางการแพทย์ เช่น การตรวจวัดแอมโมเนีย [J. Huang, 2006; S. Virji, 2008; H. Bai, 2007; อัจฉนา , 2549] เหตุที่นิยมนำไปสร้างตัวตรวจวัดแอมโมเนีย เนื่องจากแอมโมเนียจัดเป็นสารประกอบที่มีความสำคัญต่อการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเจริญเติบโต จึงถือได้ว่าเป็นตัวชี้วัดที่บ่งบอกถึงคุณภาพในแหล่งเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ



รูปที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนรูปเกลือเอ็มเมอร์ลิติน (PANi-ES)



รูปที่ 2 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนในรูปนำไฟฟ้า (PANi-ES)

การสร้างตัวตรวจวัดส่วนใหญ่นั้น วัสดุที่จะนำมาทำเป็นตัวตรวจวัดนอกจากมีสภาพไวทางไฟฟ้าต่อสารตัวอย่างแล้วยังต้องมีราคาไม่แพง เสถียรต่อสภาวะแวดล้อม และการเตรียมไม่ยุ่งยาก ดังนั้น พอลิอะนิลีนจึงจัดเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีคุณสมบัติเหมาะสมต่อการทำเป็นตัวตรวจวัดดังกล่าว การสร้างตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีนสำหรับวัดสารต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการวัดแอมโมเนีย นั้น ขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้นจะต้องตอบสนองกับขั้วไฟฟ้า ต่อความจุไฟฟ้า หรือต่อการนำไฟฟ้า โดยการที่ขั้วไฟฟ้าสัมผัสกับสารตัวอย่างที่ต้องการวัดโดยตรง (Contact measurement) ซึ่งบางกรณีอาจพบปัญหาเรื่องการกัดกร่อนของขั้วไฟฟ้าและมีผลต่ออายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า [Z. Hohercakova, 2005; A.V. Ermakov, 1997] ส่วนเทคนิคการวัดการนำไฟฟ้าแบบไม่สัมผัส (Contactless mode) มีการนำมาใช้บ้างในการสร้างดีเทคเตอร์ (Detector) ซึ่งสามารถใช้ได้ดีกับเทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ โดยเฉพาะเทคนิค Capillary electrophoresis (CE) ที่เรียกว่า CE-C⁴D (Capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity) [W.Pormsila, 2009; W.Pormsila, 2010; W. Pormsila, 2011] โดยที่สภาพไวและความเข้มข้นของสารที่ต้องการตรวจวัด มีค่าไม่แตกต่างจากการวัดแบบวัดโดยตรง ต่างกันที่การวัดการนำไฟฟ้าแบบไม่สัมผัส ต้องใช้พลังงานไฟฟ้า (ความถี่) สูงกว่าแบบวัดโดยตรง เพื่อให้สามารถวัดสัญญาณการตอบสนองได้ดีขึ้น

ดังนั้น ผู้ทำการวิจัยมีความคิดการประยุกต์ใช้ความรู้ทางด้าน C⁴D มาสร้างตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีน (Polyaniline sensor) สำหรับวัดแอมโมเนียแบบที่ขั้วไฟฟ้าไม่สัมผัสสาร (Contactless mode) ศึกษาความเป็นไปได้ในการสร้างตัวตรวจวัดแบบหลอดชนิดแก้ว (Open tubular) ศึกษาสมรรถนะของขั้วไฟฟ้าชนิดไม่สัมผัสสารโดยตรงโดยอาศัยเทคนิคคิมพิแดนซ์

2. วิธีการ

- 1) ทำความสะอาดหลอดแก้วหลอดแก้วที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร ความยาว 6 เซนติเมตร ด้วยน้ำกลั่น และในสารละลาย 1.0 M H₂SO₄ ประมาณ 5 นาที ล้างด้วยน้ำกลั่น ตามด้วยเมทานอล ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
- 2) นำสารละลาย 0.10 M aniline hydrochloride ในสารละลาย 1.0 M (NH₄)₂S₂O₈ จะเกิดสารละลายสีเขียวของ polyaniline รูปทรงของ Emeraldine salt (PANi-ES) ในขณะที่เกิด polymerization นำขึ้นหลอดแก้วที่ปิดผิวด้านนอก จุ่มลงในสารละลายเพื่อให้พอลิอะนิลีนเคลือบที่ผิวด้านในของหลอดแก้วตามเวลาที่กำหนดแล้วตั้งทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
- 3) ใช้แผ่นทองแดงขนาดความกว้าง 5 มิลลิเมตร พันแผ่นทองแดงรอบหลอดแก้วด้านนอกเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้า ต่อสายไฟเชื่อมขั้วไฟฟ้า ให้ขั้วไฟฟ้าสามารถปรับระยะห่างของขั้วไฟฟ้าได้ตามกำหนด
- 4) ต่อสายไฟต่อเชื่อมเข้ากับแผ่นทองแดงที่เป็นขั้วไฟฟ้า เพื่อใช้ต่อกับตัวบันทึกสัญญาณไฟฟ้า (e-corder)
- 5) ทดสอบสมรรถนะของขั้วไฟฟ้าที่ได้ตอบสนองต่อปริมาณแอมโมเนียในตัวอย่าง โดยวิธีทางเคมีไฟฟ้า อาศัยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่เรียกว่าเทคนิคคิมพิแดนซ์เพกโตรสโคปี เพื่อศึกษาการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้นกับสัญญาณไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.5 – 5 โวลต์ และ ความถี่ 100 - 1000 kHz
- 6) ทดลองวัดปริมาณแอมโมเนียที่เตรียมขึ้น โดยเตรียมแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆเพื่อดูการเปลี่ยนสี ระหว่างพอลิอะนิลีนในสภาวะกรดกับเบส เลือกความเข้มข้นต่ำสุดเพื่อใช้หาสัญญาณการตอบสนองทางไฟฟ้าของแอมโมเนีย

3. ผลและอภิปราย

3.1. การเตรียมฟิล์มพอลิอะนิลีน

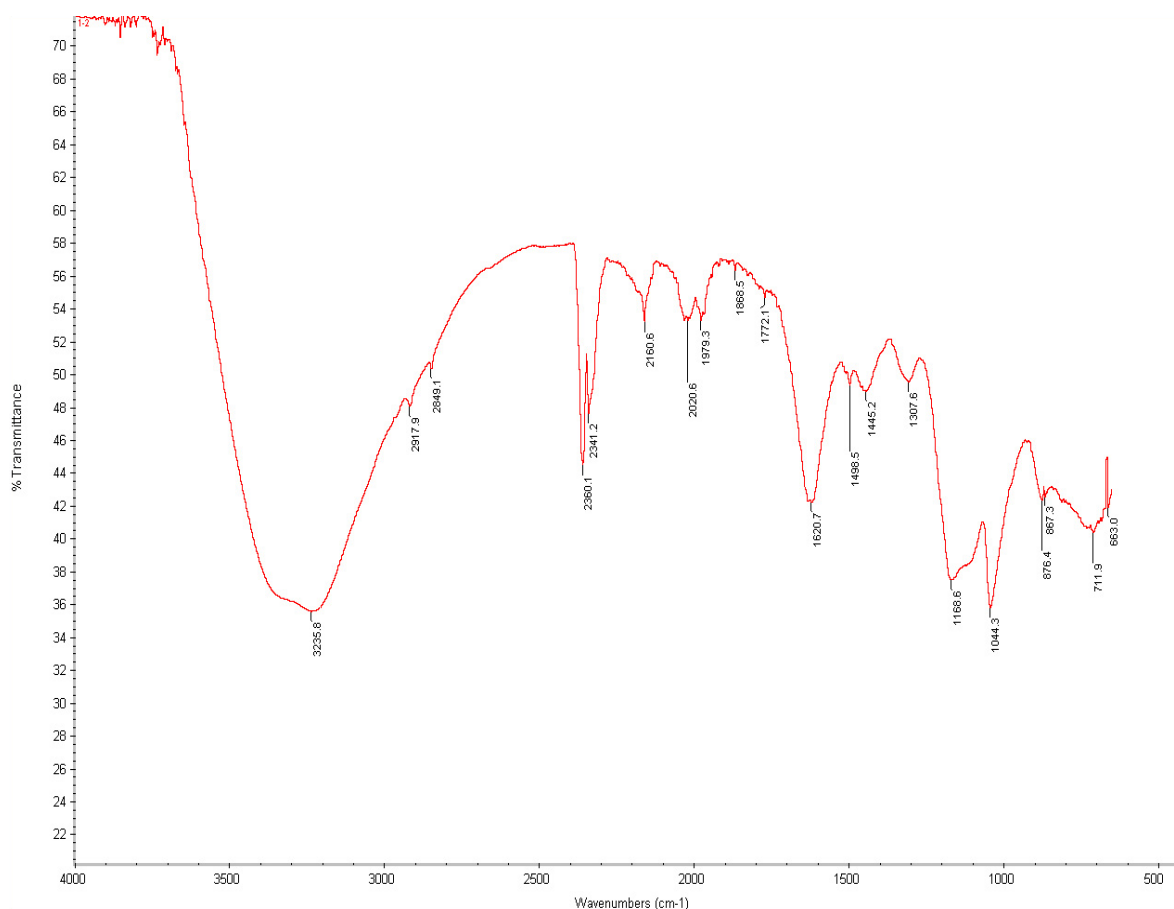
การเตรียมฟิล์มพอลิอะนิลีนทำได้ในสภาวะ 0.1 M PANi ใน 1.0 M H₂SO₄ กับ 1.0 M ammonium persulfate จะได้สารละลาย Emeraldine salt สีเขียวของอะนิลีน นำสารละลาย PANi-ES ที่ได้เคลือบฟิล์มผิวหลอดแก้วด้านในแบบจุ่มแช่หลอดแก้วที่เวลาต่างๆ พบว่าฟิล์มพอลิอะนิลีนที่เตรียมจาก 0.1 M PANi และ 1.0 M H₂SO₄ ในอัตราส่วน 4:1 เป็นอัตราส่วนและความเข้มข้นที่เหมาะสมเนื่องจากได้สารละลายสีเขียว ที่มีการกระจายตัวของอนุภาคขนาดเล็กอย่างเสถียรในน้ำ ไม่มีการตกตะกอนหรือเปลี่ยนสีของสารละลาย เมื่อทำความสะอาดหลอดแก้วด้วยน้ำกลั่นแผ่นฟิล์มสีเขียวฟิล์มไม่หลุดออก [ดังรูปที่ 4] สอดคล้องกับอ้างอิง 1 กล่าวว่า การใช้กรดซัลฟริกละลายพอลิอะนิลีนมีข้อดีคือ จะได้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นเส้นใยละวมกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ ส่วนเวลาในการเคลือบฟิล์มพบว่าที่เวลา 30 นาที เป็นเวลาที่เพียงพอต่อการเตรียมฟิล์มที่มีความคงทนต่อการเปลี่ยนชนิด (หรือพีเอช) ของสารละลาย ดังนั้น ในการทดลองจึงเตรียมฟิล์มเคลือบผิวแก้วด้วยพอลิอะนิลีน 0.10 M PANi ใน 1.0 M H₂SO₄ กับ 1.0 M ammonium persulfate ในอัตราส่วน 4:1 เป็นเวลา 30 นาที



รูปที่ 3 หลอดแก้วที่เคลือบด้วยพอลิอะนิลีน 0.10 M PANi ใน 1.0 M H₂SO₄ กับ 1.0 M ammonium persulfate ในอัตราส่วน 4:1 ที่เวลาในการเตรียมฟิล์ม 30 นาที

3.2. การตรวจคุณลักษณะของฟิล์มพอลิอะนิลีน

จากการนำแก้วที่เคลือบผิวไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR พบค่าการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ PANi-ES ที่ตำแหน่งต่างๆ แสดงดังรูปที่ 5 และ ตารางที่ 1



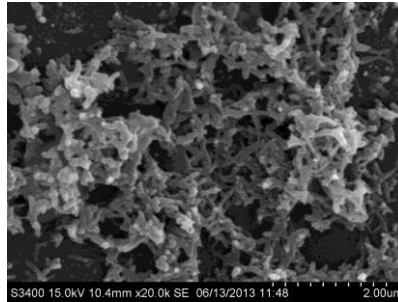
รูปที่ 4 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพอลิอะนิลีนในรูปแบบ Emeraldine salt

ตารางที่ 1 การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพอลิอะนิลีนในรูปแบบ Emeraldine salt

เลขคลื่น cm^{-1}	หมู่ฟังก์ชัน
3235.8	Vibration ของ secondary amine N-H stretching vibration of secondary amine
2917.9	C-H stretching ของ aromatic ring
1620.7	C=C stretching ของ quinone ring
1498.5	C=C stretching ของ aromatic amine
1307.6	C-N stretching ของ aromatic amine
1168.6	Vibration ของ quinone ring
1044.3	C-N stretching
876.4	Vibration ของ benzene ring
711.9	N-H bending out of plane ของ amine

3.3. การวิเคราะห์พื้นผิวของพอลิอะนิลีนด้วย SEM

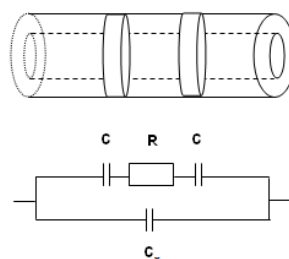
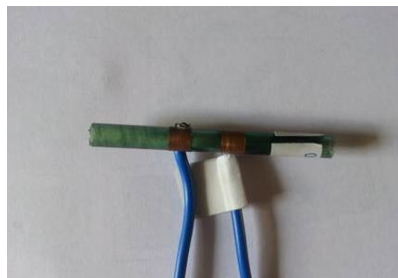
เนื่องจากการเคลือบฟิล์มเป็นแบบการจุ่มหลอดแก้วลงในสารละลาย พอลิอะนิลีนในรูป Emeraldine salt จากการตรวจพื้นผิวของฟิล์มพอลิอะนิลีนที่เคลือบภายในหลอดแก้วด้วยเทคนิค SEM พบว่ามีการกระจายของอนุภาคสีเขียวทั่วหลอดแก้ว แต่ความสม่ำเสมออาจแตกต่างกันบ้าง เนื่องจากการเคลือบแบบจุ่มแช่ อย่างไรก็ตามขนาดอนุภาคของพอลิอะนิลีนมีอนุภาคขนาดเล็กอยู่ระดับไมโครกระจายทั่วในหลอดแก้ว มีลักษณะเป็นเม็ดเล็ก ๆ ระดับไมโคร (Micro Granular) ที่เชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างตาข่าย ดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 รูปพื้นผิวของพอลิอะนิลีนที่กำลังขยายขนาด 2 ไมโครเมตร

4. การตรวจคุณลักษณะทางไฟฟ้าของพอลิอะนิลีนด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์

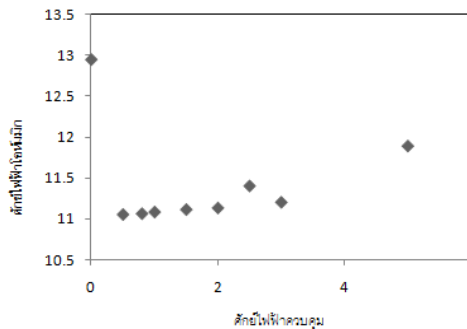
การต่อตัวขั้วไฟฟ้าทองแดงภายนอกหลอดแก้วที่ใช้เป็นตรวจวัดพอลิอะนิลีน ซึ่งสามารถเทียบเคียงได้กับวงจรไฟฟ้าเทียบเท่า ดังรูปที่ 6 การจัดเซลล์เคมีไฟฟ้าของตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีนแบบหลอดแก้วปลายเปิดเทียบกับวงจรไฟฟ้าเทียบเท่า พบว่าองค์ประกอบของวงจรประกอบด้วยตัวเก็บประจุและตัวต้านทานต่อกันดังรูป กล่าวคือ บริเวณรอยต่อของขั้วไฟฟ้าที่อยู่ภายนอกกับสารละลายที่อยู่ด้านใน จะทำให้บริเวณรอยต่อดังกล่าวมีพฤติกรรมคล้ายตัวเก็บประจุ มีการควบคุมกันระหว่างไอออนของขั้วไฟฟ้าที่อยู่ภายนอกหลอด กับไอออนในสารละลายภายในหลอด ขณะที่ความต้านทานเกิดขึ้นเนื่องจากความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารละลายภายในหลอดแก้ว ซึ่งการนำไฟฟ้าจะขึ้นกับชนิดและความเข้มข้นสาร ส่วนค่าประจุ (C_x) คือค่าประจุแฝง ที่เรียกว่า Parasitic stray capacitance



รูปที่ 6 การต่อตัวตรวจวัดแบบไม่สัมผัสเทียบกับวงจรไฟฟ้าเทียบเท่า

4.1. การศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมให้กับเซลล์ไฟฟ้าเคมี

เพื่อศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าให้กับตัวตรวจวัด โดยกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่ 0.0 ถึง 5.0 โวลต์ เลือกใช้ความถี่ที่ 1000 kHz จากนั้นวัดความต้านทานโอห์มมิก (คือ ความต้านทานที่ทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงกับขั้วไฟฟ้าทำงาน) ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้ หมายถึง ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากความต้านทานของตัวเซลล์ พบว่า เมื่อไม่มีศักย์ไฟฟ้ากับเซลล์ (0.0 โวลต์) ความต้านทานของตัวเซลล์มีค่าสูงหมายความว่าเซลล์มีความต้านทานมาก กระแสไหลผ่านได้น้อย เนื่องจากเป็นลักษณะการวัดแบบไม่สัมผัส การกระตุ้นด้วยศักย์ไฟฟ้าจะช่วยให้การตอบสนองของสัญญาณทางไฟฟ้าดีขึ้น ดังรูปที่ 7 ดังนั้นจึงเมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าควบคุม พบว่าศักย์ที่อ่านได้มีค่าลดลงและเพิ่มขึ้นทีละน้อยตามค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้ สอดคล้องกับการใช้เทคนิค CE กล่าวคือ เมื่อใช้ระบบการวัดแบบจําเป็นที่จะต้องมีการให้ศักย์ไฟฟ้ากับเซลล์ที่สูงกว่าแบบสัมผัสเพื่อให้เกิดการตอบสนองทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น ดังนั้น เลือกใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ 0.5 โวลต์



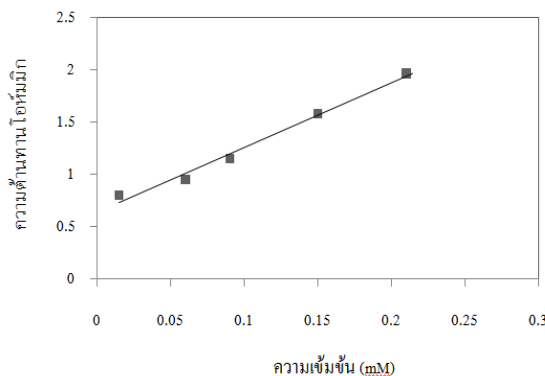
รูปที่ 7 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมให้กับเซลล์ไฟฟ้าเคมีกับความต้านทานของเซลล์

4.2. การศึกษาระยะห่างของขั้วไฟฟ้า

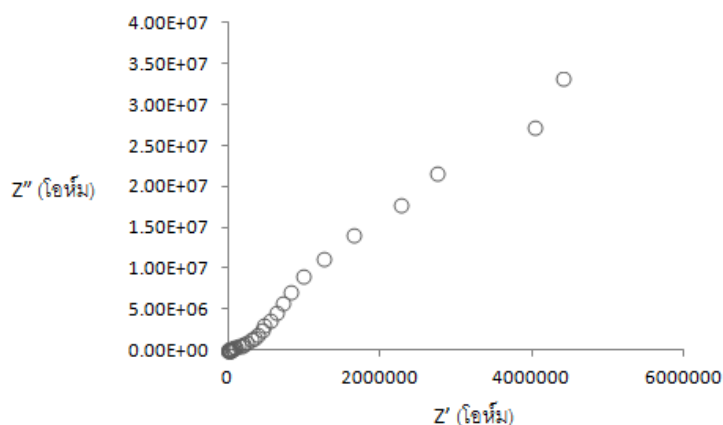
ระยะห่างของขั้วไฟฟ้าเป็นปัจจัยหนึ่งที่ต้องคำนึงในการวัดแบบไม่สัมผัส กล่าวคือ ถ้าระยะระหว่างขั้วน้อยเกินไปจะเกิดการควบคู่ (Coupling) ของขั้วไฟฟ้า แต่ถ้าระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้ามากเกินไป สัญญาณตอบสนองจะมีค่าต่ำ ในการทดลองกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าให้กับเซลล์ที่ 0.5 โวลต์ เปลี่ยนระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า พบว่า เมื่อขั้วไฟฟ้าทั้งสองมาอยู่ใกล้ชิดกัน จะเกิดการควบคู่ของประจุที่เกิดจากขั้วไฟฟ้าทั้งสองอัน มีผลให้ความต้านทานสูงขึ้น เกือบถึงค่าสูงสุดของเครื่องที่ใช้งานปกติ (ที่ไม่เกิน 13.0 โวลต์) เมื่อเลื่อนขั้วไฟฟ้าให้ห่างกันระยะหนึ่ง ซึ่งเป็นระยะที่เหมาะสม จะมีผลให้ความต้านทานของเซลล์ลดลงต่ำลง พบว่า ระยะห่างของขั้วไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 2.0 เซนติเมตร ให้ค่าความต้านทานของเซลล์น้อยที่สุด ดังนั้น จึงเลือกที่ระยะห่างขั้วไฟฟ้าเป็น 2 เซนติเมตรในการทำการทดลองในตอนต่อไป

4.3. การศึกษาผลของแอมโมเนียต่อการตอบสนองของเซลล์

ศึกษาปริมาณสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.001 โมลาร์ เพื่อศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของเซลล์ที่อ่านได้ โดยทำการศึกษาปริมาตรแอมโมเนียที่ฉีดเข้าไปในหลอดฟอลโอะนิติน ค่าศักย์ไฟฟ้าให้กับเซลล์เป็น 0.5 โวลต์ ระยะห่างของขั้วไฟฟ้าเป็น 2 เซนติเมตร ผ่านสารละลายแอมโมเนียเป็นเวลา 3 นาที เพื่อให้ในหลอดมีตัวด้วยไอของแอมโมเนียด้วย จากนั้นจึงทำการวัดการตอบสนองของเซลล์ หาค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นจากการวัด ซึ่งจะแสดงถึงความต้านทานของเซลล์ในขณะนั้น ผลของความเข้มข้นของแอมโมเนียต่อความต้านทานของเซลล์จากการทดลองเปลี่ยนปริมาตรแอมโมเนียความเข้มข้น 0.0001 โมลาร์ เข้าไปในหลอดที่ปริมาตร 0.1-1.6 มิลลิลิตร เพื่อดูการตอบสนองของสัญญาณ (ค่าความต้านทานโอห์มมิก) ต่อปริมาณแอมโมเนียที่แตกต่างกัน อันเป็นผลเนื่องจากการถ่ายโอนประจุของแอมโมเนีย พบว่าค่าความต้านทานโอห์มมิกสูงขึ้นเมื่อปริมาณแอมโมเนียมาก เนื่องจากฟอลโอะนิตินจะอยู่ในรูป Emerald salt ที่นำไฟฟ้าได้น้อย ดังนั้นเมื่อปริมาณแอมโมเนียมาก ความต้านทานจะสูงขึ้น กราฟระหว่าง ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่ได้จากการวิเคราะห์ (แกน y) และปริมาณแอมโมเนีย (แกน x) ได้สมการเส้นตรง $y = 6.0277x + 0.6388$ และมีค่าความเป็นเส้นตรง เท่ากับ 0.9874 ดังรูปที่ 8



รูปที่ 8 ผลของความเข้มข้นกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า



รูปที่ 9 ผลรวมอิมพีแดนซ์ของทั้งส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'')

จากรูป 9 เป็นกราฟที่แสดงผลรวมอิมพีแดนซ์ของทั้งส่วนจริง (Real Impedance; Z') และส่วนจินตภาพ (Imaginary Impedance; Z'') ที่เรียกว่าในควิสต์พล็อต (แกนตั้ง คือ Z'' แกนนอน คือ Z') ของสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.260 มิลลิโมลาร์ พบว่า ช่วงแรกมีลักษณะเป็นครึ่งวงกลมขนาดเล็กขนาดเล็ก (Semicircle) และเป็นเส้นตรง ซึ่งลักษณะเป็นครึ่งวงกลมขนาดเล็กเป็นผลจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron transfer) และลักษณะเส้นตรงเป็นผลเนื่องจากการเคลื่อนที่ของประจุ (mass transfer) มีลักษณะพล็อตที่ได้ดังกล่าวเป็นแบบอิมพีแดนซ์วาร์เบิร์ก (Warburg Impedance) นำค่าความต้านทานโอห์มิก (Ohmic Resistance; R_o หรือ R_Ω) ที่ได้จากในควิสต์พล็อต (จุดที่เส้นกราฟตัดที่แกน Z') มาพิจารณาเพื่อแสดงความต้านทานของตัวตรวจวัดที่สภาวะต่างๆ พบว่า ตัวตรวจวัดที่สร้างขึ้นโดยขั้วไฟฟ้าไม่สัมผัสสารมีความต้านทานค่าหนึ่งที่มีความถี่ต่ำและให้การตอบสนองของความต้านทานต่อการเคลื่อนที่ของไอออน จึงสามารถวัดการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายได้อยู่ในระดับมิลลิโมลาร์

4. บทสรุป

การเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบหลอดปลายเปิด open tubular สำหรับวัดค่าการนำไฟฟ้าโดยแบบที่ขั้วไฟฟ้าไม่สัมผัสสาร ไม่เพียงแต่ใช้งานได้ดีในงานวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CE แต่ยังสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานด้านตัวตรวจวัด อย่างไรก็ตาม ขนาดหลอดแก้ว เส้นผ่าศูนย์กลาง ความยาว รวมถึงระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรดเป็นปัจจัยสำคัญอย่างยิ่งในการพิจารณาสร้างตัวตรวจวัดแบบไม่สัมผัสสาร เนื่องจากตัวแปลงดังกล่าวมีอิทธิพลต่อการตอบสนองทางไฟฟ้า ซึ่งเราสามารถวิเคราะห์ได้จากใน ควิสต์พล็อต สำหรับการสร้างตัวตรวจวัดพลีอะนิลีนที่เคลือบภายในหลอดแก้ว และใช้โลหะทองแดงพันรอบทำเป็นขั้วไฟฟ้า พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของแอมโมเนีย ซึ่งถือว่าการตอบสนองต่อสัญญาณทางไฟฟ้าของตัวตรวจวัดอยู่ในระดับที่น่าพอใจ

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่อง การศึกษาอิทธิพลของสเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวตรวจวัดฟลูออโรนินสำหรับวัดการนำไฟฟ้าแบบไม่สัมผัสสำเร็จลงไปได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ ในการสนับสนุนงบประมาณ และเวลาในการทำงานวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

นิคม ละอองศิริวงศ์ และคณะ สถาบันวิจัยการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำชายฝั่ง สำนักวิจัยและพัฒนาประมงชายฝั่ง แอมโมเนียกับการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ Online 1:

<http://www.coastal-aqua.com/files/ammonia>

ยี่งพิศ พรพัฒน์กุล วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีที่ 21 ฉบับที่ 1 ม.ค. - เม.ย. 2554 ฟลูออโรนินไฟฟ้าฟลูออโรนินที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีดีสเพอร์ชันฟลูออโรนิน

J. Huang, Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, *Pure Appl Chem*, 2006, 78, 15-27

S. Virji and B. H. Weiller, Construction of a polyaniline nanofiber gas sensor, *J. of Chem Edu*, 2008, 85, 1102-1104

H. Bai and G. Shi, Gas sensors based on conducting polymers, *Sensors*, 2007, 7, 267-307

อัจฉนา วงศ์ชัยสุวัฒน์ และคณะ โครงการวิจัยทุนอุดหนุน มก. 2549 รหัส SRU 20.49 การพัฒนาเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัดปริมาณแก๊สที่ละลายน้ำ

Z. Hohercakova and F. Opekar, A contactless conductivity detection cell for flow injection analysis: Determination of total inorganic carbon, *Anal Chim Acta*, 2005, 551, 132-136

A.V. Ermakov and B.J. Hinch, Application of a novel contactless conductivity sensor in chemical vapor deposition of aluminum film, *Rev.Sci. Instrum*, 1997, 68, 1571-1574

W. Pormsila, S. Krähenbühl and P.C. Hauser. Capillary electrophoresis with contactless conductivity detection for uric acid determination in biological fluids, *Anal.Chim.Acta*, 636 (2009) 224-228

W. Pormsila, X.Y. Gong and P.C. Hauser. Determination of the enantiomers of α -hydroxy- and α -amino acids in capillary electrophoresis with contactless conductivity detection, *Electrophoresis*, 31 (2010) 2044-2048

W. Pormsila, S.Krähenbühl and P.C. Hauser. Determination of carnitine in food and food supplements by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection, *Electrophoresis*, 31 (2010) 2186-2191

W. Pormsila, R. Morand, S. Krähenbühl and P.C. Hauser. Quantification of plasma lactate concentration using capillary electrophoresis with contactless conductivity detection, *Electrophoresis*, 32 (2011) 884-889

W. Pormsila, R. Morand, S. Krähenbühl and P.C. Hauser. Capillary electrophoresis with contactless conductivity detection for the determination of carnitine and acylcarnitines in clinical samples, *Journal of Chromatography B : Analytical technologies in the biomedical and life sciences*, 879 (2011) 921-926

ผลของสารคีเลตติ้งที่มีต่อสมบัติของสารฟอสฟอรัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย ยูโรเปียมที่สังเคราะห์โดยวิธีโซลเจล

Effect of Chelating Agents on Properties of Zinc Oxide Phosphor Doped with Europium Synthesized by Sol-Gel Method

นิภาภัทร เจริญไทย*, สุภาวดี เกิดธูป, ณัฐพร ยมมา และ รักชาติ ไตรผล

Nipaphat Charoenthai*, Supavadee kerdtoob, Nathapon Yomma and Rakchart Traiphol

ภาควิชาเคมี และศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ พิษณุโลก

บทคัดย่อ

ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม (Zn:Eu) ได้ถูกสังเคราะห์โดยวิธีโซลเจล ในกระบวนการสังเคราะห์มีการเหนี่ยวนำให้สารเข้าจับกันโดยการเติมสารคีเลตติ้ง สารคีเลตติ้งที่ใช้ในการทดสอบได้แก่ กรดซิตริก EDTA กรดมาลิก และกรดออกซาลิก ผลึกของ Zn:Eu ได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ พบว่าการเปลี่ยนชนิดของสารคีเลตติ้งไม่มีผลต่อขนาด สัณฐาน และโครงสร้างผลึกของ Zn:Eu การศึกษาสมบัติทางแสงของสารโดยใช้เทคนิค photoluminescence spectroscopy พบว่า Zn:Eu คายแสงสีแดงในช่วงความยาวคลื่น 550-750 nm และพบว่าเมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง Zn:Eu จะคายแสงได้มากที่สุด

คำสำคัญ : สารฟอสฟอรัส / สารคีเลตติ้ง / ซิงค์ออกไซด์

Abstract

Zinc oxide doped with europium (Zn:Eu) were synthesized by sol-gel method. The formation of metal ion complexes was induced by addition of chelating agents (citric acid, EDTA, malic acid and oxalic acid). The Zn:Eu crystals were obtained by calcination at 900 °C for 3 hours. Structural characterization of Zn:Eu samples were carried out by using Powder X-ray diffraction. The variation of chelating agents used during the preparation process was found no effect the crystals structure and the morphology of Zn:Eu samples. The optical properties of Zn:Eu were investigated by photoluminescence spectroscopy. The red light was found emitted from the samples in the region between 550 and 750 nm. In addition, the use of EDTA as chelating agent yields the Zn:Eu crystal with highest luminescence efficiency.

Keywords : Phosphor materials/ Chelating agents/ Zinc oxide

*Corresponding author. E-mail : nipaphatc@nu.ac.th

1. บทนำ

การพัฒนาอย่างต่อเนื่องของเทคโนโลยีเกี่ยวกับจอแสดงผลแบบต่างๆ เช่น field emission display (FED) หรือ plasma display panel (PDP) ทำให้มีความต้องการสารฟอสฟอรัสที่มีประสิทธิภาพทางแสงที่สูงและมีความเสถียรหรือสลายตัวต่ำ ซึ่ง ZnO เป็นสารฟอสฟอรัสประเภทออกไซด์ชนิดหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้ในจอแสดงผลแบบ FED หรือ PDP โดยการนำมาเป็นสารที่ทำหน้าที่รับแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วเปลี่ยนให้เป็นสีต่างๆในช่วงตาสามารถมองเห็นได้ [1,2] เนื่องจาก ZnO มีความทนทานต่อสารเคมีและแสงอัลตราไวโอเล็ต นอกจากนี้ยังมีค่าการนำไฟฟ้าค่อนข้างดีเมื่อเทียบกับสารฟอสฟอรัสประเภทซิลไฟด์ [3] สารฟอสฟอรัส ZnO เป็นสารที่มีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal (wurtzite) โดยจัดเป็นสารกึ่งตัวนำ แบบ n-type ที่มีค่า band gap ที่กว้างถึง 3.3 eV ที่อุณหภูมิห้อง โดยที่ ZnO จะมีสมบัติและสีของการคายแสงเป็นแบบใดนั้น จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์และโครงสร้างผลึกซึ่งพบว่า ZnO จะมีโครงสร้างผลึกแบบใดนั้น จะขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์และชนิดของสารที่ใช้เจือเข้าไปในโครงสร้างของ ZnO [2-13] ดังนั้นในงานวิจัยนี้ต้องการหาวิธีการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัสซึ่งออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยยูโรเปียม (ZnO:Eu) เพื่อจะหาวิธีการสังเคราะห์ให้ง่ายขึ้น โดยวิธีการทางเคมี โดยในการทดลองจะทำการเตรียมสารด้วยวิธี sol gel โดยทำการเปลี่ยนสารคีเลตตั้งที่ใช้ในการจับกับไอออนบวกของโลหะที่เป็นสารตั้งต้นเป็น citric acid, oxalic acid , malic acid และ ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) เพื่อทำให้ได้สารที่มีขนาดอนุภาคเล็กลง มีราคาต้นทุนถูกลงและมีประสิทธิภาพในการคายแสงสูงขึ้นซึ่งสามารถควบคุมรูปร่างและขนาดของอนุภาคที่มีผลต่อประสิทธิภาพการคายแสงของสารประกอบได้ ซึ่งสารฟอสฟอรัสนี้จะคายแสงสีแดงซึ่งเป็นแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้

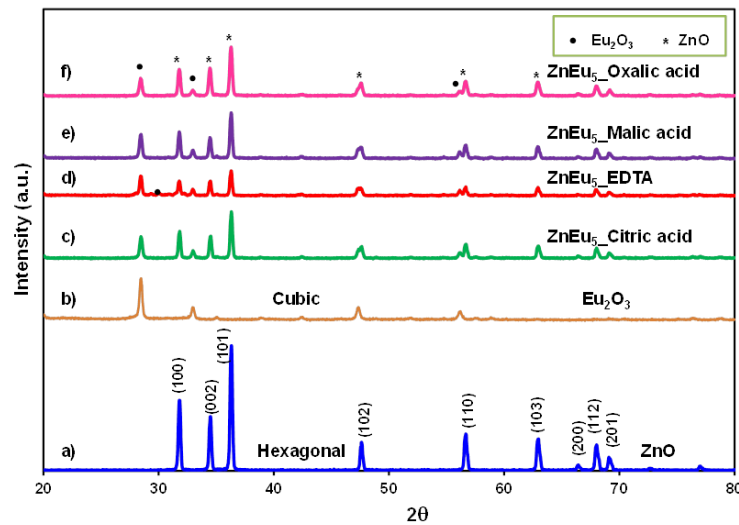
2. วิธีการทดลอง

นำสารตั้งต้น $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ และ Eu_2O_3 มาผสมให้เข้ากัน โดยกำหนดให้ซึ่งคือออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% (Zn:Eu) และใช้กรดไนตริก (HNO_3) ปริมาตร 20 มิลลิลิตร เป็นตัวทำละลาย จากนั้นเติมสารคีเลตตั้ง ได้แก่ กรดซิตริก กรดมาลิก กรดออกซาลิก หรือเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซีติกแอซิด (EDTA) ในอัตราส่วนสารตัวอย่างต่อสารคีเลตตั้ง เป็น 1:2 เมื่อทำการผสมสารละลายแล้วสารละลายจะมีสีขาวขุ่น ระหว่างนั้น stir เพื่อผสมสารตั้งต้นให้เข้ากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง พร้อมทั้งทำการปรับค่าความเป็นกรด – เบส (pH) ให้มีค่าเท่ากับ 7 โดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปให้ความร้อนในอ่างน้ำร้อน (water bath) ที่อุณหภูมิ $90^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สารละลายที่ได้จะมีลักษณะเป็นเจล นำเจลที่ได้เข้าสู่กระบวนการเผาในชั้นแรกที่อุณหภูมิ $300^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาบดจนเป็นผงละเอียด สุดท้ายนำสารตัวอย่างที่ได้เข้าสู่กระบวนการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ $900^\circ C$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้สารประกอบโดยจะติดตามปฏิกิริยาการเกิดเป็นสารประกอบซึ่งคือออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียมได้ โดยใช้เทคนิค X-ray diffraction (XRD) รุ่น Philips PW 3040/60 X'Pert-PRO โดยมี $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ นาโนเมตร) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ทำการวิเคราะห์มุมการตกกระทบ (2θ) จาก 20 ถึง 80° และมี scanning step เป็น 0.01° โดยที่ขนาดผลึกของสารตัวอย่างสามารถคำนวณได้จากฟังก์ชันของ Scherrer $D = (0.94 \times \lambda) / (B \times \cos \theta)$ โดยที่ D คือขนาดผลึกของสารตัวอย่าง 0.94 คือค่าคงที่ของ Scherrer ; λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (0.154 นาโนเมตร) B คือความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค และทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของสารประกอบ คือรูปร่างและขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิค scanning electron microscopy รุ่น LEO 1455 VP ใช้กระแสไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิด 20 kV ที่กำลังขยาย $3000 - 20000$ เท่า จากนั้นจะทำการวัดสมบัติและประสิทธิภาพการเปล่งแสงของสารประกอบที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค luminescence spectroscopy รุ่น Perkin Elmer Luminescence LS55 เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ทั้งสเปกตรัมการคายแสงและการกระตุ้นแสงของสารตัวอย่าง โดยที่มีซีนอน (Xe) เป็นแหล่งกำเนิดแสง ทำการวิเคราะห์ความยาวคลื่นในช่วง 200 ถึง 800 นาโนเมตร

3. ผลและอภิปรายผลการทดลอง

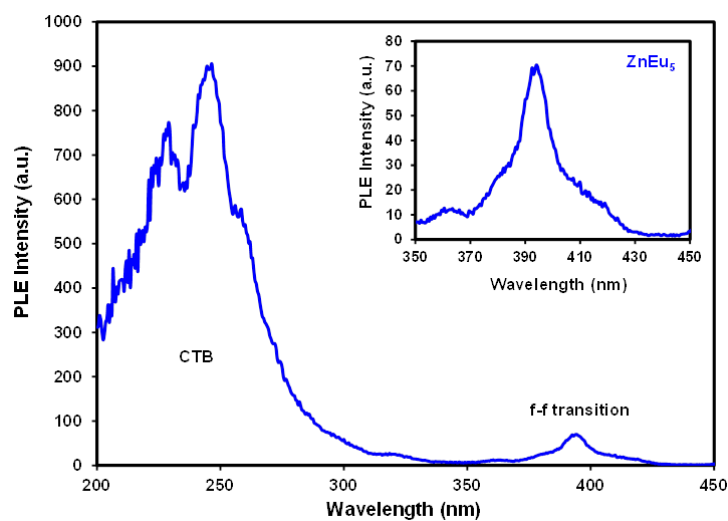
สารซึ่งคือออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียมเตรียมได้ด้วยวิธีโซลเจลโดยการใส่คีเลตตั้งชนิดต่างและผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $900^\circ C$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD แสดงในรูปที่ 1 ซึ่งจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะพบโครงสร้างผลึกของซึ่งคือออกไซด์ แบบเฮกซะโกนอล (JCPDS 89-0510) และเมื่อมีการเจือปนยูโรเปียม 5 mol% (รูปที่ 1 c-f) เฟสโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างมีระนาบพีคที่เพิ่มขึ้นมาสอดคล้องกับ JCPDS 081-2476 ซึ่งเป็นระนาบพีคของเฟสโครงสร้างแบบคิวบิกของยูโรเปียมออกไซด์ที่ตำแหน่ง (222), (400) และ (622) เป็นระนาบที่มุม 2θ เท่ากับ 28.4 , 32.9 และ 56.1° ตามลำดับ และพบว่ารูปแบบของระนาบพีคไม่มีการเปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีการเปลี่ยนสารคีเลตตั้ง ยกเว้นการใช้ EDTA เป็นสารคีเลตตั้ง จะพบว่าสารตัวอย่างมีระนาบพีคเกิดเพิ่มขึ้นที่มุม 2θ เท่ากับ 30.8 (รูปที่ 1d) และจากการคำนวณหาขนาดผลึกซึ่งคือออกไซด์ที่ไม่มีการเจือปนจากพีค XRD ของสารตัวอย่างที่ตำแหน่งระนาบ

พีคที่ (101) โดยใช้สมการของ Scherer พบว่าซิงค์ออกไซด์มีขนาดผลึก 35.3 นาโนเมตร และเมื่อมีการเจือปนยูโรเปียม 5 mol% โดยใช้กรดซิตริก EDTA กรดมาลิก และกรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตติ้ง สารตัวอย่างมีขนาดผลึก 35.0, 35.2, 33.2 และ 35.0 นาโนเมตร



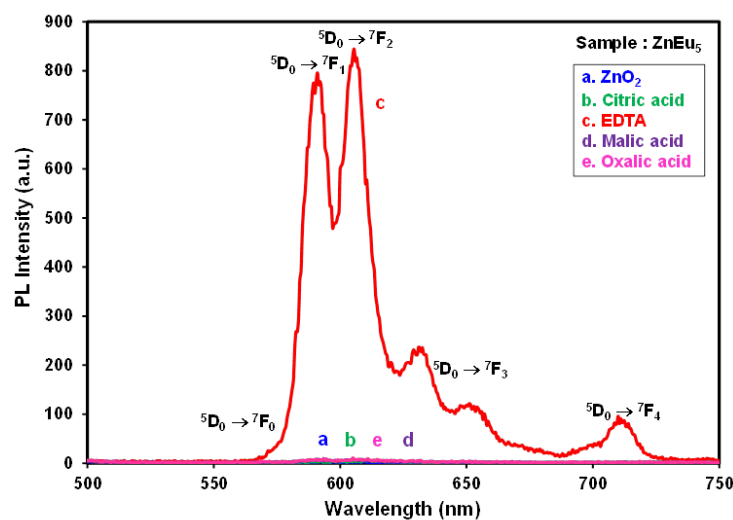
รูปที่ 1 สเปกตรากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (a) ซิงค์ออกไซด์ (b) ยูโรเปียมออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% เมื่อใช้ (c) กรดซิตริก (d) EDTA (e) กรดมาลิก และ (f) กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

การวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรสโกปี จากสเปกตรากการกระตุ้นแสงของสารตัวอย่างทำการวัดได้โดยกำหนดค่าความยาวคลื่นการคายแสงของสารตัวอย่างที่ 620 นาโนเมตร แสดงในรูปที่ 2 พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% แสดงพีคของการกระตุ้นแสงในสองช่วง โดยช่วงแรกเป็นการกระตุ้นแสงในช่วงอัลตราไวโอเลต (200 ถึง 350 นาโนเมตร) เป็นกระบวนการดูดกลืนแสงของสารตัวหลักซิงค์ออกไซด์ ระหว่างการถ่ายประจุจากออกซิเจนสู่ยูโรเปียม (oxygen-to-europium charge transfer band (CTB)) โดยการถ่ายประจุจะเกิดขึ้นระหว่างชั้นระดับพลังงาน 2p ของ O^{2-} สู่ระดับ 4f ของ Eu^{3+} [12] สเปกตรากการกระตุ้นแสงนี้ แสดงให้เห็นว่ามีการแทนที่ของ Eu^{3+} ลงในตำแหน่งที่ว่างของ Zn^{2+} ในโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ พีคของการกระตุ้นในช่วงที่สอง (350 ถึง 450 นาโนเมตร) เป็นการกระตุ้นแสงโดยตรงของ f-f transitions เนื่องจากอิเล็กตรอนของยูโรเปียมจะมีการจัดเรียงตัวอยู่ในระดับพลังงาน 4f



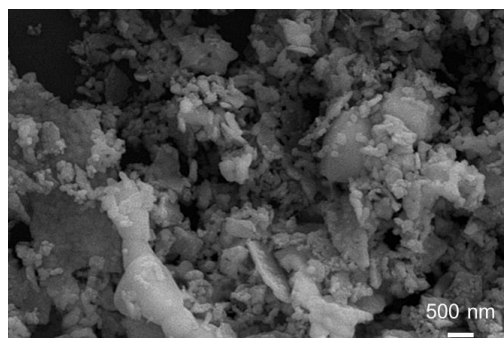
รูปที่ 2 สเปกตรากการกระตุ้นแสงของซิงค์ออกไซด์ที่เจือยูโรเปียม 5 mol% เมื่อใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

สำหรับสเปกตรากการคายแสงของสารตัวอย่างภายใต้สภาวะการกระตุ้นที่ 240 นาโนเมตร พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% ที่มี EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง มีค่าการคายแสงในช่วงคลื่นแสงสีแดง ที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร สเปกตรากการคายแสงของสารมีรูปแบบการคายแสงของยูโรเปียมในช่วง $^5D_0 - ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) ในช่วงความยาวคลื่น 560 ถึง 730 นาโนเมตร [12] โดยสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 560 ถึง 580 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_0$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 580 ถึง 600 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_1$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 600 ถึง 630 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_2$, สเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 630 ถึง 670 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_3$ และสเปกตรากการคายแสงในช่วงความยาวคลื่น 670 ถึง 730 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันของ $^5D_0 - ^7F_4$ อย่างไรก็ตามไม่พบค่าการคายแสงของสารตัวอย่าง เมื่อใช้กรดซิตริก กรดมาลิก และกรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง ดังแสดงในรูปที่ 3 เราจึงคาดว่าสารคีเลตติ้งมีผลต่อค่าการคายแสงของสารฟอสฟอร์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือยูโรเปียม ซึ่งจากผลการทดลองในรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างที่ใช้ EDTA เป็นสารคีเลตติ้ง จะพบว่ามีปริมาณยูโรเปียมที่ไม่ได้เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์มากกว่าการใช้กรดซิตริก กรดมาลิก และกรดออกซาลิกเป็นสารคีเลตติ้ง ซึ่งน่าจะส่งผลมาสู่ค่าการคายแสงของสารตัวอย่างที่มีค่าสูงที่สุด



รูปที่ 3 สเปกตรากการคายแสงของ (a) ซิงค์ออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ที่เจือยูโรเปียม 5 mol% เมื่อใช้ (b) กรดซิตริก (c) EDTA (d) กรดมาลิก และ (e) กรดออกซาลิก เป็นสารคีเลตติ้ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

จากนั้นทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% โดยใช้ EDTA สารคีเลตติ้ง จากภาพถ่าย SEM ดังแสดงในรูปที่ 4 พบว่าขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างมีลักษณะรูปร่างไม่แน่นอนและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแตกต่างกันมาก โดยพบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% มีขนาดประมาณ 300 นาโนเมตร



รูปที่ 4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิงค์ออกไซด์ที่เจือยูโรเปียม 5 mol% เมื่อใช้ EDTA สารคีเลตติ้งที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4. บทสรุป

การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% ด้วยวิธีโซลเจล ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยทำการเปลี่ยนแปลงสารเคเลตติง พบว่าที่สภาวะการสังเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แสดงระนาบผลึกของซิงค์ออกไซด์และยูโรเปียมออกไซด์อยู่ร่วมกัน เนื่องมาจากยูโรเปียมออกไซด์ไม่ได้เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ทั้งหมด และพบค่าการคายแสงของสารตัวอย่างสูงที่สุดเมื่อใช้ EDTA เป็นสารเคเลตติง ในการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 5 mol% แสดงให้เห็นว่าชนิดของสารเคเลตติงที่ใช้ในการสังเคราะห์สารมีผลต่อค่าการคายแสงของสารฟอสฟอรัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเปียม 5 mol%

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากงบประมาณแผ่นดิน มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ.2557 สัญญาเลขที่ R2557/B052

6. เอกสารอ้างอิง

1. Pearton, S.J., Norton, D.P., Ip, K., Heo, Y.W. and Steiner, T. (2005) Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Material. Science*, 50, 293-340.
2. Look, D.C. (2001) Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials. Science and Engineer B*, 80, 383-387.
3. Guo, C.F., Chu, B.L. and Su, Q. (2004) Improving the stability of alkaline earth sulfide-based phosphors. *Applied Surface Science*, 225, 198-203.
4. Hirai, T., Harada, Y., Hashimoto, S., Ohno, N. and Itoh, T. (2005) Luminescence of bound excitons in ZnO:Zn phosphor powders. *Journal of Luminescence*, 113, 115-120.
5. Li, Y.Y., Li, Y.X., Wu, Y.L. and Sun, W.L. (2007) Preparation and photoluminescent properties of zinc oxide phosphor. *Journal of Luminescence*, 126, 177-181.
6. Kim, K.J. and Park, Y.R. (2001) Large and abrupt optical band gap variation in In-doped ZnO. *Applied Physics Letters*, 78, 475-477.
7. Kaschner, A., Haboeck, U., Strassburg, M., Kaczmarczyk, G., Hoffmann, A., Thomsen, C., et.al. (2002) Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N. *Applied Physics Letters*, 80, 1909-1911.
8. Tzolov, M., Tzenov, N., Malinovska, D. D., Kalitzova, M., Pizzuto, C., Vitali, G., et.al. (2000) Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 379, 28-36.
9. Ma, X. and Wang, Z. (2011) The UV and blue light emission properties of Mn doped ZnO nanocrystals. *Microelectronic Engineering*, 88, 3168-3171.
10. Zhang, J., Feng, H., Hao, W. and Wang, T. (2006) Luminescent properties of ZnO sol and film doped with Tb³⁺ ion. *Materials. Science and Engineer A*, 425, 346-348.
11. Shia, Q., Zhang, J., Zhanga, D., Wang, C., Yanga, B., Zhanga, B., et.al. (2012) Red luminescent and structural properties of Mg-doped ZnO phosphors prepared by sol-gel method. *Materials. Science and Engineer B*, 177, 689-693.
12. Zhong, M., Shan, G., Li, Y., Wang, G. and Liu, Y. (2007) Synthesis and luminescence properties of Eu³⁺-doped ZnO nanocrystals by a hydrothermal process. *Materials Chemistry and Physics*, 106, 305-309.
13. Li, Z.L., Xin, G.C., Jing, Z.J. and Tao, H.J. (2005) Photoluminescence of Eu(III)-Doped ZnO Nanopowder and Energy Transfer from ZnO to Eu(III) Ions. *Chinese Physics Letters*, 22, 1225-1227.
14. Yang, C.C., Cheng, S.Y., Lee, H.Y. and Che, S.Y. (2006) Effects of phase transformation on photoluminescence behavior of ZnO:Eu prepared in different solvents. *Ceramics International*, 32, 37-41.

การศึกษาเถ้าแกลบดำเพื่อใช้เป็นสารตัวเติมในยางไนไตรล์

Study of Black Rice Husk Ash as Filler in Nitrile Rubber

เดชาธร ฉันทรักษ์ และ อิทธิพล แจ่มชัด

Daechatorn Chantharux and Ittipol Jangchud

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการใช้เถ้าแกลบดำ (Black rice husk ash, BRHA) จากโรงไฟฟ้าพลังชีวมวล เป็นสารตัวเติม (Filler) ในยางที่มีขั้ว โดยเน้นศึกษาปัจจัยบางประการที่มีผลต่อสมบัติของยาง ได้แก่ ผลของการปรับปรุงเถ้าแกลบดำด้วย PEG และสารคู่ควบเมอร์แคปโทไซเลน (Si-69) และผลของขนาดอนุภาคเถ้าแกลบดำ (100-150, 150-200, 200-250, เล็กกว่า 250 mesh และชนิดบดละเอียด (ประมาณ 1250 mesh)) ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ยางไนไตรล์ (NBR) เตรียมตัวอย่างโดยการผสมยางไนไตรล์กับเถ้าแกลบดำ ด้วยเครื่องผสมระบบเปิดแบบสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) จากนั้นทำการหาความหนืดมูนนี (Mooney viscosity) และลักษณะการเชื่อมโยง (Cure characteristics) แล้วเตรียมแผ่นยางตัวอย่างด้วยการอัดขึ้นรูป (Compression molding) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เพื่อทดสอบสมบัติเชิงกล จากการทดลองพบว่าการใช้ PEG และสารคู่ควบไซเลน Si-69 ในการปรับปรุงเถ้าแกลบดำส่งผลอย่างมีนัยต่อลักษณะการเชื่อมโยงและสมบัติเชิงกล โดยเมื่อใช้ PEG ส่งผลให้เวลาเริ่มเชื่อมโยงและเวลาการเชื่อมโยงลดลงและเมื่อใช้สารคู่ควบไซเลน Si-69 ส่งผลให้สมบัติเชิงกลเพิ่มสูงขึ้น พบว่าเมื่อใช้ขนาดอนุภาคเถ้าแกลบดำที่มีขนาดแตกต่างกัน ไม่ส่งผลอย่างมีนัยต่อลักษณะการเชื่อมโยง แต่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลโดยมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อใช้เถ้าแกลบดำอนุภาคขนาดเล็กลงและมีค่าสูงสุดเมื่อใช้เถ้าแกลบดำชนิดบดละเอียด ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า สามารถนำเถ้าแกลบดำมาใช้เป็นสารตัวเติมเพื่อเสริมแรงและลดต้นทุนในการผลิตยางไนไตรล์ได้

คำสำคัญ : เถ้าแกลบดำ / ยางไนไตรล์ / สารคู่ควบ / สารตัวเติม

ABSTRACT

In this work, Black Rice Husk Ash (BRHA) was studied as a rubber filler in polar rubber. Factors affecting filled rubber properties were studied such as effect of PEG, mercaptosilane coupling agent (Si-69) and effect of particle sizes (100-150, 150-200, 200-250, <250 mesh and crushed BRHA (about 1250 mesh)). In this study, Acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) was selected as the model rubber. Samples can be prepared by mixing the NBR with BRHA with a two-roll mill. Mooney viscosity and cure characteristics of rubber compound were characterized. Rubber sheet samples were vulcanized by compression molding technique at 150 °C. It was found that scorch time and cure time of BRHA-filled rubbers were significantly decreased when PEG were used in the rubber formulas. By using mercapto-silane coupling agent (Si-69) mechanical properties of filled NBR were improved. By study BRHA particle sized cure characteristics were unchanged. However, reinforcing effect was dominated when smaller sized of BRHA were used. In

conclusion, BRHA with PEG and Si-69 can be used as fillers for reinforcement and cost reduction of NBR production

Keywords : black rice husk ash (BRHA) / acrylonitrile butadiene rubber / NBR / coupling agent / filler

*Corresponding author. E-mail : daechatorn.c@gmail.com

1. บทนำ

แกลบข้าว (Rice husk) คือ ส่วนที่เหลือจากการผลิตข้าวสาร แกลบจัดเป็นวัสดุชีวมวลที่สำคัญที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อนในการอบข้าวและใช้ในการผลิตไฟฟ้าในโรงไฟฟ้าชีวมวล กระบวนการเผาแกลบจะทำให้เกิดของเหลือทิ้งเป็นเถ้าแกลบ (Rice husk ash) มีลักษณะเป็นอนุภาคสีขาวถึงดำ ที่ต่างกันจากความสมบูรณ์ในการเผา ปัจจุบันเถ้าแกลบกลายเป็นปัญหาสำคัญสำหรับโรงสีและโรงไฟฟ้าที่ใช้แกลบเป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศและเป็นภาระในการบำบัด อย่างไรก็ตามเถ้าแกลบสามารถนำไปใช้ทำปุ๋ยและวัสดุเสริมแรงคอนกรีต แต่มีมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์ไม่สูงนักเมื่อเทียบกับมูลค่าของธาตุซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในเถ้าแกลบ จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบพบว่ามียูซิลิกา (Silica, SiO_2) เป็นองค์ประกอบหลักประมาณ 70-90% และเถ้าแกลบมีความพรุนมาก น้ำหนักเบา มีพื้นที่ผิวมาก มีสมบัติดูดซับ (absorbent) ดี อีกทั้งมีสมบัติเป็นฉนวนด้วย แกลบที่เผาในระบบเปิดจะได้เถ้าแกลบ 2 ชนิด คือ เถ้าแกลบขาว (White Rice Husk Ash, WRHA) และเถ้าแกลบดำ (Black Rice Husk Ash, BRHA) โดยเถ้าแกลบดำจะเกิดจากการเผาที่ไม่สมบูรณ์ ในขณะที่เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาที่สูงขึ้นจะให้เถ้าแกลบขาวในปริมาณที่เพิ่มขึ้นและสามารถพบซิลิกาได้สูงถึงประมาณ 96 % ในงานวิจัยชิ้นนี้สนใจเฉพาะเถ้าแกลบที่เกิดจากการเผาในโรงสีข้าวทั่วไป ที่มีการเผาที่อุณหภูมิประมาณ 300°C ซึ่งที่อุณหภูมินี้จะให้เถ้าแกลบดำ

ปัจจุบันน้ำมันปิโตรเลียมและก๊าซธรรมชาติมีราคาเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องจึงทำให้ราคาของเขม่าดำ (Carbon black, CB) เพิ่มขึ้นด้วยเนื่องจากใช้น้ำมันปิโตรเลียมเป็นวัตถุดิบในการผลิต การที่เขม่าดำเป็นสารตัวเติมหลักที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง จึงมีความสนใจที่จะหาวัสดุทดแทนมาใช้แทนเขม่าดำ จะเห็นได้ว่าที่กล่าวมาข้างต้นเถ้าแกลบเป็นของเหลือจากภาคเกษตรกรรม และสามารถนำมาใช้เป็นสารตัวเติมเพราะองค์ประกอบส่วนใหญ่ของเถ้าแกลบนั้นเป็นซิลิกา ซึ่งซิลิกาเป็นสารตัวเติมชนิดเสริมแรงในอุตสาหกรรมยางเช่นกัน จึงมีความคิดว่าเถ้าแกลบน่าจะสามารถนำมาใช้เป็นวัสดุทดแทนแทนเขม่าดำได้ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้เถ้าแกลบดำ (Black rice husk ash, BRHA) เพื่อใช้เป็นสารตัวเติมในยาง โดยเน้นศึกษาปัจจัยบางประการที่มีผลต่อสมบัติของวัสดุ เช่น ปริมาณการผสม (% loading) ผลของขนาดเถ้าแกลบดำ (100-150, 150-200, 200-250, เล็กกว่า 250 mesh และชนิดบดละเอียด) ผลของการใช้สารตัวควบคุมเมอร์แคปโทไซเลน (Si-69) ผลของการเคลือบผิวเถ้าแกลบดำด้วย PEG ที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของยาง ได้แก่ ลักษณะการเชื่อมโยง (Cure characteristics) สมบัติเชิงกล (Mechanical properties) และสัณฐานวิทยา (Morphology)

2. วิธีการ

2.1 การเตรียมเถ้าแกลบดำ

นำเถ้าแกลบดำที่ได้มาจากโรงงานไฟฟ้าชีวมวลมาร่อนผ่านตะแกรงกรองจำนวน 4 ชั้น เพื่อให้ได้เถ้าแกลบดำขนาด ดังนี้ 100-150, 150-200, 200-250, และเล็กกว่า 250 mesh โดยใช้เครื่องร่อนแยกขนาด (Sieve shaker) จากนั้นนำเถ้าแกลบที่เตรียมได้ขนาดเล็กลงกว่า 250 mesh มาบดละเอียดด้วยเครื่องบดความเร็วสูงแบบลูกบอล (hi-speed ball mill) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ได้เถ้าแกลบดำชนิดบดละเอียด โดยการนำไปผสมในเครื่องผสมจะต้องนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2.2 การปรับปรุงพื้นผิวเถ้าแกลบดำ

- การปรับปรุงด้วย Si-69 ทำโดยเตรียมสารละลายไซเลนในแอลกอฮอล์ (95%เอทานอล) โดยปรับ pH ให้มีค่า 4.5-5.5 ด้วยกรดอะซิติก แล้วบั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นสเปรย์สารละลายไซเลนบนเถ้าแกลบดำให้ทั่ว อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- การปรับปรุงด้วย PEG ทำโดยผสม PEG พร้อมกับสารตัวเติมเถ้าแกลบดำในขณะที่ทำการผสมด้วยเครื่องผสมชนิดสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill)

2.3 การเตรียมยางผสมสูตรและการทดสอบยาง

ตัดและชั่งยางไนไตรล์ รวมทั้งสารเคมีต่างๆ ดังตารางที่ 1 จากนั้นทำการผสมโดยใช้เครื่องผสมชนิดสองลูกกลิ้ง โดยการกีดและพับยาง (Cut-and-fold) อย่างต่อเนื่องเพื่อให้สารตัวเติมกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ แล้วนำชิ้นงานไปหาความหนืดมูนนี่ (Mooney viscosity) และลักษณะการเชื่อมโยง (Cure characteristics) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสด้วยเครื่อง MDR (Moving die rheometer) จากนั้นนำยางผสมสูตรใส่แม่พิมพ์แล้วใส่ในเครื่องกดอัดขึ้นรูป (Compression molding machine) เพื่อทำการเชื่อมโยงและขึ้นรูปให้เป็นแผ่นที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส แล้วจึงนำชิ้นงานที่ได้นำมาทดสอบสมบัติเชิงกล (Mechanical Properties) ด้วยเครื่องทดสอบแรงดึง (Universal testing machine, UTM)

ตารางที่ 1 สูตรยางที่ใช้ในการศึกษา

สารเคมี	ปริมาณ (phr)							
	สูตรที่ 1	สูตรที่ 2	สูตรที่ 3	สูตรที่ 4	สูตรที่ 5	สูตรที่ 6	สูตรที่ 7	สูตรที่ 8
NBR 3395					100			
TMQ					1			
BRHA	20(#4)	20(#4)	20(#4)	20(#4)	20(#1)	20(#2)	20(#3)	20(#5)
PEG 4000*	-	3	-	3	3	3	3	3
Si-69*	-	-	5	5	5	5	5	5
Parlenox W					20			
ZnO					5			
Stearic acid					2			
Sulfur					1			
CBS					1			
TMTD					0.3			
MBTS					1			

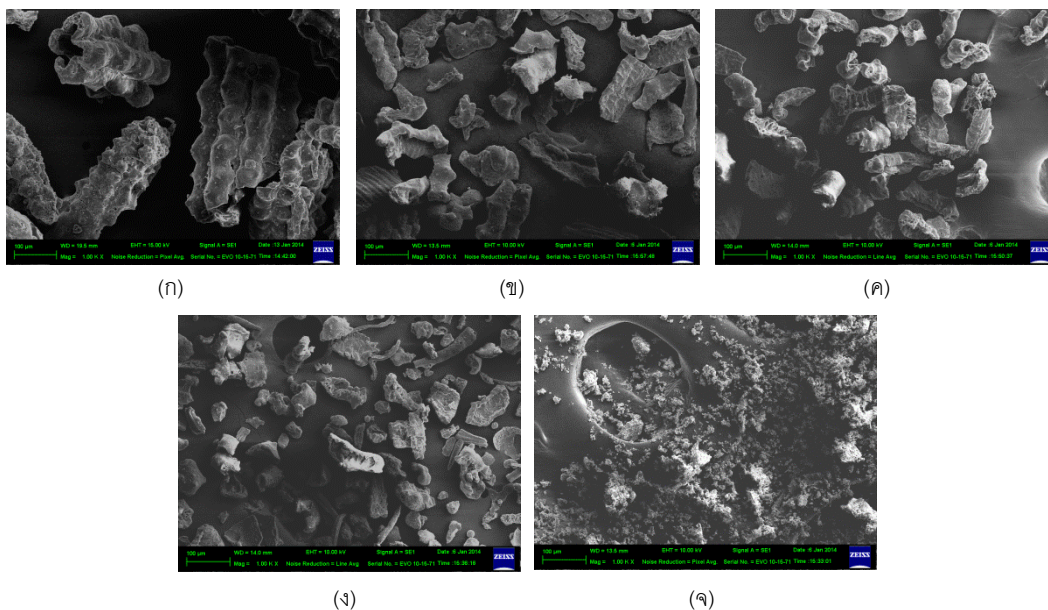
หมายเหตุ * หมายถึง phr of BRHA

#1, #2, #3, #4 และ #5 หมายถึง BRHA ขนาดอนุภาค 100-150, 150-200, 200-250, เล็กกว่า 250 mesh และชนิดบดละเอียดตามลำดับ

3. ผลและอภิปราย

3.1 การวิเคราะห์เถ้าแกลบดำ

เถ้าแกลบดำจากโรงงานผลิตไฟฟ้าชีวมวล (จังหวัดชัยนาท) เมื่อทำการร่อนผ่านตะแกรงทั้ง 4 ชั้นและนำมาบดละเอียดได้เถ้าแกลบดำทั้งหมด 5 ขนาดดังนี้ 100-150, 150-200, 200-250, เล็กกว่า 250 mesh และชนิดบดละเอียด จากนั้นทำการตรวจสอบขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวจำเพาะเถ้าแกลบดำในแต่ละขนาดด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค (Particle size analyzer) รุ่น Mastersizer 3000 ซึ่งมีขนาดดังตารางที่ 2 พบว่าเถ้าแกลบดำชนิดบดละเอียดมีขนาดเล็กที่สุดคือ 6.05 μm และมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุดคือ 0.992 m^2/g และวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเถ้าแกลบดำด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า อนุภาคเถ้าแกลบดำมีการกระจายตัวดี ไม่จับตัวรวมกันเป็นก้อน มีรูพรุนและมีรูปร่างทั้งที่เป็นแท่งและแผ่นเหลี่ยม



รูปที่ 1 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเถ้าแกลบดำที่ได้จากการตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 1000 เท่า (ก) 100-150 (ข) 150-200, (ค) 200-250, (ง) เล็กกว่า 250 mesh, (จ) ชนิดบดละเอียด

ตารางที่ 2 ขนาดโดยเฉลี่ยและพื้นที่ผิวจำเพาะของเถ้ากลบดำในแต่ละขนาด (mesh)

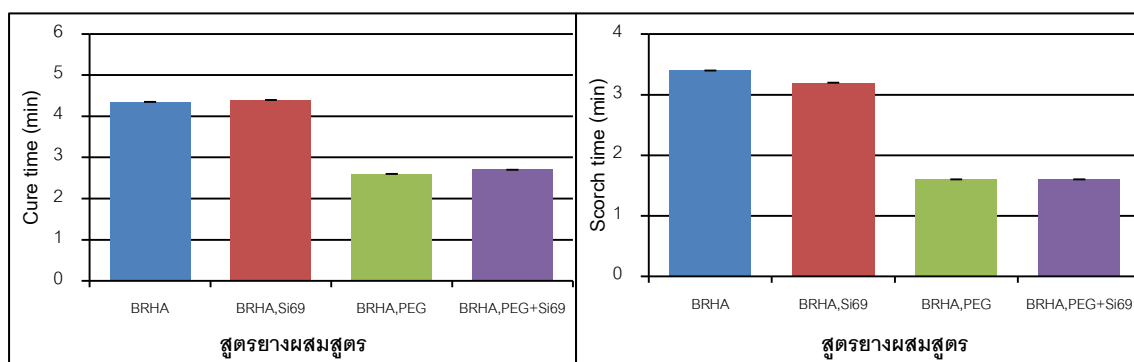
ผล	ขนาด BRHA (mesh)				BRHA ชนิด
	100-150	150-200	200-250	เล็กกว่า 250	บดละเอียด
ขนาดโดยเฉลี่ย (μm)	163	105	95	41	6.05
พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	0.042	0.091	0.078	0.212	0.992

จากผลการวิเคราะห์หาสารประกอบของเถ้ากลบดำด้วยเทคนิค XRF แสดงให้เห็นว่าเถ้ากลบดำที่ได้จากโรงงานผลิตไฟฟ้าชีว-มวล (จังหวัดชัยนาท) นี้มีปริมาณซิลิกาเป็นองค์ประกอบ 74 เปอร์เซ็นต์ซึ่งเป็นปริมาณที่ถือว่ามาก มีปริมาณที่สูงหายไปหลังการเผา (Loss-on ignition: LOI) เท่ากับ 0.54 เปอร์เซ็นต์ และจากงานวิจัยของรังสิมาและคณะ ได้นำเถ้ากลบดำไปตรวจวัดโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR ตรวจพบสัญญาณอย่างเห็นได้ชัดของหมู่ฟังก์ชันซิลอกเซน (Si-O-Si) ที่ความยาวคลื่น 1076 cm^{-1} ในขณะที่ปรากฏสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันซิลานอล (Si-OH) ที่ความยาวคลื่น 3750 cm^{-1}

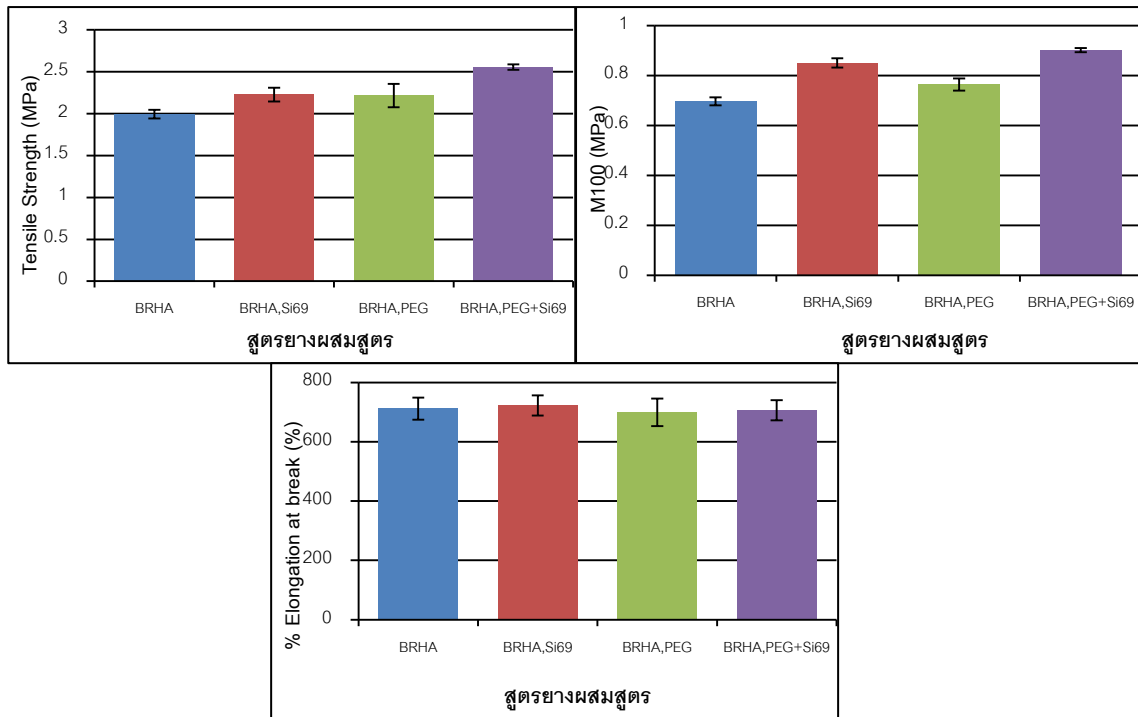
3.2 ผลของการปรับปรุงเถ้ากลบดำด้วย PEG และ Si-69

จากรูปที่ 2 เป็นการศึกษาลักษณะการเชื่อมโยของยางผสมสูตรโดยใช้เถ้ากลบดำเป็นสารตัวเติม ซึ่งมีการปรับปรุงด้วย PEG และ Si-69 โดยควบคุมปริมาณเถ้ากลบดำที่ 20 phr และเถ้ากลบดำขนาดอนุภาคเล็กกว่า 250 mesh (#4) พบว่าเมื่อทำการปรับปรุงเถ้ากลบดำด้วย PEG ส่งผลให้เวลาเริ่มเชื่อมโย (Scorch time, t_{20}) และเวลาเชื่อมโย (Cure time, $T_{c(90)}$) ลดลง เนื่องจาก PEG ไปเคลือบผิวเถ้ากลบดำโดยไปจับหมู่ฟังก์ชัน (-OH) ของซิลานอลบนพื้นผิวเถ้ากลบดำ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันซิลานอลจะดูดซับซิงค์ออกไซด์และสารเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวทำให้สารเหล่านี้ไม่สามารถทำหน้าที่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เมื่อ PEG ไปเคลือบผิวเถ้ากลบดำส่งผลให้การดูดซับซิงค์ออกไซด์และสารเร่งปฏิกิริยาของเถ้ากลบดำ ซิงค์ออกไซด์และสารเร่งปฏิกิริยาในยางผสมสูตรที่ปรับปรุงเถ้ากลบดำด้วย PEG จึงทำหน้าที่ได้ดีกว่ายางผสมสูตรที่ไม่ได้ปรับปรุงเถ้ากลบดำด้วย PEG

จากรูปที่ 3 เป็นการศึกษาสมบัติเชิงกลของยางผสมสูตรโดยใช้เถ้ากลบดำเป็นสารตัวเติม ซึ่งมีการปรับปรุงด้วย PEG และ Si-69 พบว่าเมื่อทำการปรับปรุงเถ้ากลบดำด้วย PEG และ Si-69 จะมีความแข็งแรงดึง (Tensile strength) และมอดูลัสที่ 100% (M100) เนื่องจาก PEG ไปเคลือบผิวเถ้ากลบดำและ Si-69 ซึ่งเป็นสารคู่ควบเมอร์แคปโทไซเลน จะมีหมู่ฟังก์ชันที่ปลายทั้งสองด้าน ด้านหนึ่งมีซิว (Alkoxy) จะทำปฏิกิริยากับซิลานอลบนพื้นผิวของเถ้ากลบดำ และอีกด้านหนึ่งเป็นองค์ประกอบของกำมะถันอะตอมจึงสามารถทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงกับยางได้ ส่งผลให้รอยต่อระหว่างวัฏภาค (Interface) ระหว่างยางกับสารตัวเติมเถ้ากลบดำมีความแข็งแรงมากขึ้น แต่การปรับปรุงด้วยเถ้ากลบดำด้วย PEG และ Si-69 ไม่ส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (%Elongation at break) ของยางผสมสูตร



รูปที่ 2 การศึกษาลักษณะการเชื่อมโยของยางผสมสูตรโดยใช้เถ้ากลบดำเป็นสารตัวเติม ซึ่งมีการปรับปรุงด้วย PEG และ Si-69 โดยควบคุมปริมาณเถ้ากลบดำที่ 20 phr และ เถ้ากลบดำขนาดอนุภาคเล็กกว่า 250 mesh (#4)

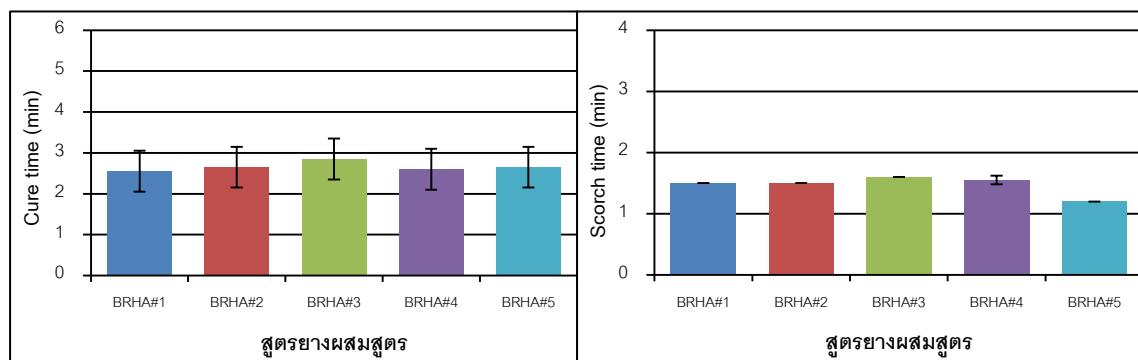


รูปที่ 3 การศึกษาสมบัติเชิงกลของยางผสมสูตรโดยใช้เถ้ากลบดำเป็นสารตัวเติม ซึ่งมีการปรับปรุงด้วย PEG และ Si-69 โดยควบคุมปริมาณเถ้ากลบดำที่ 20 phr และ เถ้ากลบดำขนาดอนุภาคเล็กกว่า 250 mesh (#4)

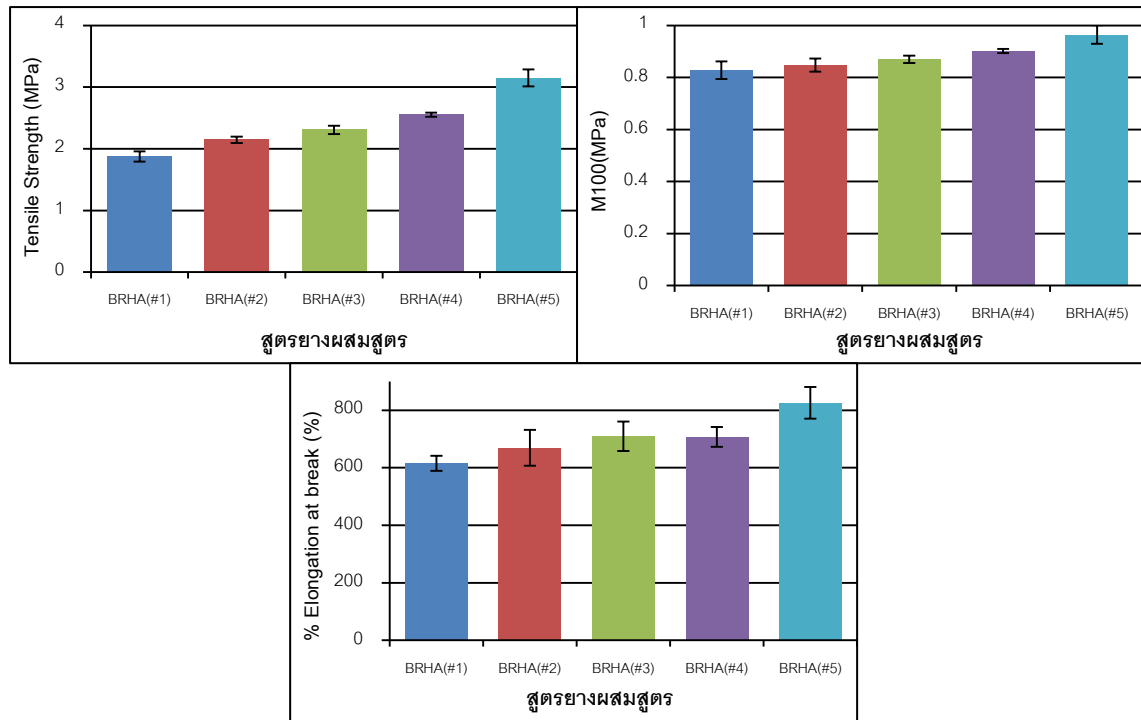
จากการทดลองผลของการปรับปรุงเถ้ากลบดำด้วย PEG และ Si-69 โดยควบคุมปริมาณเถ้ากลบดำที่ 20 phr และเถ้ากลบดำขนาดอนุภาคเล็กกว่า 250 mesh (#4) สามารถสรุปได้ว่าการใช้ PEG และ Si-69 ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อลักษณะการเชื่อมโยงและสมบัติเชิงกลของยางผสมสูตร กล่าวคือการไม่ใช้ PEG จะทำให้เกิดการดูดสารเคมีและสารเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดการหน่วงการเชื่อมโยงและทำให้สมบัติเชิงกลของยางผสมสูตรลดลง และการใช้ Si-69 ช่วยเพิ่มความแข็งแรงระหว่างรอยต่อวัฏภาคส่งผลให้สมบัติเชิงกลสูงขึ้น ดังนั้นในการทดลองต่อไปจึงปรับปรุงเถ้ากลบดำด้วย PEG และ Si-69

3.3 ผลของขนาดอนุภาคเถ้ากลบดำ

จากรูปที่ 4 เป็นการศึกษาลักษณะการเชื่อมโยงของยางผสมสูตรโดยใช้เถ้ากลบดำเป็นสารตัวเติมที่อนุภาคขนาดต่างๆ คือ 100-150 (#1), 150-200 (#2), 200-250 (#3), เล็กกว่า 250 (#4) และชนิดบดละเอียด (#5) โดยควบคุมปริมาณเถ้ากลบดำที่ 20 phr พบว่าเมื่อใช้เถ้ากลบดำที่มีขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน ไม่ส่งผลกระทบต่อเวลาเริ่มเชื่อมโยงและเวลาเชื่อมโยงอย่างมีนัย



รูปที่ 4 การศึกษาลักษณะการเชื่อมโยงของยางผสมสูตรโดยใช้เถ้ากลบดำเป็นสารตัวเติมโดยใช้เถ้ากลบดำเป็นสารตัวเติมที่อนุภาคขนาดต่างๆ คือ 100-150 (#1), 150-200 (#2), 200-250 (#3), เล็กกว่า 250 (#4) และชนิดบดละเอียด (#5)



รูปที่ 5 การศึกษาสมบัติเชิงกลของยางผสมสูตรโดยใช้เถ้าแกลบดำเป็นสารตัวเติมที่อนุภาคขนาดต่าง ๆ คือ 100-150 (#1), 150-200 (#2), 200-250 (#3), เล็กกว่า 250 (#4) และชนิดบดละเอียด (#5)

จากรูปที่ 5 เป็นการศึกษาสมบัติเชิงกลของยางผสมสูตรโดยใช้เถ้าแกลบดำเป็นสารตัวเติมที่อนุภาคขนาดต่างๆ โดยควบคุมปริมาณเถ้าแกลบดำที่ 20 phr พบว่าเมื่อใช้เถ้าแกลบดำที่มีขนาดอนุภาคที่มีขนาดเล็กเป็นสารตัวเติมจะมีค่าความแข็งแรงดึง มอดูลัสที่ 100% และเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดที่มากกว่าการใช้เถ้าแกลบดำที่มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าเป็นสารตัวเติม โดยที่เถ้าแกลบดำขนาดอนุภาค 100-150 ส่งผลให้สมบัติเชิงกลต่ำที่สุดและเถ้าแกลบดำชนิดบดละเอียดส่งผลให้สมบัติเชิงกลสูงที่สุด เนื่องจากอนุภาคที่เล็กมีการกระจายตัวในยางได้ดีกว่าขนาดอนุภาคที่ใหญ่

จากการทดลองผลของขนาดอนุภาคเถ้าแกลบดำ สามารถสรุปได้ว่าการใช้เถ้าแกลบดำชนิดบดละเอียดเป็นสารตัวเติมในยางไนไตรล์ ส่งผลให้มีค่าความแข็งแรงดึง มอดูลัสที่ 100% และเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดสูงสุดที่

4. สรุปผล

จากการทดลองพบว่าการใช้ PEG และสารคู่ควบไซเลน Si-69 ในการปรับปรุงเถ้าแกลบดำ ส่งผลอย่างมีนัยต่อลักษณะการเชื่อมโยงและสมบัติเชิงกลโดยเมื่อใช้ PEG ส่งผลให้เวลาเริ่มเชื่อมโยงและเวลาการเชื่อมโยงลดลงและเมื่อใช้สารคู่ควบไซเลน Si-69 ส่งผลให้สมบัติเชิงกลเพิ่มสูงขึ้น ยกเว้นเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดพบว่าขนาดอนุภาคของเถ้าแกลบดำที่ขนาดต่างๆ คือ 100-150, 150-200, 200-250, เล็กกว่า 250 และชนิดบดละเอียด ส่งผลทำให้สมบัติเชิงกลมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อใช้เถ้าแกลบดำที่มีขนาดอนุภาคเล็กลง โดยที่เมื่อใช้เถ้าแกลบดำชนิดบดละเอียดส่งผลให้มีสมบัติเชิงกลที่สูงที่สุด แต่ไม่ส่งผลอย่างมีนัยต่อลักษณะการเชื่อมโยงในทุกขนาดอนุภาคเถ้าแกลบดำ ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า สามารถนำเถ้าแกลบดำมาใช้เป็นสารตัวเติมเพื่อเสริมแรงและลดต้นทุนในการผลิตยางไนไตรล์ได้โดยทำการปรับปรุงเถ้าแกลบดำด้วย PEG และสารคู่ควบไซเลน Si-69

5. เอกสารอ้างอิง

อิทธิพล แจ่มชัด. (2553). เอกสารประกอบการสอนวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง. กรุงเทพฯ : ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบัน

เทคโนโลยี พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

พงษ์ธร แซ่ฮุย. (2548). สารเคมียาง. กรุงเทพฯ : ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC).

รังสิมา จันทร์จำปา., อธิพัล แฉ่งชัด.(2556). การศึกษาผ้าแถบดำเพื่อใช้เป็นสารตัวเติมในธรรมชาติ. กรุงเทพฯ : ภาควิชาเคมี คณะ วิทยาศาสตร์
สถาบัน เทคโนโลยี พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

การศึกษาคอมโพสิตชีวภาพชนิดย่อยสลายได้จาก
พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผสมเส้นใยทะลายปาล์มเปล่า
Study of Biodegradable Biocomposites from
Polybutylene Succinate and Empty Fruit Bunch Palm Fibers

นิติวุฒิ บุญหนู¹, วรธรรม อุ่นจิตติชัย² และ รศ.ดร.อิทธิพล แจ่มชัด¹

Nitituv Boonnoon¹, Woratham Oonjittichai² and Assoc. Prof. Dr. Ittipol Jangchud¹

¹สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

²สำนักวิจัยและพัฒนาการป่าไม้ กรมป่าไม้ แขวงลาดยาว เขตจตุจักร กรุงเทพฯ 10900

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์คอมโพสิตชีวภาพชนิดย่อยสลายได้ระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Polybutylene succinate; PBS) กับเส้นใยทะลายปาล์มเปล่า (Empty Fruit Bunch Fiber; EFBF) ที่เป็นของเหลือจากอุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันปาล์มสามารถเตรียมพอลิเมอร์คอมโพสิตได้โดยใช้เครื่องผสมภายใน (Internal mixer) และกระบวนการฉีดขึ้นรูป (Injection molding) เพื่อศึกษาปัจจัยบางประการที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์คอมโพสิตที่ได้ เช่น ปริมาณเส้นใยทะลายปาล์มเปล่า (0-40 ph) ผลของปริมาณพลาสติกไซเซอ์ (Acetyltributyl Citrate(5-20 ph)) และการปรับปรุงพื้นผิวเส้นใยด้วยกระบวนการทางเคมีโดยจะทำการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยด้วยวิธีเบนโซเลชัน (Benzolation) และวิธีเปอร์แมงกาเนต (Permanganate) จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเส้นใยที่ใส่ลงในวัสดุคอมโพสิตจะส่งผลให้สมบัติเชิงกลของวัสดุที่ได้มีค่าที่ลดลง ส่วนการเพิ่มปริมาณพลาสติกไซเซอ์ที่ใช้จะส่งผลให้ค่าความแข็งแรงดิ่งมีค่าที่ลดลง แต่ในทางกลับกันจะส่งผลให้ได้ค่าความแข็งแรงกระแทกที่สูงขึ้น กรณีการปรับปรุงพื้นผิวเส้นใยด้วยวิธีเบนโซเลชัน และวิธีเปอร์แมงกาเนตนั้นจะส่งผลในคอมโพสิตที่ได้มีค่าความแข็งแรงดิ่งที่สูงขึ้น เส้นใยที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวนั้นจะมีแรงยึดติดระหว่างเฟสที่ดีขึ้น ซึ่งเราจะดูได้จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) พบว่าเส้นใยที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวจะมีพื้นผิวที่มีคราบสกปรกจากพวกกลีนิน แวกซ์ และพวกน้ำมันที่เคลือบอยู่ที่ผิวเส้นใย แต่ในกรณีของเส้นใยที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแล้วจะมีพื้นผิวที่มีความขรุขระและมีพื้นผิวที่สะอาดขึ้น

คำสำคัญ : เส้นใยทะลายปาล์มเปล่า / พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต / การปรับปรุงพื้นผิว / คอมโพสิต

Abstract

This research is focused on all-biocomposites prepared from Polybutylene succinate (PBS) and Empty Fruit Bunch Fiber (EFBF) by-products from palm oil industry. Composites samples were prepared by using internal mixer and injection molding technique. Factors affecting properties of the polymer composites, for examples; EFBF loading (0-40 ph), plasticizer loading(5-20 ph)and improvement of fiber surfaces by using chemical processes (Benzolation and Permanganate methods) were studied. The experimental results showed that mechanical properties of composites decreased with increased fiber content. The increase of

plasticizer content yielded tensile strength to decrease but impact strength increased. Benzolation and Permanganate fiber treatments were found to improve tensile strength. Through improved fiber surfaces have good fiber/matrix adhesion. SEM micrographs showed that the treated fibers had high roughness and clean surfaces compared to uncleaned surfaces of the untreated fiber.

Keywords : Empty Fruit Bunch Fiber / Polybutylene succinate / Surface treatment / Composite

*Corresponding author. E-mail : pup_pa_5846@hotmail.com

1. บทนำ

ปัจจุบันได้มีการศึกษาเพื่อพัฒนาปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์คอมโพสิต (Composite polymer) อย่างแพร่หลายโดยเฉพาะการนำเส้นใยธรรมชาติ (Natural fibers) มาใช้เป็นส่วนเสริมแรง (Reinforced phase) ของวัสดุคอมโพสิต (Composites) โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์เช่นการทำกรอบบานประตูชิ้นส่วนปิดผนังด้านบนคอลโซล และชิ้นส่วนภายในต่างๆ ที่เริ่มมีการประยุกต์ใช้เส้นใยธรรมชาติในวัสดุคอมโพสิตแทนเส้นใยสังเคราะห์เช่น เส้นใยแก้ว (Glass fiber) เนื่องจากเส้นใยธรรมชาติมีสมบัติคือ น้ำหนักเบา มีค่ามอดุลัสจำเพาะ (Specific modulus) สูงและราคาถูก แต่อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์คอมโพสิตที่ได้นั้นก็ไม่ได้เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอย่างสมบูรณ์ เพราะส่วนที่เป็นเมทริกซ์ (Matrix phase) นั้นได้มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีซึ่งไม่สามารถย่อยสลายได้ทางธรรมชาติ (Non-biodegradable) ส่งผลให้มีการพัฒนาพอลิเมอร์คอมโพสิตที่สามารถย่อยสลายได้ทางธรรมชาติ (Biodegradable) จากเส้นใยธรรมชาติและพลาสติกชีวภาพ (Bioplastic) ซึ่งทำมาจากแป้ง (Starch) และเซลลูโลส (Cellulose)

ปาล์มน้ำมันเป็นที่นิยมนำมาใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลเนื่องจากปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่ให้ผลผลิตน้ำมันต่อหน่วยพื้นที่ปลูกสูงกว่าพืชน้ำมันชนิดอื่น น้ำมันปาล์มที่ผลิตได้มาจาก 2 ส่วน คือ ส่วนเปลือกนอกประมาณ 16-25 % ของน้ำหนักทะลายและส่วนเนื้อในประมาณ 3-5 % ของน้ำหนักทะลาย โดยทะลายปาล์มมีน้ำมันเฉลี่ยอยู่ที่ 15 กิโลกรัมต่อทะลาย ประเมินการใช้ทะลายปาล์มสดของประเทศไทยอยู่ที่ประมาณ 7.2 ล้านตันต่อปี หลังจากบีบน้ำมันออกแล้วจะเหลือทะลายปาล์มเปล่า (Empty Fruit Bunch, EFB) ประมาณ 28 % คิดเป็นประมาณ 2 ล้านตันต่อปี เส้นใยทะลายปาล์มเปล่าจึงเป็นทรัพยากรที่หมุนเวียนอยู่ในประเทศไทยจำนวนมาก ซึ่งในปัจจุบันเป็นคู่แข่งที่สำคัญมากที่จะนำมาใช้แทนเส้นใยแก้วเนื่องจากความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมแต่เส้นใยธรรมชาตินั้นจะมีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group, -OH) อยู่ในโครงสร้างส่งผลให้มีส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) และจะแสดงความเข้ากันไม่ได้กับวัสดุพอลิเมอร์ที่มีความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ดังนั้นเราจึงต้องลดการดูดความชื้นและความชอบน้ำของเส้นใยธรรมชาติโดยการปรับปรุงพื้นผิวเส้นใยโดยกระบวนการทางเคมี (Chemical treatment)

งานวิจัยนี้จึงจะทำการศึกษาเกี่ยวกับการขึ้นรูปและการทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์คอมโพสิตผสมระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) กับเส้นใยทะลายปาล์มเปล่า (Empty Fruit Bunch Fiber, EFBF) โดยใช้เทคนิคการฉีดขึ้นรูป (Injection molding) ซึ่งจะทำการศึกษหาสูตรของวัสดุคอมโพสิตที่เหมาะสมเพื่อนำไปทำการปรับปรุงสมบัติของวัสดุคอมโพสิตและศึกษาวิธีการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยที่มีผลต่อสมบัติของวัสดุคอมโพสิตที่ได้

2. วิธีการ

2.1 ปริมาณเส้นใยทะลายปาล์มเปล่าที่มีผลต่อสมบัติของคอมโพสิตที่ได้

ผสมสูตรระหว่างเส้นใยทะลายปาล์มเปล่าและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโดยควบคุมอัตราส่วนตามตารางที่ 1 แต่ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณเส้นใยทะลายปาล์มเปล่าโดยใช้อัตราส่วน 10, 20, 30 และ 40 phr (parts per hundred parts of plastic) ผสมส่วนผสมต่างๆ ด้วยเครื่องผสมภายในโดยใช้อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 15 นาที ความเร็วสกรู 15 รอบต่อนาที นำของผสมที่ได้ไปบดด้วยเครื่องบดเม็ดพลาสติกแล้วนำไปฉีดขึ้นรูปเพื่อทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์คอมโพสิตที่เตรียมได้

ตารางที่ 1 อัตราส่วนผสมของสูตรต่างๆ

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (phr)
PBS	100
เส้นใยทะลายปาล์มเปล่า (EFBF)	10, 20, 30 และ 40
Processing aids – Enhance [®]	5
Processing aids – WF 101	1.5
Antioxidant Anox [®] 20	0.05
Antioxidant Alkanox [®] 240	0.05
Plasticizer - CITROFOL [®] B II	0 - 20

2.2 ผลของปริมาณพลาสติกไซเซอร์ที่ส่งผลต่อสมบัติของคอมโพสิตที่ได้

ผสมสูตรระหว่างเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโดยควบคุมอัตราส่วน PBS ต่อเส้นใย ดังตารางที่ 1 แต่ทำการใส่และปรับเปลี่ยนปริมาณพลาสติกไซเซอร์ที่ใช้ โดยใช้อัตราส่วน 5, 10, 15 และ 20 phr ผสมส่วนผสมต่างๆ ด้วยเครื่องผสมภายในโดยใช้อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 15 นาที ความเร็วรอบสกรู 15 รอบต่อนาที นำของผสมที่ได้ไปบดด้วยเครื่องบดเม็ดพลาสติกแล้วนำไปฉีดขึ้นรูปเพื่อทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์คอมโพสิตที่เตรียมได้

2.3 ศึกษาวิธีการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยที่มีผลต่อสมบัติของวัสดุคอมโพสิต

ผสมสูตรระหว่างเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโดยควบคุมอัตราส่วน PBS ต่อเส้นใยที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแล้วปริมาณ 10 phr ผสมส่วนผสมต่างๆ ด้วยเครื่องผสมภายในโดยใช้อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 15 นาที ความเร็วรอบสกรู 15 รอบต่อนาที นำของผสมที่ได้ไปบดด้วยเครื่องบดเม็ดพลาสติกแล้วนำไปฉีดขึ้นรูปเพื่อทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์คอมโพสิตที่เตรียมได้

2.4 การเตรียมเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าด้วยกระบวนการเชิงกล (Mechanical pulp; MP)

เส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าเตรียมโดยการตากให้แห้ง ผ่าทะเลลายปาล์มเปล่าเพื่อนำไปบดด้วยเครื่องบด หยาดและละเอียด ตากและอบให้แห้งอีกครั้ง ทำการคัดแยกขนาดเส้นใยโดยใช้เครื่องร่อนแยกขนาดเพื่อควบคุมขนาดของเส้นใย จะได้เส้นใยขนาดแตกต่างกัน 4 ขนาด คือ <20 mesh (เบอร์ 1), 20-50 mesh (เบอร์ 2), 50-80 (เบอร์ 3) และ >80 mesh (เบอร์ 4) ในงานวิจัยจะใช้เส้นใยเบอร์ 4 ซึ่งมีขนาดมากกว่า 80 mesh ซึ่งมีขนาดเล็กที่สุด

2.5 การปรับปรุงพื้นผิวเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าด้วยกระบวนการทางเคมี

2.5.1 การปรับปรุงพื้นผิวเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าด้วยวิธีเบนโซเลชัน

นำเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าแช่ในน้ำกลั่นอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-6 ชั่วโมง อบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นแช่ลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5% w/v ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำมาล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ตกค้างบนเส้นใย ปล่อยให้เส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าแห้งที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 วัน อบโดยใช้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ชั่งเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าจำนวน 35 กรัม แช่ลงในเบนโซิลคลอไรด์ปริมาณ 50 มิลลิลิตร เป็นเวลา 15 นาที นำไปกรองและล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าแช่ด้วยเอทานอล เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดเบนโซิลคลอไรด์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา นำเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่ามาล้างด้วยน้ำกลั่น อบโดยใช้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

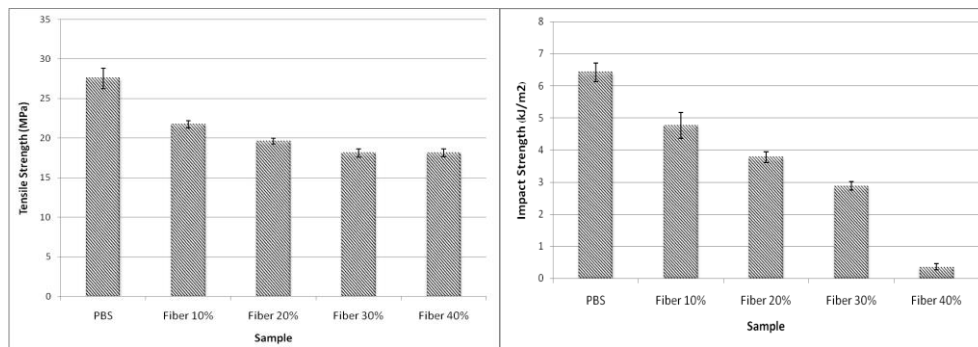
2.5.2 การปรับปรุงพื้นผิวเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าด้วยวิธีเปอร์แมงกาเนต

นำเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าแช่ในน้ำกลั่นอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-6 ชั่วโมง อบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นแช่ลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5% w/v ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำมาล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ตกค้างบนเส้นใย ปล่อยให้เส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าแห้งที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 วัน อบโดยใช้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

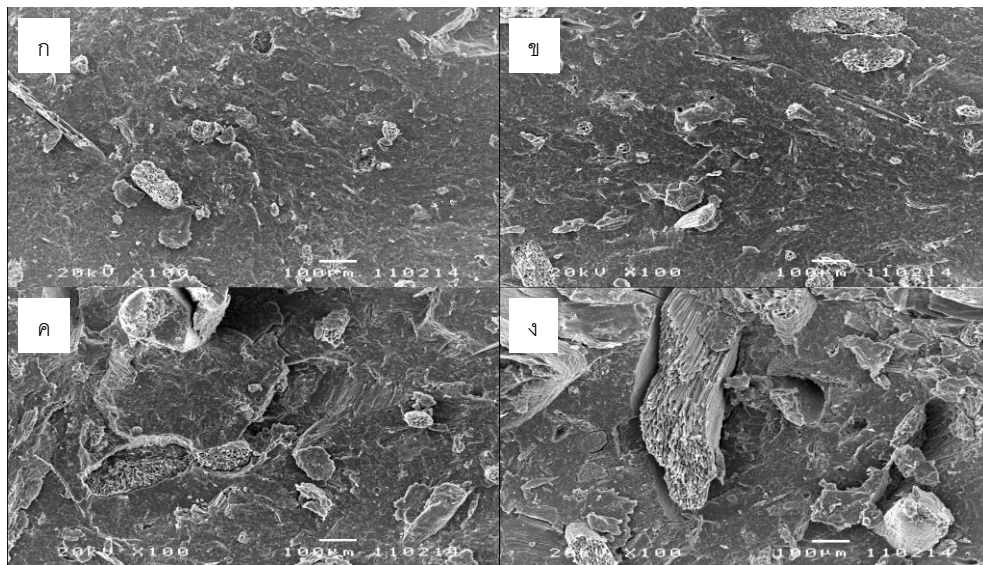
เตรียมสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเข้มข้น 0.0625% w/v ในอะซิโตน แช่เส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าลงในสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต เป็นเวลา 1-3 นาที นำไปกรองและล้างด้วยน้ำกลั่น อบ เส้นใยโดยใช้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. ผลและอภิปราย

3.1 ปริมาณเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าที่มีผลต่อสมบัติของคอมโพสิตที่ได้



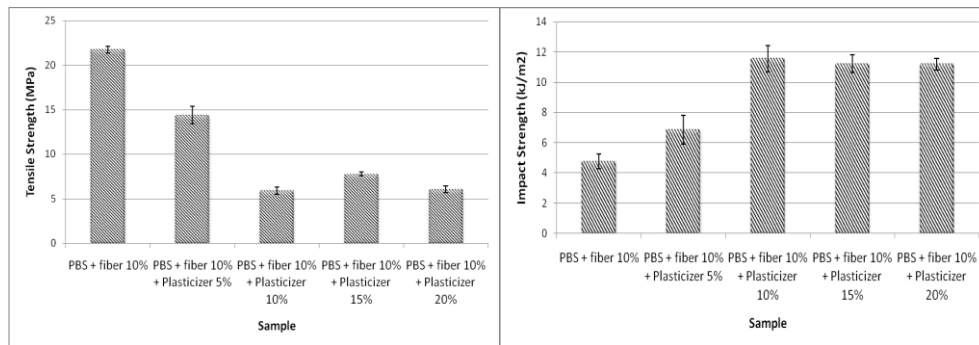
รูปที่ 1 ผลของปริมาณเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของคอมโพสิต



รูปที่ 2 แสดงการกระจายตัวของเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าในพอลิเมอร์คอมโพสิตที่ตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ปริมาณเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่า (ก) 10 ph (ข) 20 ph (ค) 30 ph และ (ง) 40 ph

จากรูปที่ 1 พบว่าเมื่อเราทำการเพิ่มปริมาณเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าที่ใส่ลงในวัสดุคอมโพสิต จะส่งผลให้สมบัติเชิงกลของวัสดุที่ได้มีค่าที่ลดลงทั้งค่าความแข็งแรงดึง และค่าความแข็งแรงกระแทก ที่ผลเป็นเช่นนั้นอาจบอกได้ว่าเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่านั้นอาจไม่สามารถยึดเกาะได้ดีกับพอลิเมอร์พอลิโพรพิลีน ซึ่งจากรูปที่ 1 ยิ่งเพิ่มปริมาณเส้นใยไปเท่าไรยิ่งทำให้สมบัติเชิงกลที่ได้ยิ่งลดลงไปเรื่อยๆ แสดงว่าเส้นใย EFBF ที่ใส่ลงไปนั้นไม่สามารถกระจายตัวได้ดีในคอมโพสิตซึ่งเราสามารถดูได้จากรูปที่ 2 พบว่าเมื่อมีการใส่เส้นใย EFBF ในคอมโพสิตมากขึ้นเรื่อยๆ จะส่งผลต่อการกระจายตัวของเส้นใย EFBF นั้นไม่ดีจึงส่งผลให้สมบัติเชิงกลที่ได้นั้นลดลง เราจึงบอกได้ว่าเส้นใย EFBF ที่ใช้ในการทดลองนี้ทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มเนื้อชนิดที่ไม่เสริมแรง

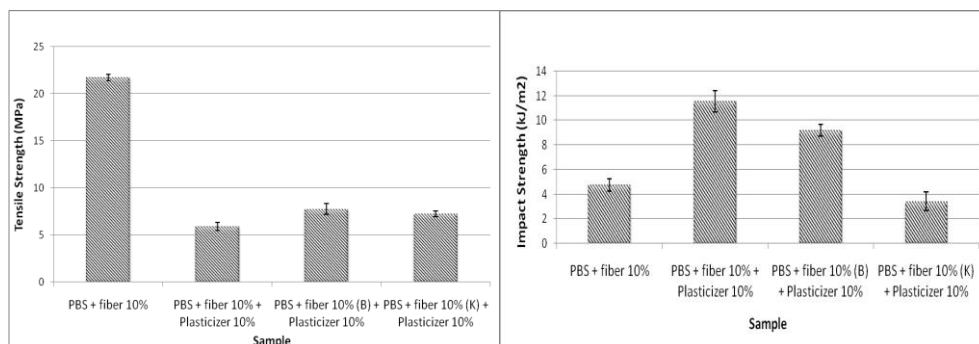
3.2 ผลของปริมาณพลาสติกไซเซอร์ที่ส่งผลต่อสมบัติของคอมโพสิตที่ได้



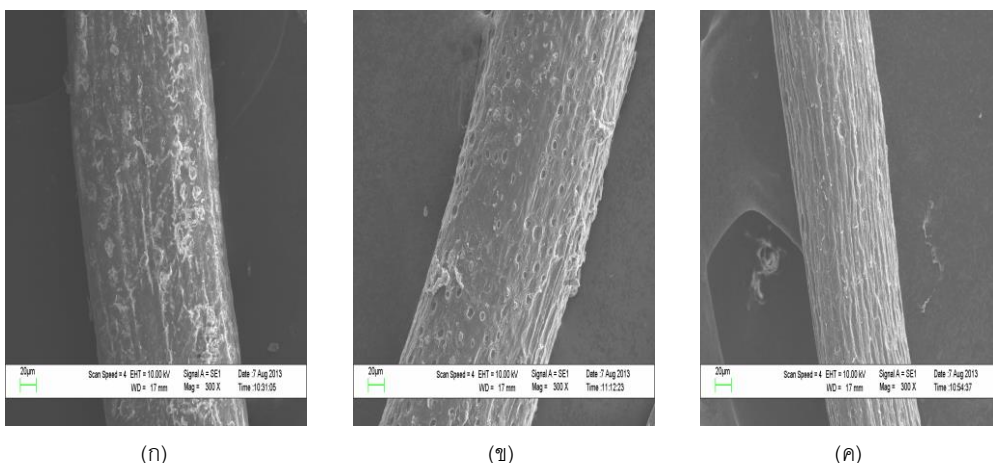
รูปที่ 3 ผลของปริมาณการใส่พลาสติกไซเซอร์ที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของคอมโพสิต

จากรูปที่ 3 พบว่าเมื่อเราทำการเพิ่มปริมาณพลาสติกไซเซอร์ที่ใส่ลงในวัสดุคอมโพสิต จะส่งผลให้ค่าความแข็งแรงดึงมีค่าที่ลดลง แต่ในทางกลับกันจะส่งผลให้ได้ค่าความแข็งแรงกระแทกที่สูงขึ้น ที่ผลที่ได้เป็นเช่นนั้นเราสามารถบอกได้ว่าการที่เราใส่พลาสติกไซเซอร์ลงไปนั้นส่งผลให้คอมโพสิตมีความยืดหยุ่นและอ่อนนุ่มขึ้น โดยพลาสติกไซเซอร์จะทำหน้าที่เข้าไปแทรกตัวอยู่ระหว่างโมเลกุลของคอมโพสิต จึงทำให้ค่าความแข็งแรงกระแทกที่ได้มีค่าที่สูงขึ้น

3.3 ศึกษาวิธีการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยที่มีผลต่อสมบัติของวัสดุคอมโพสิต



รูปที่ 4 ผลของวิธีการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของคอมโพสิต



รูปที่ 5 แสดงลักษณะพื้นผิวของเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าที่ผ่านการตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(ก)เส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่า (ข)เส้นใยที่ปรับปรุงด้วยวิธีเบนโซเลชัน และ (ค)เส้นใยที่ปรับปรุงด้วยวิธีเปอร์เมกานเนต

จากรูปที่ 4 พบว่าเมื่อเราทำการปรับปรุงพื้นผิวเส้นใยด้วยวิธีเบนโซเลชัน และ วิธีเปอร์เมกานเนต แล้วนั้นจะส่งผลในคอมโพสิตที่ได้มีค่าความแข็งแรงดึงที่สูงขึ้น แต่จะได้ค่าความแข็งแรงกระแทกที่ลดลง จากผลที่ได้นั้นเราสามารถบอกได้ว่าเส้นใยที่ผ่านการปรับปรุงนั้นจะมีแรง

ยึดติดระหว่างเฟสเส้นใยและเฟสพอลิเมอร์ที่ดีขึ้น เราจะได้จากรูปที่ 5(ก) ที่แสดงพื้นผิวของเส้นใยที่ยังไม่ได้ผ่านการปรับปรุงจะพบว่าพื้นผิวของเส้นใยมีความสกปรกคราบจากพวกกลีนิน แวกซ์ และพวกน้ำมันที่เคลือบอยู่ที่ผิวของเส้นใย แต่ในรูปที่ 5(ข) และ (ค) ที่แสดงพื้นผิวของเส้นใยที่ผ่านการปรับปรุงด้วยวิธีเบนโซเลชั่น และวิธีเปอร์เมกานตามลำดับนั้น จะพบว่าพื้นผิวของเส้นใยมีความขรุขระและมีพื้นผิวที่สะอาดขึ้นกว่ากรณีที่ไม่ได้ทำการปรับปรุงเส้นใย ดังนั้นจึงส่งผลให้เป็นการเพิ่มแรงยึดติดระหว่างเฟส และลดความเป็นวัสดุที่ชอบน้ำของเส้นใย

4. สรุปผล

จากการศึกษาการขึ้นรูปและการทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์คอมโพสิตผสมระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซินเนตกับเส้นใยทะเลลายปาล์มเปล่าโดยใช้เทคนิคการฉีดขึ้นรูป ซึ่งจะทำการศึกษาสู่การนำวัสดุคอมโพสิตที่เหมาะสมเพื่อนำไปทำการปรับปรุงสมบัติของวัสดุคอมโพสิต และศึกษาวิธีการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยที่มีผลต่อสมบัติของวัสดุคอมโพสิตที่ได้ พบว่าสูตรของวัสดุคอมโพสิตที่ให้สมบัติเชิงกลที่เหมาะสมที่สุดที่จะนำมาทำการปรับปรุงสมบัติของเส้นใยคือ การใส่ปริมาณเส้นใยลงไป 10 phr และใส่ปริมาณพลาสติไซเซอร์ลงไป 10 phr ส่วนกรณีของการปรับปรุงพื้นผิวเส้นใยนั้น เราจะพบว่า การปรับปรุงพื้นผิวเส้นใยด้วยวิธีเบนโซเลชั่น และ วิธีเปอร์เมกานตาม แล้วนั้นจะส่งผลในคอมโพสิตที่ได้มีค่าความแข็งแรงที่สูงขึ้น แต่จะได้ค่าความแข็งแรงกระแทกที่ลดลง

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ บริษัท เบ็นไมเยอร์ เคมีคอล (ที) จำกัด ที่คอยให้ความช่วยเหลือเรื่องสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้

6. เอกสารอ้างอิง

- Holbery J and Houston D. "Natural fiber reinforced polymer composites in automotive applications". JOM 2006;58(11):80–6.
- Cheung HY, Ho MP, Lau KT, Cardona F and Hui D. "Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications". Composites Part B
- John MJ, และ Anandjiwala RD. "Recent development in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites". Polym Compos 2008;29(2):187–207.
- Augustine Paul, Kuruville Joseph and Sabu Thoma. "Effect of surface treatments on the electrical properties of low-density polyethylene composites reinforced with short sisal fibers". Composites Science and Technology 51 (1997) 67-79
- Shaji Joseph, Sreekumar P. Appukuttan, Jose M. Kenny, Debora Puglia, Sabu Thomas and Kuruville Joseph. "Dynamic Mechanical Properties of Oil Palm Microfibril-Reinforced Natural Rubber Composites". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 117, 1298–1308
- Liu L, Yu J, Cheng L และ Yu W. "Mechanical properties of poly(butylene succinate)(PBS) biocomposite reinforced with surface modified jute fibre". Composites Part A 2009;40:669–74.

**สภาวะที่เหมาะสมในการตกตะกอนร่วมของนิกเกิล
เพื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทเมทรี
OPTIMIZATION OF NICKEL COPRECIPITATION CONDITION
FOR DETERMINATION BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY**

นพวรรณ ทับขัน และ นภา ตั้งเตรียมจิตมั่น*

Nopphawun Thubkhun and Napa Tangtreamjitmun*

ภาควิชาเคมี และศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับหาปริมาณนิกเกิลในตัวอย่างโดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วมเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของนิกเกิลก่อนนำไปการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทเมทรี สภาวะที่ศึกษาในการทดลองคือ วิธีเติมเบสเพื่อตกตะกอนร่วม ปริมาณที่เหมาะสมของอะลูมิเนียมไนเตรต พีเอชที่ใช้ตกตะกอน ชนิดของเบสที่ใช้ปรับพีเอช ความเข้มข้นของเบส และอัตราการไหลของสารละลายเบส วิธีนี้สามารถเพิ่มความเข้มข้นนิกเกิลก่อนการวิเคราะห์ได้ 30 เท่า

คำสำคัญ : นิกเกิล / ตกตะกอนร่วม / เฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทเมทรี

Abstract

This work presents the study of optimum conditions for the determination of nickel by coprecipitation method for nickel preconcentration before detected by flame atomic absorption spectrometry. The studied conditions used in this experiment are procedure of base addition for coprecipitation, volume of aluminum nitrate, pH, types of base solution, concentration of selected base solution and flow rate of base addition. The obtained preconcentration factor was approximately 30.

Keywords: nickel / coprecipitation / flame atomic absorption spectrometry

*Corresponding author. E-mail : napa@buu.ac.th

1. บทนำ

นิเกิลเป็นโลหะที่มีสมบัติพิเศษกว่าโลหะอื่น คือมีความอ่อนตัวสามารถละลายในโลหะอื่นได้ง่าย ทนต่อการกัดกร่อน สามารถขึ้นรูปได้ในที่อุณหภูมิต่ำ นิเกิลจึงเป็นที่นิยมในงานอุตสาหกรรมอย่างมาก เช่น งานสแตนเลส เครื่องประดับ แบตเตอรี่รถยนต์ อุปกรณ์ไฟฟ้า งานเคลือบโลหะ ชิ้นส่วนโทรศัพท์มือถือ อุปกรณ์ทางการแพทย์ เป็นต้น นิเกิลเป็นโลหะที่สามารถเกิดอันตรายได้ มีกลุ่มคนส่วนหนึ่งมีอาการแพ้ นิเกิลได้จากการสัมผัสเท่านั้น และนิเกิลยังสามารถซึมเข้าผ่านทางผิวหนัง ลมหายใจ และการรับประทานเข้าไป หากมีนิเกิลเข้าไปในร่างกาย นิเกิลจะไปสะสมอยู่บริเวณลำไส้ ปอด ทำให้เกิดการดูดซึมของธาตุเหล็กลดน้อยลง สารประกอบของนิเกิล ยังก่อให้เกิดมะเร็ง ปอด มะเร็งโพรงจมูกและไต และทาง The United States Environmental Protection Agency ได้กำหนดว่านิเกิลเป็นสารก่อมะเร็ง ร่างกายไม่ควรรับนิเกิลเกิน 5 มิลลิกรัมต่อน้ำหนักตัว 1 กิโลกรัมต่อวัน (EPA,1996) ในประเทศไทยไม่มีมาตรการหรือข้อกำหนดปริมาณนิเกิลในอาหารหรือน้ำดื่ม มีแต่เพียงข้อกำหนดในแหล่งน้ำผิวดิน น้ำที่ระบายลงสู่ระบบชลประทาน น้ำในแหล่งน้ำทิ้งจากโรงงาน จากกรมควบคุมมลพิษ ที่กำหนดให้มีปริมาณนิเกิลได้ไม่เกิน 0.1, 0.2, 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ (ราชกิจจานุเบกษา, 2537) ซึ่งเป็นปริมาณของนิเกิลที่ค่อนข้างต่ำและสามารถหาปริมาณได้โดยเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสูง เช่น วิธีมาตรฐานของ ASTM ใช้เครื่อง Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) ในการหาปริมาณนิเกิลในตัวอย่างน้ำมัน (ASTM, 2003) และการหาปริมาณนิเกิลในตัวอย่างปิโตรเลียมโดยเทคนิค Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (Vale M. et al, 2004) นอกจากนี้มีการนำเสนอการหาปริมาณนิเกิลโดยใช้วิธีตกตะกอนร่วมเพื่อเพิ่มความเข้มข้น โดย cerium(IV) hydroxide (Divrikli U. and Elci L., 2002) และ zirconium (IV) hydroxide (Citak D. et al, 2009) เป็นตัวช่วยในการตกตะกอนร่วม ซึ่งสารกลุ่มนี้เป็นธาตุทรานซิชัน ที่มีราคาแพงและหายาก จากการสืบค้นพบว่า มีงานวิจัยที่ใช้การตกตะกอนร่วมโดยใช้อะลูมิเนียมไนเตรดสำหรับหาปริมาณของทองแดง แคดเมียม และตะกั่ว (Doner, G. and Ege, A. 2005) แต่ยังไม่พบงานวิจัยที่ใช้การตกตะกอนร่วมของนิเกิลด้วยอะลูมิเนียมไนเตรด งานวิจัยนี้จึงนำแนวคิดนี้มาหาปริมาณของนิเกิล เนื่องจากอะลูมิเนียมไนเตรดเป็นสารที่ใช้สำหรับบำบัดน้ำ ซึ่งหาได้ง่าย ราคาถูกและปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่า

2. วิธีการดำเนินงานวิจัย

2.1 สารเคมี

สารละลายมาตรฐานนิเกิล (Nickel standard : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตรในกรดไนตริก 1 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ ของบริษัท Normex ประเทศอิตาลี อะลูมิเนียมไนเตรด (Aluminum nitrate nonahydrate : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) มวลโมเลกุล 375.13 กรัมต่อโมล โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride : KCl) มวลโมเลกุล 74.555 กรัมต่อโมล เกรดวิเคราะห์ ของบริษัท QReC ประเทศนิวซีแลนด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide : NaOH) มวลโมเลกุล 40 กรัมต่อโมล กรดไนตริกเข้มข้น (Nitric acid : HNO_3) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide : KOH) มวลโมเลกุล 56.106 กรัมต่อโมล เกรดวิเคราะห์ ของบริษัท Merck ประเทศสหรัฐอเมริกา โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate anhydrous : Na_2CO_3) มวลโมเลกุล 105.99 กรัมต่อโมล เกรดวิเคราะห์ ของบริษัท Fisher Scientific สหราชอาณาจักร น้ำกลั่นที่ใช้ในการทดลองเป็นน้ำปราศจากไอออนโดยใช้เครื่องทำน้ำปราศจากไอออนของบริษัท Branstead ประเทศสหรัฐอเมริกา

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชัน สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ รุ่น novAA[®] 350 บริษัท Analytik Jena ประเทศเยอรมนี เครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น AG 204 บริษัท Mettler Toledo ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ พีเอชมิเตอร์ รุ่น PH34 บริษัท Beckman ประเทศแคนาดา เครื่องปั่นกวนด้วยแม่เหล็ก บริษัท Framo-Geratechnik ประเทศเยอรมนี เพอร์ริสตาลติกปั๊ม (peristaltic pump) รุ่น HVG-1 บริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น เครื่องหมุนเหวี่ยง รุ่น TC-6 บริษัท Sorval สหรัฐอเมริกา ไมโครปิเปต ขนาด 10-100 ไมโครลิตร และขนาด 100-1000 ไมโครลิตร บริษัท Boeco ประเทศเยอรมนี

2.3 วิธีการทดลอง

ปิเปตสารละลายมาตรฐานนิเกิลเข้มข้น 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 150 มิลลิตรลงในปิกรอร์ขนาด 250 มิลลิตร เติมน้ำอะลูมิเนียมไนเตรดเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 600 ไมโครลิตร เติมน้ำสารละลายเบสลงไป จนได้พีเอชที่ต้องการ นำสารละลายและตะกอนที่ได้ไปเข้าเครื่องหมุนเหวี่ยงที่ความเร็ว 3,500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 20 นาที รินส่วนใสทิ้งไป และนำตะกอนที่ได้มารวมกัน ละลายตะกอนด้วย กรดไนตริกเข้มข้น 7 โมลาร์ ปริมาตร 1 มิลลิตร คนให้ตะกอนละลายหมด นำตะกอนที่ละลายแล้วเทใส่ขวดวัดปริมาตร ขนาด 5 มิลลิตร เติมน้ำโพแทสเซียมคลอไรด์ 5% ปริมาตร 100 ไมโครลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

2.4 สภาวะของเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

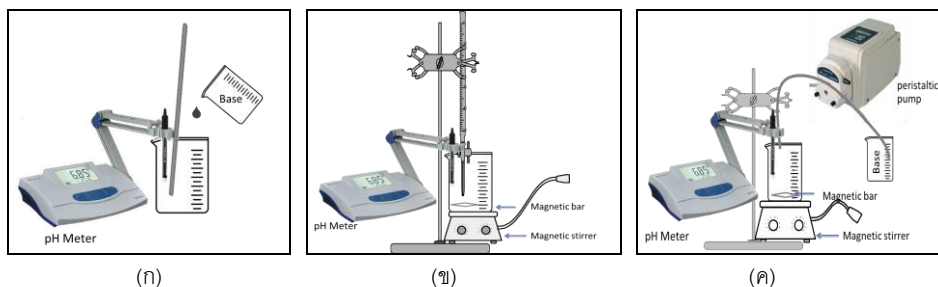
สภาวะของเครื่องที่ใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักแสดงค่าตามตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สภาวะของเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนัก

สภาวะเครื่อง	ค่าที่ใช้ในการวิเคราะห์
Analytical line of nickel	232.0 nm
Slit width	0.2 nm
Hollow cathode lamp current	10 mA
Type of flame	Air/C ₂ H ₂
Fuel flow	55 l/h
Burner width	100 mm
Burner height	6 mm
Nebulizer rate	5.0 ml/min

3. ผลและอภิปราย

3.1 การหาวิธีที่เหมาะสมในการเติมเบสเพื่อตกตะกอนร่วม

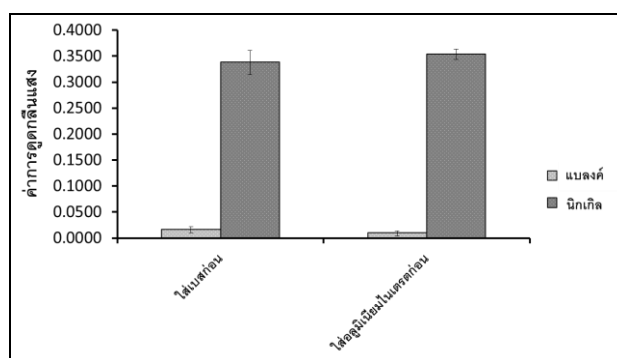


รูปที่ 1 วิธีเติมเบสเพื่อตกตะกอนร่วม (ก) เทสารละลายเบสลงในตัวอย่างโดยตรง (ข) หยดสารละลายเบสจากบิวเรต (ค) หยดสารละลายเบส ด้วยเพอร์ริสตาลติกปั๊ม

จากการทดลองพบว่า วิธีแบบ (ก) มีการตกตะกอนร่วมน้อยที่สุด และ วิธีแบบ (ค) ให้การตกตะกอนร่วมมากที่สุด เนื่องจากเพอร์ริสตาลติกปั๊ม ให้อัตราการเติมสารละลายเบสได้อย่างคงที่และสม่ำเสมอ ทำให้การเพิ่มพีเอชเป็นไปอย่างช้าๆ ตะกอนจึงค่อยๆ ตกลงมาและมีความเสถียรมากกว่าแบบ (ก) จึงทำให้ได้ตะกอนร่วมมากกว่าแบบอื่น

3.2 ลำดับการเติมสารละลายเบสและสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรด

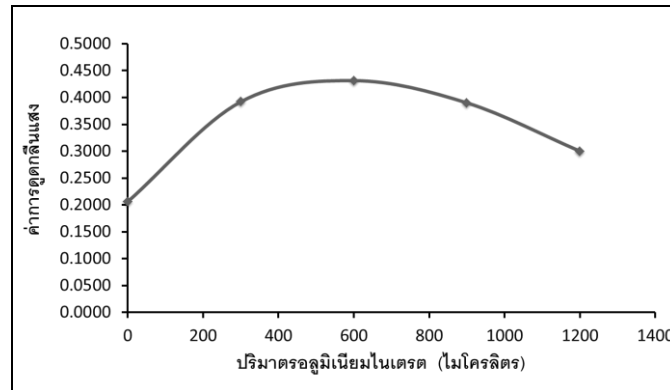
นำวิธีการเติมเบสโดยใช้เพอร์ริสตาลติกปั๊มมาใช้ในการทดลองเปรียบเทียบลำดับการเติมสารละลายเบสและสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรด พบว่าเมื่อใส่สารละลายอะลูมิเนียมไนเตรดก่อนสารละลายเบสจะได้ผลที่ดีกว่า มีค่าการดูดกลืนแสงของแบลนด์ต่ำและมีความการดูดกลืนแสงของนิเกิลที่สูง เนื่องจากการตกตะกอนร่วมของนิเกิลในรูปของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Al}(\text{OH})_3$) และ นิเกิลไฮดรอกไซด์ ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) นั้นตกตะกอนได้ดีที่สภาวะที่เป็นเบส ซึ่งการเติมสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรดก่อนจะทำให้สารละลายมีความเป็นเบสลดลงและเมื่อมีการเติมสารละลายเบสตามไป ทำให้เป็นการเพิ่มความเข้มข้นเบสมากขึ้นจึงทำให้การตกตะกอนได้ดีกว่า



รูปที่ 2 ค่าการดูดกลืนแสงของนิเกิลเมื่อเปรียบเทียบลำดับการใส่สารละลาย

3.3 ปริมาณอะลูมิเนียมในเตรตในการตกตะกอน

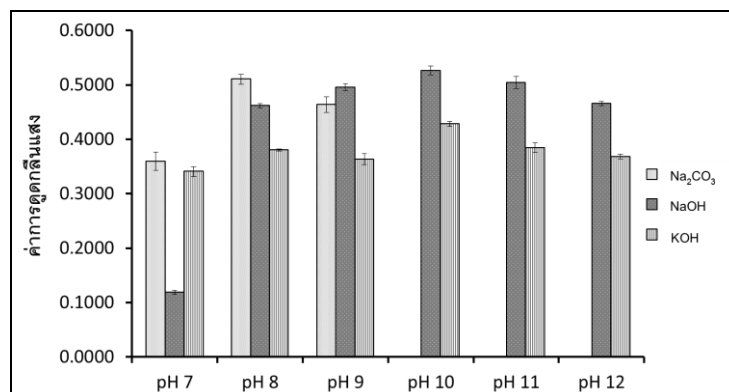
เมื่อใช้สารละลายอะลูมิเนียมในเตรตเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 0, 300, 600, 1200 ไมโครลิตร ในการตกตะกอนร่วมตามวิธีในข้อ 2.3 ได้ผลดังในรูปที่ 3 พบว่าเมื่อปริมาตรของสารละลายอะลูมิเนียมในเตรตเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าการดูดกลืนแสงของนิกเกิลมากขึ้น แต่เมื่อใช้อะลูมิเนียมในเตรตเกิน 600 ไมโครลิตร ซึ่งคิดเป็นปริมาณของอะลูมิเนียมในเตรต 225 มิลลิกรัม ค่าดูดกลืนแสงกลับลดลง อาจเป็นไปได้ว่าเมื่อมีปริมาณของอะลูมิเนียมในเตรตมากเกินไป ทำให้อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์มีความเข้มข้นสูงมาก การตกตะกอนเกิดเร็วเกินไปจึงเกิดการตกตะกอนร่วมของนิกเกิลได้ไม่ดี ทำให้ค่าดูดกลืนแสงลดลง



รูปที่ 3 ค่าการดูดกลืนแสงของนิกเกิลเมื่อตกตะกอนร่วมด้วยอะลูมิเนียมในเตรต 1 โมลาร์ ปริมาตรต่างๆกัน

3.4 ชนิดของเบสและพีเอชที่ใช้ตกตะกอนร่วมของนิกเกิล

เมื่อใช้เบสต่างชนิดกันคือ โซเดียมคาร์บอเนต โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์เท่ากัน เติมน้ำลงไปจนได้พีเอชที่ต้องการในการตกตะกอนร่วมตามวิธีในข้อ 2.3 ได้ผลดังในรูปที่ 4



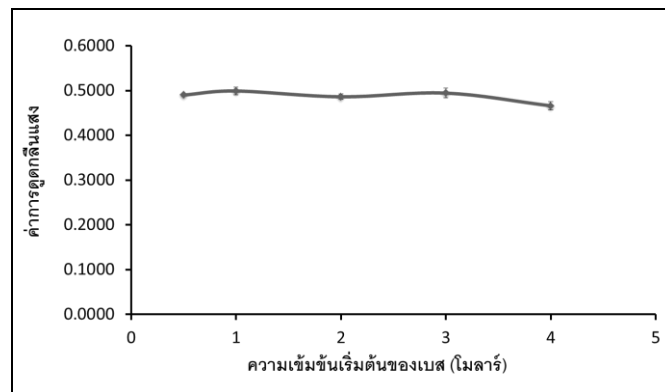
รูปที่ 4 ค่าการดูดกลืนแสงของนิกเกิลเมื่อตกตะกอนร่วมเมื่อใช้เบสสามชนิดที่พีเอชต่างๆกัน

การเลือกพีเอชที่เหมาะสมในการตกตะกอนเป็นสิ่งสำคัญอย่างหนึ่ง จากผลการทดลองเห็นได้ชัดว่า เมื่อสารละลายมีความเป็นเบสเพิ่มขึ้น ตะกอนที่ได้จะมากขึ้นเรื่อยๆ เนื่องมาจากตะกอนที่ได้ในการทดลองคือ ตะกอนอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่มีโลหะนิกเกิลเข้าไปตกตะกอนร่วมด้วยมีค่า K_{sp} ของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 1.8×10^{-33} (Chang, R. 2010) จะเริ่มตกตะกอนที่พีเอช 3.1 และเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ รวมกับตะกอนของนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ที่มีค่า K_{sp} เท่ากับ 5.48×10^{-16} (Lide, D. V. 2010) คิดเป็นพีเอช 5.2 ทำให้ตะกอนทั้งสองเริ่มรวมกันจึงทำให้มีตะกอนมากขึ้นเรื่อยๆ จนถึงพีเอชที่ 11 และ 12 ตะกอนได้ลดน้อยลง เพราะในทางทฤษฎีตะกอนอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ เมื่ออยู่ในสารละลายที่มีความเป็นเบสสูงจะเกิดปฏิกิริยาได้สารเชิงซ้อนเตตระไฮดรอกไซด์อะลูมิเนียมเตตระไฮดรอกไซด์ $(Al(OH)_4)^-$ ซึ่งละลายน้ำได้เป็นสาเหตุที่ทำให้ตะกอนลดน้อยลง และทำให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ได้น้อยลงตามไปด้วย ส่วนชนิดของเบสนั้นจะเห็นได้ว่าโซเดียมคาร์บอเนต และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ มีผลที่ดีกว่า แต่ในการทดลองเลือกเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์เพราะโซเดียมคาร์บอเนตจะใช้น้ำตัวอย่างที่มีสภาวะเป็นกลางและเบสเท่านั้น ไม่สามารถใช้ตัวอย่างที่มีสภาวะเป็นกรดได้ เพราะเมื่อ โซเดียมคาร์บอเนตใช้กับตัวอย่างที่เป็นกรดจะมีแก๊สเกิดขึ้นจากปฏิกิริยา

บางครั้งเกิดการกระเด็นของสาร ทำให้สูญเสียสารระหว่างการวิเคราะห์ เกิดความคลาดเคลื่อนขึ้น และโซเดียมคาร์บอเนตเป็นเบสอ่อนสามารถใช้ได้แค่ช่วงพีเอชที่ต่ำกว่า 10 ไม่เหมือนกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เป็นเบสแก่จึงสามารถใช้ในช่วงพีเอชที่กว้างกว่า ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นสารละลายเบสที่ใช้ปรับพีเอช โดยพีเอชที่เหมาะสมในการทดลองคือ พีเอช 10

3.5 ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเบสที่ใช้ในการตกตะกอนร่วม

เมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.5, 1, 2, 3 และ 4 โมลาร์ เติมน้ำลงไปจนได้พีเอช 10 ในการตกตะกอนร่วมตามวิธีในข้อ 2.3 ได้ผลดังในรูปที่ 5

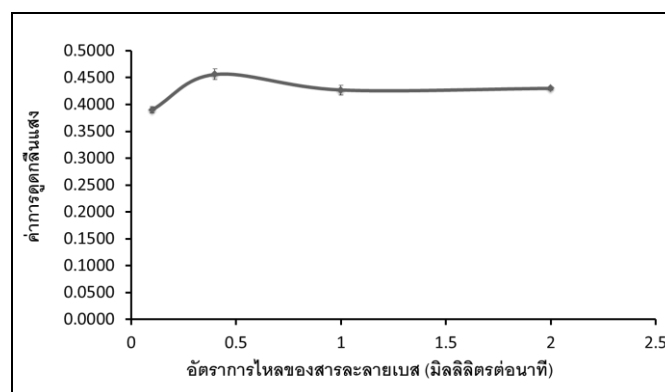


รูปที่ 5 ค่าการดูดกลืนแสงของนิเกิลเมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของเบสต่างกัน

พบว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเบสที่ต่างกันไม่มีผลต่อค่าการดูดกลืนแสงมากนัก แต่สำหรับในการทดลองหากเลือกใช้ความเข้มข้นของสารละลายเบสที่สูงๆ เช่น 3 หรือ 4 โมลาร์ พบว่าการควบคุมพีเอชที่ใช้ในการตกตะกอนนั้นทำได้ยาก เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงพีเอชที่ค่อนข้างเร็ว ทำให้ไม่สามารถควบคุมพีเอชสุดท้ายในการตกตะกอนได้ ถ้าหากใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเบสที่ต่ำ เช่น 0.5 โมลาร์ พบว่าจะต้องใช้เวลากการตกตะกอนถึง 40 นาทีซึ่งใช้เวลานานเกินไป แต่ได้ผลใกล้เคียงกับความเข้มข้นเริ่มต้นค่าอื่นๆ จึงเลือกความเข้มข้นเบสที่ใช้ในการตกตะกอนที่ 1 โมลาร์ ซึ่งใช้เวลาในการตกตะกอน 20 นาที

3.6 อัตราการไหลของสารละลายเบสในการตกตะกอนร่วม

เมื่อใช้อัตราการไหลของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็น 0.1, 0.4, 1 และ 2 มิลลิลิตรต่อนาทีในตกตะกอนร่วมตามวิธีในข้อ 2.3 ได้ผลดังในรูปที่



รูปที่ 5 ค่าการดูดกลืนแสงของนิเกิลเมื่อใช้อัตราการไหลของสารละลายเบสต่างกัน

การตกตะกอนร่วมโดยใช้อัตราการไหลของสารละลายเบส 0.1 0.4 1.0 และ 2.0 มิลลิลิตรต่อนาที ใช้เวลาในการทดลอง คือ 20 9 3 และ 1.30 นาที ตามลำดับ เมื่อใช้อัตราการไหลของสารละลายเบสต่ำจะมีค่าการดูดกลืนแสงของนิเกิลมากกว่าอัตราการไหลสูง ๆ เนื่องจากอัตราการไหลที่ต่ำกว่าน้ำพาสารละลายเบสไปสู่สารตัวอย่างได้ช้ากว่า ทำให้สารตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงพีเอชเพื่อตกตะกอนร่วมได้อย่างช้าๆ จึงทำให้ตะกอนที่ได้มีความเสถียรมากกว่าจึงทำให้ได้ค่าการดูดกลืนแสงที่มากกว่า ในการทดลองจึงเลือกอัตราการไหลของสารละลายเบสที่ 0.4 มิลลิลิตรต่อนาที เพราะเป็นเวลาที่ไม่นานมากเกินไปและให้ค่าการดูดกลืนแสงของนิเกิลที่สูงที่สุด

4. บทสรุป

การหาปริมาณนิกเกิลด้วย เทคนิคเฟลอมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทเมทรีหลังการตกตะกอนร่วม มีขั้นตอนในการตกตะกอนร่วม ดังนี้ นำสารละลายตัวอย่างนิกเกิล 150 มิลลิลิตร เติมสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรต 1 โมลาร์ ปริมาตร 600 ไมโครลิตร จากนั้นใช้เพอร์ริสตาลดิกบีมเติมสารละลายไฮโดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ ที่อัตราการไหล 0.4 มิลลิลิตรต่อนาที จนได้พีเอช 10 นำสารละลายไปเข้าเครื่องหมุนเหวี่ยงตะกอน ล้างและนำตะกอนที่ได้ไปละลายด้วยกรดไนตริก ปรับปริมาตรเป็น 5 มิลลิลิตร นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง วิธีนี้เพิ่มความเข้มข้นนิกเกิลก่อนการวิเคราะห์ได้ 30 เท่า สามารถนำไปหานิกเกิลจากตัวอย่างที่มีปริมาณนิกเกิลปนเปื้อนอยู่ต่ำ เช่น น้ำดื่ม น้ำประปา น้ำทิ้งแหล่งน้ำผิวดินที่มีการปนเปื้อนนิกเกิลจากขยะอิเล็กทรอนิกส์ และควรประเมินประสิทธิภาพของวิธีวิเคราะห์ โดยหาค่าความเที่ยง ความแม่นยำ ชีตจำกัดการตรวจวัดและขีดจำกัดการหาปริมาณ และค่าร้อยละการได้กลับคืน

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี (Center of Excellence for Innovation in Chemistry: PERCH-CIC) ในการสนับสนุนทุนงานวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- ASTM DESIGNATION : D5708-12, Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oilsand Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry.
- Chang, R. (2010). *Chemistry* (10th ed.) New York : McGraw-Hill.
- Citak, D., Tuzen, M. and Soylak, M. (2009). Simultaneous coprecipitation of lead, cobalt, copper, cadmium, iron and nickel in food samples with zirconium (IV) hydroxide prior to their flame atomic absorption spectrometric determination. *Food and Chemical Toxicology*, 47, 2302-2307.
- Divrikli, U. and Elci L. (2002). Determination of some trace metal in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with cerium (IV) hydroxide. *Analytica Chimica Acta*, 452, 231-235.
- Doner, G. and Ege, A. (2005). Determination of copper cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide. *Analytica Chimica Acta*, 547, 14-17.
- Lide, D. V. (2010). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (90th ed.) Florida : CRC Press.
- Nickel, soluble salts (CASRN Various) Retrieved January 3, 2014, from <http://www.epa.gov/iris/subst/0271.htm>
- Vale, M.G., Damin, I.C., Klassen, A., Silva, M., Welz, B., Silva, A., et al. (2004). Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 97(2), 131-140
- ราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 111 ตอน 16 ง ปีที่ประกาศ 2537 สืบค้นเมื่อวันที่ 3 มกราคม 2557 เข้าถึงได้จาก http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_water04.html

การกำจัดแคลเซียมและแมกนีเซียมด้วยฟางข้าวที่ปรับสภาพด้วยกรดซิตริก

Calcium and Magnesium Removal by Rice straws Modification with Citric Acid

พัทธนันท์ นาถพินิจ, เรวดี อนุวัฒนา และ ฐิติรัตน์ ดิษฐ์แก้ว*

Patthanant Natpinit, Rewadee Anuwattana and Thitirat Ditkaew*

ฝ่ายเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมและทรัพยากร, สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อพัฒนาตัวดูดซับจากฟางข้าว ได้แก่ ขนาดหยาบ (CNR) และละเอียด (CNF) ปรับสภาพด้วยกรดซิตริก เพื่อกำจัดแคลเซียมและแมกนีเซียมในน้ำที่มีความกระด้าง โดยศึกษาสภาวะที่เหมาะสม ได้แก่ สมดุลมวล และเวลาการผสม อีกทั้ง ศึกษาการดูดซับแคลเซียมและแมกนีเซียมความเข้มข้นเริ่มต้น 20-300 และ 5-90 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ พบว่า ตัวดูดซับ CNF มีความสามารถในการดูดซับแคลเซียมและแมกนีเซียมสูงสุด ที่ความเข้มข้นแคลเซียมเริ่มต้น 250 มิลลิกรัมต่อลิตร มีความสามารถในการดูดซับเป็น 91.71 กรัมแคลเซียม ต่อกรัม CNF และที่ความเข้มข้นแมกนีเซียมเริ่มต้น 59 มิลลิกรัมต่อลิตร มีความสามารถในการดูดซับเป็น 38.54 กรัมแมกนีเซียมต่อกรัม CNF ดังนั้น ฟางข้าวที่ปรับสภาพด้วยกรดซิตริก สามารถกำจัดแคลเซียมและแมกนีเซียมในน้ำกระด้างได้ ซึ่งมีประโยชน์และเพิ่มมูลค่าให้กับฟางข้าว

คำสำคัญ : ฟางข้าว / แคลเซียม / แมกนีเซียม / การดูดซับ / การปรับสภาพด้วยกรดซิตริก

Abstract

The aim of this work is to modify 2 sizes of rice straws with citric acid, namely rough (CNR) and fine (CNF) to adsorb calcium and magnesium ions in hard water. The equilibrium mass and contact time was studied. Moreover, the adsorption capacity was studied with the initial concentration of calcium and magnesium in the range of 20-300 and 5-90 mg/L respectively. The result indicated that CNF was an effective adsorbent for removal calcium and magnesium. The adsorption capacity was found to be 91.71 g/g with calcium concentration of 250 mg/L and 38.54 g/g with magnesium concentration of 59 mg/L. In conclusion, rice straw modification with citric acid is considered an efficient adsorbent for hard water using a low cost value-added product.

Keywords : Rice straw / Calcium / Magnesium / Adsorption / Citric acid modification

*Corresponding author. E-mail : thitirat@tistr.or.th

1. บทนำ

ประเทศไทยมีผลผลิตทางการเกษตรหลากหลายชนิด เช่น ข้าว อ้อย มันสำปะหลัง ฯลฯ ทำให้มีวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรจากการเพาะปลูก และเก็บเกี่ยวเป็นจำนวนมาก เช่น แ่ชานอ้อย เหง้ามันสำปะหลัง ชังข้าวโพด และฟางข้าว เป็นต้น ซึ่งประเทศไทยจัดอยู่ในอันดับที่ 6 ของผู้ผลิตและส่งออกข้าวของโลก (OAE, 2010) และมีผลผลิตข้าวในปี พ.ศ. 2553 ประมาณ 31.5 เมตริกตัน และส่งออกประมาณ 8.9 เมตริกตัน ทำให้มีฟางข้าวเหลือทิ้งประมาณ 38 ล้านตัน (DEDE, 2011) ทั้งนี้ข้าวนาทำนาตลอดปี จึงมีฟางข้าวเหลือทิ้งปริมาณมาก แต่ชาวนามักเผาฟางข้าวหลังฤดูการเก็บเกี่ยว เพื่อเตรียมพื้นที่ปลูกข้าวในฤดูถัดไปให้เร็วที่สุด การเผาฟางข้าวนอกจากจะทำให้เกิดหมอกควัน แ่ชามา ซึ่งก่อให้เกิดผลเสียต่อสุขภาพ และสูญเสียปุ๋ยที่ได้จากการย่อยสลายฟางข้าว ทำลายโครงสร้างดิน รวมทั้งทำให้เกิดภาวะโลกร้อนตามมาอีกด้วย ในปัจจุบันมีการนำฟางข้าวไปใช้ประโยชน์แทนการเผาทั้งมากขึ้น ซึ่งการนำฟางข้าวมาทำเป็นตัวดูดซับเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้รับนิยมนิยม เนื่องจากการเพิ่มมูลค่าของเหลือทิ้งทางการเกษตร

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ามีงานนำวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรหลายชนิด มาปรับสภาพเป็นตัวดูดซับ เช่น ถ่านกัมมันต์ ซีโอไลต์ (Ozer and Tumen, 2003; Dursun et al., 2005) เนื่องจากวัสดุเหลือทิ้งประกอบด้วยเซลลูโลสที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์สามารถเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Thermochemical esterification) กับหมู่คาร์บอกซิลของกรดได้ จึงมีการศึกษานำวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาปรับสภาพด้วยกรด (Acid modification) ให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันหลายชนิด เช่น กรดซิตริก กรดทาร์ทาริก กรดฟอสฟอริก เพื่อเพิ่มความสามารถในการกำจัดไอออนโลหะหนัก (Wartelle and Marshall, 2000; Marshall et al., 2001; Vaughan et al., 2001; Wong et al., 2003)

การปรับสภาพเปลือกถั่วเหลืองด้วย กรดซิตริก (กรดไตรคาร์บอกซิลิก, Tri-carboxylic acids) กรดทาร์ทาริก กรดมาลิก กรดมาลิก (กรดไดคาร์บอกซิลิก, Di-carboxylic acids) เพื่อนำไปกำจัดน้ำเสียปนเปื้อนทองแดง จากอุตสาหกรรมฟอกย้อม พบว่า การใช้กรดซิตริกเป็นตัวปรับสภาพในเปลือกถั่วเหลืองให้ผลลัพท์ดีกว่ากรดไตรคาร์บอกซิลิก (Wartelle and Marshall, 2000) นอกจากนั้น พบว่า ตัวดูดซับที่ปรับสภาพด้วยกรดซิตริกมีความสามารถในการดูดซับทองแดงสูงกว่าตัวดูดซับที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ อีกทั้งราคาโดยประมาณในการเตรียมตัวดูดซับ ถูกกว่าราคาเรซินประจุบวกที่ขายตามท้องตลาด (Marshall et al., 2001) นอกจากนี้มีหลายงานวิจัยได้ศึกษาการเตรียมตัวดูดซับที่ปรับสภาพด้วยกรดซิตริก แต่เปลี่ยนวัสดุในการเตรียม เช่น ฟางข้าว (Gong et al., 2006; Gong et al., 2008) ฟางข้าวสาลี (Gong et al., 2008; Han et al., 2010) เพื่อกำจัดสีย้อมประจุบวก และชานอ้อย (Altundogan et al., 2007) เป็นต้น

จากการที่ตัวดูดซับสามารถดูดซับโลหะหนักประจุบวกได้นั้น จึงได้มีการนำมาใช้ลดความกระด้าง เพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำให้ดีขึ้น เนื่องจากในพื้นที่ชนบทและพื้นที่สูงของประเทศไทยยังคงใช้น้ำบาดาลในการอุปโภคบริโภค ซึ่งมีความกระด้างปนเปื้อนอยู่ โดยทั่วไปความกระด้างของน้ำ หมายถึงปริมาณรวมของแคลเซียมและแมกนีเซียม ซัลเฟตของน้ำกระด้าง คือ ทำให้เกิดความรำคาญในการใช้สอย เช่น สิ้นเปลืองสบู่และผงซักฟอกในการซักล้าง เกิดตะกอนในหม้อหรือกาต้มน้ำ เป็นต้น

จากงานวิจัยขั้นต้น พบว่าตัวดูดซับที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดซิตริกเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ และแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะประจุบวกในน้ำเสียได้ ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมีเป้าหมายที่จะพัฒนาตัวดูดซับจากฟางข้าว โดยปรับสภาพด้วยกรดซิตริก เพื่อกำจัดแคลเซียมและแมกนีเซียมในน้ำที่มีความกระด้าง ซึ่งเป็นแนวทางในการพัฒนาการใช้ประโยชน์และเพิ่มมูลค่าให้กับฟางข้าว

2. วิธีการ

2.1 เตรียมตัวดูดซับ

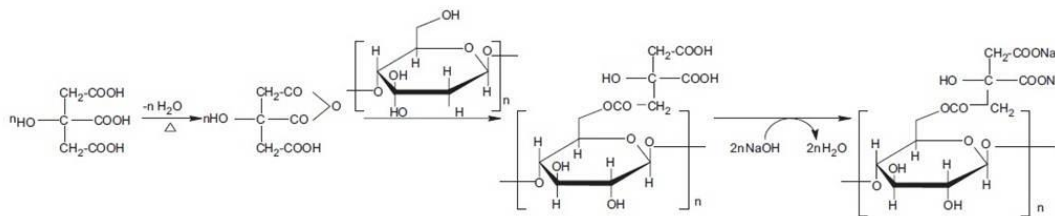
วิธีการเตรียมตัวดูดซับประยุกต์ตามวิธีของ Vaughan et al. (2001) โดยนำฟางข้าวที่ผ่านการล้างน้ำเพื่อนำสิ่งสกปรกออก อบแห้งและบด 2 ขนาด คือ ขนาดหยาบ และ ขนาดละเอียด ผ่านตะแกรงร่อนขนาด 0.25-0.5 มิลลิเมตร และ มากกว่า 2 มิลลิเมตร ตามลำดับ ปรับสภาพด้วยกรดซิตริก 0.5 โมลาร์ ที่สัดส่วน 1:12 (ฟางข้าว:กรดซิตริก, w/v) ด้วยการกวน 30 นาที จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิ 120 °C อบต่อเป็นเวลา 90 นาที ให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (แสดงดังรูปที่ 1) หลังจากนั้นล้างฟางข้าวด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งน้ำที่ผ่านการล้างไม่มีตะกอนเมื่อทดสอบด้วยการหยด ตะกั่วไนเตรต ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ แล้วนำฟางข้าวที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดซิตริกไปปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และล้างจนกระทั่งตัวดูดซับเป็นกลาง นำไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยงานวิจัยนี้กำหนดให้ตัวดูดซับที่ปรับสภาพด้วยกรดซิตริกขนาดหยาบ และละเอียด คือ CNR และ CNF ตามลำดับ และตัวดูดซับที่ไม่ได้ผ่านการปรับสภาพขนาดหยาบ และละเอียด คือ R และ F ตามลำดับ

2.2 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับแคลเซียมและแมกนีเซียม

จากการทดสอบเบื้องต้นพบว่า ตัวดูดซับ CNR และ CNF มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวก (CEC) ใกล้เคียงกัน ระหว่าง 180-200 มิลลิกรัมแคลเซียมคาร์บอเนตต่อกรัมตัวดูดซับ ดังนั้นจึงศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ ด้วยตัวดูดซับ CNF

ศึกษาปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสม โดยเตรียมตัวดูดซับชนิด CNF เท่ากับ 0.5 1 2 3 5 และ 10 กรัมต่อลิตรสารละลาย ตามลำดับ นำไปเขย่ากับสารละลายแคลเซียมหรือแมกนีเซียมความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปรับพีเอชสารละลายให้ได้ประมาณ 8 ซึ่งค่าพีเอช 7-8 อยู่ในช่วงค่าพีเอชของน้ำบาดาล เขย่าด้วยความเร็ว 150 รอบต่อนาที เป็นเวลา 18 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง นำสารละลายที่ได้กรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 1 เพื่อแยกตัวดูดซับออก และนำสารละลายไปวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมหรือแมกนีเซียมที่เหลืออยู่ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Atomic Absorption Spectrophotometer, ยี่ห้อ Shimadzu) เพื่อหาความเข้มข้นแคลเซียมหรือแมกนีเซียมที่เหลือ

ศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการกวนผสม โดยแปรผันเวลาที่ 5 10 15 20 25 30 40 50 60 90 120 150 180 240 และ 300 นาที ตามลำดับ และช่วงปริมาณ CNF ตามปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองเบื้องต้น เขย่ากับสารละลายแคลเซียมหรือแมกนีเซียมความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอชประมาณ 8 เขย่าด้วยความเร็ว 150 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง เก็บตัวอย่างทำการกรองผ่านกระดาษกรองที่เวลาต่างๆ และนำสารละลายที่เหลือไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์เพื่อหาความเข้มข้นแคลเซียมหรือแมกนีเซียมที่เหลือ



รูปที่ 1 ปฏิกริยาระหว่างกรดซิตริกและเซลลูโลสที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (Gong et al., 2007)

2.3 ศึกษาการดูดซับแคลเซียม

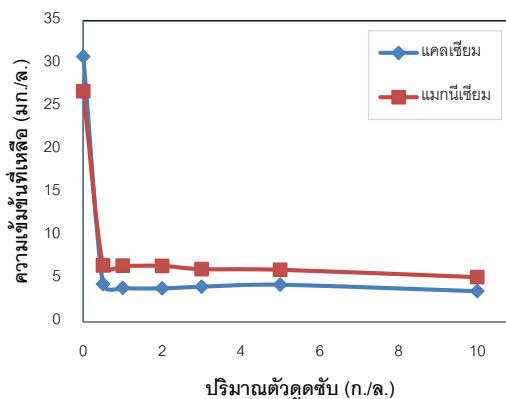
ซึ่งนำหนักตัวดูดซับทั้ง 4 ชนิด ตามสมมูลมวลที่ได้จากข้อ 2.1 เขย่ากับสารละลายแคลเซียมความเข้มข้น 20-300 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอชประมาณ 8 ด้วยเวลาที่เหมาะสมจากข้อ 2.1 ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการกรองผ่านกระดาษกรอง และเก็บตัวอย่างสารละลายที่ผ่านการกรองไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ เพื่อหาความสามารถในการดูดซับแคลเซียม

2.4 ศึกษาการดูดซับแมกนีเซียม

ซึ่งนำหนักตัวดูดซับทั้ง 4 ชนิด ตามปริมาณที่ได้จากข้อ 2.1 และเตรียมสารละลายแมกนีเซียมความเข้มข้น 5-90 มิลลิกรัมต่อลิตร ปรับพีเอชประมาณ 8 เขย่าด้วยเวลาที่ที่เหมาะสมจากข้อ 2.1 ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการกรองผ่านกระดาษกรอง และเก็บตัวอย่างสารละลายที่ผ่านการกรองไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ เพื่อหาความสามารถในการดูดซับแมกนีเซียม

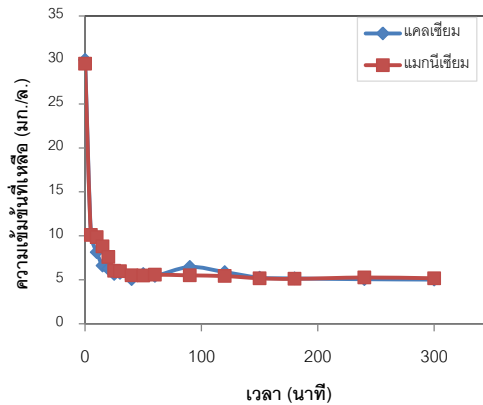
3. ผลและอภิปราย

3.1 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับแคลเซียมและแมกนีเซียม



รูปที่ 2 ผลการศึกษาปริมาณสมมูลมวลที่เหมาะสมในการดูดซับแคลเซียมและแมกนีเซียม

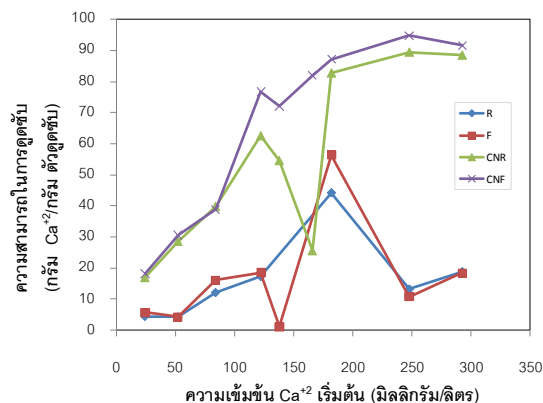
จากการศึกษาปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสม โดยใช้สารละลายแคลเซียมหรือแมกนีเซียมความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตร แปรผัน ปริมาณตัวดูดซับ CNF ซึ่งมีผลการทดลองดังรูปที่ 2 พบว่า ที่ปริมาณตัวดูดซับ 1 กรัมต่อลิตรสารละลายขึ้นไป มีปริมาณแคลเซียมเหลืออยู่ไม่แตกต่างกันที่ 3.90 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงว่ามีประสิทธิภาพการดูดซับใกล้เคียงกัน ส่วนแมกนีเซียม พบว่า ที่ปริมาณ 0.5 กรัมต่อลิตร สารละลายขึ้นไป มีปริมาณแมกนีเซียมเหลืออยู่ไม่แตกต่างกันที่ 6.50 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังนั้น ปริมาณตัวดูดซับ 1 กรัมต่อลิตรสารละลาย เป็น ปริมาณสมมูลมวลที่เหมาะสมในการนำไปใช้ศึกษาระยะเวลาในการดูดซับ



รูปที่ 3 ผลการศึกษาเวลาในการกวนผสมที่เหมาะสมในการดูดซับแคลเซียมและแมกนีเซียม

จากการศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการกวนผสม โดยเตรียมสารละลายแคลเซียมหรือแมกนีเซียมความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อ ลิตร ปริมาณตัวดูดซับ CNF 1 กรัมต่อลิตรสารละลาย แปรผันเวลาการกวนผสม 5-300 นาที ซึ่งมีผลการทดลองดังรูปที่ 3 พบว่า ที่เวลา 60 นาทีขึ้นไป ความเข้มข้นแคลเซียมหรือแมกนีเซียมที่เหลือ มีปริมาณคงที่ประมาณ 5.50 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงว่ามีประสิทธิภาพการดูดซับใกล้เคียง กัน ถ้าเพิ่มเวลาในการกวนผสม ทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน และเวลาในการกวนผสม ดังนั้น ที่เวลาการกวนผสม 60 นาที เป็นเวลาที่เหมาะสมในการ กวนผสม ในการนำไปใช้ศึกษาการดูดซับแคลเซียมและแมกนีเซียม

3.2 ศึกษาการดูดซับแคลเซียม

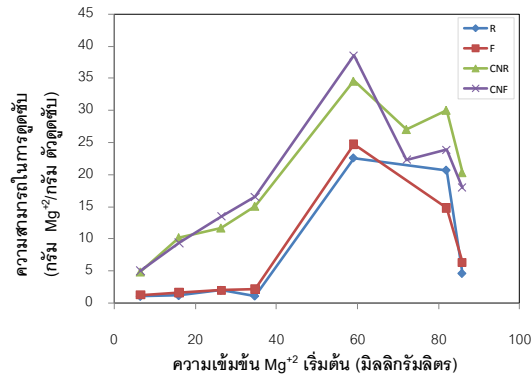


รูปที่ 4 การดูดซับแคลเซียมความเข้มข้น 20-300 มิลลิกรัม/ลิตรปริมาณตัวดูดซับ 1 กรัม/ลิตร, เวลาการกวนผสม 60 นาที

จากผลการวิเคราะห์การดูดซับแคลเซียม รูปที่ 4 พบว่า ตัวดูดซับ CNF มีความสามารถในการดูดซับแคลเซียมมากที่สุด รองมาคือ CNR ในขณะที่ R และ F มีความสามารถในการดูดซับใกล้เคียงกัน แสดงว่าตัวดูดซับที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดซิตริก สามารถนำมาใช้เป็น ตัวดูดซับแคลเซียมและแมกนีเซียมได้ดีกว่าตัวดูดซับที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ (Gong et al., 2008; Marshall et al., 2001; Zhu et al., 2008) ที่ความเข้มข้นแคลเซียมเริ่มต้นเพิ่มขึ้นจาก 20-300 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่า CNF มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด ที่ความเข้มข้นแคลเซียม เริ่มต้น 250 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีค่าความสามารถในการดูดซับเป็น 91.71 กรัมแคลเซียม ต่อกรัม CNF ในทำนองเดียวกัน CNR มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด ที่ความเข้มข้นแคลเซียมเริ่มต้น 250 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีค่าความสามารถในการดูดซับเป็น 54.64 กรัม แคลเซียม ต่อกรัม CNR เนื่องจาก ตัวดูดซับ CNF มีขนาดละเอียดกว่าตัวดูดซับ CNR ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงกว่า จึงมีความสามารถในการ ดูดซับแคลเซียมมากกว่า ส่วนตัวดูดซับที่ไม่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดซิตริก ทั้ง 2 ชนิด คือ R และ F มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด ที่

ความเข้มข้นแคลเซียมเริ่มต้น 180 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 56.41 และ 44.15 กรัมแคลเซียมต่อกรัมตัวดูดซับ R และ F ตามลำดับ เนื่องจากที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำๆ พื้นที่เฉพาะของผิวตัวดูดซับ (Surface active site) ต่อ ประจุแคลเซียมในสารละลายมีสัดส่วนสูง ทำให้แคลเซียมถูกดูดซับ หรือแลกเปลี่ยนไอออนจนหมด แคลเซียมจึงถูกดูดซับจากสารละลายมาก (King et al., 2006; Zhu et al., 2008)

3.3 ศึกษาการดูดซับแมกนีเซียม



รูปที่ 5 การดูดซับแมกนีเซียมความเข้มข้น 5-90 มิลลิกรัม/ลิตรปริมาณตัวดูดซับ 1 กรัม/ลิตร, เวลาจนผลสม 60 นาที

จากผลการวิเคราะห์การดูดซับแมกนีเซียม รูปที่ 5 พบว่า ตัวดูดซับ CNF มีความสามารถในการดูดซับแมกนีเซียมมากที่สุด รองมาคือ CNR ในขณะที่ R และ F มีความสามารถในการดูดซับใกล้เคียงกัน สอดคล้องกับผลการทดลองขั้นต้น แสดงว่า ตัวดูดซับที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดซิตริก มีความสามารถในการดูดซับมากกว่าตัวดูดซับที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ นอกจากนี้พบว่า ที่ความเข้มข้นแมกนีเซียมเริ่มต้นเพิ่มขึ้นจาก 5-90 มิลลิกรัมต่อลิตร ตัวดูดซับ CNF มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด ที่ความเข้มข้นแมกนีเซียมเริ่มต้น 59 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีค่าความสามารถในการดูดซับเป็น 38.54 กรัมแมกนีเซียมต่อกรัม CNF ในทำนองเดียวกัน CNR มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด ที่ความเข้มข้นแมกนีเซียมเริ่มต้น 59 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีค่าความสามารถในการดูดซับเป็น 35.00 กรัมแมกนีเซียมต่อกรัม CNR เนื่องจากขนาดตัวดูดซับที่ละเอียด มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงกว่า จึงมีความสามารถในการดูดซับแมกนีเซียมมากกว่า ส่วนตัวดูดซับที่ไม่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดซิตริก ทั้ง 2 ชนิด คือ R และ F มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด ที่ความเข้มข้นแมกนีเซียมเริ่มต้น 59 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 24.73 และ 22.56 กรัมแคลเซียมต่อกรัมตัวดูดซับ R และ F ตามลำดับ

4. บทสรุป

ตัวดูดซับฟางข้าวที่ปรับสภาพด้วยกรดซิตริก สามารถนำมาใช้เป็นตัวดูดซับแคลเซียมและแมกนีเซียมได้ดีกว่าฟางข้าวที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ โดยมีสภาวะที่เหมาะสม ได้แก่ ปริมาณสมมูลมวล 1 กรัมต่อลิตรสารละลาย และเวลาจนผลสม 60 นาที อีกทั้ง ขนาดของตัวดูดซับที่ละเอียดกว่า มีความสามารถในการดูดซับแคลเซียมและแมกนีเซียมได้ดีกว่า เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่า

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.)

6. เอกสารอ้างอิง

Altundogan, H.S., Arslan, N.E. and Tumen, F. (2007). Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 432-439.

DEDE (Department of Alternative Energy Development and Efficiency). (2011). *Alternative Energy Report 2010*. Bangkok, Thailand.

Dursun, G., Cicek, H. and Dursun, A.Y. (2005). Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonized beet pulp, *Journal of Hazardous Materials*, 125, 175-182.

Gong, R., Jin, Y., Chen, F., Chen, J. and Liu, Z. (2006). Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 865-870.

- Gong, R., Zhong, K., Hu, Y., Chen, J. and Zhu, G. (2008). Thermochemical esterifying citric acid onto lignocelluloses for enhancing methylene blue sorption capacity of rice straw. *Journal of Environmental Management*, 88, 875-880.
- Gong, R., Zhu, S., Zhang, D., Chen, J., Ni, S. and Guan, R. (2008). Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile. *Desalination*, 230, 220-228.
- Han, R., Zhang, L., Song, C., Zhang, M., Zhu, H. and Zhang, Z. (2010). Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers*, 79, 1140-1149.
- King, P., Srinivas, P., Kumar, Y.P. and Prasad, V.S.R.K. (2006). Sorption of copper (II) ion from aqueous solution by Tectona grandis l.f. (teak leaves powder). *Journal of Hazardous Materials*, B136, 560-566.
- Marshall, W.E., Wartelle, L.H. and Chatters, A.Z. (2001). Comparison of attrition in citric acid modified soybean hulls and commercial cation exchange resin. *Industrial Crops and Products*, 13, 163-169.
- OAE (Office of Agricultural Economics). (2010) *Agricultural statistics of Thailand Bangkok*. Bangkok, Thailand.
- Ozer, A and Tumen, F. (2003). Cd (II) adsorption from aqueous solution by activated carbon from sugar beet pulp impregnated with phosphoric acid. *Fresenius Environmental Bulletin*, 12, 1050-1058.
- Vaughan, T., Seo, C.W. and Marshall, W.E. (2001). Removal of selected metal ion from aqueous solution using modified comcobs. *Bioresource Technology*, 78, 133-139.
- Wartelle, L.H. and Marshall, W.E. (2000). Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 4, 1-7.
- Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S. and Haron, M.J. (2003). Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*, 50, 23-28.
- Zhu, B., Fan, T. and Zhang, D. (2008). Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 300-308.

การสังเคราะห์สารประกอบชนิดไดนิวเคลียร์ของคอปเปอร์ (II) ที่เป็นอนุพันธ์ของโรดามีนเพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับการตรวจวัดไซยาไนด์

Synthesis of Dinuclear Cu(II) Complex with Rhodamine Derivative Ligand as Chemical Sensor of Cyanide Anion

ศตวรรษ สมบุญตัน¹, สรายุทธ เวชสิทธิ์², ธวัชชัย ตันทุลานี² และ จอมใจ สุกใส^{1*}

Satawat Somboontan¹, Sarayut Watchasit², Thawatchai Tuntulani² and Chomchai Suksai^{1*}

¹ ภาควิชาเคมี และศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

² ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดไดนิวเคลียร์ของไอออนคอปเปอร์ (II) กับลิแกนด์ที่เป็นอนุพันธ์ของโรดามีน (Cu_2L) เพื่อนำมาใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดไซยาไนด์ไอออน จากการศึกษาด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลพบว่าสารประกอบดังกล่าวมีความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจวัด CN^- เป็นอย่างดี โดยที่เมื่อมีไซยาไนด์ไอออนในระบบจะทำให้สารละลายสีชมพูของสารประกอบ Cu_2L เปลี่ยนเป็นสารละลายใสไม่มีสีของลิแกนด์ L ในรูปอิสระ เนื่องจากเกิดการแทนที่ของลิแกนด์ L ด้วยไซยาไนด์ไอออน ซึ่งสามารถยืนยันกลไกของการตรวจวัดดังกล่าวได้จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และยังพบว่าค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดไซยาไนด์ด้วยวิธีดังกล่าวนี้มีค่าเท่ากับ 0.05 ppm

คำสำคัญ : สารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดไดนิวเคลียร์ / ไซยาไนด์ / โรดามีน

Abstract

Synthesis of dinuclear Cu (II) complex with rhodamine ligand (Cu_2L) was studied, with the aim to exploit the determination of cyanide anion. It was found that Cu_2L could sense CN^- selectively by changing the pink color of Cu_2L solution to colorless of free ligand L. The sensing mechanism is based on the ligand exchange between ligand L and CN^- which could be confirmed by $^1\text{H-NMR}$ experiment. The detection limit was found to be 0.05 ppm.

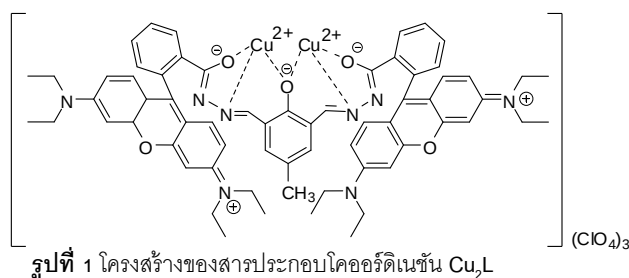
Keywords: Dinuclear Cu (II) complex / Cyanide/ Rhodamine

*Corresponding author. E-mail : jomjai@buu.ac.th

1. บทนำ

ไซยาไนด์ (Cyanide; CN⁻) (จุฬารัตน์ อาวรัตน์ถาวร, 2537) เป็นสารเคมีที่สามารถเกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติ อาจเกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารเคมีต่างๆในธรรมชาติ หรือ จากการสลายตัวของสารประกอบบางชนิดในธรรมชาติโดยจุลินทรีย์พืชและสัตว์ แต่ตามแหล่งกำเนิดความเป็นพิษของไซยาไนด์ที่สำคัญส่วนใหญ่เกิดจากกิจกรรมต่างๆของมนุษย์ เช่น การเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ ท่อไอเสียรถยนต์ และควันบุหรี่ และนอกจากนี้ยังพบว่าผลิตภัณฑ์หลายชนิดมีไซยาไนด์เป็นส่วนประกอบ เช่น กาแฟ กลีเซอรีน สารซักล้างและยาฆ่าเชื้อโรคหลายชนิด ซึ่งจะปล่อยไซยาไนด์ออกมาโดยกระบวนการเผาผลาญสารอาหารในร่างกาย เมื่อไซยาไนด์เข้าสู่กระแสเลือด จะเกิดพันธะกับ Fe³⁺ ในเอนไซม์ไซโตโครมออกซิเดส เมื่อเอนไซม์ดังกล่าวไม่สามารถทำหน้าที่ได้ จะทำให้เกิดภาวะพร่องออกซิเจน มีผลให้กระบวนการเผาผลาญสารอาหารเปลี่ยนจากกระบวนการใช้ออกซิเจน (Aerobic) เป็นกระบวนการที่ไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic) และเกิดการกดระบบประสาทส่วนกลาง เป็นสาเหตุของการหายใจหยุดชะงักและถึงตายได้ โดยทาง Environmental Protection Agency ได้กำหนดปริมาณไซยาไนด์สูงสุดในน้ำดื่ม 0.2 มิลลิกรัมต่อลิตร

ในปัจจุบันจึงได้มีการพัฒนาเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดไซยาไนด์ เพื่อให้การตรวจวัดมีประสิทธิภาพไวที่สูง และมีความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจวัดไซยาไนด์ ซึ่งเทคนิคที่นิยมใช้ในการตรวจวัดได้แก่ เทคนิคฟลูออโรเรสเซนส์สเปกโตรสโกปีและยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี (Chow, C.F., Lam, M.H.W., and Wong, W.Y., 2004; Badugu, R., Lakowicz, J.R., and Geddes, C.D., 2005; Sun, Y., Wang, G., and Guo, W., 2009; Wang, J., and Ha, C.H., 2010; Tsui, Y.K., Devaraj, S., and Yen, Y.P., 2012; Na, S.Y., Kim, J.Y., and Kim, H.J., 2013) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเสนอวิธีการตรวจวัด CN⁻ โดยใช้สารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดไดนิวเคลียร์ของคอปเปอร์ (II) ที่เป็นอนุพันธ์ของโรดามีน Cu₂L โดยอาศัยการแทนที่ของ CN⁻ กับลิแกนด์ L เป็นกลไกในการตรวจวัด ซึ่งวิธีการตรวจวัดดังกล่าวนี้สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่าและใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปีในการติดตามอันตรกิริยาที่เกิดขึ้น



2. วิธีการทดลอง

การสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu₂L (Dong, Z., Tian, X., Chen, Y., Hou, J., Guo, Y., Sun, J., and Ma, J., 2013; Wu, J.C., Tang, N., Liu, W.S., Tan, M.Y., and Cham, A.S.C., 2001) ทำได้โดยการละลายลิแกนด์ L 0.2 กรัม (0.2 มิลลิโมล) (Yanga, Y., Gaoa, W., Shengb, R., Wanga, W., Liua, H., Yangc, W., Zhanga, T., and Zhang, X., 2011; Cheretty, N.R., and Thennarasu, S., 2011) ด้วยเมทานอล 5 มิลลิลิตร ในขวดรูปชมพู่ขนาด 50 มิลลิลิตร และค่อยๆ หยดสารละลายของ Cu(ClO₄)₂·6H₂O จำนวน 0.28 กรัม (0.8 มิลลิโมล) ในเมทานอล 5 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ดังกล่าว คนสารละลายทั้งสองให้เข้ากัน แล้วตั้งสารละลายที่ได้ให้ตกผลึกเป็นเวลา 1 คืน หลังจากนั้นกรอง ผลึกที่ม้วนแดงได้ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ

การทำยูวี-วิสิเบิลไทเทรชันในสารละลาย 5% H₂O/CH₃CN โดยไทเทรตสารละลาย Cu²⁺ 100 μM ลงในสารละลายลิแกนด์ L 5 μM เพื่อทำการหาค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L กับไอออน Cu²⁺ (Dong, M., Ma, T.H., Zhang, A.J., Dong, Y.M., Wang, Y.W., and Peng, Y., 2010)

การทำยูวี-วิสิเบิลไทเทรชันในสารละลาย 80/20 (%v/v) CH₃CN/H₂O ใน 10 mM HEPES บัฟเฟอร์ ที่ pH 7.4 โดยไทเทรตสารละลาย CN⁻ 0.5 mM ลงในสารละลายของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu₂L 5 μM

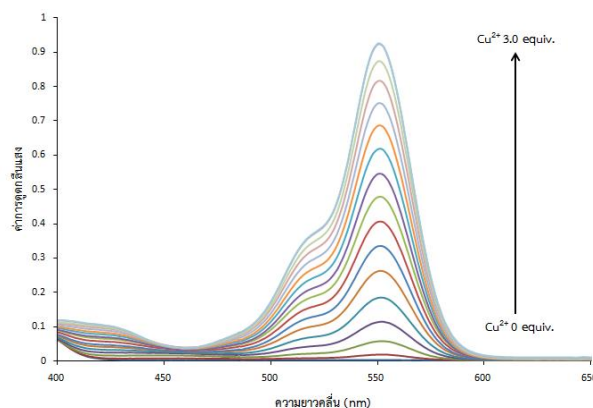
3. ผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์และการพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu₂L

จากการสังเคราะห์สารประกอบ Cu_2L พบว่าสารประกอบที่ได้เป็นของแข็งสีน้ำตาลแดง มีลักษณะเป็นเงาวาว และมีร้อยละผลึกที่ต่ำกว่า 88.80 โดยมีน้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้คือ 1462.23 amu ซึ่งตรงกับสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุลคือ $[\text{Cu}_2\text{L}](\text{ClO}_4)_3$ (Dong, M., Ma, T.H., Zhang, A.J., Dong, Y.M., Wang, Y.W., and Peng, Y., 2010; Wang, L., Yan, J.X., Qin, W., Liu, W., and Wang, R., 2012; Xiang, Y., Tong, A., Jin, P., and Ju, Y., 2006)

3.2 การหาค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L กับ ไอออนของ Cu^{2+} ด้วย ยูวี-วิสิเบิลไทเทรชัน

ทำการทดลองโดยการไทเทรตสารละลายของสารละลาย Cu^{2+} 100 μM ลงในสารละลายของลิแกนด์ L 5 μM และวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายผสมทุกครั้งที่มีการเติมสารละลายของ Cu^{2+} จากการทดลองพบว่า เมื่อนำสารละลายสีไม่มีสีของลิแกนด์ L ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงพบว่ามีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 238 nm เมื่อไทเทรตด้วยสารละลายของ Cu^{2+} ครึ่งละ 0.1 equivalent (10 μL) ลงในสารละลายของลิแกนด์ L พบว่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 554 nm มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและจะมีค่าคงที่เมื่อทำการไทเทรตต่อไปจนถึง 3.0 equivalent ดังแสดงในรูปที่ 2



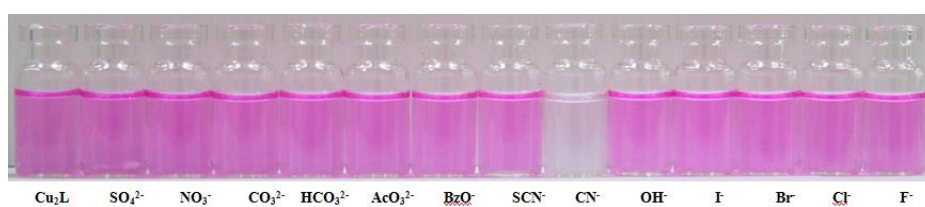
รูปที่ 2 ยูวี-วิสิเบิลไทเทรชันสเปกตรัมของการไทเทรตสารละลายของลิแกนด์ L 5 μM ด้วย สารละลาย Cu^{2+} 100 μM

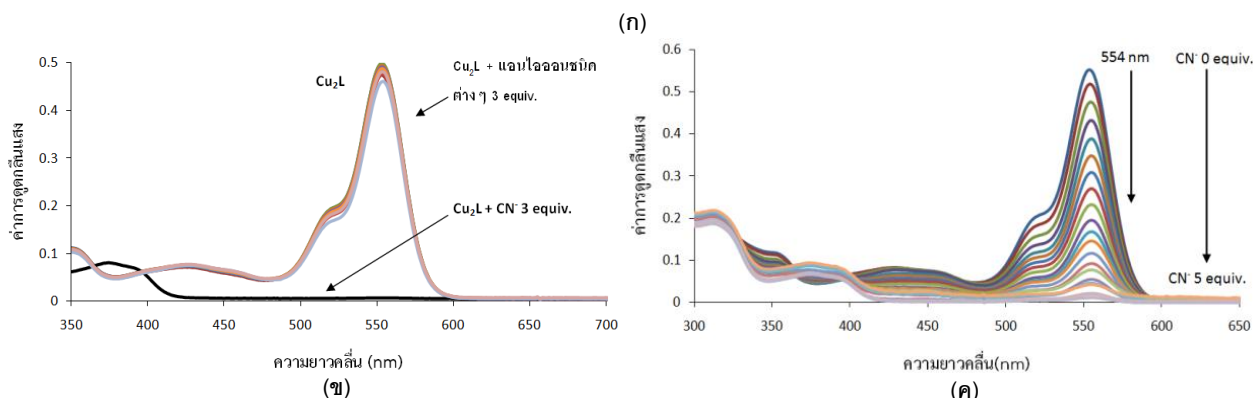
3.3 การศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับแอนไอออนชนิดต่างๆของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L

จากการศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับแอนไอออนชนิดต่างๆของสารละลายของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L พบว่ามีเพียง CN^- ที่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากสีชมพูของสารประกอบไปเป็นสารละลายสีไม่มีสีของลิแกนด์ L ในรูปอิสระ โดยที่แอนไอออนชนิดอื่นๆ ได้แก่ SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} , AcO^- , BzO^- , SCN^- , OH^- , I^- , Br^- , Cl^- และ F^- ไม่ได้แสดงการเปลี่ยนแปลงสีของสารประกอบดังกล่าวแต่อย่างใด ดังแสดงในรูปที่ 3 (ก)

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L ในสภาวะที่มีแอนไอออนชนิดต่าง ๆ อยู่ในระบบ ดังแสดงในรูปที่ 3(ข) จะเห็นได้ว่า CN^- เป็นแอนไอออนที่สามารถทำให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L ที่ความยาวคลื่น 554 nm ลดลงมากที่สุด ในขณะที่แอนไอออนชนิดอื่นๆ ปรากฏการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 554 nm น้อยมาก แสดงว่าในระบบของสารประกอบดังกล่าวมีความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจวัด CN^- จากข้อมูลที่ได้แสดงให้เห็นว่าสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L จะถูก CN^- ที่สามารถเข้าไปดึงไอออนของ Cu^{2+} ออกจากโครงสร้างสารประกอบดังกล่าวได้เท่านั้น ดังนั้นจึงสามารถนำสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L มาใช้ประโยชน์ในการเป็นเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัด CN^- ได้

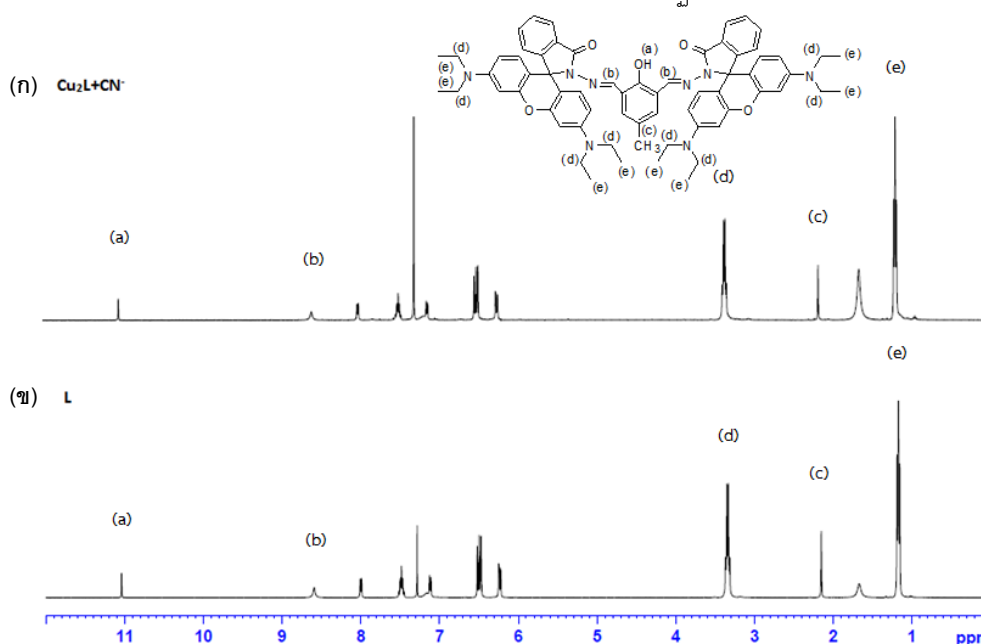
เมื่อทำการไทเทรตสารละลายของสารประกอบโคออร์ดิเนชันของ Cu_2L ความเข้มข้น 5 μM ด้วยสารละลายของโซเดียมไดแอนไอออนความเข้มข้น 0.5 mM และวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายผสมทุกครั้งที่มีการเติมสารละลายของ CN^- จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไดแอนไอออนลงไปยังสารละลายของสารประกอบ Cu_2L จะทำให้ค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบ Cu_2L ที่ความยาวคลื่น 554 nm มีค่าลดลงและสีของสารละลายจะค่อย ๆ เปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสารละลายสีไม่มีสีเมื่อเติมโซเดียมไดแอนไอออนได้จนถึง 5 equivalent ดังแสดงใน รูปที่ 3(ค)



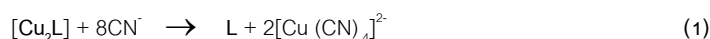


รูปที่ 3 (ก) การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L ที่มีแอนไอออนชนิดต่างๆ จำนวน 3 equivalent ในสารละลาย 80/20 (%v/v) $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ ใน 10 mM HEPES บัฟเฟอร์ที่ pH 7.4 (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L เมื่อเติมแอนไอออนชนิดต่างๆ (3 equivalent) ในตัวทำละลาย 80/20 (%v/v) $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ ใน 10 mM HEPES pH 7.4 (ค) ยูวี-วิสิเบิลไทเทรชันสเปกตรัมของการไทเทรตสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L (5 μM) ด้วยสารละลายของ CN^- (0.5 mM)

เพื่อเป็นการพิสูจน์ว่าไซยาไนด์ไอออนได้เข้าไปตั้งคอปเปอร์ (II) ไอออนออกจากโครงสร้างของสารประกอบ Cu_2L ได้นั้นจึงได้ทำการผสมสารละลายของสารประกอบ Cu_2L กับไซยาไนด์โดยใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย พบว่าจะได้ตะกอนสีส้มเกิดขึ้นทันที และเมื่อนำตะกอนดังกล่าวไปพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่าสเปกตรัมที่ได้คล้ายกับสเปกตรัมของลิแกนด์ L ทุกประการ ดังแสดงในรูปที่ 4 แสดงว่าไซยาไนด์ไอออนสามารถเข้าไปแทนที่ลิแกนด์ L ได้จริง ซึ่งสามารถเขียนสมการเพื่อแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ดังสมการที่ 1



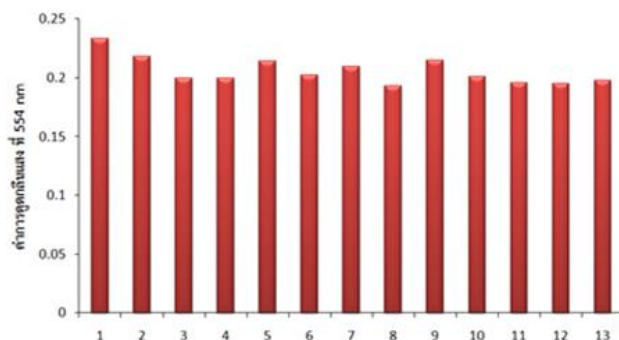
รูปที่ 4 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ (ก) ของแข็งที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L และ CN^- และ (ข) ลิแกนด์ L



3.4 การศึกษาการรบกวนของแอนไอออนชนิดต่างๆ ต่อการตรวจวัดไซยาไนด์ด้วยสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L

จากการศึกษาอิทธิพลของของแอนไอออนชนิดต่างๆ ที่มีต่อการตรวจวัดไซยาไนด์ไอออนด้วยสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L นั้นพบว่าแอนไอออนชนิดต่างๆ ไม่ส่งผลกระทบต่อตรวจวัดแต่อย่างใด ทั้งนี้เนื่องจากจะค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 554 nm มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเติมแอนไอออนชนิดต่างๆ ลงไป ดังแสดงในรูปที่ 5 แสดงให้เห็นว่าสารประกอบ Cu_2L มีความจำเพาะเจาะจงในการ

ตรวจวัดไซยาไนด์ไอออนได้เป็นอย่างดี โดยค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดไซยาไนด์ด้วยวิธีดังกล่าวนี้มีค่าเท่ากับ 0.05 ppm (แม่น อมรสิทธิ์ และคณะ, 2554)



รูปที่ 5 การศึกษาผลของของแอมโมเนียมชนิดต่างๆ ที่มีในการตรวจวัดไซยาไนด์ไอออนด้วยสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L เมื่อ 1) $\text{Cu}_2\text{L}+\text{CN}^-+\text{buffer}$, (2) $\text{Cu}_2\text{L}+\text{CN}^-+\text{SO}_4^{2-}$, (3) $\text{Cu}_2\text{L}+\text{CN}^-+\text{NO}_3^-$, (4) $\text{Cu}_2\text{L}+\text{CN}^-+\text{CO}_3^{2-}$, (5) $\text{Cu}_2\text{L}+\text{CN}^-+\text{HCO}_3^-$, (6) $\text{Cu}_2\text{L}+\text{CN}^-+\text{AcO}^-$, (7) $\text{Cu}_2\text{L}+\text{CN}^-+\text{BzO}^-$, (8) $\text{Cu}_2\text{L}+\text{CN}^-+\text{SCN}^-$, (9) $\text{Cu}_2\text{L}+\text{CN}^-+\text{OH}^-$, (10) $\text{Cu}_2\text{L}+\text{CN}^-+\text{I}^-$, (11) $\text{Cu}_2\text{L}+\text{CN}^-+\text{Br}^-$, (12) $\text{Cu}_2\text{L}+\text{CN}^-+\text{Cl}^-$ และ (13) $\text{Cu}_2\text{L}+\text{CN}^-+\text{F}^-$

4. สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาความเป็นไปได้ของการตรวจวัด CN^- โดยใช้สารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดไดนิวเคลียร์ของคอปเปอร์ (II) $[\text{Cu}_2\text{L}](\text{ClO}_4)_2$ ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของโรดามีน พบว่าสารประกอบดังกล่าวสามารถตรวจวัด CN^- ได้อย่างจำเพาะเจาะจง เนื่องจาก CN^- สามารถเข้าไปตั้งไอออนของ Cu^{2+} ออกจากโครงสร้างของสารประกอบดังกล่าว โดยที่ไม่มีแอมโมเนียมชนิดอื่นๆ รบกวนในการตรวจวัด ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดไดนิวเคลียร์ของคอปเปอร์ (II) Cu_2L สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับการตรวจวัด CN^- ได้ โดยมีค่าขีดจำกัดการตรวจวัด เท่ากับ 0.05 ppm

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ทุนเมธีวิจัย สกว. (RSA5580031) และทุนเมธีวิจัยอาวุโส สกว. (RTA5380003) ของสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- จุฬารัตน์ อาวรัตน์ถาวร. (2537). ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับไซยาไนด์. สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, กรุงเทพฯ. แม้น อมรสิทธิ์, อมร เพชรสม, ยุวดี เชี่ยววัฒนา, อติยา ศิริบุญยานนท์, ศรีวิไล โอมอภิญญาณ และ อุมพร สุขม่วง. (2554). หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์ชวนพิมพ์ 50
- Badugu, R., Lakowicz, J.R., and Geddes, C.D. (2005). Enhanced Fluorescence Cyanide Detection at Physiologically Lethal Levels: Reduced ICT-Based Signal Transduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(10), 3635–3641.
- Cheredy, N.R., and Thennarasu, S. (2011). Synthesis of a highly selective bis-rhodamine chemosensor for naked-eye detection of Cu^{2+} ions and its application in bio-imaging. *Dyes and Pigments*, 91(3), 378-382.
- Chow, C.F., Lam, M.H.W., and Wong, W.Y. (2004). A Heterobimetallic Ruthenium(II)-Copper(II) Donor-Acceptor Complex as a Chemodosimetric Ensemble for Selective Cyanide Detection. *Inorg. Chem.*, 43(26), 8387–839.
- Dong, M., Ma, T.H., Zhang, A.J., Dong, Y.M., Wang, Y.W., and Peng, Y. (2010). A series of highly sensitive and selective fluorescent and colorimetric "off-on" chemosensors for Cu (II) based on rhodamine derivatives. *Dyes and Pigments*, 87(2), 164-172.
- Dong, Z., Tian, X., Chen, Y., Hou, J., Guo, Y., Sun, J., and Ma, J. (2013). A highly selective fluorescent chemosensor for Hg^{2+} based on rhodamine B and its application as a molecular logic gate. *Dyes and Pigments*, 97(2), 324-329.
- Hu, Z.Q., Du, M., Zhang, L.F., Guo, F.Y., Liu, M.D., and Li, M. (2013). A novel colorimetric and fluorescent chemosensor for cyanide ion in aqueous media based on a rhodamine derivative in the presence of Fe^{3+} ion. *Sensors and Actuator B*, 192, 439-443.

- Lou, X., Qiang, L., Qin, J. and Li, Z. (2009). A New Rhodamine-Based Colorimetric Cyanide Chemosensor: Convenient Detecting Procedure and High Sensitivity and Selectivity. *Journal of the American Chemical Society*. 1(11), 2529-2535.
- Na, S.Y., Kim, J.Y., and Kim, H.J. (2013). Colorimetric and fluorometric probe for the highly selective and sensitive detection of cyanide based on coumarinyloxime. *Sensors and Actuators B*, 188, 1043-1047.
- Sun, Y., Wang, G., and Guo, W. (2009). Colorimetric detection of cyanide with *N*-nitrophenyl benzamide derivatives. *Tetrahedron*, 66(17), 3480-3485.
- Tsui, Y.K., Devaraj, S., and Yen, Y.P. (2012). Azo dyes featuring with nitrobenzoxadiazole (NBD) unit: a new selective chromogenic and fluorogenic sensor for cyanide ion. *Sensors and Actuators B*, 161(1), 510-591.
- Wang, J., and Ha, C.H. (2010). 2, 2'-Dihydroxyazobenzene-based fluorescent system for the colorimetric 'turn-on' sensing of cyanide. *Tetrahedron*, 66(10), 1846-1856.
- Wang, L., Yan, J.X., Qin, W., Liu, W., and Wang, R. (2012). A new rhodamine-based single molecule multianalyte (Cu^{2+} , Hg^{2+}) sensor and its application in the biological system. *Dyes and Pigments*, 92(3), 1083-1090.
- Wu, J.C., Tang, N., Liu, W.S., Tan, M.Y., and Cham, A.S.C. (2001). Intramolecular hydrogen bond self-template synthesis of some new Robson-type macrocyclic ligands. *Chin Chem Lett*, 12, 757-760.
- Xiang, Y., Tong, A., Jin, P., and Ju, Y. (2006). New Fluorescent Rhodamine Hydrazone Chemosensor for Cu (II) with High Selectivity and Sensitivity. *Org. Lett.*, 8(13), 2863-2866.
- Yanga, Y., Gaoa, W., Shengb, R., Wanga, W., Liua, H., Yangc, W., et al. (2011). Rhodamine-based derivatives for Cu^{2+} sensing: Spectroscopic studies, structure-recognition relationships and its test strips. *Spectrochimica Acta Part A*, 81(1), 14-20

การศึกษาเปรียบเทียบการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต และเมทิลีนบลูด้วยท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น

Comparative study of methyl violet and methylene blue dyes adsorption of dyes on multiwalled carbon nanotubes

ฉัตรสุดา เดชศรี¹, และ เอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา^{1*}

Chatsuda Detsri¹ and Akapong Suwattanamala^{1*}

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต (MV) และเมทิลีนบลู (MB) ด้วยท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นโดยการทดลองแบบกะ พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มมากขึ้น และเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมทั้งสองชนิดเท่ากัน ความสามารถในการดูดซับสีย้อม MV สูงกว่า MB ณ เวลาต่าง ๆ จากข้อมูลของการศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับพบว่ามีความสอดคล้องกับแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเหมือน สมดุลการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ โดยประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดของ MV และ MB เท่ากับ 250 มิลลิกรัมต่อกรัมและ 167 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์แสดงว่าการดูดซับสีย้อมทั้งสองชนิดเป็นการดูดซับแบบดูดความร้อน

คำสำคัญ : ท่อนาโนคาร์บอน / การดูดซับ / ไอโซเทอร์ม / จลนศาสตร์ / เมทิลไวโอเลต / เมทิลีนบลู

Abstract

This research studied the adsorption of methyl violet (MV) and methylene blue (MB) dyes on multiwalled carbon nanotubes by batch method. The results showed that the both dyes adsorptions increased with their initial concentration in the aqueous solutions. At the same initial concentration, the adsorption capacity of MV was higher than MB at any time. The kinetic data of adsorptions were in a good agreement with the pseudo-second-order kinetic models. The equilibrium adsorption were well fitted by Langmuir isotherm models with the maximum adsorption capacity of 250 and 167 mg g⁻¹ for MV and MB, respectively. The thermodynamics parameters showed that the adsorption of both dyes was endothermic process.

Keywords: Carbon nanotubes / Adsorption / Isotherm / Kinetics / Methyl violet / Methylene blue

*Corresponding author. E-mail : akapong@buu.ac.th

1. บทนำ

ปัจจุบันประเทศไทยมีการขยายตัวทางอุตสาหกรรมฟอกย้อมอย่างรวดเร็ว ปัญหาสิ่งแวดล้อมจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมเกี่ยวข้องกับปัญหาน้ำเสียซึ่งมีความสำคัญเป็นอย่างมากเนื่องจากมีผลกระทบต่อประชาชนโดยเฉพาะกับชุมชนที่อยู่รอบ ๆ โรงงานอุตสาหกรรม การปล่อยน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมโดยไม่ผ่านการบำบัดก่อนทิ้งจะก่อให้เกิดน้ำเน่าเสียอีกทั้งยังเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำรวมทั้งทำให้เกิดความเป็นพิษต่อมนุษย์โดยส่งผลกระทบต่อระบบระบบสืบพันธุ์ ระบบประสาท สมอง และเป็นสารก่อมะเร็งอีกด้วย (Chen, Zhang, Zhang, Yue, Li, & Li, 2010) เมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูเป็นสีย้อมในกลุ่มแคโทดิกที่ละลายน้ำแล้วมีประจุเป็นบวก สามารถใช้ย้อมเส้นใยได้หลายชนิดทั้งเส้นใยธรรมชาติและเส้นใยสังเคราะห์ (อุทัย ทิพย์โพธิ์เมือง และ เอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา, 2555) เมื่อมีการปนเปื้อนในน้ำเสียจะก่อให้เกิดความน่ารังเกียจของน้ำ จึงควรมีการกำจัดสีในน้ำเสียก่อนทิ้งลงสู่แหล่งน้ำ การกำจัดสีย้อมนี้มีทั้งวิธีทางกายภาพและทางเคมี เช่น การตกตะกอน ออกซิเดชันด้วยสารเคมี คลอรีนชัน โอโซนชัน การใช้แผ่นเมมเบรน และการดูดซับ การกำจัดสีย้อมโดยใช้กระบวนการดูดซับมีข้อดีคือไม่ต้องเติมสารเคมีลงในน้ำเสีย ต้นทุนต่ำและใช้เวลาน้อย (Zhao, Zhang, Chen, & Wang, 2013) ในปัจจุบันความเจริญทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเกิดขึ้นอย่างไม่หยุดยั้ง นานโนเทคโนโลยีกำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ท่อนาโนคาร์บอน คือโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนที่เชื่อมกันเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายแผ่นของแกรไฟต์ที่ม้วนเป็นท่อ โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบ่งออกเป็นสองชนิด คือ ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวและท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (Konicki, Pelech, Mojowska, & Jasinska, 2012) ท่อนาโนคาร์บอนมีความสำคัญและดึงดูดความสนใจ เนื่องจากขนาดท่อที่เล็กที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางในระดับนาโนเมตร ความสูงของท่ออาจสูงในระดับไมโครเมตรหรือมากกว่านั้น วัสดุชนิดนี้จึงมีค่าอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่าศูนย์กลางสูงกว่าวัสดุอื่นค่อนข้างมาก ซึ่งมีพื้นที่ผิวในการดูดซับมากและอาจจะเป็นวัสดุอีกทางเลือกหนึ่งที่มีความสำคัญในการใช้ประโยชน์ในอนาคต ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาจลนศาสตร์ ไอโซเทอร์มและอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมโดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นเป็นตัวดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูในน้ำเสียสังเคราะห์ เพื่อให้เข้าใจถึงกลไกของการดูดซับและอันตรกิริยาระหว่างสีย้อมกับท่อนาโนคาร์บอน

2. วิธีการ

2.1 ตัวดูดซับและการเตรียมสารละลายสีย้อมเป็นตัวดูดซับ

ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น เกรดวโคราห์ จากบริษัท Aldrich ประเทศเยอรมัน ใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อม

สีย้อมเมทิลไวโอเลต (Methyl violet (MV), $C_{23}H_{26}N_3Cl$) และเมทิลีนบลู (Methylene blue (MB), $C_{16}H_{18}N_3SCl$) เกรดวโคราห์ ถูกนำมาใช้เพื่อเตรียมสารละลายมาตรฐานสีย้อมที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ โดยชั่งสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ละลายในน้ำกลั่นปราศจากไอออนแล้วปรับปริมาตรสารละลายในขวดวัดปริมาตรเพื่อเตรียมเป็นสารละลายมาตรฐานสีย้อมเข้มข้น จากนั้นเจือจางเป็นสารละลายมาตรฐานสีย้อมความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ต้องการ

2.2 การทดลองแบบกะ (Batch experiments)

การดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น ทดลองโดยใช้เทคนิคการทดลองแบบกะ โดยชั่งท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น 0.03 กรัม ใส่ขวดรูปชมพู่ ปิเปตสารละลายสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นที่แตกต่างกัน จำนวน 25 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ นำไปแกว่งในอ่างควบคุมอุณหภูมิ เมื่อถึงระยะเวลาของการดูดซับที่ต้องการ ให้แยกแต่ละแบบที่ออกจากอ่างควบคุมอุณหภูมิ แล้วกรองและนำสารละลายที่กรองไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (Anatytkijena, Spekol 1500) ที่ความยาวคลื่น (580 นาโนเมตรสำหรับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและ 665 นาโนเมตรสำหรับสีย้อมเมทิลีนบลู) ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูคือ 150, 200 และ 250 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 20, 30 และ 40 องศาเซลเซียสตามลำดับ จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้นำไปวิเคราะห์เพื่อคำนวณหาปริมาณสีย้อมที่ไม่ถูกดูดซับและปริมาณของสีย้อมที่ถูกดูดซับ ณ เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) ดังสมการที่ 1 (อุทัย ทิพย์โพธิ์เมือง และ เอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา, 2555)

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) V}{W} \quad (1)$$

เมื่อ q_t คือความสามารถในการดูดซับสีย้อมที่ ณ เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม, $mg\ g^{-1}$) C_o และ C_t คือความเข้มข้นเริ่มต้นและความเข้มข้นที่เหลือของสีย้อม ณ เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร, $mg\ L^{-1}$) ตามลำดับ V คือปริมาตรของสารละลาย (ลิตร, L) W คือน้ำหนักเป็นกรัมของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (กรัม, g)

3. ผลและอภิปราย

3.1 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลู

ผลของการศึกษาใช้ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 150, 200, 250 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าในช่วงแรกของกระบวนการดูดซับของสีย้อมทั้งสองชนิดเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อความเข้มข้นของสีย้อมเพิ่มและต่อมาความกระบวนการดูดซับจะค่อย ๆ ลดลงจนกระทั่งถึงค่าที่เมื่อเข้าสู่สมดุล สมดุลการดูดซับสีย้อมทั้งสองเกิดขึ้นที่เวลาประมาณ 90 นาที ดังแสดงในรูปที่ 1ก ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นค่าเดียวกัน ความสามารถของท่อนาโนคาร์บอนในการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตสูงกว่าเมทิลีนบลู ณ เวลาใด ๆ อย่างเห็นได้ชัด

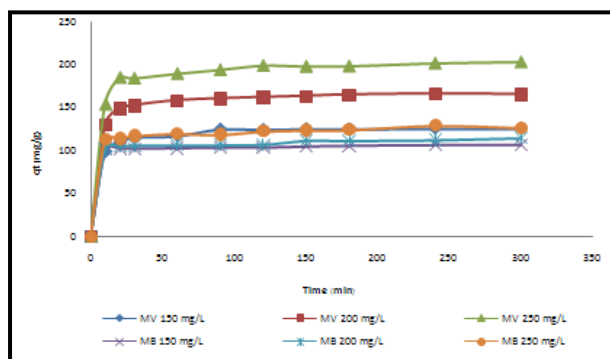
3.2 จลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลู

อัตราเร็วปฏิกิริยาของการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น ทำการศึกษาโดยใช้สมการแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือนและอันดับสองเสมือน แสดงดังสมการที่ 2 และ 3 (Yao, He, Xu, & Chen, 2011) ตามลำดับ

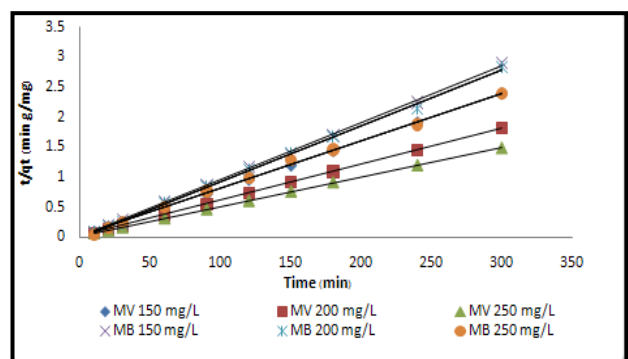
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

เมื่อ q_t และ q_e คือค่าการดูดซับของตัวดูดซับ ณ เวลาใด ๆ และค่าการดูดซับของตัวดูดซับ ณ สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม, mg g^{-1}) ตามลำดับ k_1 คือค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน (ต่อนาที, min^{-1}) และ k_2 คือ ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน (กรัมต่อมิลลิกรัมต่อนาที, $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ กับ t ในเชิงกราฟเส้นตรงตามแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือนโดยค่า q_e และค่า k_1 ดังแสดงในตารางที่ 1 พบว่าค่า $q_{e, \text{cal}}$ แตกต่างกับค่า $q_{e, \text{exp}}$ อย่างมาก และค่า R^2 ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือนดังแสดงในตารางที่ 1 มีค่าน้อยกว่า 1 มาก เพราะฉะนั้นไม่สอดคล้องกับแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน แต่เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t กับ t ในเชิงกราฟเส้นตรงตามแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับสองเสมือนดังแสดงในรูปที่ 1ข โดยค่า q_e และค่า k_2 ซึ่งหาได้จากค่าตัดแกน y และความชันตามลำดับดังแสดงในตารางที่ 1 จากผลการศึกษาพบว่าค่า $q_{e, \text{cal}}$ กับค่า $q_{e, \text{exp}}$ มีค่าใกล้เคียงกันสำหรับทุกความเข้มข้นของสีย้อมทั้งสองชนิดและค่า R^2 ของปฏิกิริยาอันดับสองเสมือนดังแสดงในตารางที่ 1 มีค่า 0.999 - 1 ดังนั้นแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับสองเสมือนสามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้เป็นอย่างดีสำหรับการดูดซับสีย้อมทั้งสองชนิด



(1ก)



(1ข)

รูปที่ (1ก) ความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 150, 200 และ 250 มิลลิกรัมต่อลิตรและ (1ข) กราฟของแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยอันดับสองเสมือนของการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูบนท่อนาโนคาร์บอน

ตารางที่ 1 ค่าพารามิเตอร์ของการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต (MV) และเมทิลีนบลู (MB) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างกันของแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยอันดับหนึ่งเสมือน (Pseudo first order) และปฏิกิริยอันดับสองเสมือน (Pseudo second order)

Dye	C ₀ (mg L ⁻¹)	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			K ₁ (min ⁻¹)	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	R ²
MV	150	125.09	0.044	87.70	0.527	2.04x10 ⁻³	142.86	0.999
	200	164.81	0.018	27.04	0.949	2.00x10 ⁻³	166.67	1.000
	250	202.61	0.012	30.62	0.897	8.89x10 ⁻⁴	250.00	0.999
MB	150	105.93	8.12x10 ⁻⁴	5.70	0.608	4.76x10 ⁻³	111.11	0.999
	200	114.46	6.09x10 ⁻⁴	12.45	0.869	1.88x10 ⁻³	125.00	0.999
	250	128.51	6.09x10 ⁻⁴	17.06	0.824	1.58x10 ⁻³	142.86	0.999

3.3 ไอโซเทอร์มของสมดุลการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลู

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับกับความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมที่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่ใด ๆ สำหรับการดูดซับสีย้อมทั้งสองชนิดแสดงในรูปไอโซเทอร์มของสมดุลการดูดซับ ไอโซเทอร์มที่นำมาใช้ในการศึกษาการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลู ได้แก่ ไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) ไอโซเทอร์มของฟรุนดลิช (Freundlich isotherm) และไอโซเทอร์มของเทมคิน (Temkin isotherm)

หลักการที่สำคัญของไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ คือ การดูดซับเกิดขึ้นที่ตำแหน่งที่เฉพาะเจาะจงของพื้นผิวมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน โมเลกุลของสีย้อม 1 โมเลกุลดูดซับได้แค่เพียง 1 ตำแหน่ง และไม่มีการดูดซับเกิดขึ้นอีกที่บริเวณตำแหน่งดังกล่าว สรุปได้ว่าการดูดซับเป็นแค่เพียงชั้นเดียว สมการไอโซเทอร์มของแลงเมียร์แสดงดังสมการที่ 4 (Yao, et al., 2011)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

เมื่อ q_e คือปริมาณของตัวถูกดูดซับที่ดูดซับต่อหนึ่งหน่วยมวลของตัวดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม, mg g⁻¹), q_{max} คือเป็นความสามารถในการดูดซับมากที่สุดทางทฤษฎีของตัวดูดซับที่สอดคล้องกับการปกคลุมบนพื้นผิวเพียง 1 ชั้นอย่างสมบูรณ์ (มิลลิกรัมต่อกรัม, mg g⁻¹), K_L คือค่าคงที่ไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม, L mg⁻¹), C_e คือความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร, mg L⁻¹) ค่า q_{max} และ K_L หาจากความชันและค่าตัดแกน y ตามลำดับของกราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงระหว่าง C_e/q_e กับ C_e

หลักการที่สำคัญของไอโซเทอร์มของฟรุนดลิช คือ การดูดซับเกิดขึ้นที่ตำแหน่งของพื้นผิวที่มีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกันโดยผ่านกลไกของการดูดซับหลายชั้น ความสามารถในการดูดซับขึ้นอยู่กับความเข้มข้นสีย้อมที่สมดุล สำหรับสมการไอโซเทอร์มของฟรุนดลิชแสดงดังสมการที่ 5 (Yao, et al., 2011)

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

เมื่อ K_F คือค่าคงที่ของฟรุนดลิช ((มิลลิกรัมต่อกรัม (ลิตรต่อมิลลิกรัม)^{1/n}, (mg g⁻¹(L mg⁻¹)^{1/n}) และ 1/n คือแฟกเตอร์ โดยค่า K_F และ 1/n ซึ่งหาได้จากค่าตัดแกน y และความชันตามลำดับของกราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงระหว่าง ln q_e กับ ln c_e

สำหรับสมการไอโซเทอร์มของเทมคินแสดงดังสมการที่ 6 (Yao, et al., 2011)

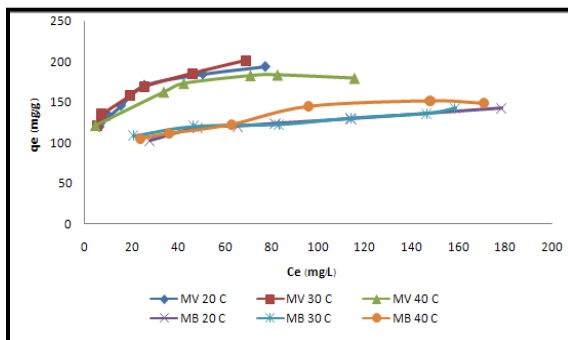
$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (6)$$

เมื่อ B_T คือค่าคงที่ของเทมคิน และ K_T คือค่าคงที่สัมพันธ์กับค่าสมมูล (ลิตรต่อมิลลิกรัม, $L \cdot mg^{-1}$) ซึ่งหาได้จากความชันและค่าตัดแกน y ตามลำดับของกราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงระหว่าง q_e กับ $\ln C_e$ จากการศึกษาแบบจำลองไอโซเทอร์มของสมมูลการดูดซับทั้งสามรูปแบบ ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของแต่ละไอโซเทอร์มการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่อุณหภูมิ 20, 30, 40 °C แสดงในตารางที่ 2

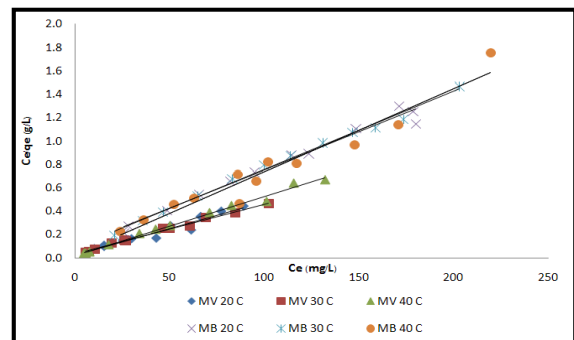
ตารางที่ 2 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ของไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ ไอโซเทอร์มของฟรุนดลิช และไอโซเทอร์มของเทมคิน

Isotherm models		MV			MB		
		20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
Langmuir	$q_{max} (mg \cdot g^{-1})$	250	250	200	166.67	166.67	142.86
	$K_L (L \cdot mg^{-1})$	0.1739	0.1290	0.2380	0.062	0.067	0.2499
	R^2	0.951	0.992	0.991	0.980	0.993	0.946
Freundlich	n	4.4642	4.9019	8.3333	7.5188	7.9365	6.8027
	$K_F (mg \cdot g^{-1} (L \cdot mg^{-1})^{1/n})$	82.599	88.588	109.508	70.668	70.385	68.237
	R^2	0.680	0.951	0.886	0.725	0.913	0.339
Temkin	$K_T (L \cdot mg^{-1})$	1.042	0.982	0.989	1.370	1.317	1.446
	B_T	0.015	0.027	0.045	16.89	15.78	18.63
	R^2	0.585	0.942	0.883	0.706	0.893	0.274

จากการศึกษาแต่ละไอโซเทอร์มการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูที่อุณหภูมิการดูดซับที่แตกต่างกันพบว่าสมการไอโซเทอร์มของแลงเมียร์มีค่า R^2 สูงกว่าไอโซเทอร์มของฟรุนดลิชและไอโซเทอร์มของเทมคิน โดยมีค่า R^2 อยู่ระหว่าง 0.946 - 0.993 แสดงว่าการดูดซับเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูสอดคล้องกับสมการไอโซเทอร์มของแลงเมียร์มากกว่าไอโซเทอร์มของฟรุนดลิชและไอโซเทอร์มของเทมคินในทุกอุณหภูมิ กราฟเชิงเส้นตรงของสมการไอโซเทอร์มของแลงเมียร์แสดงดังรูปที่ 2 โดยค่า q_{max} บ่งบอกถึงความสามารถในการดูดซับสูงสุดของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นเท่ากับ 250 และ 166.67 มิลลิกรัมต่อกรัมสำหรับเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูตามลำดับ



(2n)



(2ข)

รูปที่ (2n) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลู (q_e) และ ความเข้มข้นของสีย้อม (C_e) ที่อุณหภูมิต่างๆ (2ข) ไอโซเทอร์มของแลงเมียร์สำหรับการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูที่อุณหภูมิต่างๆ

3.4 อุณหพลศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลู

พารามิเตอร์ต่างๆ ที่สำคัญทางอุณหพลศาสตร์ ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH°) การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS°) และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (ΔG°) ของการดูดซับสีย้อมถูกคำนวณโดยอาศัยพื้นฐานไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ โดยใช้สมการที่ 7-8 (Yao, He, Xu & Cheng, 2011)

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

เมื่อ K_L คือค่าคงที่สมดุลของแลงเมียร์ R คือค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 จูลต่อโมลต่อเคลวิน, $J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$) T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน, K)
เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln K_L$ กับ $1/T$ (K^{-1}) ค่า ΔH^0 และ ΔS^0 คำนวณได้จากความชันและค่าตัดแกน y พารามิเตอร์ต่างๆทางอุณหพลศาสตร์ แสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ค่าพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ที่อุณหภูมิต่างกัน

Dye	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)		
			20 °C	30 °C	40 °C
MV	11.5814	23.7447	4.620	4.383	4.145
MB	52.652	154.72	7.296	5.749	4.202

จากข้อมูลในตาราง พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH^0) มีค่าบวกแสดงว่าการดูดซับสีย้อมทั้งสองชนิดเป็นแบบดูดความร้อนโดยการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตมีค่ามากกว่าเมทิลินบลูประมาณ 5 เท่า สำหรับการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS^0) มีค่าบวก แสดงว่ากระบวนการดูดซับของสีย้อมทั้งสองชนิดบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นนำไปสู่ความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การดูดซับสีย้อมทั้งสองชนิดเกิดได้ดีขึ้นขึ้น เพราะ ΔG^0 ลดลง อันตรกิริยาระหว่างสีย้อมทั้งสองชนิดกับท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นอาจเป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลประเภทแวนเดอร์วาลส์ซึ่งอาจเกี่ยวข้องกับกระบวนการส่งถ่ายประจุ (Charge transfer) จากโมเลกุลสีย้อมไปยังท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า (Voggu et al., 2008) ที่ศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ให้หรือรับอิเล็กตรอนบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยว

4. บทสรุป

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต (MV) และเมทิลินบลู (MB) บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นพบว่า จลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมทั้งสองชนิดสอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับสองเหมือนและสมดุลของการดูดซับสีย้อมทั้งสองชนิดสอดคล้องกับสมการไอโซเทอรัมแลงเมียร์โดยความสามารถของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นในการดูดซับสูงสุด เท่ากับ 250 และ 167 มิลลิกรัมต่อกรัมสำหรับ MV และ MB ตามลำดับ นอกจากนี้ความสามารถของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นในการดูดซับสีย้อม MV สูงกว่า MB ณ เวลาต่าง ๆ เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมทั้งสองชนิดเท่ากัน ซึ่งแสดงว่า การเกิดอันตรกิริยาประเภทแวนเดอร์วาลส์ระหว่างท่อนาโนคาร์บอนกับสีย้อม MV สูงกว่าสีย้อม MB ข้อมูลต่าง ๆ ทางอุณหพลศาสตร์แสดงว่า การดูดซับสีย้อมทั้งสองชนิดเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนและนำไปสู่ความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น และการดูดซับสีย้อมทั้งสองเกิดได้มากขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่อำนวยความสะดวกในการใช้สารเคมีและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- อุทัย ทิพย์โพธิ์เมือง และ เอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา. (2555). การดูดซับสีย้อมด้วยถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากผลปาล์มฟอชท์เทล. การประชุมวิชาการระดับชาติวิทยาศาสตร์วิจัยครั้งที่ 4, สาขาวิชาเคมีศึกษา, คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์.
- Chen, S., Zhang, J., Zhang, C., Yue, Q., Li, Y. and Li, C. (2010). Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*. *Desalination*, 252, 149-156.
- Konicki, W., Pelech, I., Mojowska, E. and Jasinska, I. (2012). Adsorption of anionic dye Direct Red 23 magnetic multi-walled carbonnanotubes-Fe₃C nanocomposite: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 210, 87-95.
- Voggu, R., Rout, C.S., Franklin, A.D., Fisher, T.S. and Rao, C.N.R. (2008.). Extraordinary sensitivity of the electronic structure and properties

of single-walled carbon nanotubes to Molecular Charge-transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 13053-13056.

Yao, Y., He, B., Xu, F. and Chen, X. (2011). Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes.

Chemical Engineering Journal, 170, 82-89.

Zhao, D., Zhang, W., Chen, C. and Wang, X. (2013). Adsorption of methyl orange dye onto multiwalled carbon nanotubes. *Procedia*

Environmental Sciences, 18, 890-895.

Adsorption of Crystal Violet onto Activated Carbon Derived from Fruit of *Wodyetia Bifurcate* A.K. Irvine

Chaksawat Sangawitayakorn¹, Nattawus Bandis¹, Nopparat Poolsawat¹ and Akapong Suwattanamala^{1*}

¹Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Burapha University

บทคัดย่อ

การศึกษานี้เป็นการวิเคราะห์ไอโซเทอร์มของสมดุลการดูดซับและข้อมูลจลนศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมคริสตัลไวโอเลตด้วยถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากผลปาล์มพอกซ์เทล ตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม ระยะเวลาสัมผัส และอุณหภูมิ เปลี่ยนแปลงสำหรับการทดลองแต่ละแบบ ผลการศึกษาพบว่ากระบวนการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับสองเหมือน ไอโซเทอร์มของสมดุลการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ที่คำนวณ ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ แสดงให้เห็นว่าการดูดซับสีย้อมด้วยถ่านกัมมันต์เป็นการดูดซับแบบดูดความร้อนที่สามารถเกิดขึ้นเองได้โดยการดูดซับได้ดีที่อุณหภูมิสูง สำหรับการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าประโยชน์ของการใช้ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากผลปาล์มพอกซ์เทลซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมคริสตัลไวโอเลตในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย

คำสำคัญ : การดูดซับ / คริสตัลไวโอเลต / ไอโซเทอร์ม / จลนศาสตร์ / อุณหพลศาสตร์

Abstract

In this study, equilibrium adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics data of crystal violet adsorption onto activated carbon prepared from fruit of *Wodyetia bifurcate* A.K. Irvine were investigated. Batch experiments were carried out as function of various parameters such as initial concentrations of dye, contact times and solution temperatures. The adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic model. The equilibrium adsorption isotherm was well described by Langmuir isotherm model. The thermodynamics parameters, such as the enthalpy, entropy, and Gibb 's free energy changes were calculated and these values showed that the dye adsorption on activated carbon was spontaneous endothermic process, which favored high temperature. The study showed that activated carbon prepared from fruit of *Wodyetia bifurcate* A.K. Irvine had the potential of utilization as an efficient adsorbent for the removal of crystal violet dye from aqueous solutions.

Keywords : Adsorption / Crystal violet / Isotherms / Kinetics / Thermodynamics

*Corresponding author. E-mail : akapong@buu.ac.th

1. Introduction

Crystal violet (CV), also known as genetian violet, a member of the triphenylmethane group, is a well known cationic dye that is extensively used in a variety of ways : as a biological stain, dermatological agent, veterinary medicine, intestinal parasites and fungus, textile dying and paper printing, etc [1]. It is carcinogenic and has been classified as a recalcitrant molecule since it is poorly metabolized by microbes, is non-biodegradable, and can persist in a variety of environments [2]. Hence the CV dye removal from the wastewater before their discharge has attracted considerable aspect in environmental safety. Several physical, chemical and biological treatment methods have been applied to remove dyes from wastewater such as photochemical degradation, biological degradation, flocculation, coagulation, precipitation, chemical oxidation, adsorption, membrane filtration, and electrochemical technique [2, 3]. Among these mention methods, adsorption on activated carbons is commonly used due to its high efficiency and economic feasibility for the treatment of wastewater containing dyes, pigments and other colourants [4]. In recent years, the low cost materials and readily available material, mainly industrial and agricultural byproducts have been considered to be a very interesting precursor to prepare activated carbon [1,5]. In this study, fruit of *Wodyetia bifurcate* A.K. Irvine was used as a novel alternative to derive activated carbon for the removal of CV. The main goal of the present work is to investigate the potentiality of this novel activated carbon for the adsorption of CV from aqueous solutions. Equilibrium and kinetic data analysis were performed to understand the adsorption mechanism and different models were evaluated by fitting to the experimental data.

2. Materials and Methods

2.1 Preparation adsorbent and adsorbate solution

Activated carbon was prepared from fruit of *Wodyetia bifurcate* A.K. Irvine by using zinc chloride as an activated reagent. The optimum conditions for the preparation were the weight ratio of carbon to zinc chloride at 1: 2 and the temperature for carbonization was at 80 °C, which provided highest adsorption efficiency iodine [6]. Crystal violet (CV), molecular formula $C_{25}H_{30}N_3Cl$, also known as hexamethyl pararosaniline chloride, was analytical grade. It was used without any further purification to prepare stock solution by dissolving accurately weighted amounts in doubly distilled water. Solutions of desired concentration of CV were diluted from the stock solution.

2.2 Batch experiments

The adsorption of CV from aqueous solution onto derived activated carbon was performed using batch equilibrium technique. A suspension containing 0.05 g of adsorbent was mixed with a definite volume (30 mL) of fixed initial concentrations of dyes solution in a flask, which was immersed in a thermostated water bath keeping constant working temperature. The sample solutions at the pre-determined time intervals, were filtered using filter paper to obtain the residual concentrations. The residual dye concentration in the filtrate was subsequently determined using UV-Vis spectrophotometry (Anatytikjena spectrophotometer UV-Vis Spekol 1500, Germany) at wavelength 590 nm corresponding to the maximum absorbance. The adsorption tests were continued until the equilibrium concentration was reached. The effect of contact time on the amount of dye absorbed was studied as a function of initial concentration of dye and temperature. The obtained data from the adsorption tests were then used to calculate the adsorption capacity, q_e ($mg\ g^{-1}$), of the adsorbent by the following equation :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (1)$$

where C_0 and C_e ($mg\ L^{-1}$) are the liquid-phase concentrations of dye at initial and equilibrium time, respectively. $V(L)$ is the volume of solution, and $m(g)$ is the mass of adsorbent used.

3. Results and Discussion

3.1 Effect of contact time and initial concentration

Equilibrium time is one of the most important parameters in the design of economical wastewater treatment systems. Rapid uptake and quick establishment of equilibrium time imply the efficiency of particular adsorbent in terms of utility in wastewater treatment. The adsorption of dyes onto derived activated carbon at various initial dye concentrations (150, 200, 250 mg L⁻¹) was investigated as function of contact time in order to determine the adsorption equilibrium time. The adsorption process at different dye concentrations was rapid at the beginning and then gradually decreased with the progress of adsorption until the equilibrium was reached. The contact time needed for CV solutions to reach equilibrium was 90 min. The rate of removal is higher at the initial contact time due to larger surface area available of the adsorbent. After adsorption, the rate of dye uptake is controlled by the rate of dye transported from the exterior to interior sites of the adsorbent particles.

3.2 Effect of temperature on adsorption capacity of activated carbon

Temperature is an important parameter for the adsorption process. Batch adsorption studies were carried out at three different temperatures (20, 25, 30 °C). The results showed that the adsorption capacity increased with increasing temperature, which suggests that the adsorption is favored at high temperature.

3.3 Kinetics of adsorption

Two important kinetic models (pseudo-first-order and pseudo-second-order) are applied to investigate the dynamics behavior of adsorption process of CV dye on derived activated carbon. The pseudo-first-order kinetic model can be represented by the following Lagergren equation:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

where q_e and q_t are the amounts of adsorbate adsorbed (mg g⁻¹) at equilibrium and at contact time t (min), respectively and k_1 is the pseudo-first-order rate constant (min⁻¹). The values of q_e and k_1 were determined from the intercepts and the slopes of the graphs of $\log(q_e - q_t)$ versus t , respectively. The k_1 , correlation coefficient (R^2) and q_e values (experimental and calculated) are given in Table 1. The results show that the experimental values, $q_{e, \text{exp}}$ did not agree with the calculated value, $q_{e, \text{cal}}$ obtained from the linear plots. It suggests that the adsorption kinetics for CV were not in a good corresponding to the pseudo-first-order kinetic model.

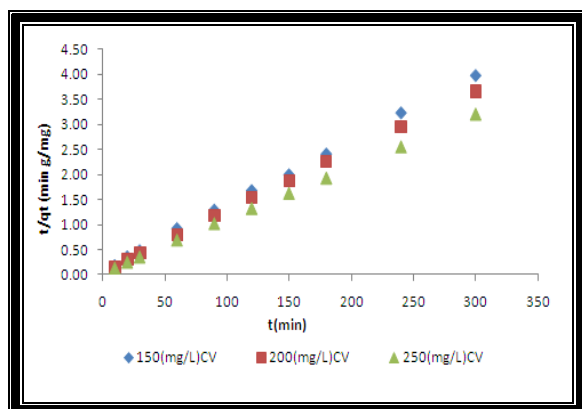
The pseudo-second-order kinetic model can be expressed as:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

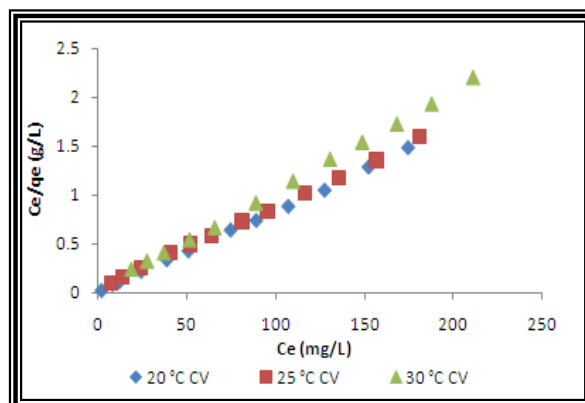
where k_2 is the pseudo-second-order rate constant (g mg⁻¹ min⁻¹). The plot of t/q_t versus t is a straight line, as shown in Figure 1a. The values of k_2 and q_e determined from the slopes and intercepts of the graph are summarized in Table 1. The linear plot provides a good agreement between the experimental and the calculated q_e values. The corresponding correlation coefficient (R^2) values for the pseudo-second-order kinetic model were greater than 0.99 for all CV initial concentrations. Thus the adsorption of CV onto the prepared activated carbon was described by the pseudo-second-order kinetic model. This result showed a good agreement with our previous study on methyl orange (MO) and methyl violet (MV) adsorption onto activated carbon derived from fruit of *Wodyetia bifurcate* A.K. Irvine [6]. At the same initial concentrations of dye in the solution, both the experimental and the calculated q_e values of CV adsorption is less than of MV adsorption.

Table 1. Kinetic parameters of both pseudo-first-order and pseudo-second-order model for the adsorption of CV onto derived activated carbon at different initial concentrations.

Dye	C ₀ (mg L ⁻¹)	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	R ²
CV	150	76.58	4.6x10 ⁻⁴	184.37	0.7462	1.70x10 ⁻³	77.52	0.9994
	200	80.41	2.1x10 ⁻⁴	302.76	0.7533	1.97x10 ⁻³	83.33	0.9997
	250	95.62	1.6 x10 ⁻⁴	301.79	0.7734	2.65x10 ⁻³	95.24	0.9998



1a



1b

Figure1. (a) Pseudo-second-order kinetic plots for the adsorption of CV onto derived activated carbon (b) Langmuir plots for the adsorption of CV onto derived activated carbon.

3.4 Adsorption isotherm and equilibrium

The equilibrium adsorption isotherm plays an important role in the comprehensive understanding of the nature of interaction between adsorbate and adsorbent. The equilibrium adsorption is usually described by an isotherm equation characterized by the surface properties of adsorbent and its affinity to the adsorbate. Two important adsorption isotherms, the Freundlich and Langmuir isotherms are applied in this study.

The Langmuir isotherm is based on the assumption that the adsorption process takes place at specific homogeneous sites within the adsorbent surface and that once a dye molecule occupies a site, which suggested that the adsorption process is monolayer in nature. A well known linear form for the Langmuir equation is given as:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (4)$$

where C_e is the equilibrium concentration (mg L⁻¹), q_e is the amount of adsorbate adsorbed per unit mass of adsorbent at equilibrium (mg g⁻¹), q_m is the theoretical maximum adsorption capacity corresponding to complete monolayer coverage on the surface (mg g⁻¹), K_L is the Langmuir isotherm constant related to the energy of adsorption (L mg⁻¹). The values of q_m and K_L can be evaluated from the slope and intercept of the linear plot of C_e/q_e versus C_e .

The Freundlich isotherm is an empirical equation assumed that the adsorption process takes place on a heterogeneous surface through a multilayer adsorption and adsorption capacity is related to the concentration of dye at equilibrium. A linear expression of the Freundlich equation is generally represented as:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

where q_e is the amount of adsorbate adsorbed per unit mass of adsorbent at equilibrium (mg g^{-1}), C_e is the equilibrium concentration of the adsorbate (mg L^{-1}), K_F is the Freundlich adsorption constant related to adsorption capacity of the adsorbent ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) and $1/n$ is the heterogeneity factor. The values of K_F and $1/n$ were calculated from the intercept and slope of the plot of $\ln q_e$ versus $\ln C_e$.

Table 2. Isotherm parameters obtained from the two isotherm models for the adsorption of CV onto derived activated carbon.

Isotherm models	20 °C	25 °C	30 °C
Langmuir			
q_m (mg g^{-1})	98.04	117.64	120.48
K_L (L mg^{-1})	0.821	0.222	0.443
R^2	0.9993	0.9993	0.9994
Freundlich			
K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	4.54×10^{-25}	4.01×10^{-17}	3.50×10^{-18}
n	0.078	0.111	0.101
R^2	0.8982	0.9493	0.6451

All correlation coefficient, R^2 values and the constants obtained from two isotherm models are presented in Table 2. The Langmuir isotherm model yielded a much better fit than the Freundlich isotherm model. In addition, the Langmuir isotherm model yielded the highest R^2 values which were greater than 0.999 at all the temperatures studied. It shows that the adsorption of CV dye on derived activated carbon was best described by this model, which is in a good agreement with our previous study on MO and MV adsorptions onto activated carbon derived from fruit of *Wodyetia bifurcata* A.K. Irvine [6]. A linear plot of Langmuir isotherm model in this study was presented in Figure 1b. The maximum monolayer sorption capacity, q_m , obtained with the Langmuir isotherm at 30°C, was 120.48 mg g^{-1} for CV, which is slightly less than MV adsorption (128.61 mg g^{-1}) [6]. However our value was higher than previous studies on the CV adsorption onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree [1] and prepared from rice husk [5].

3.5 Thermodynamic studies

The thermodynamic parameters such as change in standard free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0) and entropy (ΔS^0) were calculated by the following expressions:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (6)$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

where R ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) is the gas constant, T (K) is the absolute temperature and K_c (L g^{-1}) is the standard thermodynamic equilibrium constant expressed by q_e/C_e .

By plotting a graph of $\ln K_c$ versus $1/T$ (K^{-1}), the values of ΔH° and ΔS° can be calculated from the slopes and intercepts. The results are summarized in Table 3. The obtained negative values of ΔG° and positive values ΔH° showed that the adsorption of CV dye are spontaneous endothermic process, which favored high temperature. The positive value of ΔS° suggests the increasing randomness at the solid/solution interface during the adsorption process. It shows that thermodynamic studies is in a good agreement with our previous study on the adsorptions of MO and MV dyes.

Table 3. Thermodynamic parameters of the adsorption process at different temperature.

Dye	T (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R^2
CV	20	-0.2147	56.07	192.30	0.9872
	25	-1.3595			
	30	-2.1334			

4. Conclusions

In this study, the utility of activated carbon prepared from the fruit of *Wodyetia bifurcate* A.K. Irvine as an adsorbent was investigated for the removal of CV from aqueous solutions. The batch study parameters such as dyes initial concentration, contact time and solution temperature, were found to be effective on the adsorption efficiency of CV. The contact time needed to reach equilibrium was 90 min. The results showed that the adsorption capacity increased with increasing solution temperature or dye initial concentrations. The experimental data obtained from adsorption kinetic and isotherm studies can be successfully fitted to pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm model. The maximum sorption capacity was obtained with the Langmuir isotherm at 30 °C and found to be 120.48 mg g⁻¹. The adsorption of CV dye by derived activated carbon is spontaneous endothermic process, which favored high temperature. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of CV adsorption provided a similar tendency to our previous study on MO and MV adsorptions onto the same adsorbent.

5. Acknowledgements

The authors acknowledge Uthai Tippomuang for the preparation activated carbon derived from the fruit of *Wodyetia bifurcate* A.K. Irvine. This work was partially supported from financial support via the Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Office the Higher Education Commission, the Ministry of Education and the grant from Research and Graduate School Division, Faculty of Science, Burapha University are also gratefully acknowledged.

6. References

- [1] Senthilkumaar, S., Kalaamani, P. and Subburaam, C.V. (2006). Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 800–808.
- [2] Chen, C.C., Liao, H.J., Cheng, C.Y., Yen, C.Y. and Chung, Y.C. (2007). Biodegradation of crystal violet by *Pseudomonas putida*. *Biotechnology Letters*, 29, 391–396.
- [3] Gezici, O., Kucukosmanoglu, M. and Ayar, A. (2006). The adsorption behaviour of crystal violet in functionalized sporopollenin-mediated column arrangements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 307–316.
- [4] Akbal, F. (2005). Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 455–458.
- [5] Mohantay, K., Naidu, J.T., Meikap, B.C. and Biswas, M.N. (2006). Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 5165–5171.
- [6] Poosawat, N., Borirak, W., Klayanon, A., Tippomuang, U. and Suwattanamala, A. (2013, January). *Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon prepared from fruit of Wodyetia bifurcate A.K. Irvine*. Proceedings presented at the Pure and Applied Chemistry International Conference 2013, Bangsean Beach, Thailand, 197-200.

การศึกษาผลของอัตราส่วนสารละลายโซเดียมซิลิเกตต่อสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีต่อกำลังอัดจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยฟลูอิดไดซ์เบด

A Study on effect of $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ mass ratio on compressive strength of FBC fly ash geopolymer

มณิสรา เอี่ยมวิจิตร¹, คทาวิรุฒ ภาชนะ² และ อุบลลักษณ์ รัตนศักดิ์^{2*}

Manisara Eamwiji¹, Katavut Pachana² and Ubolluk Rattanasak^{2*}

¹โครงการบัณฑิตศึกษา สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา,

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารละลายโซเดียมซิลิเกตต่อสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์ ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$) ที่อัตราส่วนเท่ากับ 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 ต่อค่ากำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์ที่เตรียมจากเถ้าลอยฟลูอิดไดซ์เบด โดยบ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิประมาณ 65 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อเร่งปฏิกิริยาและทำการทดสอบกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่อายุ 7, 30 และ 90 วัน พบว่าอัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ที่ 1.5 ให้ค่ากำลังอัดที่สูงประมาณ 30 เมกะปาสคาลที่อายุการบ่ม 7 และ 30 วัน แต่เมื่ออายุการบ่มมากขึ้นเป็น 90 วัน ให้ค่ากำลังอัดลดลง ในขณะที่อัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ที่ 2.0 ให้ค่ากำลังอัดเพิ่มขึ้นตามอายุการบ่ม โดยให้ค่าสูงสุดประมาณ 24 เมกะปาสคาล การเพิ่มอัตราส่วนสูงขึ้นเป็น 2.5 ให้ค่ากำลังอัดเพิ่มขึ้นตามอายุการบ่มและให้ค่าสูงสุดที่ 30 เมกะปาสคาล ดังนั้นอัตราส่วนของ $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ มีผลต่อกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยฟลูอิดไดซ์เบด

คำสำคัญ : เถ้าลอย / จีโอโพลิเมอร์ / ฟลูอิดไดซ์เบด

Abstract

This research studied the effect of $\text{Na}_2\text{SiO}_3/15\text{ M NaOH}$ mass ratio on strength of geopolymer prepared from FBC fly ash. $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ratios were varied at 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5. Geopolymer were heat cured at the temperature of 65 °C for 24 h in order to activate the reaction. Compressive strength test of geopolymer mortars was performed at the ages of 7, 30 and 90 days. The results revealed that the $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ratio of 1.5 showed the high compressive strength of 30 MPa at the curing ages of 7 and 30 days. However, the compressive strength was dropped at 90 days of curing. At the $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ratio of 2.0, strength increased with curing age giving the high strength of 24 MPa. Increase in $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ratio to 2.5, strength also increased with time obtaining the high strength of 30 MPa. Therefore, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ratio affected the strength of FBC fly ash geopolymer.

Keywords : Fly ash / Geopolymer / Fluidized bed combustion (FBC)

*Corresponding author. E-mail : ubolluk@buu.ac.th

1. บทนำ

การเผาแบบฟลูอิดไรซ์เบด (Fluidized bed combustion, FBC) เป็นการเผาแบบใช้ความร้อนต่ำอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาถ่านหินจะประมาณ 800-900 °C ทำให้เถ้าลอยที่ได้จากกระบวนการนี้มีรูปร่างที่ไม่แน่นอน มีความเป็นผลึกค่อนข้างสูง เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไม่สูงมาก การเผาแบบนี้เริ่มมีการใช้มากขึ้นสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้าขนาดเล็ก เพราะเป็นกระบวนการเผาที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และเป็นเทคโนโลยีที่สะอาดเนื่องจากการพ่นปูนขาวเข้าไปดักจับก๊าซกำมะถัน (SO_x) ทำให้ลดปริมาณกำมะถันที่ปล่อยออกมาได้ถึง 90% นอกจากนี้ยังลดปริมาณก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) จากถ่านหินได้ด้วย ส่งผลให้เถ้าลอยมีปริมาณแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และแคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) สูง ไม่เหมาะสมในการนำมาผสมปูนซีเมนต์เพื่อผลิตคอนกรีต (ปริญญา, 2547; Chindaprasirt et al., 2011) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะนำเถ้าลอยประเภทซับบิทูมินัส (Sub-bituminous) ที่เกิดจากกระบวนการเผาแบบ FBC ที่เผาที่อุณหภูมิในช่วง 700 – 800 °C ได้เถ้าลอยที่มีรูปร่างไม่แน่นอน มาทำการบดลดขนาดเพื่อเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและใช้เป็นสารตั้งต้นในการเป็นวัสดุจีโอโพลิเมอร์

เถ้าลอยสามารถนำมาผลิตเป็นวัสดุจีโอโพลิเมอร์ได้ โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างออกไซด์ของสารที่มีซิลิกา (SiO_2) และอลูมินา (Al_2O_3) เป็นองค์ประกอบกับสารละลายซิลิเกตและสารละลายต่างความเข้มข้นสูง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโพลิคอนเดนเซชันได้สารประกอบออลูมิโนซิลิเกตที่มีคุณสมบัติคล้ายซีเมนต์ เรียกว่า จีโอโพลิเมอร์ (Geopolymer) ซึ่งเป็นสารเชื่อมประสานที่สามารถใช้แทนปูนซีเมนต์ได้ โดยใช้หลักของการทำปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอน (Si) และอลูมิเนียม (Al) ให้เป็นโมเลกุลลูกโซ่ในลักษณะของพอลิเมอร์ (Davidovits, 1991) การทดลองครั้งนี้ได้ศึกษาอัตราส่วนระหว่างสารละลายโซเดียมซิลิเกตต่อสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$) ที่มีผลต่อกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์ที่ผลิตจากเถ้าลอย FBC บด

2. วิธีการ

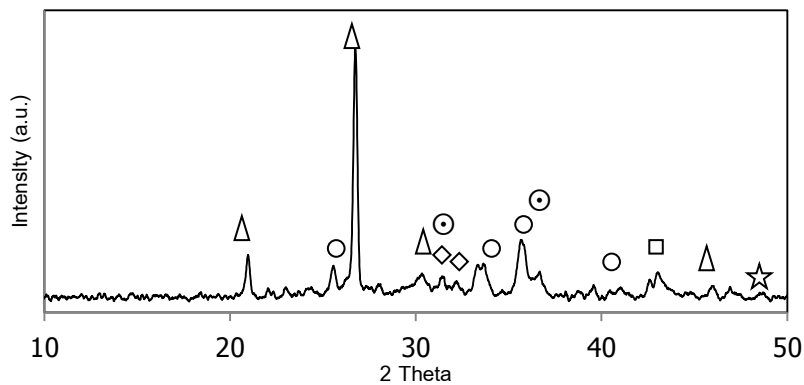
2.1 วัสดุ

วัตถุดิบที่ใช้ผลิตจีโอโพลิเมอร์ ได้แก่ เถ้าลอย จากโรงงานกระดาษที่เผาถ่านหินชนิดซับบิทูมินัส ที่อุณหภูมิ 700-800°C ที่เผาแบบฟลูอิดไรซ์เบด องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence , XRF) แสดงในตารางที่ 1 พบว่า องค์ประกอบหลักของเถ้าลอย คือ ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2), แมกนีไทต์ (Fe_2O_3), อลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) และ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) เป็นต้น และมีสมบัติทางฐานวิทยาที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction , XRD) ดังแสดงตามรูปที่ 1 โดยเถ้าลอยชนิดนี้เหมาะสำหรับทำวัสดุจีโอโพลิเมอร์ เนื่องจากมี SiO_2 และ Al_2O_3 เป็นองค์ประกอบ แต่ยังไม่เหมาะผลิตเป็นจีโอโพลิเมอร์เพราะมีความเป็นอสัณฐานต่ำ จึงต้องบดลดขนาดและเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ส่วนสารละลายประกอบด้วย สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 15 โมลาร์ (15 M NaOH) ทำหน้าที่ชะซิลิกอนและอลูมิเนียมไอออนออกจากเถ้าลอย และ สารละลายโซเดียมซิลิเกต (Na_2SO_3) ที่ประกอบด้วย Na_2O 9%, SiO_2 31%, H_2O 60% โดยน้ำหนัก ทำหน้าที่เพิ่มปริมาณซิลิกาที่ละลายได้ (Dissolved silica) และช่วยในการก่อตัวของจีโอโพลิเมอร์ (Rattanasak and Chindaprasirt, 2009) และใช้ทรายแม่น้ำคัดขนาดร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 8 (รูเปิด 36 mm) เพื่อผลิตจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์

ในการบดเถ้าลอย FBC จะบดเถ้าครั้งละ 500 กรัมซึ่งในโถบดมีลูกบดเซรามิกขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 16 มม. จำนวน 1000 กรัม สำหรับบดอยู่ปิดฝาให้สนิทในโถบดที่มีเถ้าลอยไปใส่ในเครื่องบด โดยเครื่องจะทำการบดในแบบราบ 500 รอบ/นาที ทำการบดเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย

องค์ประกอบทางเคมี	ปริมาณ (%)
ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2)	31.58
เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3)	21.18
อะลูมิเนียมไดออกไซด์ (Al_2O_3)	14.37
แคลเซียมไดออกไซด์ (CaO)	12.63
ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2)	6.33
แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)	3.52
โซเดียมออกไซด์ (Na_2O)	1.05
การสูญเสียน้ำหนักจากการเผา (LOI)	6.61



รูปที่ 1 XRD ของแก้วลอย FBC

$\triangle$ = SiO_2 , $\circ$ = CaSO_4 , $\diamond$ = CaO , $\square$ = Fe_3O_4 , $\star$ = CaCO_3 , $\odot$ = Al_2O_3

2.2 การเตรียมจีโอโพลิเมอร์เพสต์

การเตรียมจีโอโพลิเมอร์เพสต์ทำได้โดยผสมแก้วลอย FBC บดกับสารละลายโซเดียมซัลไฟต์ (Na_2SO_3) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่มีอัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ เท่ากับ 1, 1.5, 2 และ 2.5 โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์ ใช้อัตราส่วนของแข็งต่อสารทั้งหมด (S/T) เท่ากับ 0.6 ดังในตารางที่ 2 ทำการผสมส่วนผสมทั้งหมดด้วยเครื่องผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นตัวอย่างเทลงบนแบบเพสต์ก่อนนำไปอบที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทำการแกะตัวอย่างและเก็บในถุงพลาสติกแล้วนำไปบ่มในตู้ควบคุมอุณหภูมิ $25 \pm 3^\circ\text{C}$ จนครบอายุทดสอบ

ตารางที่ 2 ส่วนผสมของจีโอโพลิเมอร์เพสต์จากแก้วลอย FBC (S/T = 0.6)

$\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ (g/g)	แก้วลอย (g)	Na_2SiO_3 (g)	15 M NaOH (g)
1.0	60.0	20.0	20.0
1.5	60.0	24.0	16.0
2.0	60.0	27.0	13.0
2.5	60.0	28.5	11.5

2.3 การเตรียมจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์

การเตรียมวัสดุจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์คล้ายกับการเตรียมจีโอโพลิเมอร์เพสต์ แต่เติมทรายในขั้นตอนสุดท้ายของการผสมโดยใช้ทรายเป็น 2.0 เท่า ของน้ำหนักของแก้วลอย หลังจากผสมทรายเป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องผสมมือ เทตัวอย่างลงบนหล่อมอร์ตาร์ขนาด $5 \times 5 \times 5$ เซนติเมตร³ ที่ทำด้วยน้ำมัน เพื่อป้องกันตัวอย่างติดกับชิ้นงาน เขย่าไล่ฟองอากาศเป็นเวลา 30 วินาที แล้วหุ้มด้วยฟิล์มถนอมอาหารเพื่อป้องกันการระเหยของน้ำที่ผิวหน้าอย่างรวดเร็วระหว่างการบ่มร้อน นำไปบ่มที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทำการแกะตัวอย่างและเก็บในถุงพลาสติกนำไปบ่มในตู้ควบคุมอุณหภูมิ $25 \pm 3^\circ\text{C}$ จนครบอายุทดสอบกำลังอัด

2.4 การศึกษาโครงสร้างจุลภาค

ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของจีโอโพลิเมอร์เพสต์ โดยทุบจีโอโพลิเมอร์เพสต์ให้มีขนาดประมาณ 3-4 มิลลิเมตร ตีบนแท่งตัวอย่างแล้วเข้าสู่กระบวนการเคลือบตัวอย่างด้วยเครื่องฉาบทอง (Sputter coater) และถ่ายภาพจีโอโพลิเมอร์เพสต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

2.5 การศึกษาฐานวิทยาศาสตร์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

ศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาจีโอโพลิเมอร์โพซโซโน โดยนำตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์โพซโซโนให้เป็นผง ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD โดยอาศัยคุณสมบัติของการกระเจิงแสงของอนุภาคเมื่อรังสีเอกซ์มีความสามารถในการทะลุทะลวงสูงแทรกเข้าไปในโครงสร้างของผลึก อนุภาคจะกระเจิงแสงและหักเหแสงทำมุม 2θ

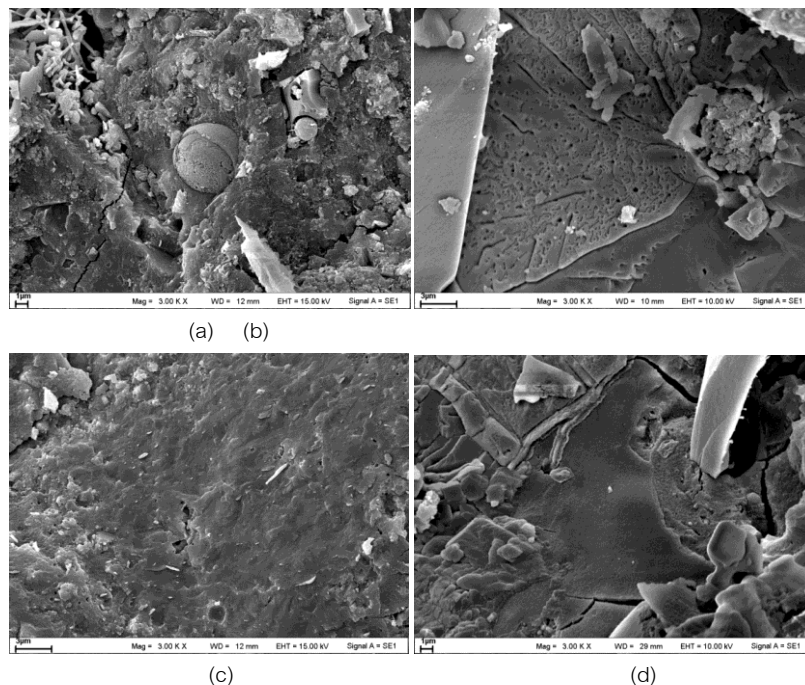
2.6 การศึกษากำลั้งอัด

นำตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่อายุการบ่มต่างๆ มาทดสอบกำลังอัดตามมาตรฐาน ASTM C109 ด้วยเครื่อง Universal testing machine ผลของการทดสอบจะคิดค่าเฉลี่ยของมอร์ตาร์ 3 ก้อน

3. ผลและอภิปราย

3.1 โครงสร้างจุลภาคของจีโอโพลิเมอร์

รูปที่ 2 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของจีโอโพลิเมอร์โพซโซโนจากเถ้าลอย FBC บดที่อัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ต่างๆ พบว่าจีโอโพลิเมอร์มีผิวที่ขรุขระ มีรอยแตกและเกิดเม็ดเจลขึ้น เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงเป็นสารจีโอโพลิเมอร์ โดยซิลิกอน (Si) และอลูมิเนียม (Al) ในเถ้าถูกชะออกมาโดยโซเดียมไฮดรอกไซด์ แล้วทำปฏิกิริยากับโซเดียมซิลิเกตเกิดเป็นเจลขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นยังไม่สมบูรณ์เพราะยังพบเถ้าลอยที่ไม่เกิดปฏิกิริยา จึงส่งผลให้ค่ากำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์ต่ำ



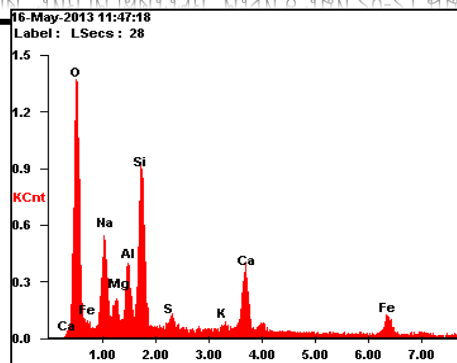
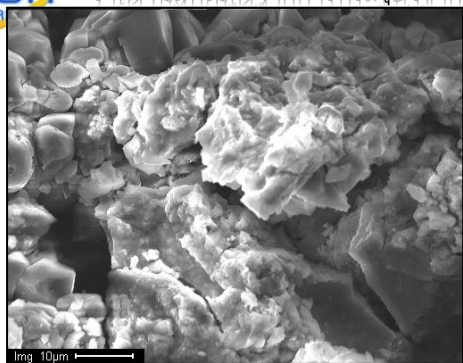
รูปที่ 2 โครงสร้างจุลภาคของจีโอโพลิเมอร์โพซโซโนจากเถ้าลอย FBC ที่อัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ต่างๆ ที่อายุ 90 วัน

(a) $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1$, (b) $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1.5$, (c) $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2$ และ (d) $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2.5$

จีโอโพลิเมอร์โพซโซโนจากเถ้าลอย FBC ที่อัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ เท่ากับ 1.5, 2 และ 2.5 มีเนื้อของจีโอโพลิเมอร์แน่นและมีผิวที่เรียบกว่าที่อัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ เท่ากับ 1 แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอย FBC ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี เมื่อส่วนผสมมี Na_2SiO_3 มากขึ้น เนื้อจีโอโพลิเมอร์สามารถเชื่อมประสานกันและประสานกับเถ้าลอย FBC ได้ดี ส่งผลให้ค่ากำลังอัดจีโอโพลิเมอร์ได้สูงกว่าจีโอโพลิเมอร์โพซโซโนจากเถ้าลอย FBC ที่อัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ เท่ากับ 1

3.2 ผลการวิเคราะห์ EDX

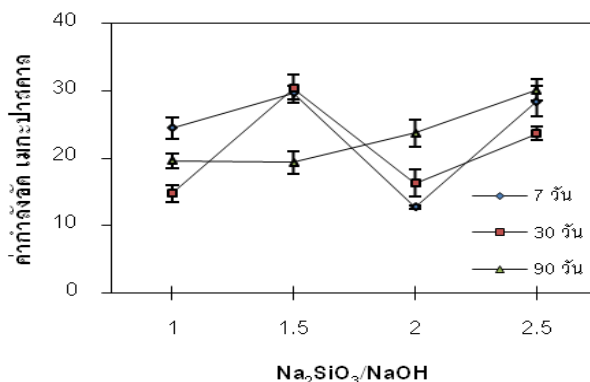
ผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (Energy dispersive x-ray spectrometer, EDX) พบว่าในส่วนของเจลในจีโอโพลิเมอร์ประกอบไปด้วยธาตุซิลิกอน (Si), โซเดียม (Na), อลูมิเนียม (Al), แคลเซียม (Ca), แมกนีเซียม (Mg), และเหล็ก (Fe) ซึ่งเจلدังกล่าว เกิดจากการชะของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์บริเวณผิวเถ้าลอย โดยส่วนที่เป็นออสซิลฐานจะพบบริเวณผิวเถ้าลอย ส่วนผลึกจะพบบริเวณแกนกลางของเถ้าลอย (Davidovits, 1991; Van, 1999; Rattanasak & Chindaprasirt, 2009; Chindaprasirt et al., 2013; Inada et al., 2005)



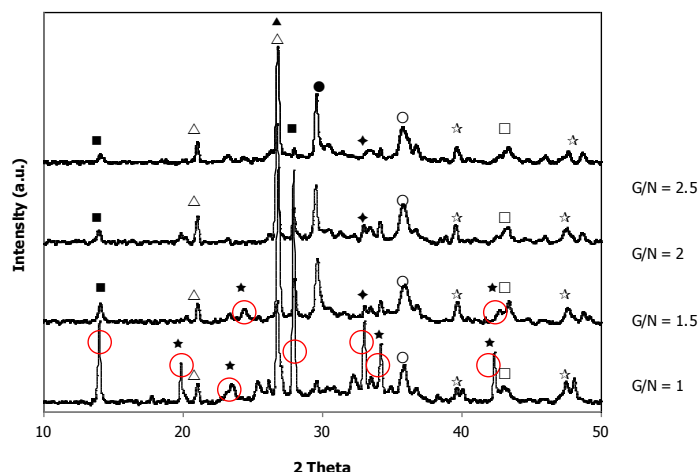
รูปที่ 3 โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบของตัวไอโซพอลิเมอร์บริเวณตำแหน่ง (+) ที่อัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ เท่ากับ 2 ที่อายุการบ่ม 90 วัน

3.3 การศึกษากำลังอัดของไอโซพอลิเมอร์

ค่ากำลังอัดและผล XRD ของไอโซพอลิเมอร์มอร์ตาร์แสดงในรูปที่ 4 และ 5 จากค่ากำลังอัดของไอโซพอลิเมอร์มอร์ตาร์ พบว่าผลิตภัณฑ์ของไอโซพอลิเมอร์ได้แก่สารประกอบแคลเซียมซิลิเกต อลูมิเนียมซิลิเกต โซเดียมซิลิเกต และซีโอไลต์พวกอัลไบต์ และเนโทรไลต์ โดยอัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ มีผลต่อกำลังอัดของวัสดุ โดยที่อัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ เท่ากับ 1 ให้ค่ากำลังอัดที่ 25 เมกะปาสคาลที่อายุ 7 วัน และลดลงมาที่ 15 และ 20 เมกะปาสคาล ที่อายุ 30 และ 90 วัน ตามลำดับ โดยปริมาณ NaOH ที่มากจะมีผลต่อกำลังอัดอย่างเห็นได้ชัด และพบในซีโอไลต์พวกอัลไบต์ และเนโทรไลต์ และโซเดียมซิลิเกต ในตัวอย่าง โดยซีโอไลต์เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง SiO_2 และ Al_2O_3 ใน 15 NaOH ในปริมาณที่มาก ส่วนโซเดียมซิลิเกตเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง SiO_2 และ NaOH



รูปที่ 4 ค่ากำลังอัดของไอโซพอลิเมอร์มอร์ตาร์จากถ้ำลอย FBC ที่อายุ 7, 30 และ 90 วัน



รูปที่ 5 XRD ของไอโซพอลิเมอร์เฟสได้จากถ้ำลอย FBC ที่อายุ 90 วัน

$\triangle$ = SiO_2 , $\circ$ = CaSO_4 , $\diamond$ = CaO , $\square$ = Fe_3O_4 , $\star$ = CaCO_3 ,

$\blacktriangle$ = calcium silicate, $\bullet$ = aluminosilicate, $\blacksquare$ = alibite zeolite, $\star$ = sodium silicate, $\blacklozenge$ = natrolite zeolite

เมื่อเพิ่มอัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ เป็น 1.5 จีโอโพลิเมอร์มีค่ากำลังอัดสูงประมาณ 30 เมกะปาสคาลที่อายุ 7 และ 30 วัน แต่กำลังอัดจะลดลงอย่างมากมีค่าประมาณ 20 เมกะปาสคาลที่อายุ 90 วัน แสดงว่าอาจมีการก่อตัวของซีโอไลต์ฟวกอัลไบต์ และเนโทรไลต์ และโซเดียมซิลิเกต ซึ่งซีโอไลต์ดังกล่าวก่อให้เกิดผลเสียต่อกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์

ที่อัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ เท่ากับ 2 ค่ากำลังอัดเพิ่มขึ้นตามอายุการบ่มเหมือนกับคอนกรีตที่ผลิตจากปูนซีเมนต์ เนื่องจากเถ้าลอย FBC มีปริมาณแคลเซียมออกไซด์สูง ดังนั้นจึงสามารถทำปฏิกิริยากับซิลิกอนออกไซด์ในสภาวะเบสได้สารประกอบแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต ที่ทำให้กำลังอัดแก่ตัวอย่าง และมีการพัฒนากำลังอัดตามอายุการบ่ม นอกเหนือจากสารประกอบอลูมิโนซิลิเกตที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักจีโอโพลิเมอร์ ส่วนอัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ เท่ากับ 2.5 ให้ค่ากำลังอัดที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามอายุการบ่มเช่นเดียวกับที่อัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ เท่ากับ 2 โดยให้ค่ากำลังอัดสูงสุดประมาณ 30 เมกะปาสคาล

4. บทสรุป

จากการศึกษาพบว่าเถ้าลอย FBC มีปริมาณแคลเซียมออกไซด์ที่สูง สามารถทำปฏิกิริยากับซิลิกอนออกไซด์ในสภาวะเบสจะได้สารประกอบแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต ส่งผลให้กำลังอัดตัวอย่างและมีการพัฒนากำลังอัดตามอายุของการบ่ม นอกเหนือจากสารประกอบอลูมิโนซิลิเกตที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักจีโอโพลิเมอร์ โดยที่ปริมาณ NaOH มากกว่า $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ เท่ากับ 1 และ 1.5 จะส่งผลเสียต่อกำลังอัดอย่างชัดเจนเมื่ออายุการบ่มเพิ่มขึ้นพบการก่อตัวของซีโอไลต์ฟวกอัลไบต์ และเนโทรไลต์ และโซเดียมซิลิเกต ซึ่งซีโอไลต์ดังกล่าวก่อให้เกิดผลเสียต่อกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณโครงการบัณฑิตศึกษาและภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา สำหรับความอนุเคราะห์ด้านเครื่องมือและห้องปฏิบัติการ

6. เอกสารอ้างอิง

- ปริญญา จินดาประเสริฐ. (2547). เถ้าลอยในงานคอนกรีต(พิมพ์ครั้งที่ 1). กรุงเทพฯ: สมคมคอนกรีตไทย.
- Chindaprasit, P., Rattanasak, U., Jaturapitakul, C. (2011) Utilization of fly ash blends from pulverized coal and fluidized bed combustions in geopolymeric materials. *Cement & Concrete Composites*. 33: 55-60
- Davidovits, J. (1991) Geopolymer: inorganic polymeric new materials. *J Therm Anal* 137(8): 1633-1656
- Inada, M., Tsujimoto, H., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J. (2005) Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process. *Fuel* 84(12-13): 1482-1486
- Rattanasak, U., Chindaprasit, P. (2009) Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Miner Eng* 22(12):1073-1078

การเตรียมแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลาไทน์โดยใช้เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดี่ยว เพื่อใช้ในส่วนผสมเค้กสำเร็จรูปแบบไมโครเวฟ

Preparation of pregelatinized jackfruit seed flour prepared by using single drum dryer
for application in microwavable cake premix

ประไพพรรณ เอ็มดวง¹ และ กุลยา ลิ้มรุ่งเรืองรัตน์¹

Prapaipphan Aimduang¹ and Kullaya Limroongreungrat¹

¹ภาควิชาวิทยาศาสตร์การอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

การเตรียมแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลาไทน์โดยใช้เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดี่ยวเพื่อใช้ในส่วนผสมเค้กสำเร็จรูปแบบไมโครเวฟ โดยแปรอุณหภูมิที่ผิวหน้าลูกกลิ้ง 120 130 และ 140 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลาไทน์มีค่าความเป็นสีแดง ดัชนีการละลาย ดัชนีการดูดซับน้ำ และค่าเบรกดาวน์เพิ่มขึ้น แต่มีค่าความสว่าง ดัชนีความขาว และค่าเซตแบ็คลดลง เมื่อนำแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลาไทน์ที่อุณหภูมิ 120 130 และ 140 องศาเซลเซียส มาผสมกับแป้งเมล็ดขนุนดิบในอัตราส่วน 60:40 และนำมาใช้ในสูตรส่วนผสมเค้กสำเร็จรูปแบบไมโครเวฟ พบว่าเมื่ออุณหภูมิผิวหน้าลูกกลิ้งเพิ่มขึ้น ปริมาตรจำเพาะและค่าสีของเค้กเพิ่มขึ้น ($p < 0.05$) แต่ความแน่นเนื้อและความยืดหยุ่นของเค้กลดลง อย่างไรก็ตามปริมาตรจำเพาะและค่าความแน่นเนื้อของเค้กที่ใช้แป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลาไทน์ที่อุณหภูมิ 130 และ 140 องศาเซลเซียส มีค่าไม่แตกต่างกัน ($p \geq 0.05$)

คำสำคัญ : แป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลาไทน์ / เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดี่ยว / ส่วนผสมเค้กสำเร็จรูป

Abstract

Pregelatinized jackfruit seed flour (pregel-JSF) was prepared by using single drum dryer for utilizing in microwavable cake premix. Different surface temperatures of drum dryer were varied from 120 to 140 °C. As the temperature increased, the pregel-JSF properties including redness (a^*), water solubility index (WSI), water absorption index (WAI) and breakdown increased whereas lightness (L^*), whiteness index (WI), and setback decreased. The pregel-JSF at 120°C (DD-120), 130°C (DD-130) and 140°C (DD-140) were blended with dry milled jackfruit seed flour (JSF) at the ratio of 60:40 and used in the microwavable cake premix formulation. The specific volumes and color values (L^* , a^* , b^*) of cake significant increased with the increase of surface temperature ($p < 0.05$), but the cake firmness and springiness decreased. However, the specific volume and firmness of cake with pregel-JSF DD-130 and DD-140 were not significant difference ($p \geq 0.05$).

Keywords: Pregelatinized jackfruit seed flour / Single drum dryer / Cake premix

*Corresponding author. E-mail : kullaya@buu.ac.th

1. บทนำ

เมล็ดขนุน (Jackfruit Seed) เป็นผลพลอยได้ที่ได้จากการบริโภคและการแปรรูปผลขนุน (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) ซึ่งเป็นไม้ผลเศรษฐกิจที่สำคัญในเขตร้อน แม้ว่าเมล็ดขนุนยังมีคุณค่าทางโภชนาการสูงโดยมีปริมาณโปรตีนสูงถึงร้อยละ 10-12 แต่มีการนำมาใช้ประโยชน์น้อย จึงมีงานวิจัยที่สนใจศึกษาถึงการนำเมล็ดขนุนมาแปรรูปเป็นแป้งเมล็ดขนุน และแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ เพื่อเพิ่มมูลค่าและขยายการใช้ประโยชน์ของแป้งเมล็ดขนุน (อมรรัตน์ และกมลทิพย์, 2546; ดารารัตน์ และคณะ 2554; Kittipongpatana & Kittipongpatana, 2011) ในปัจจุบันตลาดของอาหารปราศจากกลูเตน (Gluten-free Food) กำลังเติบโตอย่างรวดเร็วทั่วโลก คาดว่ามูลค่าของยอดขายทั่วโลกอาจสูงถึง 4,300 ล้านดอลลาร์สหรัฐ และมีแนวโน้มว่าจะเป็นที่ยอมรับมากขึ้นทั่วโลก (บงกช, 2555) การนำแป้งเมล็ดขนุนไปใช้เป็นส่วนผสมเค้กสำเร็จรูปปราศจากกลูเตนเป็นแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจในการเพิ่มมูลค่าของเมล็ดขนุน Takashima (2005) รายงานว่าส่วนผสมสับจี้เค้กสำเร็จรูปที่ทำให้สุกด้วยไมโครเวฟ สามารถเตรียมได้จากแป้งชนิดอื่นที่ไม่ใช่แป้งสาลีร่วมกับแป้งดัดแปรชนิดพรีเจลาไทน์ และเค้กที่ได้มีปริมาณและลักษณะปรากฏที่ดี แต่การใช้แป้งเมล็ดขนุนพรีเจลาไทน์ซึ่งโดยวิธีการหนึ่งในส่วนผสมของเค้กแบบไมโครเวฟ พบว่าเค้กที่ได้ยังมีความแน่นเนื้อต่ำ (ประไพพรรณ และกุลยา, 2555) จากการศึกษาของดารารัตน์ และคณะ (2554) พบว่าแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลาไทน์ที่เตรียมโดยวิธีที่แตกต่างกันมีคุณภาพต่างกัน โดยแป้งพรีเจลาไทน์ซึ่งที่เตรียมโดยใช้เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งคู่มีสมบัติการละลายและการดูดซับน้ำสูงกว่าแป้งพรีเจลาไทน์ที่เตรียมโดยวิธีการต้ม อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีการศึกษาถึงสมบัติทางเคมีกายภาพของแป้งพรีเจลาไทน์จากเมล็ดขนุนที่เตรียมได้โดยใช้เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดี่ยว ซึ่งมีราคาถูกกว่า การใช้งานและการบำรุงรักษาง่ายกว่าเครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งคู่ (Heldman & Lund., 1992) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาสมบัติทางเคมีกายภาพของแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลาไทน์โดยใช้เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดี่ยวเพื่อใช้ในผลิตภัณฑ์ส่วนผสมเค้กสำเร็จรูป เพื่อเป็นแนวทางในการขยายการใช้ประโยชน์จากแป้งเมล็ดขนุน ช่วยเพิ่มมูลค่าและลดการสูญเสียผลผลิตทางการเกษตร โดยการพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ส่วนผสมเค้กสำเร็จรูป

2. วิธีการ

2.1 ศึกษาสมบัติทางเคมีกายภาพของแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลาไทน์

2.1.1 การเตรียมแป้งดิบจากเมล็ดขนุน

เตรียมแป้งเมล็ดขนุน (Jackfruit Seed Flour, JSF) โดยใช้เมล็ดขนุนพันธุ์ทองประเสริฐ ตามวิธีที่ดัดแปลงจากดารารัตน์ และคณะ (2554) ซึ่งมีวิธีการเตรียมดังนี้ นำเมล็ดขนุนลอกเยื่อออก หั่นเป็นแผ่นบางให้มีความหนา 1 มิลลิเมตร อบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 8 ชั่วโมง บดและร่อนผ่านตะแกรงขนาด 100 เมช บรรจุในถุงพลาสติกและปิดผนึกแบบสุญญากาศ

2.1.2 การเตรียมแป้งพรีเจลาไทน์จากเมล็ดขนุนโดยใช้เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดี่ยว

เตรียมแป้งพรีเจลาไทน์จากเมล็ดขนุนพันธุ์ทองประเสริฐ ตามวิธีที่ดัดแปลงจากดารารัตน์ และคณะ (2554) นำมาลอกเยื่อออก หั่นเป็นแผ่นบางให้มีความหนา 1 มิลลิเมตร นำมาปั่นผสมกับน้ำกลั่น อัตราส่วน 1:1 (น้ำหนักต่อปริมาณ) กรองแยกกาก และตากตะกอนน้ำแป้งนาน 12 ชั่วโมง แยกส่วนใสและส่วนตะกอนสีน้ำตาลออก เตรียมแป้งให้มีความเข้มข้นร้อยละ 40 ทำแห้งด้วยเครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดี่ยว โดยแปรอุณหภูมิที่ผิวหน้าลูกกลิ้งเป็น 120, 130 และ 140 องศาเซลเซียส (DD-120, DD-130 และ DD-140) กำหนดความเร็วรอบของลูกกลิ้งเป็น 0.4 รอบต่อวินาที ระยะห่างระหว่างลูกกลิ้งและลูกกลิ้งเท่ากับ 0.1 มิลลิเมตร นำไปบดและร่อนตามวิธีข้อ 2.1.1 เปรียบเทียบกับตัวอย่างควบคุม (Control, C) ที่ไม่ได้ใช้เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดี่ยว นำไปอบแห้ง บด และร่อนเช่นเดียวกัน คำนวณร้อยละผลผลิต (% Yield) ของแป้งเมล็ดขนุน โดยชั่งน้ำหนักผลผลิตแป้งที่ได้เทียบกับน้ำหนักเมล็ดขนุนสดเริ่มต้นที่ยังไม่ได้ลอกเยื่อหุ้มเมล็ดออก

2.2 ศึกษาสมบัติทางเคมีกายภาพของแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลาไทน์ที่เตรียมได้

นำแป้งเมล็ดขนุนที่เตรียมได้มาวิเคราะห์สมบัติทางเคมีกายภาพ ได้แก่

2.2.1 ปริมาณความชื้นของแป้ง ตามวิธี AOAC (1990)

2.2.2 ค่าสี โดยใช้เครื่องวัดสี (Hunter Lab Miniscan, XE Plus, USA) วัดค่าความสว่าง (L^*) ค่าความเป็นสีแดง (a^*)

และค่าความเป็นสีเหลือง (b^*) และคำนวณค่าดัชนีความขาว (Whiteness Index, WI) จาก $100 - [(100-L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$

2.2.3 ดัชนีการละลายน้ำ (Water Solubility Index, WSI) และดัชนีการดูดซับน้ำ (Water Absorption Index, WAI)

(Anderson et al., 1969) ซึ่งตัวอย่างแป้ง 2.5 กรัม ใส่ลงในหลอดหมุนเหวี่ยง (Centrifuge Tubes) ที่มีฝาและทราบน้ำหนักแน่นอน เดิมน้ำ

กลั่น 30 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน คนทุกๆ 5 นาที เป็นเวลา 30 นาที นำไปเข้าเครื่องหมุนเหวี่ยงที่ 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที เทส่วนผสมลงในถ้วยอะลูมิเนียมที่ทราบน้ำหนัก นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส จนได้น้ำหนักคงที่ แล้วชั่งน้ำหนักเพื่อคำนวณหาดัชนีการละลายน้ำจากร้อยละน้ำหนักส่วนใดหลังจากอบแห้งต่อน้ำหนักตัวอย่างแป้งเริ่มต้น ซึ่งน้ำหนักตะกอนในหลอดหมุนเหวี่ยง เพื่อคำนวณหาดัชนีการดูดซับน้ำจากน้ำหนักตะกอนแป้งหลังการหมุนเหวี่ยงต่อน้ำหนักตัวอย่างแป้งเริ่มต้น

2.2.4 วิเคราะห์ความหนืด โดยใช้เครื่อง Rapid Visco Analyzer (RVA Starch Master, Perten Instruments AB, Sweden) ตามวิธีของ AACC (2000) โดยใช้สารละลายน้ำแป้ง (ความชื้นร้อยละ 14 น้ำหนักต่อน้ำหนัก, น้ำหนักทั้งหมด 28 กรัม) ตั้งโปรแกรมอุณหภูมิเริ่มต้น 50 องศาเซลเซียส ตั้งแต่เวลา 0-1 นาที โดย 10 วินาทีแรก ใช้ความเร็ว 960 รอบต่อนาที แล้วลดลงเป็น 160 รอบต่อนาที ตลอดการวิเคราะห์ จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 95 องศาเซลเซียส ที่อัตราเร็วคงที่ 12 องศาเซลเซียสต่อนาที และรักษาให้อุณหภูมิคงที่ที่ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที 30 วินาที แล้วลดอุณหภูมิลงมาที่ 50 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็วที่อุณหภูมิ 13 องศาเซลเซียสต่อนาที คงอุณหภูมิไว้ที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที

2.3 ศึกษาสมบัติทางกายภาพของเค้กที่เตรียมจากส่วนผสมสับปะรดเค้กสำเร็จรูปที่เตรียมจากแป้งเมล็ดขนุน

นำแป้งที่เตรียมได้มาเตรียมส่วนผสมสับปะรดเค้กสำเร็จรูป โดยใช้สูตรและวิธีทำที่ดัดแปลงจากวิธีของประไพพรรณ และกุลยา (2555) โดยส่วนผสมเค้กสำเร็จรูปประกอบด้วยแป้งเมล็ดขนุนและแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลาไทไนซ์ในอัตราส่วน 60:40 ในปริมาณร้อยละ 100 โดยน้ำหนักแป้ง และส่วนผสมอื่นๆ ได้แก่ น้ำตาล ไซรุ่มผง ไขมันผง เกลือ ผงฟู และโมโนไดกลีเซอไรด์ ในปริมาณร้อยละ 165, 50, 30, 6, 4, 6 และ 4 โดยน้ำหนักแป้ง ตามลำดับ นำส่วนผสมเค้กสำเร็จรูปมาเติมน้ำร้อยละ 80 ของน้ำหนักส่วนผสมแห้ง และคนส่วนผสมเข้าด้วยกัน เทเบตเตอร์ที่ได้ใส่ถ้วยพลาสติกสำหรับใช้กับเตาอบไมโครเวฟ นำไปอบด้วยเตาอบไมโครเวฟที่กำลังไฟ 600 วัตต์ เป็นเวลา 3 นาที 30 วินาที นำผลิตภัณฑ์ออกจากถ้วยพลาสติก ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำเค้กจากแป้งเมล็ดขนุนที่เตรียมได้มาประเมินคุณภาพดังนี้

2.3.1 วัดปริมาตรของเค้ก (Volume of cake) และปริมาตรจำเพาะของเค้ก (Specific volume of cake) โดยวิธีแทนที่เมล็ดงา คำนวณหาปริมาตรจำเพาะจากอัตราส่วนของปริมาตรเค้กต่อน้ำหนักเค้ก

2.3.2 ค่าสีของเนื้อเค้ก (Crumb) โดยใช้เครื่องวัดสี (Hunter Lab Miniscan, XE Plus, USA) รายงานค่าเป็นค่าความสว่าง (L^*) ค่าความเป็นสีแดง (a^*) และค่าความเป็นสีเหลือง (b^*)

2.3.3 วัดลักษณะเนื้อสัมผัสโดยใช้เครื่องวัดเนื้อสัมผัส (Texture analyzer, TA-XT Plus, UK) โดยใช้หัววัด (Probe) Cylindrical probe ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 35 มิลลิเมตร ความเร็ว 1 มิลลิเมตร/วินาที กดลงบนตัวอย่างเค้กที่มีขนาด $3 \times 3 \times 2$ เซนติเมตร เป็นระยะทางร้อยละ 25 ของตัวอย่างเค้กและค้างไว้เป็นเวลา 60 วินาที รายงานผลเป็นค่าความแน่นเนื้อ (Firmness) และค่า ค่าความยืดหยุ่น (Springiness)

2.4 วิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

วางแผนการทดลองแบบ Completely Randomized Design (CRD) และเปรียบเทียบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยด้วย Duncan's New Multiple Range Test (DMRT) ที่ระดับนัยสำคัญ 0.05

3. ผลและอภิปรายผล

3.1 สมบัติทางเคมีกายภาพของแป้งเมล็ดขนุน

การเตรียมแป้งพรีเจลาไทไนซ์จากเมล็ดขนุนโดยวิธีทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดียว แปรอุณหภูมิผิวหน้าลูกกลิ้งเป็น 120 130 และ 140 องศาเซลเซียส ได้ผลดังตารางที่ 1 พบว่าแป้งที่เตรียมได้มีปริมาณความชื้นอยู่ในช่วงร้อยละ 5.82-7.58 โดยวิธีการเตรียมแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลาไทไนซ์ที่เตรียมโดยใช้เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดียวที่อุณหภูมิผิวหน้าลูกกลิ้ง 120-140 องศาเซลเซียส ให้ปริมาณผลผลิตร้อยละ 12.87-15.81 ซึ่งได้ผลผลิตน้อยกว่าของดาร์วิน และคณะ (2554) ที่ศึกษาการเตรียมแป้งพรีเจลาไทไนซ์จากเมล็ดขนุนโดยใช้เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งคู่ที่อุณหภูมิผิวหน้าลูกกลิ้ง 120-140 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่ามีปริมาณผลผลิตร้อยละ 17.16-19.26 อาจเป็นผลเนื่องมาจากความแตกต่างของประสิทธิภาพของเครื่องมือที่ใช้ ได้แก่ เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้ง และเครื่องบดละเอียด รวมทั้งความแตกต่างของอายุการเก็บเกี่ยวของขนุน โดยองค์ประกอบทางเคมีของเมล็ดขนุนจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับอายุการเก็บเกี่ยว (Rahman et al., 1999) นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ผิวหน้าลูกกลิ้งเป็น 120 องศาเซลเซียส แป้งแป้งที่อบอยู่บนผิวหน้าของลูกกลิ้งยังคงมีความชื้นสูงและแห้งได้ช้า จึงเกาะติดกันเป็นแผ่นฟิล์มบริเวณลูกกลิ้ง ทำให้สูญเสียแป้งมาก ทั้งนี้เมื่อระดับอุณหภูมิที่ผิวหน้าลูกกลิ้งเป็น 130 องศาเซลเซียส ปริมาณผลผลิตแป้งพรีเจลาไทไนซ์ที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิที่ผิวหน้าลูกกลิ้งเป็น 130 และ 140 องศาเซลเซียส ปริมาณผลผลิตแป้งพรีเจลาไทไนซ์ที่ได้ไม่แตกต่างกัน ($p \geq 0.05$) ส่วนผลการวิเคราะห์ค่าความสว่าง (L^*) ค่าความเป็นสีแดง (a^*) ค่าความเป็นสีเหลือง (b^*) และค่าดัชนีความขาว (WI)

(ตารางที่ 1) พบว่าแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลิ่งและแป้งเมล็ดขนุนตัวอย่างควบคุมมีค่าความสว่างมากกว่าแป้งเมล็ดขนุนดิบ แต่มีค่าความเป็นสีแดง และค่าความเป็นสีเหลืองน้อยกว่า ($p < 0.05$) ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากวิธีการเตรียมแป้งพรีเจลลิ่งและแป้งตัวอย่างควบคุมมีการแยกส่วนตะกอนสีน้ำตาลที่อยู่ชั้นบนออกซึ่งประกอบด้วยเปลือก เส้นใย และผนังเซลล์บางส่วนออกไป ในขณะที่วิธีการเตรียมแป้งเมล็ดขนุนดิบใช้วิธีการเตรียมแบบไม่แห้งซึ่งไม่มีการแยกองค์ประกอบดังกล่าวออก เมื่อใช้อุณหภูมิที่ผิวหน้าลูกกลิ้งเพิ่มขึ้น (120-140 องศาเซลเซียส) พบว่าแป้งพรีเจลลิ่งที่เตรียมได้มีค่าความสว่างลดลง แต่ค่าความเป็นสีแดง และค่าความเป็นสีเหลืองเพิ่มขึ้น อาจเนื่องจากการใช้อุณหภูมิสูงในการเตรียมแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลิ่งทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาการเกิดสีน้ำตาลแบบ Maillard Reaction ระหว่างกรดอะมิโนและน้ำตาลรีดิวซ์ซึ่งเป็นองค์ประกอบในเมล็ดขนุน (นิธิยา, 2545)

ตารางที่ 1 ร้อยละผลผลิตและสมบัติของแป้งเมล็ดขนุนที่เตรียมด้วยวิธีต่างๆ

Sample	% Yield	L*	a*	b*	WI	WSI (%)	WAI (g/g)
JSF	30.10 ^a ±2.83	95.08 ^d ±0.05	0.36 ^a ±0.01	9.02 ^a ±0.01	89.72 ^e ±0.03	3.75 ^d ±0.05	2.78 ^c ±0.02
C	20.96 ^b ±0.83	97.18 ^a ±0.03	0.08 ^d ±0.04	3.06 ^e ±0.05	95.83 ^a ±0.04	5.99 ^c ±0.02	1.89 ^d ±0.00
DD-120	12.03 ^c ±0.69	96.07 ^b ±0.06	0.10 ^d ±0.01	7.19 ^d ±0.03	91.81 ^b ±0.03	7.19 ^b ±0.02	10.32 ^b ±0.25
DD-130	15.09 ^d ±0.52	96.01 ^b ±0.01	0.18 ^c ±0.03	7.46 ^c ±0.04	91.54 ^c ±0.02	7.36 ^{ab} ±0.29	11.31 ^a ±0.28
DD-140	15.81 ^d ±0.27	95.50 ^c ±0.05	0.23 ^b ±0.02	7.55 ^b ±0.02	91.21 ^d ±0.01	7.50 ^a ±0.02	11.33 ^a ±0.35

a,b,c,... หมายถึง ค่าเฉลี่ยที่มีตัวอักษรกำกับแตกต่างกันตามแนวตั้งมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$)

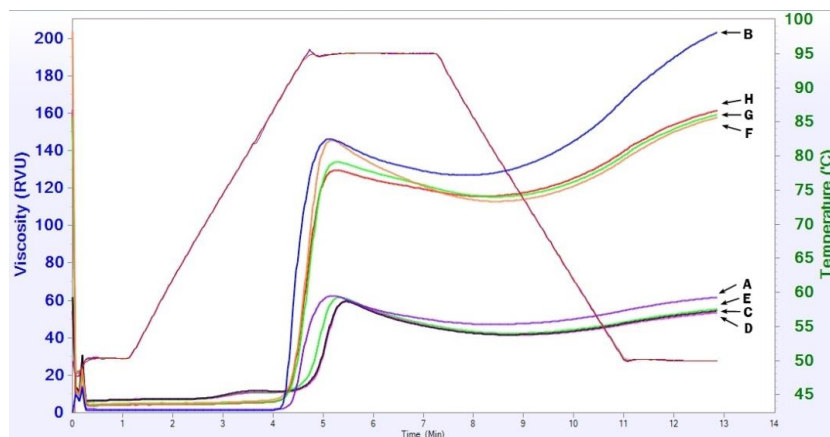
เมื่อวิเคราะห์ดัชนีการละลายน้ำ และดัชนีการดูดซับน้ำของแป้งพรีเจลลิ่งจากเมล็ดขนุนที่เตรียมโดยใช้เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดี่ยว เปรียบเทียบกับแป้งเมล็ดขนุนดิบและแป้งเมล็ดขนุนตัวอย่างควบคุม (ตารางที่ 1) พบว่าแป้งพรีเจลลิ่งจากเมล็ดขนุนที่เตรียมโดยใช้เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดี่ยวมีค่าดัชนีการละลายอยู่ในช่วงร้อยละ 7.19-7.50 และดัชนีการดูดซับน้ำอยู่ในช่วง 10.32-11.33 กรัมต่อกรัม ซึ่งมากกว่าแป้งเมล็ดขนุนดิบ และแป้งเมล็ดขนุนตัวอย่างควบคุม แสดงว่าแป้งพรีเจลลิ่งสามารถละลายและกระจายตัวได้ในน้ำเย็นหรือที่อุณหภูมิห้อง และสามารถดูดซับน้ำได้มากกว่าแป้งดิบ ซึ่งค่าการละลายและค่าการดูดซับน้ำมีความสัมพันธ์กัน โดยเมื่อค่าการละลายเพิ่มขึ้น ค่าการดูดซับน้ำมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย (Majzoubi et al., 2011) โดยแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลิ่งที่เตรียมโดยใช้เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดี่ยวมีสมบัติใกล้เคียงกับแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลิ่งที่เตรียมโดยใช้เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งคู่จากการศึกษาของดราว์ตัน และคณะ (2554)

จากการศึกษาสมบัติความหนืดของแป้งเมล็ดขนุนดิบ (JSF) แป้งเมล็ดขนุนตัวอย่างควบคุม (C) แป้งเมล็ดขนุนผสมแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลิ่งในอัตราส่วน 1:1 (JSF: DD-120, JSF: DD-130 และ JSF: DD-140) และแป้งเมล็ดขนุนตัวอย่างควบคุมผสมแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลิ่งในอัตราส่วน 1:1 (C:DD-120, C:DD-130 และ C:DD-140) ในอัตราส่วน 60:40 ด้วยเครื่อง RVA ได้ผลดังตารางที่ 2 และภาพที่ 1 เมื่อพิจารณาแป้งผสมของแป้งเมล็ดขนุนตัวอย่างควบคุมทุกตัวอย่าง พบว่ามี Pasting Temperature ต่ำกว่าแป้งผสมของแป้งเมล็ดขนุนทุกตัวอย่าง แต่มีค่า Peak Viscosity, Breakdown, Final Viscosity และ Setback สูงกว่า เมื่ออุณหภูมิที่ผิวหน้าลูกกลิ้งสูงขึ้นมีผลทำให้แป้งผสมของแป้งเมล็ดขนุนตัวอย่างควบคุมมีค่า peak viscosity และ breakdown ลดลง อาจเนื่องจากการเตรียมแป้งพรีเจลลิ่งโดยใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า ทำให้เม็ดแป้งเกิดเจลลิ่งในซีได้มากกว่า จึงมีเม็ดแป้งดิบเหลือน้อยและเม็ดแป้งดิบเกิดการพองตัวได้น้อย และมีความคงทนต่อแรงเฉือนขณะให้ความร้อนลดลง ค่า Peak Viscosity และ Breakdown จึงต่ำกว่า (สุนทร, 2555) ในขณะที่แป้งผสมของแป้งเมล็ดขนุนดิบทุกตัวอย่างมีสมบัติความหนืดไม่แตกต่างกัน ($p \geq 0.05$) และเมื่อพิจารณาสมบัติความหนืดของแป้งเมล็ดขนุนและแป้งตัวอย่างควบคุม พบว่าแป้งตัวอย่างควบคุมมีค่า Peak viscosity, Breakdown, Final Viscosity และ Setback สูงกว่าแป้งเมล็ดขนุน ทั้งนี้เนื่องจากวิธีการเตรียมแป้งที่แตกต่างกัน ทำให้แป้งที่ได้มีองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกัน โดยในงานวิจัยนี้เตรียมแป้งเมล็ดขนุนดิบโดยวิธีการไม่แห้ง และเตรียมแป้งเมล็ดขนุนตัวอย่างควบคุมโดยวิธีการไม่เปียก โดยแป้งเมล็ดขนุนที่ได้จากการไม่เปียกมีองค์ประกอบที่เป็นสสารสูงกว่าแป้งเมล็ดขนุนที่ได้จากการไม่แห้ง นอกจากนี้ยังมีองค์ประกอบอื่น ได้แก่ โปรตีน ไขมัน เถ้า ต่ำกว่าแป้งเมล็ดขนุนที่ได้จากการไม่แห้ง (Mukprasirt and Sajjaanantakul, 2004) จึงทำให้แป้งผสมของแป้งเมล็ดขนุนตัวอย่างควบคุมมีความหนืดสูงกว่าแป้งผสมของแป้งเมล็ดขนุนดิบ

ตารางที่ 2 สมบัติความหนืดของแป้งเมล็ดขนุนที่เตรียมได้

Sample	Pasting Temperature (°C)	Peak Viscosity (RVU)	Breakdown (RVU)	Final Viscosity (RVU)	Setback (RVU)
JSF	88.62 ^b ±1.29	59.39 ^d ±4.54	14.25 ^d ±2.89	59.86 ^c ±3.42	14.72 ^d ±0.72
JSF:DD-120	94.57 ^a ±0.45	58.31 ^d ±0.94	16.78 ^{cd} ±1.91	54.69 ^{cd} ±1.63	13.17 ^d ±0.51
JSF:DD-130	93.98 ^a ±0.88	59.97 ^d ±0.38	19.00 ^{bcd} ±0.79	53.81 ^d ±1.38	12.83 ^d ±0.82
JSF:DD-140	93.27 ^a ±0.80	59.42 ^d ±2.38	18.56 ^{bcd} ±0.72	53.78 ^d ±2.08	12.92 ^d ±0.46
C	87.87 ^b ±1.01	147.31 ^a ±1.35	19.89 ^{bc} ±0.79	206.97 ^a ±2.55	79.56 ^a ±2.35
C:DD-120	88.88 ^b ±0.51	139.56 ^b ±5.38	27.08 ^a ±5.96	159.11 ^b ±3.65	46.64 ^b ±2.05
C:DD-130	89.20 ^b ±0.05	134.94 ^b ±2.54	22.22 ^{ab} ±4.07	155.50 ^b ±3.70	42.78 ^c ±1.81
C:DD-140	88.68 ^b ±0.42	126.81 ^c ±3.35	15.94 ^{cd} ±2.23	157.92 ^b ±5.03	47.06 ^b ±0.65

a,b,c,... หมายถึง ค่าเฉลี่ยที่มีตัวอักษรกำกับความแตกต่างกันตามแนวดิ่งมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ (p<0.05)



ภาพที่ 1 กราฟความหนืดของแป้งเมล็ดขนุนที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ ด้วยเครื่อง RVA JSF (A), Control (B), JSF:DD-120 (C), JSF:DD-130 (D), JSF:DD-140 (E), C:DD-120 (F), C:DD-130 (G) และ C:DD-140 (H)

3.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเค้กที่เตรียมจากส่วนผสมสับน้ําเค้กลําเรือรูปที่เตรียมจากแป้งเมล็ดขนุน

เมื่อใช้แป้งเมล็ดขนุนปริเจลาทีโนซ์ที่เตรียมโดยใช้อุณหภูมิสูงขึ้น เนื้อเค้กมีความสว่างลดลง ส่วนค่าความเป็นสีแดง และค่าความเป็นสีเหลืองเพิ่มขึ้น (p<0.05) ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัดสีแป้งเมล็ดขนุนปริเจลาทีโนซ์ที่มีค่าความเป็นสีแดง และค่าความเป็นสีเหลืองเพิ่มขึ้น ส่วนปริมาตรจำเพาะของเค้กมีค่าเพิ่มขึ้น แต่มีความแน่นเนื้อและความยืดหยุ่นลดลง (p<0.05) อาจเนื่องจากแป้งปริเจลาทีโนซ์มีสมบัติการละลายและการดูดซับน้ำได้ดีกว่าแป้งดิบ จึงสามารถกักน้ำในผลิตภัณฑ์ได้ดี ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ค่าดัชนีการละลายและดัชนีการดูดซับน้ำของแป้งเมล็ดขนุนปริเจลาทีโนซ์ที่มีค่าสูงกว่าแป้งดิบ โดยมีรายงานว่า การใช้แป้งปริเจลาทีโนซ์ในผลิตภัณฑ์ขนมเค้กเพื่อช่วยเพิ่มการดูดซับน้ำ และเก็บฟองอากาศได้ดีขึ้น ทำให้เค้กมีความชุ่มชื้น และมีปริมาตรเพิ่มขึ้น ได้ลักษณะเนื้อเค้กที่มีความสม่ำเสมอ (Wilderjan et al., 2008)

ตารางที่ 3 สมบัติทางกายภาพของสับน้ําเค้กลําเรือรูปจากแป้งเมล็ดขนุน

Sample	Volume (cm. ³)	Specific Volume (cm. ³ /g)	L*	a*	b*	Firmness (N)	Springiness (%)
JSF:DD-120	223.47 ^b ±4.43	2.13 ^b ±0.02	68.45 ^a ±0.71	5.46 ^b ±0.34	34.34 ^b ±0.26	5.38 ^a ±0.18	50.39 ^a ±0.39
JSF:DD-130	237.27 ^a ±2.08	2.19 ^a ±0.04	67.52 ^b ±0.12	5.72 ^b ±0.06	36.11 ^a ±0.09	4.69 ^b ±0.13	50.48 ^a ±0.47
JSF:DD-140	240.94 ^a ±1.60	2.21 ^a ±0.01	66.10 ^c ±0.07	6.44 ^a ±0.11	36.44 ^a ±0.09	4.44 ^b ±0.12	49.28 ^b ±0.65

a,b,c,... หมายถึง ค่าเฉลี่ยที่มีตัวอักษรกำกับความแตกต่างกันตามแนวดิ่งมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ (p<0.05)

4. บทสรุป

แป้งพรีเจลลาทีไนซ์จากเมล็ดขนุนที่เตรียมโดยวิธีการใช้เครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดี่ยวมีค่าความสว่าง ดัชนีความขาว ดัชนีการละลายน้ำ และดัชนีการดูดซับน้ำสูงกว่าแป้งเมล็ดขนุนดิบและแป้งเมล็ดขนุนตัวอย่างควบคุม ($p < 0.05$) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องทำแห้งแบบลูกกลิ้งเดี่ยว ทำให้แป้งพรีเจลลาทีไนซ์มีค่าดัชนีการละลายน้ำ และดัชนีการดูดซับน้ำเพิ่มขึ้น และความหนืดของแป้งเมล็ดขนุนดิบผสมแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลาทีไนซ์มีอุณหภูมิการเกิดเจลสูงกว่าแป้งเมล็ดขนุนดิบ แป้งตัวอย่างควบคุม และแป้งตัวอย่างควบคุมผสมแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลาทีไนซ์ แต่มีค่า Breakdown, Final Viscosity และ Setback น้อยกว่าแป้งแป้งเมล็ดขนุนตัวอย่างควบคุม และแป้งตัวอย่างควบคุมผสมแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลาทีไนซ์ แต่แป้งพรีเจลลาทีไนซ์ที่อุณหภูมิการทำแห้ง 120-140 องศาเซลเซียส มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างนัยสำคัญทางสถิติ เมื่อนำมาใช้ในผลิตภัณฑ์เค้กที่เตรียมจากส่วนผสมสปีนจ์เค้กสำเร็จรูปที่เตรียมจากแป้งเมล็ดขนุน พบว่าทำให้เค้กมีปริมาตรจำเพาะเพิ่มขึ้น แต่มีความแน่นเนื้อและความยืดหยุ่นลดลงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$) แต่ค่าความแน่นเนื้อของเค้กที่ใช้แป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลาทีไนซ์ที่อุณหภูมิผิวหน้าลูกกลิ้ง 130 และ 140 องศาเซลเซียสมีค่าไม่แตกต่างกัน ($p \geq 0.05$) แต่อย่างไรก็ตามการนำไปใช้ในการผลิตเชิงอุตสาหกรรมควรต้องมีการศึกษาเพิ่มในด้านของความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจ และการทดสอบการยอมรับทางประสาทสัมผัสของผลิตภัณฑ์

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพาที่สนับสนุนทุนอุดหนุนการวิจัย ประจำปีงบประมาณ 2556

6. เอกสารอ้างอิง

- ดารารัตน์ นาคละออ อาภัสรา แสงนาค และกุลยา ลิมรุ่งเรืองรัตน์. (2554). การปรับปรุงคุณภาพของแป้งเมล็ดขนุนโดยวิธีการพรีเจลลาทีไนซ์. วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา. 16(1): น. 12-21.
- นิธิยา รัตนพานนท์. (2545). เคมีอาหาร. พิมพ์ครั้งที่ 1. สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์, กรุงเทพฯ.
- บงกช วรธนะภูติ. (2555). แนวคิดพัฒนาประเทศไทยจาก ATPAC: อาหารไร้สารกลูเตนและโอกาสของประเทศไทย. วันที่ค้นข้อมูล 20 ธันวาคม พ.ศ. 2556, เข้าถึงได้จาก http://www.ostc.thaiembdc.org/test2012/article_April_12.
- ประไพพรรณ เอมดวง และกุลยา ลิมรุ่งเรืองรัตน์. (2555). ผลของแป้งเมล็ดขนุนพรีเจลลาทีไนซ์ต่อสมบัติทางกายภาพของสปีนจ์เค้กที่อบด้วยไมโครเวฟซึ่งเตรียมจากส่วนผสมเค้กเมล็ดขนุนสำเร็จรูป. วารสารวิทยาศาสตร์การเกษตร. 43(2): น. 197-200.
- สุนทรี เจริญพร. (2555). ข้าวขึ้นรูปโดยกระบวนการเอกซ์ทรูชัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเทคโนโลยีอาหาร, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- อมรรัตน์ มุขประเสริฐ และกมลทิพย์ สัจจอนันตกุล. (2546). สมบัติทางกายภาพและเคมีของสตาร์ชจากเมล็ดขนุน. นวัตกรรมอาหารเพื่อสุขภาพ. การประชุมวิชาการอุตสาหกรรมเกษตร ครั้งที่ 5. ศูนย์นิทรรศการและการประชุมไบเทค บางนา กรุงเทพมหานคร.
- AACC. (2000). Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. 10th ed., American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN.
- AOAC. (1990). *Official Method of Analysis* (15th ed.). Arlington: The Association of Official Analytical Chemists.
- Heldman, D.R. and Lund, D.B. (1992), *Handbook of Food Engineering*, New York: Marcel Dekker, pp.186-189.
- Kittipongpatana O.S., and Kittipongpatana N. (2011). Preparation and physicochemical properties of modified jackfruit starches. *LWT - Food Science and Technology*. 44(8): 1766-1773.
- Majzoobi, M., Radi, M., Farahnaky, A., Jamalian, J., Tongdang, T., and Mesbahi, Gh. (2011). Physicochemical properties of pre-gelatinized wheat starch produced by a twin drum drier. *Journal of Agricultural Science and Technology*. 13: 193-202.
- Mukprasit, A., and Sajjaanantakul K. (2004). Physico-chemical properties of flour and starch from jackfruit seeds (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) compared with modified starches. *Int. Journal of Food Science and Technology*. 39: 271-276.
- Rahman, M.A., Nahar, N., Mian, A.J., and Mosihuzzaman, M. (1999). Variation of carbohydrate composition of two forms of fruit forms of fruit from jack tree (*Artocarpus heterophyllus* L.) with mature and climatic condition. *Food Chemistry*, 65, 91-97.
- Takashima, H. (2005). Sponge cake premix and method of manufacturing sponge cake by using said premix. US patent No.6,884,448 B2.
- Wilderjans, E., Pareyt, B., Goedaert, H., Brijs, K., and Delcour, J. A. (2008). The role of gluten in a pound cake system: A model approach based on gluten-starch blends. *Food Chemistry*, 110(4), 909-915.

ผลของเส้นใยธรรมชาติต่อค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับเสียงของโฟมยาง

The effect of natural fiber on sound absorption coefficient of Rubber foam

วรพล นันสุ¹, จิตติมา บุญทา¹, ศรารัตน์ มหาสารานนท์^{1*}, สุกัญญา รอส¹, แกร์เรธ รอส^{1,2}

Worraphol Nansu¹, Thitima Boontha¹, Sararat Mahasaronon^{1*}, Sukunya Ross¹ and Gareth M. Ross^{1,2}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

²อุทยานวิทยาศาสตร์ภาคเหนือตอนล่าง มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของเส้นใยธรรมชาติ ซึ่งเป็นสารตัวเติมในโฟมยาง โดยศึกษาหาสัดส่วนและชนิดของเส้นใยที่เหมาะสม เพื่อให้ได้วัสดุดูดซับเสียงที่เตรียมจากโฟมยางผสมเส้นใยธรรมชาติ ที่มีสมบัติทางกายภาพทางกลและทางเสียงที่ดีขึ้น คือ มีลักษณะของเซลล์แบบเปิด มีความหนาแน่นต่ำ มีการกระจายตัวของขนาดเซลล์ ซึ่งสมบัติทางกายภาพเหล่านี้ มีผลต่อการควบคุมการแพร่ผ่านของอากาศที่เป็นตัวกลางของการเคลื่อนที่คลื่นเสียง ซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับเสียงสูงของวัสดุพูนดูดซับเสียง นอกจากนี้แล้วต้องมีความสามารถในการทนต่อแรงกดอัดได้ดี และมีเปอร์เซ็นต์การยุบตัวหดตัวน้อย โดยทำการศึกษาค้นคว้าการเตรียมโฟมยางผสมเส้นใยธรรมชาติทั้งสามชนิด คือ เส้นใยกก เส้นใยตาล และชานอ้อย เพื่อเป็นตัวช่วยลดการยุบตัวหดตัวของโฟมยางและลดปริมาณการล้มของเซลล์โฟมยาง โดยศึกษาในปริมาณเส้นใย 2%, 4%, 6%, 8%, 10% โดยน้ำหนัก ซึ่งเมื่อนำโฟมยางที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติต่างๆ พบว่าโฟมยางที่ผสมเส้นใยกกในปริมาณ 8%โดยน้ำหนัก มีลักษณะของเซลล์ เป็นแบบเปิด (วิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM) มีความหนาแน่นต่ำมีความสามารถในการทนต่อแรงกดอัดได้ดีและไม่เสียสภาพเมื่อถูกแรงกดอัดมีเปอร์เซ็นต์การยุบตัวหดตัวน้อย (ตาม ASTM D 935-03) และมีค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดซับเสียงที่สูงมากในช่วงความถี่ 800 – 1,200 Hz

คำสำคัญ : โฟมยาง / เส้นใยธรรมชาติ / สัมประสิทธิ์การดูดซับเสียง

Abstract

The objective of this research was to study the effect of natural fiber on the sound absorption coefficient of rubber foam. The important properties of acoustical porous materials are the number of open cells, low density and pore size distribution. These properties can control sound propagation in porous media and relate directly to sound absorption performance. The three types of natural fibers were palmyra fiber, bagasse fiber and sedge fiber, which were used in order to decrease shrinkage and decrease amount of collapse. The following amounts of fiber were added 0, 2, 4, 6, 8 and 10 w/w%. In this work, it was found that rubber foam prepared with 8% w/w of sedge fiber had an open cell structure (characterised by scanning electron microscopy) due to the small amount of collapse and shrinkage; the foam also had a low density and good compression set resistance (ASTM D 395-03) and high absorption coefficient (BS EN ISO10534-2) in frequency range of 800-1200 Hz.

Keyword: Rubber foam / Natural fiber / Sound absorption coefficient

*Corresponding author. E-mail :saratam@nu.ac.th

1. บทนำ

เสียงเกิดจากการสั่นสะเทือนของวัตถุจากแหล่งกำเนิดเสียงด้วยความถี่ที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ความถี่ที่มนุษย์ไม่ได้ยินจนถึงความถี่ที่สามารถสร้างความรำคาญให้กับมนุษย์ได้ ดังนั้นจึงมีวิธีการลดเสียงเกิดขึ้นหลายวิธี ได้แก่ การดูดซับเสียง, การป้องกันเสียง, และการลดปริมาณของเสียง ในปัจจุบันวัสดุที่ถูกใช้อย่างแพร่หลายคือวัสดุดูดซับเสียงและวัสดุป้องกันเสียง โดยที่วัสดุพูนถูกใช้เป็นวัสดุดูดซับเสียงอย่างกว้างขวาง ในสาขาวิศวกรรมด้านการควบคุมเสียงกลไกในการดูดซับเสียงนี้คือเสียงจะเคลื่อนที่ผ่านวัสดุนี้และจะถูกเปลี่ยนแปลงจากคลื่นเสียงให้เป็นพลังงานความร้อนคุณสมบัติที่สำคัญที่สุดของวัสดุพูนที่สามารถดูดซับเสียงได้นั้นคือ มีรูพูนเป็นแบบเซลล์เปิดและมีความหลากหลายของขนาดของรูพูน (heterogeneous cell) คุณสมบัติเหล่านี้มีอิทธิพลต่อการแพร่ผ่านของอากาศและการสูญเสียแรงเสียดทานภายในวัสดุพูนนอกจากนี้วัสดุดูดซับเสียงที่มีคุณภาพที่ดีนั้นควรมีคุณสมบัติต่างๆดังต่อไปนี้ มีน้ำหนักเบาแข็งแรง ทนทานป้องกันไฟราคาไม่แพง และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมในปัจจุบันวัสดุพูนดูดซับเสียงได้มีการผลิตขายทางการค้าอย่างแพร่หลายตัวอย่างเช่นโฟมพอลิยูรีเทน (Polyurethane foam)[1] โฟมพอลิโพรพิลีน (Polypropylene foam)[2] โฟมพอลิโพลีเอทิลีน[3] เส้นใยแก้ว/พอลิโพรพิลีนคอมโพสิต[4] และโฟมพอลิยูรีเทนผสมยางรีไซเคิล[5, 6, 7] เป็นต้น โดยในงานวิจัยนี้มีความสนใจในการใช้เส้นใยธรรมชาติผสมกับน้ำยางธรรมชาติผลิตเป็นโฟมยางดูดซับเสียง และคาดว่าเส้นใยธรรมชาติที่เติมลงไปนี้จะทำให้โฟมยางมีความสามารถในการดูดซับเสียงมากขึ้น ขนาดของรูพูนเป็นเซลล์แบบเปิดและมีขนาดของรูพูนหลากหลายมากขึ้นโดยโฟมยางผสมเส้นใยธรรมชาตินี้สามารถช่วยแก้ไขปัญหาดังกล่าวทั้งมลพิษทางเสียงและของเสียทางการเกษตรนอกจากนี้งานนี้ยังสามารถสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับน้ำยางธรรมชาติและเส้นใยธรรมชาติได้อีกด้วย

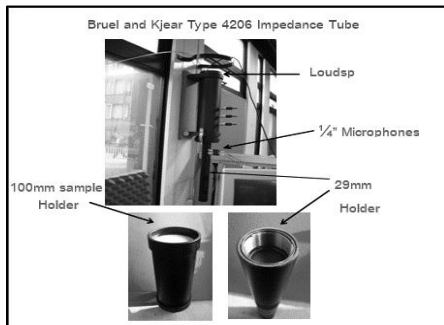
2. วิธีการ

การเตรียมโฟมยางดูดซับเสียงผสมเส้นใยธรรมชาติจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาชนิดของสารเติมฟองในการเตรียมโฟมยาง โดยพบว่าสารที่เหมาะสมในการเตรียมโฟมยางให้มีสมบัติทางกายภาพที่ดี มีความหนาแน่นต่ำ มีลักษณะเซลล์แบบเปิดคือ โพแทสเซียมโอเลต (potassium oleate) ในสัดส่วน 4% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิของการอบยางที่ 120 °C[8] โดยในการเตรียมโฟมยางนั้นจะใช้น้ำยางธรรมชาติที่มีความเข้มข้น 60% โดยมวลผสมด้วยสารวัลคาไนซ์ซัลเฟอร์ (vulcanizing agent) สารตัวเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ด้วย ซิงค์ไดเอทิลไดไธโอคาร์บาเมต (Zinc-N-diethyldithiocarbamate, ZDEC) ซิงค์-2-เมอร์แคปโทเบนโซไทอาโซล (Zinc-2-mercaptobenzothiazole, ZMBT) ไดฟีนิลกวานิดีน (Diphenyl guanidine, DPG) และซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide, ZnO) สารป้องกันการเสื่อมของยางด้วย วิงสแตย์แอล (Wingstay L) และ โซเดียมซิลิโคฟลูออไรด์ในขั้นตอนนี้จะเตรียมโฟมยางด้วยสารลดแรงตึงผิวโพแทสเซียมโอเลต 4 % โดยน้ำหนักและมีเส้นใยธรรมชาติที่เป็นสารเติมแต่งโดยเส้นใยธรรมชาติที่มี 3 ประเภท คือเส้นใยกก, เส้นใยตาล, และชานอ้อย ในปริมาณ 0 , 2 , 4 , 6 , 8 และ 10% โดยน้ำหนัก เทโฟมยางที่เตรียมได้ใส่ในแม่พิมพ์ปูนปลาสเตอร์แบบเปิดฝา (สูง 5 ซม. เส้นผ่าศูนย์กลาง 10 ซม.) นำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมงโดยจะเตรียมโฟมยางจำนวน 6 ชิ้น เมื่อได้ชิ้นงานตัวอย่างโฟมยางแล้วจึงนำมาตัดจำนวน 3 ชิ้นมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 29 มิลลิเมตรหนา 30 มิลลิเมตร เพื่อใช้ทดสอบหาค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดซับเสียง โดยวิธีมาตรฐาน BS EN ISO 10534-2. (ดังภาพที่ 1) และ 4 ชิ้น มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 100 มิลลิเมตรมีความหนา 30 มิลลิเมตรเพื่อใช้วัดความหนาแน่นและหาการกระจายตัวของขนาดรูพูนโดยคำนวณทั้งหมด 5 ตำแหน่ง ด้วยโปรแกรม Image Tool [9] และวิเคราะห์ผลขนาดของเซลล์และการกระจายตัวของเซลล์ด้วยโปรแกรม Excel (ดังภาพที่ 2,3) การหาคุณลักษณะโครงสร้างของโฟมยางด้วยเครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปีเพื่อหาขนาดของเซลล์ และความสามารถในการทนแรงกดอัด โดยวิธีมาตรฐาน ASTM D395-03(2008) (ดังภาพที่ 4)

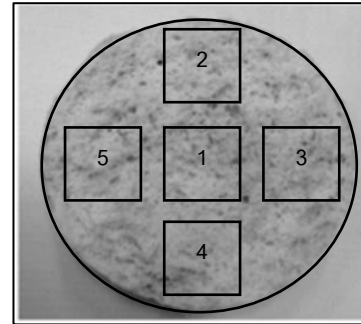
วิธีการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การทนแรงกดอัดของโฟมยาง ดังสมการ

$$\% \text{การทนแรงกดอัด} = \left(\frac{A-B}{A} \right) \times 100 \quad (1)$$

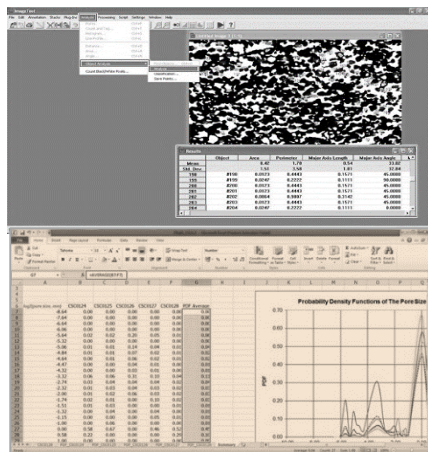
A = ความสูงของโฟมยางก่อนกด (cm) B = ความสูงของโฟมยางหลังกด (cm)



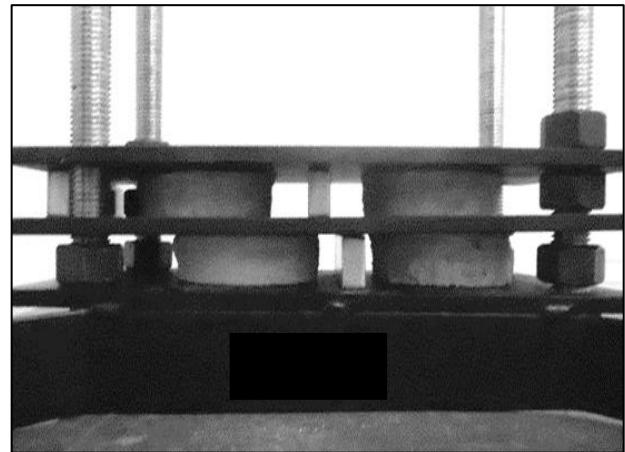
รูปที่ 1: เครื่องทดสอบค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดซับเสียง
โดยวิธีมาตรฐาน BS EN ISO 10534-2 ของโคมยาง



รูปที่ 2: การหาขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุน



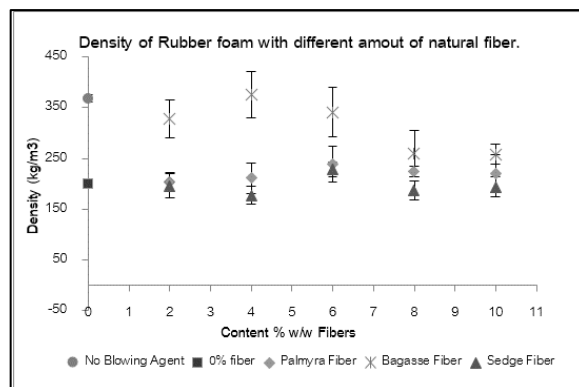
รูปที่ 3: การวิเคราะห์หาขนาดของรูพรุนและการกระจายตัว



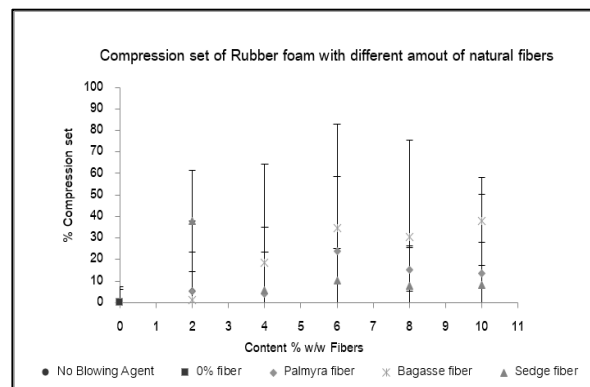
รูปที่ 4: เครื่องทดสอบความสามารถในการทนแรงกดอัดของรูพรุน
ของโคมยางด้วยโปรแกรม Image Tool และโปรแกรม Excel โดยวิธี
มาตรฐาน ASTM D395-03(2008).

3. ผลและอภิปราย

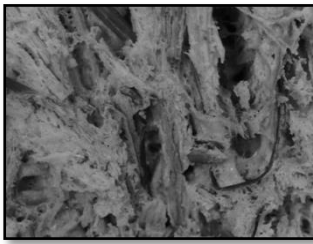
3.1 ผลของชนิดและปริมาณของเส้นใยตาล เส้นใยกก และขาน้อยที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโคมยางที่เตรียมได้



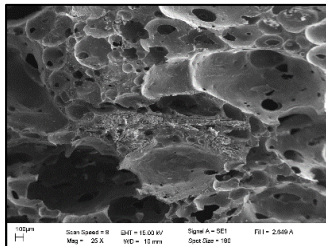
รูปที่ 5 : กราฟแสดงความหนาแน่นของโคมยางที่ผสมเส้นใย



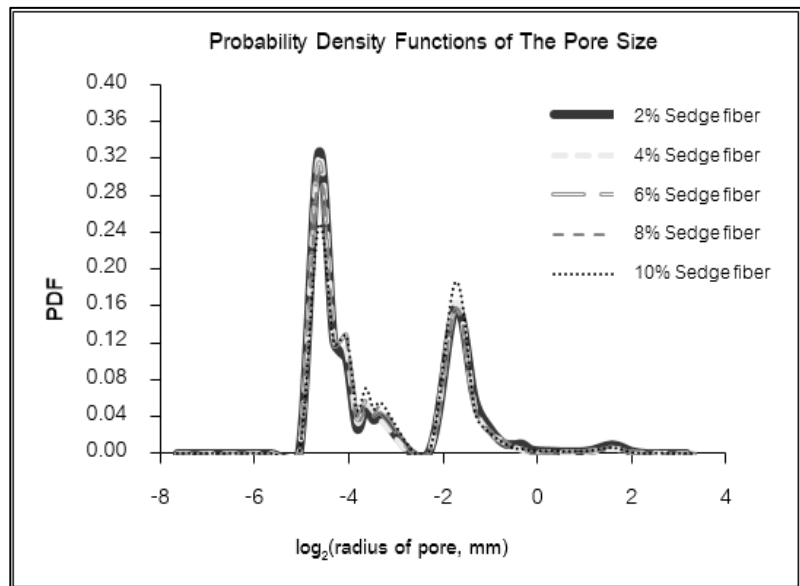
รูปที่ 6: กราฟแสดงความสามารถในการทนแรงกดอัดของโคมยาง
ธรรมชาติในปริมาณต่าง ๆ ที่มีเส้นใยธรรมชาติชนิดและปริมาณอื่น



รูปที่ 7: โฟมยางผสมเส้นใยแก้วด้วยกลีโกล
ไมโครสโคป(Microscope with camera)



รูปที่ 8 : โฟมยางผสมเส้นใยแก้วด้วย
กลีโกลเล็กตรอนไมโครสโคป (SEM)



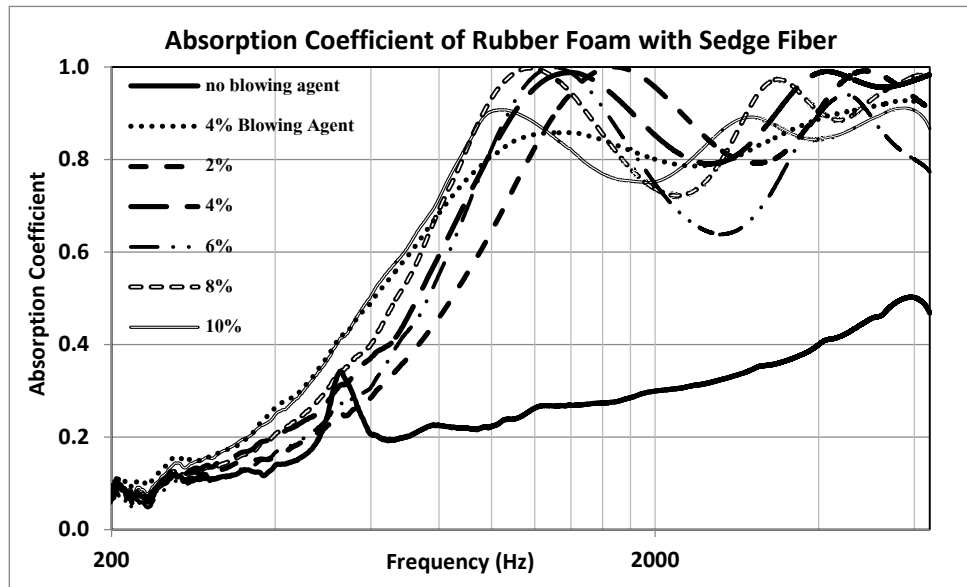
รูปที่ 9 : การกระจายตัวของเซลล์โฟมยางผสมเส้นใยแก้วในปริมาณต่างๆ

จากผลการทดลองตามรูปที่ 5 และ 6 พบว่าเมื่อมีการเติมเส้นใยธรรมชาติลงในโฟมยาง ทำให้โฟมยางมีความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของเส้นใยที่ใส่ลงไป และเมื่อนำความหนาแน่นของโฟมยางที่ผสมเส้นใยธรรมชาติทั้งสามชนิดมาเปรียบเทียบกับกันพบว่า โฟมยางที่ผสมสารตัวเติมเส้นใยขาน้อยนั้นทำให้โฟมยางมีความหนาแน่นมากที่สุด เนื่องด้วยในลักษณะทางกายภาพของขาน้อยแล้วนั้นมีรูพรุนที่ผิวทำให้สามารถดูดซับน้ำได้ดี และเมื่อนำไปผสมกับโฟมยางจึงทำให้โฟมยางนั้นมีลักษณะที่อุ้มน้ำ เมื่อผ่านกระบวนการเจริญเติบโตของเซลล์โฟมยางจึงทำให้โฟมยางมีลักษณะที่แข็ง เกิดการล้มของเซลล์ มีเปอร์เซ็นต์การยุบตัว หดตัวที่มาก และยังมีความสามารถในการคืนสภาพหลังจากถูกแรงกดอัดได้น้อยมากเมื่อพิจารณาโฟมยางที่ผสมเส้นใยตาลและเส้นใยกก พบว่า มีความหนาแน่นต่ำที่ใกล้เคียงกันแต่ด้วยลักษณะพื้นผิวของเส้นใยตาลนั้นมีความเรียบมัน ทำให้ในการยืดเกาะของน้ำยางเป็นไปไม่ได้มากนัก ทำให้โฟมยางที่เตรียมได้มีขนาดของเซลล์เล็ก ไม่มีความหลากหลายของเซลล์ การกระจายตัวของเส้นใยตาลในเนื้อโฟมยางก็ไม่ดีนักและมีความสามารถในการคืนสภาพหลังจากถูกแรงกดอัดที่น้อยใกล้เคียงกับเส้นใยขาน้อย และเมื่อเทียบกับเส้นใยกกจะพบว่า โฟมยางที่ผสมเส้นใยกกจะมีการขยายตัวของโฟมยางมาก มีความหนาแน่นที่ต่ำกว่าเส้นใยทุกชนิด และทำให้โฟมยางมีลักษณะของเซลล์ที่เป็นเซลล์แบบเปิดที่ใหญ่ขึ้น (ดังรูปที่ 3) เมื่อพิจารณารูปที่ 3 และ 4 จะพบว่า โฟมยางที่เตรียมได้นี้จะมีลักษณะของเซลล์เป็นแบบ กึ่งเปิด (semi-open cell) มีขนาดของเซลล์ที่หลากหลายขึ้น(heterogeneous cell)โดยพิจารณาได้จากกราฟที่ 9 ซึ่งแสดงกราฟค่าความน่าจะเป็นของการกระจายตัวของขนาดของเซลล์และเนื่องด้วยลักษณะทางกายภาพของเส้นใยกานั้นมีความขรุขระบนพื้นที่ผิวมาก ทำให้โฟมยางยึดเกาะกับเส้นใยกกได้ดี จึงทำให้มีความสามารถในการคืนตัวกลับหลังจากการถูกกดอัดได้ดี

3.2 ผลของความสามารถในการดูดซับเสียงของโฟมยางผสมเส้นใยธรรมชาติชนิดเส้นใยกก

ค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดซับเสียงนั้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณของเซลล์แบบเปิด ขนาดของรูพรุน และความหลากหลายของรูพรุนของวัสดุดูดซับเสียง จากผลการทดสอบหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับเสียงของโฟมยางผสมเส้นใยกกตามรูปที่ 10 พบว่าโฟมยางที่เตรียมได้ที่ไม่ใส่สารเพิ่มฟองมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับเสียงที่ต่ำมากเนื่องจากโฟมยางนั้นมีปริมาณสัดส่วนของเซลล์แบบเปิดที่น้อยกว่า ความพรุนมีค่าต่ำซึ่งพิจารณาได้จากความหนาแน่นที่สูงของโฟมยางนี้นั่นเอง และความหลากหลายของขนาดเซลล์นั้นน้อย และเมื่อใส่สารเพิ่มฟองลงไปทำให้โฟมยางมีค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดซับเสียงที่ดีขึ้น เมื่อมีการเติมเส้นใยลงไปปริมาณต่างๆ พบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดซับเสียงที่สูงขึ้นกว่าที่ไม่ใส่สารเพิ่มฟองและใส่สารเพิ่มฟองเพียงอย่างเดียวในช่วงความถี่ที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งน่าจะเนื่องมาจากมีปริมาณสัดส่วนของเซลล์แบบ

เปิดเพิ่มมากขึ้น มีการกระจายตัวของขนาดของเซลล์ที่หลากหลายและค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดซับเสียงที่ได้นั้นจะต้องมีค่าการดูดซับเสียงตั้งแต่ 0.8 – 1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีความสามารถในการดูดซับเสียงได้มากกว่าร้อยละ 80 และช่วงความถี่ที่ 800 – 1,200 Hz เป็นช่วงความถี่ที่สร้างความรำคาญให้กับหูของมนุษย์ได้ เมื่อพิจารณา ค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดซับเสียงของโฟมยางในสัดส่วนต่างๆ พบว่า ในปริมาณเส้นใย 8% โดยน้ำหนัก ทำให้มีค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดซับเสียงที่ดีที่สุดในช่วงความถี่ 800-1,200 Hz ซึ่งเป็นสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุด



รูปที่ 10: กราฟแสดงค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดซับเสียงของโฟมยางผสมเส้นใยกกในปริมาณต่าง ๆ

4. บทสรุป

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของเส้นใยธรรมชาติที่ทำให้โฟมยางดูดซับเสียงมีสมบัติทางกายภาพและทางกลที่ดี ซึ่งจากงานวิจัยนี้พบว่า โฟมยางที่ผสมเส้นใยกกในปริมาณ 8% โดยน้ำหนัก ทำให้โฟมยางที่ได้มีสมบัติทางกายภาพทางกลและทางเสียงที่ดีคือ มีลักษณะของเซลล์เป็นแบบเปิด มีขนาดของเซลล์ที่หลากหลาย (heterogeneous cell) มีความหนาแน่นต่ำ มีความสามารถในการคืนสภาพหลังจากการถูกแรงกดอัดได้ดี และไม่เสียสภาพเมื่อถูกแรงกดอัด มีเปอร์เซ็นต์การยุบตัวหดตัวน้อย และมีค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดซับเสียงที่สูงมาก อีกทั้งวัสดุดูดซับเสียงที่ได้ผลิตขึ้นนี้ยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เป็นการนำสิ่งที่มีอยู่เป็นจำนวนมากในชุมชนมาใช้ให้เกิดประโยชน์ให้ได้มากที่สุด เป็นการช่วยลดปัญหาขยะ และโฟมยางผสมเส้นใยธรรมชาตินี้ยังมีต้นทุนการผลิตที่ไม่สูงมากนักและจัดเป็นสารที่ได้มาจากธรรมชาติ ถ้าเมื่อใช้หมดไปแล้ว สามารถที่จะผลิตขึ้นมาใหม่หรือทดแทนได้โดยใช้เวลาที่ไม่นานนักเมื่อเทียบกับโฟมชนิดอื่น

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยนครสวรรค์ที่ให้การสนับสนุนในด้านงานวิจัย คณะวิทยาศาสตร์ที่ให้การสนับสนุนงบประมาณในการทำงานวิจัยนี้ ภาควิชาเคมีที่อนุเคราะห์สถานที่ในการทำการศึกษาค้นคว้างานวิจัย ขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาและผู้ที่เกี่ยวข้องในการให้คำปรึกษาชี้แนะ แนะนำ ในเรื่องการทำงานวิจัยนี้จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] C. Zhang, J. Li, Z. Hu, F. Zhu and Y. Huang, Correlation between the acoustic and porous cell morphology of polyurethane foam: Effect of interconnected porosity, *Materials and Design*, 41 (2012) 319-325.
- [2]McRae, J.D., Naguib, H.E. and Atalla, N. (2010) "Mechanical and acoustic performance of compression molded open-cell polypropylene foams", *Journal of Applied Polymer Science*, 116, pp. 1106-1115.
- [3] Rodriguez-Perez, M.A., Alvarez-Lainez, M. And Saja, J.A. (2009) "Microstructure and physical properties of open-cell polyolefin foams", *Journal of Applied Polymer Science*, 114, pp. 1176-1186.
- [4] Yilmaz, N.D., Banks-Lee, P., Powell, N.B. and Michielsen, S. (2011) "Effects of porosity, fiber size, and layering sequence on sound absorption performance of needle-punched nonwovens", *Journal of Applied Polymer Science*, 121, pp. 3056-3069.
- [5] Mahasaranon, S., Horoshenkov, K.V., Khan, A. and Benkreira, H., "The effect of continuous pore stratification on the acoustic absorption in open cell foams", *Journal of Applied Physics*, 111, 084901(2012).
- [6] Mahasaranon, S., Horoshenkov, K.V., Khan, A. and Benkreira, H., The use of stratification to optimise the sound absorption of porous materials, *Symposium on the acoustics of poro-elastic materials*, 14-16 December 2011, Ferrara, Italy .
- [7] Mahasaranon, S., Horoshenkov, K.V., Khan, A. and Benkreira, H., Acoustic Porous Materials based on polyurethane foam and granulated tyre waste, *Second international Symposium Frontiers in Polymer Science*, 29-31 May 2011, Centre de Congress Lyon, France.
- [8]Nansu, W.,Boontha, T.Mahasaranon, S., Ross, S. and Ross, G., The 39th Congress on Science and Technology of Thailand, October 21-23, 2013 at BITEC, Bangkok, Thailand.
- [9] G. Pispola, K.V. Horoshenkov and A. Khan, *J. Acoust. Soc. Am.*, 121(2), (2007) 961-966.

การศึกษาประสิทธิภาพของตัวดูดซับพอลิไวนิลพอลิไพโรลิโดนสำหรับการวิเคราะห์ คาเฟอีนและพอลิฟีนอลอย่างเป็นลำดับด้วยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมตรี

Efficiency Study of Polyvinylpolypyrrolidone as the Adsorbent for Sequential Analysis of Caffeine and Polyphenol by Spectrophotometry

ดารณี บัดตา¹, กาญจนา วัดละเอียด², และ สิริพัชร สุธีรภัทรานนท์^{2*}

Daranee Pudta¹, Kanchana Watla-iad² and Siripat Suteerapataranon^{2*}

¹ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

^{2*} สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

บทคัดย่อ

การวิเคราะห์คาเฟอีนและพอลิฟีนอลอย่างเป็นลำดับนั้น มีความสำคัญต่อการศึกษาผลดีและผลเสียต่อร่างกายของการดื่มชา การวิเคราะห์อย่างเป็นลำดับนั้นต้องอาศัยตัวดูดซับเพื่อแยกพอลิฟีนอลก่อนและวิเคราะห์คาเฟอีน จากนั้นจึงชะพอลิฟีนอลออกมาสำหรับวิเคราะห์ต่อไป ในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาเบื้องต้นถึงประสิทธิภาพของตัวดูดซับพอลิไวนิลพอลิไพโรลิโดนสำหรับการวิเคราะห์คาเฟอีนและพอลิฟีนอลอย่างเป็นลำดับโดยบรรจุพอลิไพโรลิโดนในคอลัมน์ จากนั้นศึกษาร้อยละการได้กลับคืนของคาเฟอีนและพอลิฟีนอลที่ผ่านคอลัมน์ ผลการทดลองแสดงว่าร้อยละการได้กลับคืนของคาเฟอีน อยู่ในช่วงร้อยละ 93-98 ส่วนร้อยละการได้กลับคืนของพอลิฟีนอลที่ชะด้วยอะซิโตน 70% อยู่ในช่วงร้อยละ 18-44 โดยเมื่อเพิ่มปริมาตรของตัวชะไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญของร้อยละการได้กลับคืน นอกจากนี้พบว่าเอทานอลไม่สามารถชะพอลิฟีนอลออกจากตัวดูดซับพอลิไวนิลพอลิไพโรลิโดนได้

คำสำคัญ : คาเฟอีน / พอลิฟีนอล / พอลิไวนิลพอลิไพโรลิโดน

Abstract

Sequential analysis of caffeine and polyphenols is important for the investigation of benefits and adverse effects of tea beverage. To analyze them sequentially, an adsorbent is required for firstly adsorbing polyphenols and analyzing for caffeine, then eluting polyphenols for next step analysis. Thus, this work aimed to study preliminarily the efficiency of polyvinylpolypyrrolidone (PVPP) for sequential analysis of caffeine and polyphenols. PVPP was packed in a column. Caffeine and polyphenols standard solutions were loaded into the column to find %recovery of both standards. The results showed that %recovery of caffeine was in the range of 93-98%. However, %recovery of polyphenols, eluted with 70% acetone, was in the range of 18-44%. The %recovery was not significantly different when the volume of the eluent was increased. Moreover, it was found that ethanol was not capable of eluting polyphenols from PVPP.

Keywords : Caffeine/ Polyphenols / Polyvinylpolypyrrolidone

Corresponding author. E-mail : siripat@mfu.ac.th

1. บทนำ

ชาเป็นเครื่องดื่มเพื่อสุขภาพ นิยมดื่มกันอย่างแพร่หลาย (Anesini, 2008; Zhao, 2008) เนื่องจากชามีสารต้านอนุมูลอิสระ เช่น คาเทชิน (Catechins), ฟลาโวนอยด์ (Flavonoids), ทีอะฟลาวิน (Theaflavins) และ ทีเอรูบิกัน (Thearubigins) (Suteerapataranon, 2008; ชีรพงษ์, 2555) ซึ่งสารเหล่านี้ช่วยในการต้านมะเร็ง ลดระดับคอเลสเตอรอล และไตรกลีเซอไรด์ในเลือด อีกทั้งยังกระตุ้นระบบภูมิคุ้มกัน ด้านแบคทีเรียและไวรัส (Zuo, 2002; Khan, 2007) อย่างไรก็ตามนอกจากสารต้านอนุมูลอิสระแล้วยังมีสารอื่นที่อาจมีผลเสียต่อร่างกายหากได้รับในปริมาณมากเกินไป เช่น คาเฟอีน (Caffeine) เนื่องจากคาเฟอีนมีฤทธิ์กระตุ้นหัวใจ ระบบหายใจ และระบบประสาทส่วนกลาง หากดื่มชาปริมาณมากอาจทำให้ได้รับคาเฟอีนปริมาณมากเกินไป ส่งผลให้เกิดอาการหงุดหงิด ปวดศีรษะ ใจสั่น และปวดท้องได้ (Jun, 2009; Suteerapataranon, 2009) ดังนั้นการวิเคราะห์ปริมาณคาเฟอีนและสารต้านอนุมูลอิสระในชาจึงมีความสำคัญอย่างมาก

การวิเคราะห์สารต้านอนุมูลอิสระและคาเฟอีนในชาอาจทำได้โดยวิเคราะห์แยกกัน หรือพร้อมกัน วิธีที่ใช้วิเคราะห์คาเฟอีน ได้แก่ Spectrophotometry, Liquid Chromatography (LC), High Performance Liquid Chromatography (HPLC), Capillary Electrophoresis (CE), Voltammetry Mass Spectrometry (MS), Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Attenuated Reflectance (FTIR-ATR) Spectroscopy (Horie, 2002; Najaf, 2003; Yamauchi, 2008; Jun, 2009; Suteerapataranon, 2009) เทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ฟอลิฟินอลได้แก่ Spectrophotometry (Turkmen, 2006; Shagnaghi, 2008) Fourier Transform Near Infrared (FT-NIR) Spectroscopy (Chen, 2006) HPLC, GC, CE Supercritical fluid chromatography (SFC) (Zhang, 2003) Flow Injection Analysis (FIA) Spectrophotometry (Suteerapataranon, 2008) ส่วนวิธีวิเคราะห์คาเฟอีนและฟอลิฟินอลพร้อมกัน ได้แก่ เทคนิค HPLC (Goto, 1996; Zuo, 2002) และเทคนิค Near-infrared reflectance spectroscopy (Chen, 2006)

จากวิธีวิเคราะห์ข้างต้น การวิเคราะห์แยกกัน ทำได้ง่ายแต่ใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน และยุ่งยากในการเตรียมสาร แต่วิธีที่วิเคราะห์พร้อมกัน แม้ใช้เวลาสั้น แต่ต้องอาศัยเทคนิคขั้นสูงและเครื่องมือที่ใช้ราคาแพง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจการวิเคราะห์อย่างเป็นลำดับ โดยใช้เทคนิคที่ไม่ยุ่งยาก เช่น UV-Vis spectrophotometry เพราะเป็นวิธีที่ง่ายและเครื่องมือราคาถูก ในการวิเคราะห์คาเฟอีนและฟอลิฟินอลอย่างเป็นลำดับนั้นต้องแยกสารทั้งสองตัวออกจากกันเพราะฟอลิฟินอลบางชนิดเช่น Flavan-3-ols Oxidized polyphenols Theaflavins และ Thearubigins สามารถทำปฏิกิริยากับคาเฟอีนได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นตะกอนสีขาว ซึ่งรบกวนการวิเคราะห์ได้ (Copeland, 1998; Ishizu, 2009; Couzinet-Mossion, 2010) การแยกคาเฟอีนและฟอลิฟินอลออกจากกันสามารถทำได้โดยใช้สารดูดซับ (Adsorbent) จับฟอลิฟินอลไว้ก่อน เพื่อวิเคราะห์คาเฟอีนในสารละลาย จากนั้นใช้ตัวทำละลายชะฟอลิฟินอลออกมา สารที่ใช้เป็นตัวดูดซับฟอลิฟินอลมีหลายชนิด ได้แก่ C_{18} reversed-phase column (Zuo, 2002) Octadecylsilyl column (Nishitani, 2004) Macroporous crosslinked poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (Zhao, 2008) CATUFM-adsorption resin (Li, 2005) และ Polyvinylpyrrolidone (PVPP) (Horie, 2002; Magalhaes, 2010)

Polyvinylpyrrolidone (PVPP: C_6H_9NO)_n เป็นสารสังเคราะห์ มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งเกิดจากการ Cross-linked โมโนเมอร์ของ polyvinylpyrrolidone (PVP) ทำให้ PVPP ไม่ละลายน้ำ กลไกของการจับฟอลิฟินอลของ PVPP คือ การสร้างพันธะไฮโดรเจนระหว่างกลุ่มคาร์บอนิลใน Polyamide ของ PVPP และไฮโดรเจนในหมู่ฟีนอล เนื่องจาก PVPP มีราคาถูกและมีประสิทธิภาพในการจับฟอลิฟินอลสูง จึงเป็นที่นิยมใช้ในการกำจัดคาเทชินในชาเพื่อการวิเคราะห์คาเฟอีน นอกจากนี้ ในอุตสาหกรรมเครื่องดื่ม เช่น เบียร์ และไวน์ มีการใช้ PVPP ในการกำจัดฟอลิฟินอลเพื่อไม่ให้เครื่องดื่มมีรสขม เนื่องจากการทำปฏิกิริยาระหว่างฟอลิฟินอลและโปรตีน (Dong, 2011; Magakgaes, 2010)

ดังนั้นงานวิจัยนี้ จึงสนใจศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับและการปลดปล่อยฟอลิฟินอล และคาเฟอีนอย่างเป็นลำดับของตัวดูดซับ PVPP ที่บรรจุในคอลัมน์อย่างง่าย และศึกษาผลของชนิดและปริมาณของตัวชะ เพื่อจะได้นำไปใช้ในการวิเคราะห์ฟอลิฟินอลและคาเฟอีนอย่างเป็นลำดับด้วยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมตรีร่วมกับการแยกแบบออนไลน์ต่อไป

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมคอลัมน์ PVPP

ในการศึกษาการวิเคราะห์คาเฟอีนและพอลิฟีนอลอย่างเป็นลำดับนี้ได้ใช้คอลัมน์ PVPP เป็นตัวดูดซับพอลิฟีนอล ซึ่งเตรียมโดยชั่ง PVPP 0.1 กรัมใส่ในกระบอกชัตยา โดยส่วนปลายทั้งสองด้านของกระบอกชัตยาบรรจุด้วยสำลี เพื่อป้องกันไม่ให้ PVPP ออกจากคอลัมน์ จากนั้นปรับสภาพของ PVPP ก่อนใช้ด้วยสารละลายเมทานอล: น้ำ: กรดแอสติก (20:79:1) ปริมาตร 2 มล. และตามด้วย 1% กรดแอสติก ปริมาตร 2 มล. (Yamauchi, 2007)

2.2 การศึกษาร้อยละการได้กลับคืนของคาเฟอีนที่ผ่านคอลัมน์ PVPP

นำสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน ความเข้มข้น 50 มก./ล. ปริมาตร 5 และ 10 มล. ผ่านคอลัมน์ทั้งแบบบรรจุ PVPP และไม่บรรจุ PVPP (กระบอกชัตยาเปล่าเพื่อตรวจสอบให้แน่ใจว่าคาเฟอีนไม่ถูกดูดซับไว้ในคอลัมน์ที่ไม่ได้บรรจุ PVPP) เก็บสารละลายที่ผ่านคอลัมน์และปรับปริมาตรสุดท้ายเป็น 10 มล. จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ปริมาณคาเฟอีนด้วยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมตรี (วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 273 นาโนเมตร) และคำนวณหาร้อยละการได้กลับคืนของคาเฟอีน

2.3 การศึกษาประสิทธิภาพของคอลัมน์ PVPP ในการดูดซับและปลดปล่อยพอลิฟีนอลทั้งหมด

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ใช้สารละลายมาตรฐานกรดแกลลิก (Gallic acid) เป็นตัวแทนของพอลิฟีนอล ซึ่งมีหน่วยวัดเป็น มก. เทียบเท่ากรดแกลลิก (mg Gallic acid Equivalent) โดยนำสารละลายมาตรฐานกรดแกลลิก 1.25 และ 2.50 มก. เทียบเท่ากรดแกลลิก ผ่านคอลัมน์ทั้งแบบบรรจุ PVPP และไม่บรรจุ PVPP เก็บสารละลายที่ผ่านคอลัมน์และปรับปริมาตรสุดท้ายเป็น 10 มล. จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ปริมาณพอลิฟีนอล โดยนำสารละลายที่ได้ 2.5 มล. ผสมกับ 7.5% Folin–Ciocalteu รีเอเจนต์ ปริมาตร 5 มล. พักสารไว้ประมาณ 3-8 นาที จากนั้นเติม 1% โซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาตร 2 มล. และปรับปริมาตรสารละลายให้ได้ 25 มล. จากนั้นพักสารละลายไว้ 2 ชั่วโมง เมื่อครบเวลานำสารละลายไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 763 นาโนเมตรด้วยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมตรี (ดัดแปลงวิธีจาก Suteerapataranon, 2008) สำหรับการหาประสิทธิภาพการดูดซับของ PVPP คำนวณจากสมการดังนี้

$$\frac{(X_{GA,i} - X_{GA,f})}{X_{GA,i}} \times 100\% \quad (1)$$

โดย $X_{GA,i}$ = ปริมาณกรดแกลลิกเริ่มต้น

$X_{GA,f}$ = ปริมาณกรดแกลลิกในสารละลายที่ผ่านคอลัมน์แล้ว

การหาร้อยละการได้กลับคืนของพอลิฟีนอลทำได้โดยชั่งสารละลายมาตรฐานกรดแกลลิกที่ถูกดูดซับในคอลัมน์ ด้วย 70% อะซิโตน หรือ 100% เมทานอล ปริมาตร 5 และ 10 มล. เก็บสารละลายที่ผ่านคอลัมน์และปรับปริมาตรเป็น 10 มล. จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ปริมาณพอลิฟีนอลโดยใช้เทคนิคสเปกโทรโฟโตเมตรี

3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

3.1 การศึกษาร้อยละการได้กลับคืนของคาเฟอีนที่ผ่านคอลัมน์ PVPP

เมื่อผ่านสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน ความเข้มข้น 25 และ 50 มก./ล. ลงในคอลัมน์ที่ไม่บรรจุ PVPP พบว่า ร้อยละการได้กลับคืนเป็น 101 ± 0 และ 100 ± 3 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าคาเฟอีนสามารถผ่านคอลัมน์ที่ไม่บรรจุ PVPP ออกมาได้ทั้งหมด (ดังตารางที่ 1)

สำหรับการศึกษาร้อยละการได้กลับคืนของคาเฟอีนที่ผ่านคอลัมน์บรรจุ PVPP พบว่า เมื่อผ่านสารมาตรฐานคาเฟอีนความเข้มข้น 25 และ 50 มก./ล. ลงในคอลัมน์ที่บรรจุ PVPP ร้อยละการได้กลับคืนของคาเฟอีน เท่ากับ 93 ± 8 และ 98 ± 4 (ดังตารางที่ 3.1) ซึ่งอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้และเป็นไปในทางเดียวกันกับงานวิจัยอื่นที่ได้รายงานมาก่อน (Nakakuki, 1999; Yamauchi, 2007) อย่างไรก็ตาม การทดลองพบว่า สัญญาณของแบล็ค (Blank) ที่ได้จากกริใช้น้ำผ่านคอลัมน์ที่บรรจุ PVPP นั้นค่อนข้างสูง (ค่าการดูดกลืนแสงที่ 273 นาโนเมตร = 0.042 ± 0.035) เมื่อเทียบกับสัญญาณของแบล็ค ที่ได้จากกริใช้น้ำผ่านคอลัมน์ที่ไม่บรรจุ PVPP (ค่าการดูดกลืนแสงที่ 273 นาโนเมตร = 0.006 ± 0.005) อาจเกิดจากการใช้สำลีบรรจุที่ปลายทั้งสองด้านของกระบอกชัตยาและการใช้แรงดันจากก้านกระบอกชัตยาดันสารละลายให้

ผ่านคอลัมน์ ซึ่งอาจทำให้อนุภาคของ PVPP ผ่านลำสีออกมาได้เล็กน้อย ทั้งนี้ งานวิจัยอื่นที่ศึกษาการดูดซับของ PVPP นั้นใช้ฟริต (Frit) ปิดปลายคอลัมน์หรือใช้คาร์ทริดจ์ (Cartridge) ที่มีจำหน่ายอยู่ จึงอาจไม่เกิดปัญหาดังกล่าว (Yamauchi, 2007; Yamauchi, 2008)

ตารางที่ 1 ร้อยละการได้กลับคืนของคาเฟอีนที่ผ่านคอลัมน์

คอลัมน์	ความเข้มข้นของคาเฟอีน (มล./ล)		ร้อยละการได้กลับคืน *
	ก่อนผ่านคอลัมน์	หลังผ่านคอลัมน์ *	
ไม่มี PVPP	25.0	25.4 ± 0.04	101 ± 0
	50.0	51.9 ± 1.52	100 ± 3
มี PVPP	25.0	21.2 ± 1.92	93 ± 8
	50.0	51.6 ± 2.11	98 ± 4

หมายเหตุ * ค่าเฉลี่ย ± ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)

3.2 การศึกษาประสิทธิภาพของคอลัมน์ PVPP ในการดูดซับและปลดปล่อยพอลิฟีนอลทั้งหมด

ผลการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับพอลิฟีนอลด้วยคอลัมน์ PVPP พบว่า คอลัมน์ PVPP สามารถดูดซับพอลิฟีนอลไว้ได้ร้อยละ 100 เมื่อใช้ปริมาณพอลิฟีนอล 1.25 มก. แต่เมื่อใช้ปริมาณพอลิฟีนอล 2.50 มก. คอลัมน์ PVPP สามารถดูดซับพอลิฟีนอลไว้ได้เพียงร้อยละ 64 (ดังตารางที่ 2) ผลการทดลองดังกล่าวไม่สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งพบว่า PVPP 0.1 กรัมสามารถดูดซับพอลิฟีนอลในตัวอย่างน้ำชาไว้ได้ทั้งหมด โดยไม่ได้รายงานปริมาณพอลิฟีนอลในน้ำชา (Yamauchi, 2007; Yamauchi, 2008) จากการศึกษาวิจัยอื่นๆ พบว่า ปริมาณพอลิฟีนอลในน้ำชาขึ้นอยู่กับชนิดชา พันธุ์ชา และวิธีการชงชาด้วย (ธีรพงษ์, 2555; Anesini, 2008; Yang, 2013) ดังนั้น ในการศึกษาต่อไปควรมีการปรับปริมาณ PVPP ให้เพียงพอหรือมากเกินไปต่อการดูดซับพอลิฟีนอลในตัวอย่างชาที่ผู้วิจัยจะศึกษาด้วย

จากผลการทดลอง พบว่า ร้อยละของการได้กลับคืนของพอลิฟีนอลที่ได้จากการนำกรดแกลลิก ปริมาณ 1.25 และ 2.50 มก. เทียบเท่ากรดแกลลิก ผ่านลงในคอลัมน์ที่ไม่บรรจุ PVPP แล้วชะด้วยอะซิโตน 70% นั้น อยู่ในช่วงร้อยละ 69-86 จะเห็นได้ว่าแม้จะไม่ได้บรรจุคอลัมน์ด้วย PVPP แต่มีพอลิฟีนอลบางส่วน (ประมาณร้อยละ 14-31) ติดค้างอยู่บนคอลัมน์ และเมื่อใช้คอลัมน์ที่บรรจุ PVPP พบว่า การได้กลับคืนของพอลิฟีนอลปริมาณ 1.25 และ 2.50 มก. เทียบเท่ากรดแกลลิก จากการชะด้วย 5 มล. ของอะซิโตน 70% มีค่าเพียงร้อยละ 27 ± 18 และ 44 ± 21 ตามลำดับ แต่ร้อยละการได้กลับคืนเป็นร้อยละ 18 ± 11 และ 19 ± 8 ตามลำดับ เมื่อเพิ่มปริมาตรอะซิโตนที่ใช้ชะเป็น 10 มล. และเมื่อทดสอบด้วยวิธีทางสถิติ t-test (95% Confidence Interval) แล้วพบว่า การใช้ปริมาณอะซิโตนเพิ่มขึ้นไม่ทำให้เกิดความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ (P = 0.4764 และ P=0.9267 สำหรับ 1.25 และ 2.50 มก. เทียบเท่ากรดแกลลิก ตามลำดับ) นอกจากนี้ เมื่อใช้ปริมาณกรดแกลลิก 2.50 มก. เทียบเท่ากรดแกลลิก พบว่า ร้อยละการได้กลับคืนของพอลิฟีนอลไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับการใช้ 1.25 มก. เทียบเท่ากรดแกลลิก (P = 0.6076 และ P = 0.2563 สำหรับการใช้อะซิโตน 5 และ 10 มล. ตามลำดับ) เนื่องจากมีพอลิฟีนอลประมาณร้อยละ 36 ไม่ถูกดูดซับบนคอลัมน์ จึงควรมีการศึกษาความเข้มข้นหรือชนิดของตัวชะที่เหมาะสมต่อไป

ตารางที่ 2 ประสิทธิภาพการดูดซับของ PVPP และร้อยละการได้กลับคืนของพอลิฟีนอลที่ถูกดูดซับและปลดปล่อยจากคอลัมน์ PVPP

ปริมาณพอลิฟีนอล (มก. เทียบเท่ากรดแกลลิก)		ประสิทธิภาพการดูดซับของ PVPP (%) *	ปริมาณพอลิฟีนอล (มก. เทียบเท่ากรดแกลลิก) * หลังชะด้วย 70% อะซิโตน		ร้อยละการได้กลับคืนหลังชะด้วย 70% อะซิโตน *	
เริ่มต้น	หลังผ่านคอลัมน์ *		5 มล.	10 มล.	5 มล.	10 มล.
1.25	0.00 ± 0.00	100 ± 0	0.34 ± 0.22	0.44 ± 0.28	27 ± 18	18 ± 11
2.50	0.88 ± 0.53	64 ± 21	0.55 ± 0.26	0.48 ± 0.20	44 ± 21	19 ± 8

หมายเหตุ * ค่าเฉลี่ย ± ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=2)

นอกจากนี้ จากการใช้เอทานอล 100% เป็นตัวชะพอลิฟีนอลออกจากคอลัมน์ที่บรรจุ PVPP พบว่า เอทานอลไม่สามารถชะพอลิฟีนอลออกจาก PVPP ได้ (ร้อยละการได้กลับคืนเป็น 0)

4. บทสรุป

จากการศึกษาประสิทธิภาพของคอลัมน์ PVPP สำหรับการวิเคราะห์คาเฟอีนและพอลิฟีนอลทั้งหมดอย่างเป็นลำดับ โดยต้องการให้คาเฟอีนผ่านคอลัมน์เพื่อวิเคราะห์ก่อน จากนั้นทำการชะพอลิฟีนอลด้วยตัวชะ พบว่า คอลัมน์ PVPP จะไม่ดูดซับคาเฟอีน แต่สำหรับการดูดซับและปลดปล่อยพอลิฟีนอลนั้น ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า คอลัมน์ PVPP มีความสามารถในการดูดซับพอลิฟีนอลปริมาณหนึ่ง และไม่สามารถปลดปล่อยพอลิฟีนอลออกมาได้ทั้งหมดเมื่อใช้อะซิโตนหรือเอทานอลเป็นตัวชะ อย่างไรก็ตาม ควรมีการศึกษาชนิดของตัวชะและความเข้มข้นของตัวชะที่มีผลต่อร้อยละการได้กลับคืนของพอลิฟีนอลต่อไป

แผนงานวิจัยต่อไป จะศึกษาการใช้ Polyvinylpyrrolidone (PVP) cartridge แบบสำเร็จรูปในการดูดซับพอลิฟีนอล เพื่อลดขั้นตอนและปัจจัยอื่นๆ ระหว่างการเตรียมคอลัมน์ที่อาจจะส่งผลกระทบต่อการศึกษา โดยจะมีการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการวิเคราะห์คาเฟอีนและพอลิฟีนอลทั้งหมดอย่างเป็นลำดับ เช่น ปริมาณ PVP ที่เหมาะสมในการดูดซับพอลิฟีนอล ชนิดและอัตราส่วนของตัวทำละลายที่ใช้ชะพอลิฟีนอล และการนำ PVP cartridge ที่ผ่านการดูดซับพอลิฟีนอลแล้วใช้ซ้ำ เป็นต้น

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวงสำหรับการสนับสนุนงบประมาณในการนำเสนองาน และฝ่ายเครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบขั้นสูง ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง สำหรับการอนุเคราะห์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ต่างๆ

6. เอกสารอ้างอิง

- ธีรพงษ์ เทพกรณ์. (2555). ชา: กระบวนการผลิตและองค์ประกอบทางเคมีจากธรรมชาติ. วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา, (2), 189-196
- Anesini C., Ferraro G.E., Filip R. (2008). Total polyphenol content and antioxidant capacity of commercially available tea (*Camellia sinensis*) in Argentina. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 9225-9229.
- Chen Q., Zhao J., Huang X., Zhang H., Liu M. (2006). Simultaneous determination of total phenols and caffeine contents of green tea by near-infrared reflectance spectroscopy. *Microchemical Journal*, 83, 42-47.
- Copeland E.L., Clifford M.N., Williams C.M. (1998). Preparation of (-)-epigallocatechin gallate from commercial green tea by caffeine precipitation and solvent partition. *Food Chemistry*, 61, 81-87.
- Couzinet-Mossion A., Balayssac S., Gilard V., Malet-Martino M., Potin-Gautier M., Behra P. (2010). Interaction mechanisms between caffeine and polyphenols in infusions of *Camellia sinensis* leaves. *Food Chemistry*, 119, 173-181.
- Goto T., Yoshida Y., Kiso M., Nagoshima H. (1996). Simultaneous analysis of individual catechins and caffeine in green tea. *Journal of Chromatography A*, 749, 295-299.
- Horie H., Nesumi A., Ujihara T., Kohata K. (2002). Rapid determination of caffeine in tea leaves. *Journal of Chromatography A*, 942, 271-273.
- Ishizu T., Tsutsumi H., Sato T. (2009). Interaction between gallic catechin gallate and caffeine in crystal structure of 1:2 and 2:2 complexes. *Tetrahedron Letters*, 50, 4121-4124.
- Jun X. (2009). Caffeine extraction from green tea leaves assisted by high pressure processing. *Journal of Food Engineering*, 94, 105-109.
- Khan N., Mukhtar H. (2007). Tea polyphenols for health promotion. *Life Sciences*, 81, 519-533.
- Li P., Wang Y., Ma R., Zhang X. (2005). Separation of tea polyphenol from green tea leaves by a combined CATUFM-adsorption resin process. *Journal of Food Engineering*, 67, 253-260.
- Magalhaes P.J., Vieira J. S., Goncalves L.M., Pacheco J. G., Guido L.F., Barros A.A. (2010). Isolation of phenolic compounds from hop extracts using polyvinylpyrrolidone: characterization by high-performance liquid chromatography-diode array detection-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chemistry A*, 1217, 3258-3268.
- Najafi N.M., Hamid A.S., Afshin R.K. (2003). Determination of caffeine in black tea leaves by Fourier transform infrared spectrometry using multiple linear regression. *Microchemical Journal*, 75, 151-158.
- Nakakuki H., Horie H., Yamauchi Y., Kohata K. (1999). Rapid analysis of methylated xanthines in teas by an improved high-performance liquid chromatographic method using a polyvinylpyrrolidone pre-column. *Journal of Chromatography A*, 848, 523-527.
- Nishitani E., Sagesaka Y.M. (2004). Simultaneous determination of catechins, caffeine and other phenolic compounds in tea using HPLC Method. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17, 675-685

- Shaghghi M., Manzoori J.L., Jouyban A. (2008). Determination of total phenols in tea infusions, tomato and apple juice by terbium sensitized fluorescence method as an alternative approach to the Folin-Ciocalteu spectrophotometric method. *Food Chemistry*, 108, 695-701.
- Suteerapataranon S., Pudta D. (2008). Flow injection analysis-spectrophotometry for rapid determination of total polyphenols in tea extracts. *Journal of Flow Injection Analytical*, 25, 62-64.
- Suteerapataranon S., Butsoongnem J., Punturat P., Jorpalit W., Thanomsilp C. (2009). Caffeine in Chiang Rai tea infusions: effect of tea variety, type, leaf form, and infusion conditions. *Food Chemistry*, 114, 1335-1338.
- Turkmen N., Sari F., Velioglu F.S. (2006). Effect of extraction solvents on concentration and antioxidant activity of black and black mate tea polyphenols determined by ferrous tartrate and Folin-Ciocalteu methods. *Food Chemistry*, 99, 835-841.
- Yamauchi Y., Nakamura A., Kitai M., Hatanaka K., Kohno I., Tanimoto T. (2007). Improved sample pre-treatment for determination of caffeine in tea using a cartridge filled with Polyvinylpyrrolidone (PVPP). *Journal of Pharmaceutical Society of Japan*, 55(9), 1393-1396.
- Yamauchi Y., Nakamura A., Kohno I., Kitai M., Hatanaka K., Tanimoto T. (2008). Simple and rapid UV spectrophotometry of caffeine in tea coupled with sample pre-treatment using a cartridge column filled with Polyvinylpyrrolidone (PVPP). *Journal of Pharmaceutical Society of Japan*, 56(2), 185-188.
- Yang J., Liu R. H. (2013). The phenolic profiles and antioxidant in different types of tea. *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 163-171.
- Zhang W., Danielson N.D. (2003). Determination of phenols by flow injection and liquid chromatography with on-line quinine-sensitized photo-oxidation and quenched lumimol chemiluminescence detection. *Analytica Chimica Acta*, 493, 167-177.
- Zhan-Bo D., Yue-Rong L., Fang-Yuan F., Jian-Hui Y., Xin-Qiang Z., Jain-Ling L. (2011). Adsorption behavior of the catechins and caffeine onto Polyvinylpyrrolidone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 4238-4247
- Zhao R., Yan Y., Li M., Yan H. (2008). Selection adsorption of tea polyphenols from aqueous solution of the mixture with caffeine on macroporous crosslinked poly(N-vinyl-2-pyrrolidinone). *Reactive & Functional Polymers*, 68, 768-774.
- Zuo Y., Chen H., Deng Y. (2002). Simultaneous determination of catechins, caffeine and gallic acid in green, oolong, black and pu-erh teas using HPLC with a photodiode array detector. *Talanta*, 57, 307-316.

การศึกษาชนิดของสารละลายเบสต่อประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

The effect of alkaline solutions on H₂S and CO₂ adsorption

เรวดี อนุวัฒน์^{1*}, ภาวณี ตาลเถื่อน¹, ทวี สุปินันท์¹, จูติรัตน์ ดิษฐแก้ว¹, นฤมล โสภารัตน์¹ และ พัทธนันท์ นาถปิ่น¹

RewadeeAnuwattana^{1*}, PawaneeTantuan¹, Tawee Suppinant¹, Thitirat Ditkaew¹, Naruemol Soparat¹ and
PatthanantNatpinit¹

¹ฝ่ายเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมและทรัพยากร สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย จังหวัดปทุมธานี

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์(H₂S) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂)โดยใช้สารละลายเบสชนิดต่างๆ ได้แก่ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) สารละลายโมโนเอทานอลามีน (C₂H₇NO, MEA)สารละลายไอรอน (II) ซัลเฟต (FeSO₄) และสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl₂)ที่มีความเข้มข้นของสารละลายเบสเป็น 1, 2, 3, 4 และ 5 โมลต่อลิตร โดยการป้อนก๊าซชีวภาพสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบของ H₂S 70 ส่วนในล้านส่วน, CO₂ ร้อยละ 30.8, N₂ ร้อยละ 23.6 และ CH₄ ร้อยละ 45.6 ตามลำดับ พบว่าชนิดสารละลายเบสที่สามารถดูดซับก๊าซ H₂S และก๊าซ CO₂ ได้ดีนั้นมีประสิทธิภาพการดูดซับดังนี้ NaOH> KOH > MEA> CaCl₂ > FeSO₄โดยพบว่าสารละลายเบสที่เหมาะสม คือ สารละลาย NaOH ความเข้มข้น 3 โมลต่อลิตร ซึ่งเพิ่มปริมาณก๊าซมีเทนจาก ร้อยละ 45.6 ไปเป็น ร้อยละ 71.0

คำสำคัญ : การดูดซับ / ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ / ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

Abstract

This research aimed to study the effect of alkaline solution on H₂S and CO₂ adsorption. The alkaline solutions used were NaOH, KOH, MEA, FeSO₄ and CaCl₂ with the concentrations of 1,2, 3,4 and 5 mol/ dm³, respectively. The chemical composition of the synthetic biogas was 70 ppm of H₂S, 30.8% of CO₂, 23.6% of N₂ and 45.6% of CH₄. The results showed that 3M NaOH solution is suitable for H₂S and CO₂ adsorption. The adsorptivity of alkaline solutions is as following: NaOH> KOH> MEA> CaCl₂> FeSO₄. The methane yield is increasing from 45.6% to 71.0 %.

Keywords: Adsorption / Carbon dioxide / Hydrogen Sulfide

*Corresponding author. E-mail : rewadee_a@tistr.co.th

1. บทนำ

ก๊าซชีวภาพ (biogas) ที่เกิดจากการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยแบคทีเรียในสภาวะไร้อากาศองค์ประกอบของก๊าซชีวภาพส่วนใหญ่จะประกอบด้วยก๊าซมีเทนร้อยละ 60 – 70 ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 28-38 และก๊าซอื่นๆ เช่น ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และไนโตรเจนร้อยละ 2 จึงนับได้ว่าก๊าซชีวภาพเป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่สำคัญอีกแหล่งหนึ่งนอกจากพลังงานลม พลังงานน้ำและ พลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น (เรวดี, 2544) โดยทั่วไปก๊าซชีวภาพจะถูกนำมาใช้ผลิตเป็นพลังงานความร้อน และพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากก๊าซมีเทนเป็นก๊าซที่ให้ค่าพลังงานความร้อนสูง และสามารถจุดติดไฟได้ดี จึงสามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนในรูปแบบต่างๆได้เช่น ในเครื่องผลิตไอน้ำ การนำไปเผาเพื่อใช้ประโยชน์ด้านความร้อนโดยตรง และการเผาเพื่อให้ความร้อนในการผลิตกระแสไฟฟ้า เป็นต้น (ปรีดา, 2534) แต่เนื่องจากก๊าซชีวภาพนั้นถูกเจือปนด้วยก๊าซชนิดอื่นๆ จึงทำให้การนำก๊าซชีวภาพไปใช้งานควรมีการปรับปรุงคุณภาพของก๊าซก่อน โดยการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออก เพื่อให้ได้ก๊าซมีเทนที่มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไปใช้งาน กระบวนการในการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์นั้น มีวิธีการต่างๆ ได้แก่ การกลั่น (distillation) การสกัด (extraction) การแยกด้วยเยื่อแผ่น (membrane separation) และการดูดซึม (absorption) เป็นต้น การดูดซึมสารละลายเป็นวิธีที่ใช้แพร่หลายในอุตสาหกรรมแยกก๊าซ ซึ่งสามารถใช้วิธีการทางเคมีหรือทางชีวภาพ หรืออาจจะใช้ทั้งสองวิธีร่วมกันได้

การกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยใช้วิธีทางเคมี เช่น การดูดซึมก๊าซที่ปนเปื้อนในก๊าซชีวภาพด้วยสารละลาย เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น (Huttenhui, P., 2007 และ Anusha, K., 2006) ส่วนการกำจัดด้วยวิธีการทางชีวภาพนั้น นิยมใช้กับการบำบัดก๊าซที่มีปริมาณสูง และมีความเข้มข้นของก๊าซที่บำบัดต่ำ แต่ข้อเสียของกระบวนการทางชีวภาพคือมีค่าใช้จ่ายในการดำเนินการสูงกว่ากระบวนการทางเคมีประมาณร้อยละ 18และใช้พื้นที่ในการติดตั้งมากกว่าประมาณ 1 เท่า ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยใช้สารละลายเบสในการดูดซับ โดยศึกษาถึงความเข้มข้นและชนิดของสารละลายเบสที่เหมาะสมต่อการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

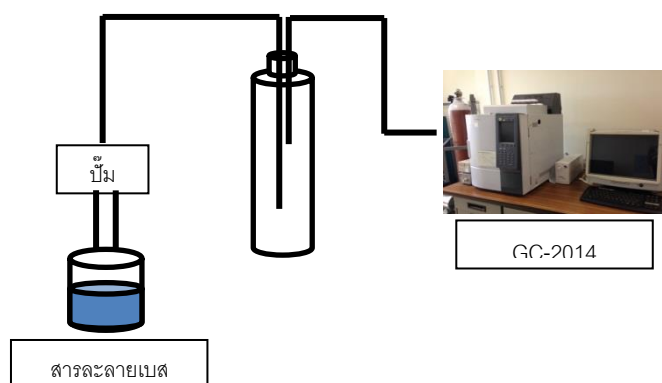
2. วิธีการ

การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้สารละลายเบส ได้แก่ NaOH, KOH, C_2H_7NO (MEA), $CaCl_2$ และ $FeSO_4$ ที่ความเข้มข้น 1, 2, 3, 4 และ 5 โมลต่อลิตร ตามลำดับ โดยใช้ก๊าซผสมสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบของ H_2S 70 ส่วนในล้านส่วน, CO_2 ร้อยละ 39.8, N_2 ร้อยละ 23.6 และ CH_4 ร้อยละ 45.6

ก๊าซผสมถูกป้อนเข้าสู่อุปกรณ์ทดลองหอดูดซับที่มีปริมาตร 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร โดยใช้ปั๊ม 30 มิลลิลิตรต่อนาที ดังรูปที่ 1

ก๊าซที่ผ่านสารละลายจะถูกวัดปริมาณก๊าซโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) ยี่ห้อ Shimadzu Japan รุ่น GC2014 โดยร้อยละการดูดซับสามารถคำนวณได้จากสมการ (1)

$$\text{ร้อยละการดูดซับก๊าซ} = \frac{(\text{ปริมาณก๊าซเริ่มต้น} - \text{ปริมาณก๊าซเหลืออยู่})}{\text{ปริมาณก๊าซเริ่มต้น}} \times 100 \quad (1)$$

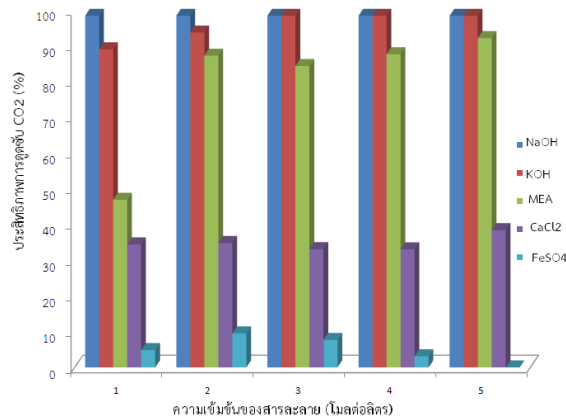


รูปที่ 1 แสดงชุดอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลองและวิเคราะห์ผล

3. ผลและอภิปราย

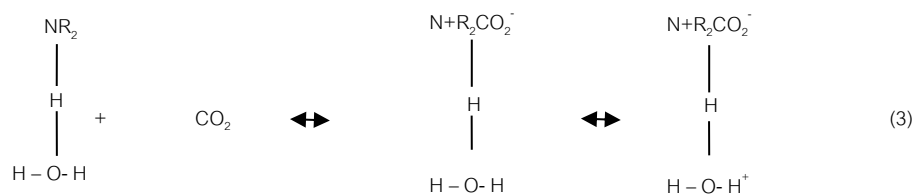
การศึกษาผลของประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และ ก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) โดยใช้สารละลายเบสชนิดต่างๆ คือ NaOH, KOH, MEA, CaCl₂ และ FeSO₄ ที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 1, 2, 3, 4 และ 5 โมลต่อลิตร ตามลำดับ และการวิเคราะห์ผลของร้อยละการดูดซับก๊าซ CO₂ และ ก๊าซ H₂S โดยการทำการทดลองที่ห้องปฏิบัติการฝ่ายเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมและทรัพยากร

ผลการทดสอบสารละลายเบสชนิดต่างๆ เหล่านี้ จากก๊าซชีวภาพสังเคราะห์เริ่มต้นซึ่งมีองค์ประกอบ H₂S 70 ส่วนในล้านส่วน, CO₂ ร้อยละ 39.8, N₂ ร้อยละ 23.6 และ CH₄ ร้อยละ 45.6 พบว่า สารละลาย NaOH, KOH และ MEA, สามารถดูดซับก๊าซ CO₂ ได้ดีทุกความเข้มข้น ในขณะที่สารละลาย CaCl₂ และ FeSO₄ ที่ความเข้มข้นสูงๆ ประสิทธิภาพการดูดซับ CO₂ มีแนวโน้มลดลง แสดงในรูปที่ 2

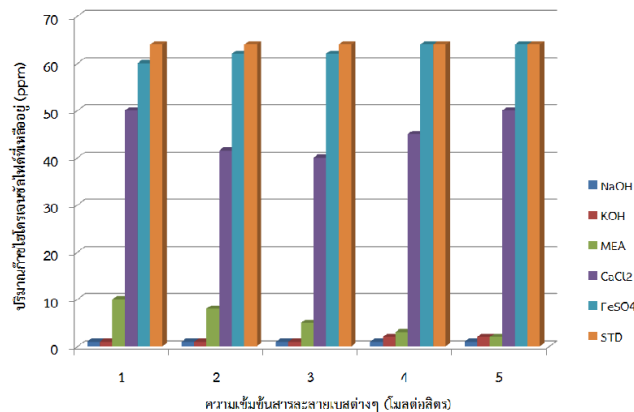


รูปที่ 2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเบสชนิดต่างๆ ต่อประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซชีวภาพสังเคราะห์

จากผลการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับด้วยสารละลายเบสชนิดต่างๆ พบว่า สารละลาย NaOH, KOH และ MEA มีประสิทธิภาพในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุด เนื่องจาก สารละลาย NaOH และ KOH ต่างมีไฮดรอกไซด์อิสระที่สามารถจับกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ได้โดยตรง เพื่อเกิดเป็นสารประกอบมัธยันต์ชนิดไฮโดรเจนคาร์บอเนตและสามารถเปลี่ยนรูปต่อเป็นผลิตภัณฑ์ประเภทคาร์บอเนตไอออน ซึ่งมีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยามากกว่าการใช้สารละลายเมทิลเอทานอลามีน (MEA) ซึ่งต้องผ่านการทำปฏิกิริยาเกิดเป็นพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลน้ำ ก่อนทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเกิดเป็นสารมัธยันต์ในรูป N⁺R₂CO₂⁻(H₂O) และเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือ NR₂CO₂⁻(H₃O)⁺ จึงส่งผลให้สารละลายเบสทั้ง NaOH และ KOH มีประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่า MEA โดยสารละลายเบสทั้งสามชนิดนี้ ที่ความเข้มข้นสูงๆ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ตั้งปฏิกิริยาที่ (2) และ (3) ตามลำดับ โดยผลการศึกษาดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา (P.J.G. Huttenhuis, 2007, Anusha, 2010)

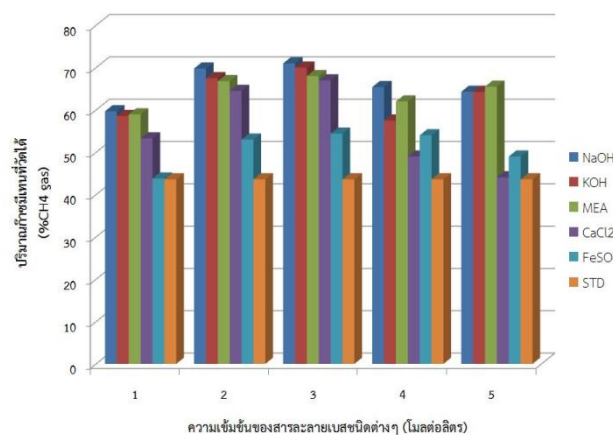


นอกจากนี้ ยังพบว่า สารละลาย NaOH, KOH และ MEA มีประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซ H₂S ที่ดีมากที่ทุกความเข้มข้น เปรียบเทียบกับสารละลาย CaCl₂ และ FeSO₄ ที่มีแนวโน้มในการดูดซับ H₂S ได้น้อย โดยสังเกตจากปริมาณของ H₂S ที่เหลืออยู่ในก๊าซชีวภาพสังเคราะห์ แสดงในรูปที่ 3



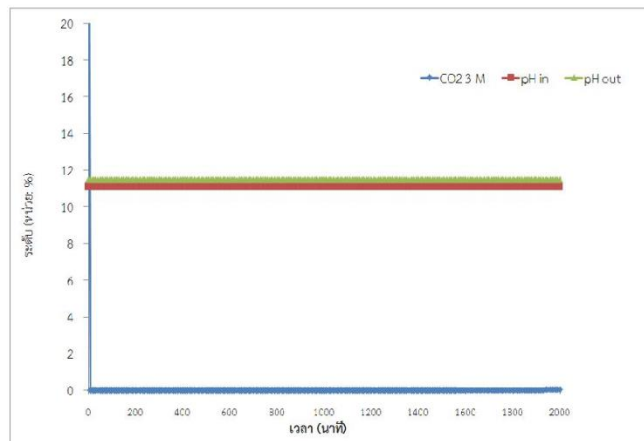
รูปที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเบสชนิดต่างๆ ต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ปล่อยอยู่ในก๊าซชีวภาพสังเคราะห์

จากการทดสอบผลของสารละลายเบสชนิดต่างๆ คือ NaOH, KOH, MEA, CaCl₂ และ FeSO₄ ต่อการเพิ่มปริมาณก๊าซ CH₄ ในก๊าซชีวภาพสังเคราะห์ เปรียบเทียบกับปริมาณก๊าซชีวภาพสังเคราะห์เริ่มต้น เพื่อศึกษาปริมาณ CH₄ ที่ปล่อยอยู่ หลังจากผ่านการดูดซับด้วยสารละลายเบสที่มีความเข้มข้นต่างๆ พบว่า การดูดซับด้วยสารละลายเบสทุกชนิดมีแนวโน้มเพิ่มปริมาณ CH₄ ในก๊าซชีวภาพ โดยความเข้มข้นของสารละลายเบสที่เหมาะสม คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 3 โมลต่อลิตร สามารถเพิ่ม CH₄ จากร้อยละ 45.6 ไปเป็นร้อยละ 71.0 แสดงในรูป 4 เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเบสเพิ่มอนุภาคอิสระของไฮดรอกไซด์ไอออนให้สามารถรวมตัวกับโปรตอนในก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้มากขึ้น จึงส่งผลให้สารละลายเบสที่มีความเข้มข้นสูงๆ มีปริมาณก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ปล่อยอยู่ในก๊าซชีวภาพสังเคราะห์ลดลง



รูปที่ 4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเบสชนิดต่างๆ ต่อปริมาณก๊าซมีเทนในก๊าซชีวภาพสังเคราะห์ที่วัดได้

ผลการศึกษา พบว่า สารละลาย NaOH เข้มข้น 3 โมลต่อลิตรที่มีค่าความเป็นกรดต่าง (pH) เริ่มต้น เท่ากับ 11.1 เมื่อนำมาใช้เป็นสารละลายเพื่อดูดซับ CO₂ จะได้ค่า pH สุดท้ายเท่ากับ 11.5 หรือมีค่าเทียบเท่าร้อยละ 3.5 และสามารถดูดซับ CO₂ ได้มากกว่าร้อยละ 96.0 เป็นเวลานานมากกว่า 2,000 นาที ดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาในการดูดซับก๊าซ CO_2 กับความเข้มข้นของก๊าซ CO_2 ที่เหลืออยู่ เปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 3 โมลต่อลิตร ก่อนและหลังป้อนก๊าซชีวภาพผ่านสารละลาย NaOH ปริมาตร 5 ลิตร

4. บทสรุป

การศึกษาการดูดซับก๊าซ CO_2 และ H_2S ด้วยสารละลายเบสชนิดต่างๆ คือ NaOH, KOH, MEA, CaCl_2 และ FeSO_4 ที่ความเข้มข้น 1-5 โมลต่อลิตร พบว่า การใช้สารละลาย NaOH ที่ความเข้มข้น 3 โมลต่อลิตรให้ประสิทธิภาพดีที่สุด เพราะสารละลายเบส ที่ความเข้มข้น 3 โมลต่อลิตร สามารถให้อนุภาคไฮดรอกไซด์ (OH^-) อิสระเพียงพอต่อการทำปฏิกิริยาดักจับก๊าซ CO_2 และ H_2S ทำให้ปริมาณก๊าซมีเทนในก๊าซชีวภาพหลังแคว่เพิ่มขึ้น โดยสารละลายเบส OH^- มีประสิทธิภาพกักจับก๊าซ CO_2 และ H_2S ได้มากกว่า การใช้สารละลาย MEA เนื่องจาก OH^- อิสระสามารถทำปฏิกิริยากับก๊าซ CO_2 ได้โดยตรง ในขณะที่สารละลาย MEA ต้องผ่านการทำปฏิกิริยากับโมเลกุลน้ำก่อนทำปฏิกิริยากับก๊าซ CO_2 จึงส่งผลให้สารละลายเบส OH^- มีประสิทธิภาพต่อการดูดซับก๊าซ CO_2 และ H_2S สูงกว่าสารละลายเบสชนิดอื่นๆ

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ที่สนับสนุนงบประมาณและสถานที่ในการทำวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- ชมพูนุช อัครธินาวา. (2551). การเตรียมและลักษณะของเมมเบรนไคโดซาน/ซีโอไลต์สำหรับการแยกมีเทนในก๊าซชีวภาพ. วิทยานิพนธ์ วท.ม., จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- เรวดี อนุวัฒนา. (2554). การพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์. ฝ่ายเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมและทรัพยากร. สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย.
- ปรีดา วิบูลย์สวัสดิ์. (2534). แหล่งพลังงานของโลกและประเทศไทย. วารสารเทคโนโลยีพลังงาน 17 (97) , 77-82.
- อารีญา บุญเกลี้ยง. (2545). สมดุลการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไนโตรเจนด้วยถ่านดูดซับจากกะลามะพร้าวที่ต้มในสารละลายกรดซัลฟิวริก. วิทยานิพนธ์ วท.บ., จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Hanna, K. and Andrzej, C. (2010), Kinetics of carbon dioxide absorption into aqueous MDEA solutions. *Journal: Ecological Chemistry and Engineerings*. 17, 463-474.
- Huttenhuis, P.J.G., Agrawal, N.J., Hogendoorn, J.A. and Versteeg, G.F. (2007). Gas solubility of H_2S and CO_2 in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine. *Journal: Petroleum Science and Engineering*. 55, 122-134.
- Kenji, Y., Norihiro, M. and Junji, S. (2007), Absorption and Release of CO_2 with various Metal oxides and hydroxides. *Journal: Materials Transactions*. 48, 2739-2742.
- Anusha, K., (2006). Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A solvent comparison Study. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- Weiland, R.H., Chakravarty, T., Mather, A.E. (1993). Solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous alkanolamines. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1419.

Vermesse, J. and Levesque, D. (1995). Zeolite as selective adsorbent. *J. Chem. Phys.*, 101, 9063.

Krista, S., Walton, Morgan B., Abney, M. and Douglas, L. (2006). CO₂ adsorption in Y and X zeolite modified by alkali metal cation exchange. *Journal: Thermochimica Acta*, 20, 45-59.

Skarstrom, C.W. (1959). Use of Adsorption Phenomenon in Automatic Plant-Type Gas Analyzers. *Ann. NY Acad. Sci.* 72, 751.

การลดความกระด้างของน้ำบาดาลโดยซีโอไลต์ชนิด A

The Hardness Reducing of Groundwater By Zeolite A

เรวดี อนุวัฒน์¹, วรพงษ์ พัทธาวรรณ¹, พรรณิภา กมลพรรณพร¹, ประนอม แขวงแข่งขัน และ เสาวภา ชูมณี
Rewadee Anuwattana¹, Worapong Pattayawan¹, Pannipa Kamolphanporn¹, Pranom Kwangkangkun² and
Saowapa Chumanee²

¹ฝ่ายเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมและทรัพยากร สถาบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

²คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเพชรบูรณ์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิธีการลดความกระด้างของน้ำบาดาลโดยใช้ซีโอไลต์ชนิด A ด้วยระบบแบบกะ โดยใช้ น้ำบาดาลตัวอย่างในจังหวัดเพชรบูรณ์ โดยนำน้ำบาดาลตัวอย่างกวนกับซีโอไลต์ชนิด A ที่อัตราส่วนโดยมวลซีโอไลต์ต่อ ปริมาตรของน้ำบาดาล ร้อยละ 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 กรัม ต่อปริมาตรน้ำบาดาลตัวอย่าง 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ เป็นระยะเวลา 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 นาที โดยศึกษาผลของมวลซีโอไลต์ และ ระยะเวลาสัมผัส ต่อค่าความเป็น กรดต่าง (pH), ค่าความกระด้าง และ ค่า เกลือละลายน้ำได้ (TDS) จากผลการศึกษา พบว่า เมื่อระยะเวลาในการสัมผัส เพิ่มขึ้น ค่าความเป็นกรดต่าง (pH) และ ประสิทธิภาพการลดค่าความกระด้าง มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่เมื่อระยะเวลาใน การสัมผัสเพิ่มขึ้น ค่าเกลือละลายน้ำได้ (TDS) มีแนวโน้มลดลง โดยสภาวะมวลของซีโอไลต์ชนิด A ต่อปริมาตรน้ำ บาดาล ที่มีประสิทธิภาพการลดความกระด้างสูงสุด ได้แก่ มวลซีโอไลต์ที่ 1.0 กรัมต่อปริมาตรน้ำบาดาล 100 ลูกบาศก์ เซนติเมตรที่ให้ประสิทธิภาพการลดความกระด้างสูงสุด

คำสำคัญ : ความกระด้าง / ซีโอไลต์ / น้ำบาดาล

Abstract

This work aimed to study the hardness reducing of ground water from Petchaboon by zeolite A using batch reactor. The zeolite A was mixing with the groundwater sample in the ratio of 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0 g of zeolite A in 100 mL of groundwater sample for 10, 20, 30, 40, 50, and 60 minutes. The parameters such as pH, Hardness and the total dissolved solid (TDS) were tested. The results showed that the increasing mixing time will increase the pH value and hardness removal capacity. The optimum condition for this research is 1.0 g of zeolite A per 100 mL of groundwater sample.

Keywords : Hardness / Zeolite / ground water

*Corresponding author. E-mail : rewadee_a@tistr.or.th

1. บทนำ

น้ำจัดเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีมูลค่าและมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์และสิ่งมีชีวิตทุกชนิด ความต้องการน้ำสะอาดเพื่อใช้ในการอุปโภคและบริโภคพบว่ามีความถึง 100-200 ลิตร/คน/วัน น้ำที่ถูกนำมาใช้ในการอุปโภคและบริโภคมีแหล่งน้ำส่วนมากมาจากแหล่งน้ำทางธรรมชาติประเภทผิวดิน ซึ่งปัจจุบันพบว่า แหล่งน้ำธรรมชาติเหล่านี้ล้วนมีการเจือปนด้วยสิ่งเจือปนต่างๆ มากขึ้น ทำให้ปริมาณน้ำผิวดินไม่เพียงพอต่อการอุปโภคและบริโภคในบริเวณชุมชนหรือหมู่บ้านที่มีปัญหาของแหล่งน้ำผิวดินเหล่านี้ ปัจจุบันจึงมีความสนใจในการนำน้ำบาดาลมาใช้ในการอุปโภคและบริโภค แต่อย่างไรก็ตาม น้ำบาดาลจัดเป็นน้ำที่มีแหล่งกำเนิดจากใต้ดินที่มีความลึกไม่น้อยกว่า 5 เมตร ซึ่งน้ำบาดาลเหล่านี้จึงมีการปนเปื้อนของโลหะประเภทอัลคาไลน์เอิร์ธ เช่น แคลเซียมไอออน (Ca^{2+}), แมกนีเซียมไอออน (Mg^{2+}) เป็ □ น □ น และอาจมีธาตุอื่นๆ เช่น เหล็ก(II)ไอออน (Fe^{2+}), แมงกานีส(II)ไอออน (Mn^{2+}) และ สทรอนเนียมไอออน (Sr^{2+}) แต่ □ มีอยู่ □ ในปริมาณ □ น □ ยมากเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของ Ca^{2+} และ Mg^{2+} (นายวุฒิพล เล้าอรุณ, 2551)

น้ำที่มีความกระด้างเหล่านี้ เมื่อนำมาใช้ในการอุปโภคจึงอาจก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์ เช่น การก่อให้เกิดนิ่วในไต เป็นต้น นอกจากนี้ยังส่งผลต่อปัญหาต่อการอุปโภคในหลายๆด้าน เช่น ทำให้เครื่องทำความร้อน ท่อน้ำร้อนเครื่องใช้ในครัวใช้แก๊สได้ไม่เต็มสมรรถภาพ ทำให้ผิวกายและสบู่เกิดฟองได้ยาก โดยทั่วไปพบว่า มีวิธีการลดความกระด้างของน้ำได้หลายวิธีขึ้นอยู่กับชนิดของความกระด้าง ความเหมาะสม และปริมาณน้ำที่ต้องการใช้งาน วิธีการจัดที่นิยม ได้แก่ การต้ม ให้เกิดตะกอนหรือตะกอนแยกจากน้ำ ใช้ปูนขาว-เถ้าโซดา (โซดาซักผ้า) เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของแคลเซียมหรือแมกนีเซียม และการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) โดยใช้เรซินจับแคลเซียมและแมกนีเซียมไว้และปล่อยโซเดียมออกมาแทนทำให้น้ำกระด้างเปลี่ยนสภาพ เป็นน้ำอ่อน โดยวิธีนี้จัดเป็นวิธีที่ง่ายและให้ประสิทธิภาพสูงต่อการลดเกลือละลายน้ำได้ (TDS) แต่อย่างไรก็ตาม พบว่า การลดความกระด้างน้ำบาดาลโดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน ยังคงมีปัญหาเรื่องราคาสารลดความกระด้างที่มีราคาค่อนข้างสูงมาก และส่งผลต่อระบบการทำความสะอาดน้ำบาดาลเพื่อใช้ในการอุปโภคและบริโภค ดังนั้นการหาแนวทางการใช้สารที่มีคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนที่สามารถทดแทนสารเรซินเหล่านี้ จึงเป็นอีกวิธีหนึ่งในการเพิ่มสุขอนามัยให้แก่มนุษย์ที่มีความต้องการการใช้น้ำบาดาลต่อการอุปโภคและบริโภค

ซีโอไลต์ คือ ผลึกที่ประกอบด้วยอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีน้ำและผลึกของโลหะอัลคาไลน์หรืออัลคาไลน์เอิร์ธ มีโครงสร้างที่เป็นผลึกและมีขนาดรูพรุนสม่ำเสมอ ซีโอไลต์ถูกนำมาใช้เป็นสารดูดซับ และ ใช้เป็นสารแลกเปลี่ยนไอออน เป็นสารลดความกระด้างของน้ำ ดูดซับโลหะ และใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า ซีโอไลต์ทางธรรมชาติ สามารถกำจัดสารปนเปื้อนต่างๆ รวมถึงแก้ไขความกระด้างของน้ำได้ (Narul, 2008) จากคุณสมบัติที่โดดเด่นของซีโอไลต์นี้ มีนักวิจัยศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากของเสียเพื่อนำมาใช้ลดความกระด้างประสพความสำเร็จ (I. Arigo, 2007) จึงมีความเป็นไปได้ในการนำซีโอไลต์ชนิด A ใช้เป็นสารลดความกระด้างของน้ำเพื่อทดแทนสารประเภทเรซินที่มีการนำเข้าจากต่างประเทศ

งานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษานำซีโอไลต์ชนิด A มาเป็นสารลดความกระด้างของน้ำบาดาลโดยศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่เหมาะสม ได้แก่ ผลของมวลซีโอไลต์ และ ระยะเวลา ต่อประสิทธิภาพของการลดความกระด้างของน้ำบาดาลเพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการประยุกต์ใช้งานจริงในอนาคต

2. วิธีการ

น้ำบาดาลตัวอย่างเก็บมาจาก เขตชุมชนบ้านซอน จังหวัดเพชรบูรณ์ ถูกนำมาวิเคราะห์หาค่าความเป็นกรดต่าง (pH) โดยเครื่องวัดค่าความเป็นกรดต่าง ชนิด Waterproof pH testr 30 BNC, ค่าปริมาณของแข็งที่ละลายเจือปนอยู่ในน้ำ (Total Dissolved Solid) วิเคราะห์โดยใช้เครื่อง TDS meter และ ค่าความกระด้าง (Hardness as CaCO_3) การวิเคราะห์หาความกระด้างน้ำทำได้โดยการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย EDTA โดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน CaCO_3 โดยนำน้ำตัวอย่างปริมาตร 10 มิลลิลิตรใส่ลงในขวดรูปชมพู่ เติมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 10 ปริมาตร 3 มิลลิลิตร หยดอินดิเคเตอร์ Eriochrome Black T 3-4 หยด จะได้สารละลายสีม่วงแดงไทเทรตกับสารละลาย EDTA สารละลายจะเปลี่ยนสีจากสีม่วงแดงเป็นสีน้ำเงิน บันทึกปริมาตร EDTA ที่ใช้ในการไทเทรต นำมาคำนวณหาความกระด้างดังสมการที่ (1)

$$\text{การคำนวณ Hardness (mg/L)} = \frac{A \times B \times 1000}{\text{ปริมาตรของตัวอย่างที่ใช้ (mL)}} \quad (1)$$

โดย A = ปริมาตรของอีดีทีเอ ที่ใช้ในการไทเทรต (mL)

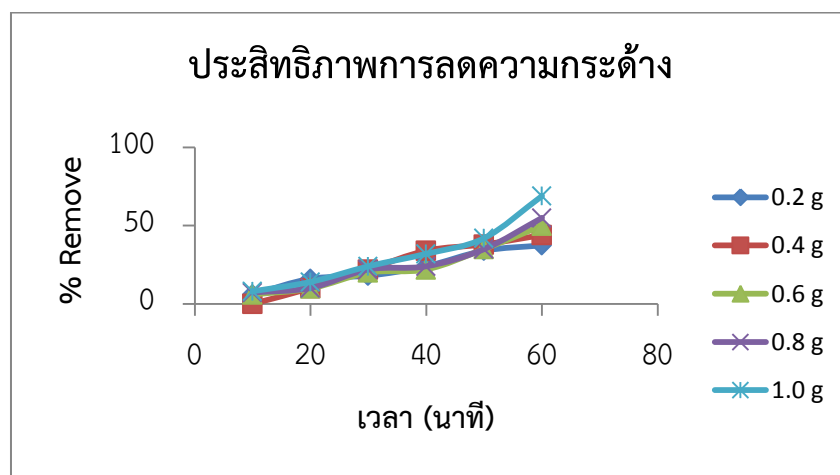
B = mg แคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งสมมูลกับ 1.00 mL อีดีทีเอ หรือ ความเข้มข้นของอีดีทีเอ (M) $\times$ 100

การทดสอบประสิทธิภาพการลดความกระด้างของน้ำบาดาลด้วยซีโอไลต์ในระบบแบบกะ โดยเริ่มจากวิเคราะห์ค่าความกระด้างของน้ำบาดาลตัวอย่างเริ่มต้น โดยชั่งซีโอไลต์มวล 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 กรัมต่อตัวอย่างน้ำกระด้าง 100 มิลลิลิตร กวนเม็ดซีโอไลต์กับน้ำตัวอย่างเป็นเวลา 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 นาที นำมากรองแยกตะกอน และ นำน้ำที่กรองได้วิเคราะห์หาค่าประสิทธิภาพการลดความกระด้าง ดังสมการที่ (2)

$$\text{ประสิทธิภาพการลดความกระด้าง} = \frac{\text{ความกระด้างของน้ำเริ่มต้น} - \text{ความกระด้างของน้ำหลังกวนกับซีโอไลต์}}{\text{ความกระด้างของน้ำเริ่มต้น}} \times 100 \quad (2)$$

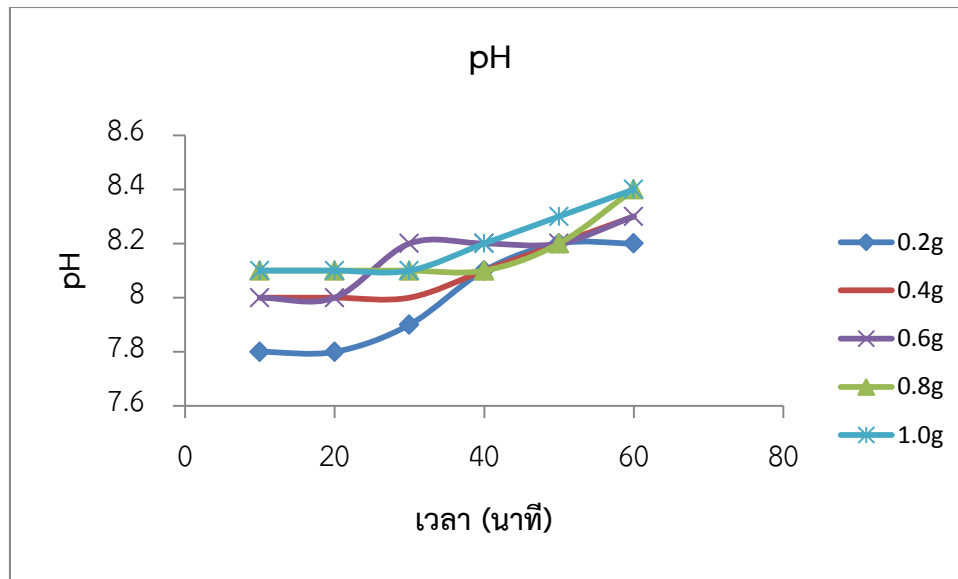
3. ผลและอภิปราย

จากผลการศึกษาประสิทธิภาพการลดความกระด้างของน้ำบาดาลในชุมชนบ้านซอน จังหวัดเพชรบูรณ์ ได้แก่มวลของซีโอไลต์ A ต่างๆ และ ระยะเวลาที่เหมาะสม พบว่า เมื่อใช้ซีโอไลต์ปริมาณเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการลดความกระด้างของน้ำบาดาลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 1 เนื่องจากซีโอไลต์ A มีประจุของ ไฮดรอกซิลในโพรงผลึกของซีโอไลต์เอ เมื่อนำน้ำบาดาลที่มีประจุของแคลเซียมและแมกนีเซียมอยู่จึงมีการแลกเปลี่ยนกับประจุบวกในโพรงผลึกซีโอไลต์ทำให้น้ำบาดาลลดค่าความกระด้างลงเมื่อใช้มวลซีโอไลต์เพิ่มสูงขึ้น



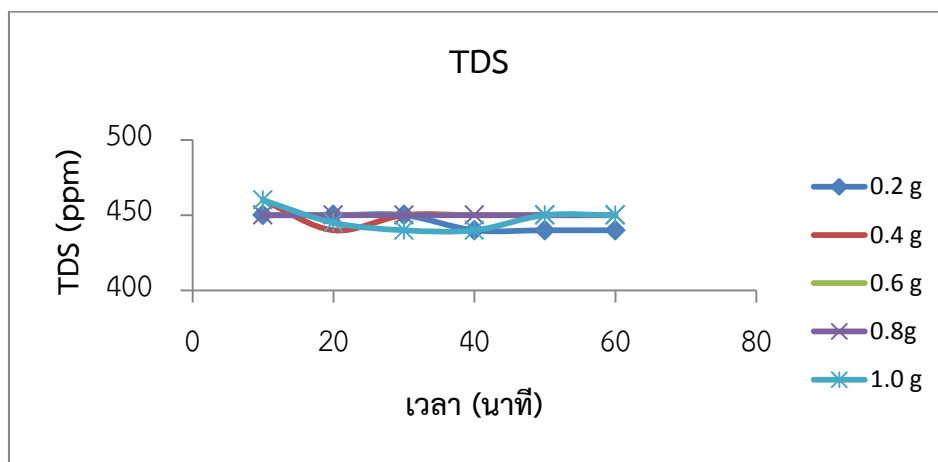
รูปที่ 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณซีโอไลต์ต่อประสิทธิภาพการลดความกระด้างของน้ำที่ระยะเวลาต่างๆ

จากผลการศึกษาปริมาณซีโอไลต์ต่อค่าความเป็นกรดต่าง (pH) ที่ระยะเวลาต่างๆ พบว่า เมื่อใช้ปริมาณซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น ค่าความเป็นกรดต่างเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจาก ไฮดรอกซิลไอออนที่ถูกแลกเปลี่ยนมีการเจือปนในสารละลายน้ำบาดาลตัวอย่างเพิ่มขึ้น ซึ่งไฮดรอกซิลไอออนนี้จัดเป็นเกลือซึ่งสามารถแตกตัวให้ ไฮดรอกไซด์ไอออนเพิ่มขึ้น และส่งผลต่อค่าความเป็นกรดต่างสูง ดังรูปที่ 2

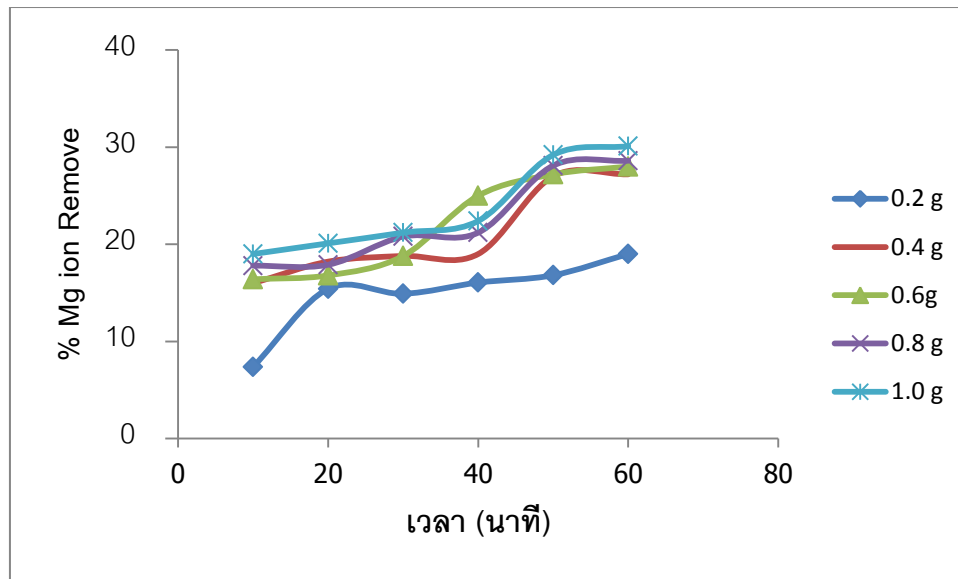


รูปที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณซีโอไลต์ต่อค่าความเป็นกรดต่าง (pH) ที่ระยะเวลาต่างๆ

จากผลการศึกษาปริมาณซีโอไลต์ต่อเกลือละลายน้ำได้ (TDS) ที่ระยะเวลาต่างๆ พบว่า เมื่อใช้ปริมาณ ซีโอไลต์ ที่เพิ่มขึ้น ค่าเกลือละลายน้ำได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และเริ่มมีแนวโน้มคงที่ เนื่องจากปริมาณเกลือแคลเซียมและแมกนีเซียมที่มีการแลกเปลี่ยนผ่านกับโซเดียมไอออนนั้น มีแนวโน้มคงที่แต่การเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ชนิด A ทำให้มีผลต่อการเพิ่มปริมาณเกลือละลายน้ำได้ จึงเห็นว่ากราฟ TDS จึงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ปริมาณซีโอไลต์เพิ่มขึ้น และเริ่มคงที่เมื่อซีโอไลต์ A มีการใช้งานและเกิดการสัมผัสกับน้ำกระด้างและเกิดการแลกเปลี่ยนขึ้น จึงพบว่าแนวโน้มเส้นกราฟความสัมพันธ์เกลือ TDS จึงเริ่มคงที่ ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณซีโอไลต์ต่อค่าเกลือละลายน้ำได้ (TDS) ที่ระยะเวลาต่างๆ



รูปที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณซีโอไลต์ต่อประสิทธิภาพการกำจัดเกลือ Mg^{2+} ที่ระยะเวลาต่าง ๆ

จากผลการศึกษาปริมาณซีโอไลต์ต่อประสิทธิภาพการกำจัดเกลือแมกนีเซียมไอออน) ที่ระยะเวลาต่างๆ พบว่า เมื่อใช้ปริมาณซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น สามารถลดปริมาณเกลือแมกนีเซียมไอออนได้ ซึ่งเกลือแมกนีเซียมเป็นตัวแทนหนึ่งของค่าความกระด้างของน้ำบาดาล ซึ่งพบว่า ผลการศึกษามีความสอดคล้องกับประสิทธิภาพการลดความกระด้างของน้ำบาดาล ดังรูปที่ 4

4.บทสรุป

การศึกษาประสิทธิภาพการลดความกระด้างของน้ำบาดาล โดยใช้ซีโอไลต์ A โดยศึกษาผลของปัจจัย ได้แก่ เวลาสัมผัส และ มวลของซีโอไลต์ พบว่าประสิทธิภาพการลดความกระด้างของน้ำและเกลือละลายน้ำได้มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามระยะเวลาสัมผัส และมวลของซีโอไลต์ A โดยผลการลดความกระด้างมีแนวโน้มสอดคล้องกับความสามารถในการลดปริมาณแมกนีเซียมในน้ำกระด้าง จากการศึกษาพบว่าเมื่อใช้ระยะเวลาสัมผัส และปริมาณซีโอไลต์เพิ่มขึ้นจะเพิ่มค่าความเป็นกรดต่างให้สูงขึ้น

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณชุมชนบ้านซอน จังหวัดเพชรบูรณ์ และขอขอบคุณสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทยที่สนับสนุนค่าใช้จ่ายและสถานที่ในการทดลอง

6.เอกสารอ้างอิง

- วุฒิพล เล้าอรุณ. (2551). ความกระด้างของน้ำ กองวิเคราะห์คุณภาพน้ำ ฝ่ายควบคุมคุณภาพน้ำ.
- อุษา วิเศษสุน. การวิเคราะห์น้ำและน้ำเสีย ภาควิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- กรรณิการ์ สิริสิงห์. (2522). เคมีของน้ำ น้ำโสโครกและการวิเคราะห์ ภาควิชาสุขาภิบาลวิศวกรรม คณะสาธารณสุขศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล.
- เสริมพล รัตสุข และ ไชยยุทธ กลิ่นสุคนธ์. (2524). การกำจัดน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและ แหล่งชุมชน, สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 116-275.
- สันหัด ศิริอนันต์ไพบูลย์. (2549). ระบบบำบัดน้ำเสีย, สำนักพิมพ์ท็อป จำกัด. 189-207.
- Singer, A. and Berggaut, V. (1995). Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. *Environmental Science Technology*, 29, 1748-1753.
- Marvros, P., Zouboulis, A.I. and Lazaridis, N.K. (1993). Removal of Metal Ion from Wastewater. *Envi. Tech.* 14, 83-93.
- Ulla, W., Bernd, N., Gerhard, F. and Rainer, S. (2005). Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite. *Water Research*, 39, 3287-3297.

Narul, W., Hangwei, W., Ming, A. and Zhang, D. (2008). The potential application of natural zeolite for greywater treatment. *Desalination*, 218, 271-280.

Arigo, I., Catalfamo, P., Cavallari, L. and Pasquate, S.Di. (2007). Use of zeolitized pumic waste as a water softening agent. *Journal: Hazardous Materials*, 147, 513-517.

ผลของการลวกที่มีต่อคุณสมบัติของแป้งมันเทศสีม่วง

Effect of blanching on the properties of purple sweet potato flour

ญานิล ชัยณรงค์¹กุลยา ลิ้มรุ่งเรืองรัตน์¹และ อโนชา สุขสมบุญ^{1*}

YaninChainarong¹ Kullaya Limroongreungrat¹ and Anocha Suksomboon^{1*}

¹ภาควิชาวิทยาศาสตร์การอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของการลวกที่มีต่อคุณสมบัติของแป้งมันเทศสีม่วง โดยนำชิ้นมันเทศลวกในน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0 2 4 6 และ 8 นาที ก่อนนำไปอบแห้งและบดให้เป็นผง จากผลการวิจัยพบว่า แป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกมีกิจกรรมของโพลีฟีนอลออกซิเดส (PPO) ส่วนที่เหลือ ร้อยละ 2.04 – 8.84 เมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ผ่านการลวก แป้งมันเทศสีม่วงที่เตรียมโดยการลวกยังคงมีสีม่วงที่มีค่าความสว่าง (L*) 60.15 – 61.72 ค่าสีแดง (a*) 17.92 – 20.48 และค่าสีเหลือง(b*) (-6.67) – (-8.62) และมีปริมาณแอนโทไซยานิน ปริมาณฟีนอลิก และกิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระ (วิธี DPPH scavenging activity) สูงกว่าแป้งมันเทศที่ไม่ผ่านการลวก ทั้งนี้แป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกที่เวลา 2 นาที มีปริมาณแอนโทไซยานิน ปริมาณฟีนอลิก และกิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระ (EC₅₀) สูงที่สุด จากผลการวิจัยพบว่า การเพิ่มเวลาในการลวกมีผลให้กิจกรรมของ PPO ส่วนที่เหลือ ค่า a* และค่า b* ปริมาณแอนโทไซยานิน ปริมาณฟีนอลิก และกิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระลดลง ส่วนค่า L* เพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : แป้งมันเทศ / การลวก / โพลีฟีนอลออกซิเดส / แอนโทไซยานิน / ฟีนอลิก / กิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระ

Abstract

The objective of this research was to investigate the effect of blanching on the properties of purple sweet potato flour. Purple sweet potato flour was pretreated by blanching the pieces of purple sweet potato for 0, 2, 4, 6 and 8 min at 100 °C before drying and milling processes. The result showed that the blanched purple sweet potato slides presented the lower residual polyphenoloxidase (PPO) activity at 2.04 – 8.84 % compared with the unblanched sample. The purple sweet potato flour prepared by blanching gave the purple color flour with L* value of 60.15 – 61.72, a* value of 17.92 – 20.48 and b* value of (-6.67) – (-8.62). They also presented higher anthocyanin content, total phenolic content and antioxidant activity (DPPH scavenging activity) compared with those of the unblanched samples. The 2 minute blanching sweet potato flour contained the highest anthocyanin content, total phenolic content and antioxidant activity (EC₅₀ value). Increasing time for blanching caused residual PPO activity, a* value, b* value, anthocyanin content, total phenolic content and antioxidant activity decreased; however L* value increased.

Keywords : Sweet potato flour / Blanching / Polyphenoloxidase / Anthocyanin / Phenolic / Antioxidant activity

*Corresponding author. E-mail : anocha@buu.ac.th

1. บทนำ

มันเทศ (Sweet potato) มีชื่อวิทยาศาสตร์ว่า *Ipomoea batatas* อยู่ในตระกูล Convolvulaceae เป็นพืชที่เจริญเติบโตและให้ผลผลิตของหัวค่อนข้างสูงในสภาพดินฟ้าอากาศของประเทศไทย (กล้านรงค์ ศรีวรรธ และเกื้อกุล ปิยะจอมขวัญ, 2546) มันเทศเป็นแหล่งอาหารประเภทคาร์โบไฮเดรต ประกอบด้วยคาร์โบไฮเดรตร้อยละ 85.8 ทั้งนี้มีรายงานว่ามันเทศที่มีเนื้อสี เช่น พันธุ์เนื้อสีส้ม พันธุ์เนื้อสีเหลือง พันธุ์เนื้อสีแดง และพันธุ์เนื้อสีม่วง มีองค์ประกอบที่มีคุณค่าทางโภชนาที่สูง โดยมีวิตามิน เกลือแร่ และสารต้านอนุมูลอิสระ (กองบรรณาธิการ, 2553)

ในประเทศไทยมีการปลูกมันเทศเนื้อสีม่วงหลายสายพันธุ์ เช่น พันธุ์นิโกร พันธุ์พจ106-35 พันธุ์พจ188-1 และพันธุ์พจ188-2 โดยมันเทศเนื้อสีม่วงมีสารสีที่อยู่ในรูปแอนโทไซยานิน (anthocyanin) ซึ่งแอนโทไซยานินเป็นสารธรรมชาติที่ไม่มีพิษ และละลายน้ำได้ มีสีส้ม แดง ม่วง หรือน้ำเงิน โดยแอนโทไซยานินในมันเทศเนื้อสีม่วงประกอบด้วย แอนโทไซยานิดิน (anthocyanidin) น้ำตาล และอนุพันธ์ของ acylating acids (Giusti and Wrolstad, 2003) จากการศึกษาของ Yang และ Gadi (2008) พบว่ามันเทศเนื้อสีม่วงสายพันธุ์ Terlaje (ผิวเปลือกสีม่วง) มีปริมาณแอนโทไซยานิน 0.40 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำหนักเนื้อ และสายพันธุ์ Luta (ผิวเปลือกสีขาว) มีปริมาณแอนโทไซยานิน 0.11 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำหนักเนื้อ โดย Teow และคณะ (2007) พบว่าปริมาณแอนโทไซยานินทั้งหมดในมันเทศเนื้อสีม่วง 4 สายพันธุ์ มีค่าอยู่ในช่วง 0.24-0.53 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำหนักเนื้อ และในมันเทศเนื้อสีม่วงอ่อน 2 สายพันธุ์ มีค่าอยู่ในช่วง 0.03-0.07 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำหนักเนื้อ และจากการศึกษาของ Furuta และคณะ (1998) รายงานว่ามันเทศเนื้อสีม่วงใน 5 สายพันธุ์ มีปริมาณแอนโทไซยานินทั้งหมดอยู่ในช่วง 0.053-0.54 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำหนักเนื้อ ประกอบด้วย peonidin 3-caffeoyl sophoroside-5-glucoside ซึ่งเป็นองค์ประกอบพื้นฐานแอนโทไซยานินในมันเทศเนื้อสีม่วงมีหน้าที่ทางชีวภาพโดยมีผลในการดูดซับอนุมูลอิสระ (scavenging free radicals) มีฤทธิ์ด้านการก่อกลายพันธุ์ ยับยั้งการทำงานของสารก่อมะเร็ง และลดความดันโลหิต (Furuta et al., 1998; Yoshinaga et al., 1999; Yoshimoto et al., 2001; Hagiwara et al., 2002; Masuda et al., 2002; Kano et al., 2005) โดยสาร acylate anthocyanin ในมันเทศเนื้อสีม่วงช่วยเพิ่มความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระในพลาสมาของมนุษย์ โดยสามารถดูดซับได้โดยตรงในหลอดเลือด (Suda et al., 2002, 2003; Harada et al., 2004; Kano et al., 2005) ในประเทศญี่ปุ่นมีการผลิตเครื่องดื่มและน้ำผลไม้ในทางการค้าที่ทำจากมันเทศเนื้อสีม่วง และสกัดสารสีจากมันเทศเนื้อสีม่วงเพื่อใช้เป็นสีผสมอาหารจาก (Yamakawa, 1998)

การแปรรูปมันเทศโดยทำเป็นผงแห้ง หรือที่เรียกว่าแป้งมันเทศ สามารถช่วยเก็บรักษาแป้งมันเทศได้นานขึ้น แต่ปัญหาที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการเตรียมแป้งมันเทศสีม่วง คือ การเกิดสีน้ำตาลในระหว่างกระบวนการผลิตแป้งมันเทศ ทำให้สีม่วงอันเป็นเอกลักษณ์ในมันเทศสีม่วงเปลี่ยนแปลงไป โดย Krishnan และคณะ (2010) กล่าวว่าองค์ประกอบทางชีวเคมีในพืชหัวใต้ดิน ได้แก่ สารประกอบฟีนอล และกรดอะมิโนอิสระ เป็นตัวส่งเสริมการเกิดสีน้ำตาลในกระบวนการผลิตแป้ง โดยสารประกอบฟีนอลมีผลให้เกิด Oxidative enzymatic browning ส่วนกรดอะมิโนอิสระและการใช้อนุมูลสูงนั้นมีผลให้เกิด Maillard browning ซึ่งส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสีของแป้งมันเทศและคุณสมบัติในด้านอื่นอีกด้วย ทั้งนี้วิธีการในการลดการเกิดสีน้ำตาลดังกล่าวสามารถทำได้โดยการเตรียมขั้นต้นโดยการใส่สารเคมีหรือให้ความร้อน (นิธิยา รัตนพานนท์, 2545) โดย Krishnan และคณะ (2010) รายงานว่า แป้งมันเทศที่เตรียมโดยการแช่ในสารละลายโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ กรดซิตริก และกรดอะซิติก มีผลให้ค่าดัชนีสีน้ำตาลของแป้งมันเทศลดลงอยู่ในช่วง 0.08 – 0.12 และจากการศึกษา Ahmed และคณะ (2010) พบว่า แป้งมันเทศที่เตรียมโดยการแช่ในสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟต์ (NaHSO_3) มีค่าดัชนีสีน้ำตาลลดลงและต่ำกว่าแป้งมันเทศที่ไม่แช่ในสารละลาย

อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีการรายงานถึงผลของการเตรียมขั้นต้นด้วยการลวกที่มีต่อคุณสมบัติและกิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระของแป้งมันเทศสีม่วง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ เพื่อศึกษาผลของการเตรียมขั้นต้นโดยการลวกในน้ำร้อนที่มีต่อกิจกรรมของโพลีฟีนอลออกซิเดส สี ปริมาณแอนโทไซยานิน ปริมาณฟีนอลิก และกิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระของแป้งมันเทศสีม่วง

2. วิธีการ

2.1 การเตรียมตัวอย่างแป้งมันเทศสีม่วง โดยนำมันเทศสีม่วงที่ซื้อจากตลาดใหม่ชลบุรี ในปริมาณ 1 กิโลกรัม ล้างให้สะอาด ปอกเปลือก และล้างยางอีกครั้ง แล้วนำมาสไลด์เป็นแผ่นบางที่มีความหนา 4.5 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องตัดแต่งผลไม้ นำชิ้นมันเทศสีม่วงมาลวกในน้ำร้อน (water blanching) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ที่เวลาแตกต่างกัน 5 ระดับ คือ 0 2 4 6 และ 8 นาที จากนั้นนำชิ้นมันเทศสีม่วงมาทำแห้งในตู้อบลมร้อนแบบถาด ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง จนมีปริมาณความชื้นสุดท้ายอยู่ในช่วงร้อยละ 10 ± 2 นำมาบดละเอียดด้วยเครื่องบดละเอียดความเร็วสูง และร่อนผ่านตะแกรงขนาด 100 เมช บรรจุใส่ถุงฟอยด์เก็บรักษาที่อุณหภูมิ -18 องศาเซลเซียส เพื่อทำการวิเคราะห์ต่อไป

2.2 การวิเคราะห์กิจกรรมของโพลีฟีนอลออกซิเดส (polyphenoloxidase, PPO) ตามวิธีของ Ndiaye Xu และ Wang (2009) ทำการสกัดสารสกัดเอนไซม์ PPO โดยนำชิ้นมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกที่เวลาต่างๆ มาบดละเอียดโดยทันที และชั่งปริมาณ 10 กรัม ผสมกับสารละลายบัฟเฟอร์ (pH 6.5) ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 นาที ด้วยเครื่อง Vortex mixer นำมาหมุนปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ที่ 6000 rpm อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที สารสกัดเอนไซม์ PPO นำเก็บไว้ในตู้เย็นระหว่างรอการวิเคราะห์ และทำการวิเคราะห์โดยใช้สารละลายแคทีคอล(catechol)เข้มข้น 0.175 โมลาร์ ปริมาตร 2 มิลลิลิตร และเติมสารละลายบัฟเฟอร์ (pH 6.5) ปริมาตร 4 มิลลิลิตร หลังจากนั้นเติมสารสกัด PPO ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ผสมและบ่มที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 วินาที (วัดค่าโดยทันที) วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 420 นาโนเมตร (A_{420}) ทุกๆ 1 นาที จนถึง 4 นาที โดยคำนวณค่ากิจกรรมของ PPO ได้จากความสัมพันธ์ของเส้นตรงของกราฟ A_{420} กับเวลาที่เพิ่มขึ้นจนถึงนาทีที่ 4 ได้จากดังสมการ

$$PPO \text{ activity} = 0.001 \times \Delta A_{420} \text{ min}^{-1} (\text{ml of PPO extract})^{-1} \quad (1)$$

$$\text{Residual PPO activity (\%)} = \frac{\text{PPO activity ของมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวก}}{\text{PPO activity ของมันเทศสีม่วงที่ไม่ผ่านการลวก (0 นาที)}} \quad (2)$$

2.3 การวัดค่าสี (L^* , a^* และ b^*) โดยวัดค่าสีแบ่งมันเทศสีม่วง ด้วยเครื่องวัดสี (Hunter lab) ทำการทดลอง 3 ซ้ำ รายงานค่าสีในระบบ CIE Lab โดยคำนวณค่า Hue angle (h°) และค่า Chroma (C^*)

2.4 การวิเคราะห์ปริมาณฟีนอลิก (phenolic) ตามวิธีของ Hsu Chen Weng และ Tseng (2003) ทำการสกัดสารละลายตัวอย่างโดยชั่งแบ่งมันเทศสีม่วงปริมาณ 5 กรัม ผสมกับสารละลายเมทานอลปริมาตร 80 มิลลิลิตร ในขวดรูปชมพู่ เก็บไว้เป็นเวลา 1 คืน กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 และปรับปริมาตรจนได้ 100 มิลลิลิตร (เข้มข้น 50 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร) เก็บสารละลายในขวดสีชาที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส และทำการวิเคราะห์โดยใช้สารสกัดปริมาตร 1 มิลลิลิตร ผสมด้วยน้ำกลั่น 7 มิลลิลิตร และเติมสารละลาย Folin-Ciocalteu reagent ในปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง นาน 30 นาที (ไม่เกิน 8 นาที) หลังจากนั้นเติมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเข้มข้นร้อยละ 20 ปริมาตร 1.5 มิลลิลิตร ให้ทำปฏิกิริยานาน 2 ชั่วโมง วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 765 นาโนเมตร โดยคำนวณหาปริมาณฟีนอลิกได้จากกราฟมาตรฐานของสารละลายกรดแกลลิก ในหน่วยมิลลิกรัมของกรดแกลลิกสมมูล (gallic acid equivalents, GAE) ต่อกรัมน้ำหนักแห้ง

2.5 การวิเคราะห์ปริมาณแอนโทไซยานิน (anthocyanin) ตามวิธีของ Yang และ Gadi (2008) ทำการสกัดตัวอย่างแบ่งมันเทศ โดยชั่งแบ่งปริมาณ 2 กรัม เติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นร้อยละ 1 ปริมาตร 20 มิลลิลิตร เขย่าเป็นเวลา 90 นาที และหมุนปั่นเหวี่ยงที่ 1000 rpm เป็นเวลา 15 นาที เก็บสารละลายส่วนใสในขวดสีชาและเก็บในตู้เย็นระหว่างรอการวิเคราะห์ หลังจากนั้นนำตะกอนของแข็งส่วนที่เหลือมาสกัดอีก 2 ครั้งโดยทำการสกัดตามขั้นตอนเดิม นำสารละลายส่วนใสทั้งหมดที่ได้มาปรับปริมาตรจนได้ 100 มิลลิลิตร และวิเคราะห์หาปริมาณแอนโทไซยานินโดยใช้สารสกัดปริมาตร 1 มิลลิลิตร ผสมด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ pH 1.0 ในอัตราส่วน 1:4 ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 15 นาที (ไม่เกิน 60 นาที) วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 525 โดยใช้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (molar extinction coefficient, ϵ) เท่ากับ 26,900 และมวลโมเลกุลของ cyaniding-3-glucoside เท่ากับ 449.2 ในคำนวณหาปริมาณแอนโทไซยานิน ในหน่วยมิลลิกรัมต่อกรัมน้ำหนักแห้ง

2.6 การวิเคราะห์กิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระโดยวิธี DPPH radical scavenging activity ตามวิธีของ Huang และคณะ (2006) โดยทำการสกัดสารละลายตัวอย่างตามวิธีในข้อ 2.5 และเตรียมสารละลายตัวอย่างให้มีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 0 – 10 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ทำการวิเคราะห์โดยใช้สารละลายตัวอย่างปริมาตร 1 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลาย DPPH เข้มข้น 80 ppm ปริมาตร 3 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน วางทิ้งไว้ที่มีดเป็นเวลา 30 นาที และวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 517 นาโนเมตร โดยคำนวณค่ากิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระ แสดงในรูปค่า EC_{50}

2.7 การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติวางแผนการทดลองแบบ CRD ทำการทดลอง 3 ซ้ำ เปรียบเทียบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยโดยวิธี Duncan's New Multiple Rang Test ที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูปทางสถิติ SPSS version 11.5

3. ผลและอภิปรายผล

3.1 กิจกรรมของโพลีฟีนอลออกซิเดส

จากผลการวิเคราะห์กิจกรรมของ PPO ส่วนที่เหลือ (residual PPO activity) เมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ผ่านการลวก (0 นาที) (ดังตารางที่ 1) พบว่า เมื่อเพิ่มเวลาในการลวกส่งผลให้กิจกรรมของ PPO ส่วนที่เหลือในมันเทศสีม่วงลดลง โดยมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกที่

เวลา 2 4 6 และ 8 นาที มีกิจกรรมของ PPO ส่วนที่เหลือ เท่ากับร้อยละ 8.84 5.24 4.08 และ 2.04 ตามลำดับ และเมื่อใช้เวลาในการลวกนานตั้งแต่ 4 นาทีเป็นต้นไป มีผลให้ค่าความชันของกราฟกิจกรรมของ PPO (PPO activity slope) มีค่าเท่ากับ 0 ดังนั้นจากผลการวิจัยทำให้ทราบว่าการลวกในน้ำร้อนเป็นเวลา 4 นาที สามารถยับยั้งเอนไซม์ PPO ในชิ้นมันเทศไลต์ที่มีความหนา 4.5 มิลลิเมตร ได้โดยมีค่าความชันของกราฟเท่ากับ 0 ซึ่งจากการศึกษาของ Manohan และ Chen Wai (2012) พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการให้ความร้อนส่งผลให้กิจกรรมของ PPO ส่วนที่เหลือในมันเทศลดลง โดยเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 65 70 และ 75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที มีผลให้กิจกรรมของ PPO ส่วนที่เหลือมีค่าลดลงเท่ากับร้อยละ 38 35 14 และ 12 ตามลำดับ และเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลานานกว่า 10 นาที มีผลให้กิจกรรมของ PPO ส่วนที่เหลือลดลง เท่ากับ 0

ตารางที่ 1 กิจกรรมของโพลีฟีนอลออกซิเดสในชิ้นมันเทศที่ผ่านการลวกที่เวลาแตกต่างกัน

ค่าการวิเคราะห์	0 นาที	2 นาที	4 นาที	6 นาที	8 นาที
PPO activity slope	0.012	0.001	0.000	0.000	0.000
Residual PPO activity (%)	100	8.84	5.24	4.08	2.04
R ²	0.983	0.970	0.948	0.923	0.941

ตารางที่ 2 ค่าสี (L* a* b*) ของแป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกที่เวลาแตกต่างกัน

เวลา (นาที)	L*	a*	b*	h°	C°
0	67.18±0.57 ^a	9.95±0.16 ^d	6.79±0.48 ^a	32.34±0.62 ^a	11.79±0.20 ^d
2	60.15±0.40 ^c	20.48±0.18 ^a	-6.67±0.19 ^b	341.96±0.48 ^b	21.54±0.19 ^a
4	60.74±0.84 ^{bc}	19.28±0.13 ^b	-7.85±0.10 ^c	337.84±0.40 ^c	20.82±0.08 ^b
6	61.22±0.64 ^{bc}	18.92±0.53 ^b	-8.62±0.10 ^d	335.50±0.54 ^d	20.79±0.50 ^b
8	61.72±0.63 ^b	17.92±0.90 ^c	-8.20±0.07 ^{cd}	334.83±0.47 ^d	19.40±0.30 ^c

หมายเหตุ: ^{a,b,c} หมายถึง ค่าเฉลี่ยที่มีตัวอักษรต่างกันในแนวดิ่งแสดงว่ามีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ (p<0.05)

3.2 ค่าสี (L* a* และ b*)

จากตารางที่ 2 ผลการวัดค่าสีของแป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการเตรียมขั้นต้นด้วยการลวกในน้ำร้อนพบว่า แป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกมีค่าความสว่าง(L*) น้อยกว่า ค่าสีแดง (a*) มากกว่า และค่าสีเหลือง (b*) เป็นลบมากกว่าแป้งมันเทศสีม่วงที่ไม่ผ่านการลวก (0 นาที) โดยแป้งมันเทศสีม่วงที่ไม่ผ่านการลวกมีค่า L* สูงสุด (67.18) ค่า a* ต่ำสุด (9.95) และค่า b* สูงสุด (6.79) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวอย่างแป้งมีสีน้ำตาลแดงส่วนแป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกที่เวลา 2 4 6 และ 8 นาที มีค่า L* อยู่ในช่วง 60.15 – 61.72 ค่า a* 17.92– 20.48 และ ค่า b* (-6.67)– (-8.62) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวอย่างแป้งมีสีม่วง (ดังภาพที่ 1) ทั้งนี้พบว่าการเพิ่มเวลาในการลวกมีผลให้แป้งมันเทศสีม่วงมีค่า L* เพิ่มขึ้น ค่า a* ลดลง และค่า b* เป็นลบเพิ่มขึ้น ในการวิเคราะห์ค่า h° ซึ่งแสดงค่ามุมของเฉดสี พบว่าแป้งมันเทศสีม่วงที่ไม่ผ่านการลวกมีค่า h° ต่ำสุดเท่ากับ 32.34 ส่วนแป้งมันเทศที่ผ่านการลวกมีค่า h° เพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง 334.83 – 341.96 และเมื่อเพิ่มเวลาในการลวกมีผลให้ค่า h° ลดลง และในการวิเคราะห์ค่า C° ซึ่งแสดงความเข้มสีของแป้งมันเทศสีม่วง พบว่า แป้งมันเทศสีม่วงที่ไม่ผ่านการลวกมีค่า C° ต่ำสุดเท่ากับ 11.79 โดยแป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกมีผลให้ค่า C° เพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง 19.40 -21.54 แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการลวกจาก 2 4 6 และ 8 นาที มีผลให้ค่า C° ลดลงเท่ากับ 21.54 20.82 20.79 และ 19.40 ตามลำดับ โดยแป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกเป็นเวลา 2 นาที มีค่า C° สูงสุด



ภาพที่ 1 สีของแป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกที่เวลาแตกต่างกัน

ตารางที่ 3 ปริมาณฟีนอลิก ปริมาณแอนโทไซยานิน และกิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระของแป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกที่เวลาแตกต่างกัน

เวลา (นาท)	ปริมาณฟีนอลิก (มิลลิกรัม GAE ต่อกรัม)	ปริมาณแอนโทไซยานิน (มิลลิกรัมต่อกรัม)	กิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระ (EC ₅₀ , มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร)
0	2.78±0.10 ^e	0.47±0.02 ^e	7.08±0.02 ^a
2	5.27±0.02 ^a	1.44±0.01 ^a	2.07±0.00 ^e
4	4.91±0.09 ^b	1.29±0.02 ^b	3.27±0.04 ^d
6	4.48±0.11 ^c	1.25±0.01 ^c	3.35±0.02 ^c
8	3.75±0.10 ^d	1.15±0.02 ^d	3.69±0.02 ^b

หมายเหตุ: ^{a,b,c} หมายถึง ค่าเฉลี่ยที่มีตัวอักษรต่างกันในแนวดิ่งแสดงว่ามีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ (p<0.05)

3.3 ปริมาณฟีนอลิกปริมาณแอนโทไซยานินและกิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระ

จากตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณฟีนอลิกของแป้งมันเทศสีม่วง พบว่าแป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกในน้ำร้อนมีปริมาณฟีนอลิก (3.75 – 5.27 มิลลิกรัมสมมูลของกรดแกลลิกต่อกรัมน้ำหนักแห้ง) สูงกว่าแป้งมันเทศที่ไม่ผ่านการลวก (2.78 มิลลิกรัมสมมูลของกรดแกลลิกต่อกรัมน้ำหนักแห้ง) ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการให้ความร้อนโดยการลวก ช่วยในการยับยั้งปฏิกิริยาสีน้ำตาลที่เกี่ยวข้องกับเอนไซม์ ซึ่งมีสารประกอบในกลุ่มฟีนอลเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาการเกิดสีน้ำตาล จึงส่งผลให้ปริมาณฟีนอลิกของแป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกมีมากกว่าแป้งมันเทศสีม่วงที่ไม่ผ่านการลวก และจากการศึกษาของ Yang และ Gadi (2008) พบว่า การนึ่งด้วยไอน้ำและการทำแห้งด้วยลมร้อนก่อให้เกิดการสร้างโพลีเมอร์แอนโทไซยานิน (polymeric anthocyanin) ในแป้งมันเทศสีม่วงจนกลายเป็นแอนโทไซยานินกับสารประกอบฟีนอลิก ส่งผลให้แป้งมันเทศสีม่วงมีปริมาณฟีนอลิกเพิ่มขึ้น โดยแป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการเตรียมโดยการนึ่งด้วยไอน้ำมีปริมาณฟีนอลิกเท่ากับ 3.94 มิลลิกรัมสมมูลของกรดแกลลิกต่อกรัมน้ำหนักแห้ง ซึ่งมากกว่าแป้งมันเทศที่ไม่ผ่านการเตรียมมีค่า 2.69 มิลลิกรัมสมมูลของกรดแกลลิกต่อกรัมน้ำหนักแห้ง ทั้งนี้จากผลวิจัยพบว่า การเพิ่มเวลาในการลวกมีผลให้แป้งมันเทศสีม่วงมีปริมาณฟีนอลิกลดลง โดยแป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกที่เวลา 2 4 6 และ 8 นาที มีปริมาณฟีนอลิกเท่ากับ 5.27 4.91 4.48 และ 3.75 มิลลิกรัมสมมูลของกรดแกลลิกต่อกรัมน้ำหนักแห้ง ตามลำดับ (ดังตารางที่ 3) เป็นผลมาจากสารประกอบฟีนอลิกบางชนิดที่สามารถละลายไปกับน้ำที่ใช้ลวกจึงส่งผลให้มีปริมาณฟีนอลิกลดลง

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณแอนโทไซยานินของแป้งมันเทศสีม่วง พบว่า แป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกในน้ำร้อนมีปริมาณแอนโทไซยานิน (1.15 – 1.44 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำหนักแห้ง) สูงกว่าแป้งมันเทศที่ไม่ผ่านการลวก (0.47 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำหนักแห้ง) โดยจากการศึกษาของ Tokusoglu และ Yildirim (2012) พบว่า การให้ความร้อนโดยวิธีการต้มและการนึ่งด้วยไอน้ำมีผลให้มันเทศมีปริมาณแอนโทไซยานินมากกว่ามันเทศที่ไม่ผ่านการให้ความร้อน และจากงานวิจัยของ Shi Bassa Gabriel และ Francis (1992) รายงานว่า กิจกรรมของ PPO ในมันเทศมีผลให้สารสีแอนโทไซยานินลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wrostad Durst และ Lee (2005) รายงานว่า การทำงานเอนไซม์ โพลีฟีนอลออกซิเดสเปอร์ออกซิเดส และไกลโคซิเดส มีผลทำให้ปริมาณแอนโทไซยานินลดลง โดยเฉพาะกิจกรรมของไกลโคซิเดส ทั้งนี้จากผลวิจัยพบว่า การเพิ่มเวลาในการลวกมีผลให้ปริมาณแอนโทไซยานินในแป้งมันเทศสีม่วงลดลง โดยแป้งมันเทศที่ผ่านการลวกที่เวลา 2 4 6 และ 8 นาที มีปริมาณแอนโทไซยานินเท่ากับ 1.44 1.29 1.25 และ 1.15 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำหนักแห้ง ตามลำดับ (ดังตารางที่ 3) อย่างมีนัยสำคัญในทางสถิติ (p<0.05) อาจเนื่องมาจากคุณสมบัติของแอนโทไซยานิน ซึ่งเป็นสารธรรมชาติที่ละลายน้ำได้และไม่เสถียรเมื่อสัมผัสความร้อน แสง และพีเอช (Fossen et al., 1998; Dyrby et al., 2001) จึงส่งผลให้แอนโทไซยานินลดลง

จากผลการวิเคราะห์กิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระของแป้งมันเทศสีม่วงด้วยวิธี DPPH scavenging activity แสดงในรูปของค่า EC₅₀ ซึ่งเป็นค่าความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่มีผลการลดจำนวนของอนุมูลอิสระลงครึ่งหนึ่งจากจำนวนของอนุมูลอิสระเริ่มต้น หากค่า EC₅₀ น้อย บอกลักษณะที่มีประสิทธิภาพในการต้านอนุมูลอิสระมาก พบว่า แป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกในน้ำร้อนมีค่า EC₅₀ อยู่ในช่วง 2.07– 3.69 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ต่ำกว่าแป้งมันเทศสีม่วงที่ไม่ผ่านการลวกที่มีค่า EC₅₀ เท่ากับ 7.08 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และจากการศึกษาของ Tokusoglu และ Yildirim (2012) พบว่า มันเทศที่ผ่านการให้ความร้อนโดยวิธีการต้มและการนึ่งด้วยไอน้ำมีค่ากิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระในรูปของค่าการยับยั้งเท่ากับ ร้อยละ 89.67 และ 97.92 ซึ่งสูงกว่าแป้งมันเทศที่ไม่ผ่านการให้ความร้อนซึ่งมีค่าร้อยละ 78.76 และจากผลวิจัยพบว่า การเพิ่มเวลาในการลวกมีผลให้ค่ากิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระของแป้งมันเทศสีม่วงลดลง โดยแป้งมันเทศสีม่วงที่ผ่านการลวกที่เวลา 2 4 6 และ 8 นาที มีค่า EC₅₀ เพิ่มขึ้น เท่ากับ 2.07 3.27 3.35 และ 3.69 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ (ดังตารางที่ 3) ซึ่งค่ากิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระสอดคล้องกับปริมาณฟีนอลิกและปริมาณแอนโทไซยานินที่ลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการลวกให้นานขึ้น

4. บทสรุป

การลวกในน้ำร้อนมีผลให้มันเทศสีม่วงมีกิจกรรมของเอนไซม์ PPO ส่วนที่เหลือน้อยลง โดยส่งผลให้ได้แป้งมันเทศที่มีสีม่วง ที่มีค่า L^* น้อยกว่า ค่า a^* มากกว่า และค่า b^* เป็นลบมากกว่า แป้งมันเทศสีม่วงที่ไม่ผ่านการลวกที่มีสีน้ำตาลแดง และมีปริมาณแอนโทไซยานิน ปริมาณฟีนอลิก และกิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระสูงกว่าแป้งมันเทศสีม่วงที่ไม่ผ่านการลวกอีกด้วย และการเพิ่มเวลาในการลวกมีผลให้มันเทศ สีม่วงมีกิจกรรมของ PPO ส่วนที่เหลือน้อยลง แต่ส่งผลให้แป้งมันเทศมีค่า L^* เพิ่มขึ้น ค่า a^* ลดลง ค่า b^* เป็นลบเพิ่มขึ้น และมีปริมาณฟีนอลิก ปริมาณแอนโทไซยานิน และกิจกรรมการต้านอนุมูลอิสระลดลงด้วย

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณรายได้คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ 2555 และ ขอขอบคุณภาควิชาวิทยาศาสตร์การอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือในการ วิจัย และขอขอบคุณคณาจารย์ เจ้าหน้าที่ รวมถึงผู้เกี่ยวข้องทุกท่านที่มีส่วนร่วมให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัยครั้งนี้

6. เอกสารอ้างอิง

- กองบรรณาธิการ. (2553). "มันพื้นบ้าน มันเทศ" พิชาใต้ดินอาหารแห่งอนาคต. วารสารเกษตรธรรมชาติ, 13(3), 46-53.
- สุภารัตน์ เรืองมณีไพฑูรย์. (2530). ศึกษาการผลิตและคุณสมบัติบางประการของแป้งมันเทศ. สถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลิตภัณฑ์อาหาร. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. กรุงเทพฯ.
- Furuta, S., Suda, I., Nishiba, Y. and Yamakawa, O. (1998). High tert-butylperoxyl radical scavenging activities of sweet potato cultivars with purple flesh. *Food Science and Technology International*, 4(1), 33-35.
- Hsu, C.L., Chen, W., Weng, Y.M. and Tseng, C.Y. (2003). Chemical composition, physical properties, and antioxidant activities of yam flours as affected by different drying methods. *Food chemistry*, 83, 85-92.
- Huang, Y.C., Chang, Y.H. and Shao, Y.Y. (2006). Effects of genotype and treatment on the antioxidant activity of sweet potato in Taiwan. *Food Chemistry*, 98, 529-538.
- Ioannou, I. and Ghoul, M. (2013). Prevention of enzymatic browning in fruit and vegetables. *European Scientific Journal*, 9(30), 310-341.
- Manohan, D. and Wai, W.C. (2012). Characterization of polyphenol oxidase in sweet potato (*Ipomoea Batatas* (L.)). *Journal for the advancement of Science & Arts*, 3(1), 14-31.
- Ndiaye, C., Xu, S-Y. and Wang, Z. (2009). Steam blanching effect on polyphenoloxidase, peroxidase and colour of mango (*Mangifera indica* L.) slices. *Journal of Food chemistry*, 113, 92-95.
- Shi, Z., Bassa, I.A., Gabriel, S.L. and Francis, F.J. (1992). Anthocyanin pigments of sweet potatoes (*Ipomoea batatas*). *Journal of Food Science*, 57, 755-757.
- Tokusoglu, O. and Yildirim, Z. (2012). Effects of cooking method on the anthocyanin levels and antioxidant activity of a local Turkish sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) cultivar hataykirmizi: boiling, steaming and frying effects. *Turkish Journal of Field Crops*, 17(1), 87-90.
- Wrolstad, R.E., Durst, R.W. and Lee, J. (2005). Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Food Science and Technology*, 16, 423-428.
- Yang, J. and Gadi, R. L. (2008). Effects of steaming and dehydration on anthocyanins, antioxidant Activity, total phenols and color characteristics of purple-fleshed sweet potato (*Ipomoea batatas*). *American Journal of Food Technology*, 3(4), 224-234.

การวิเคราะห์หาปริมาณอะฟลาทอกซิน ปี 2 โดยใช้สเปกตรัมอนุพันธ์ของเทคนิค ซินโครนัสสเปกโทรฟลูออริเมทรี

Determination of AflatoxinB2 by Derivative Synchronous Spectrofluorimetry

ดวงเดือน เทพนวล^{1,*}, กฤษณา ปาสนานำ², และ จินดา ยืนยงชัยวัฒน์³

Duangduean Thepnuan^{1,*}, KrisanaPasanum² and Jinda Yuenyongchaiwat³

¹สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่

²ศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 5 จังหวัดสมุทรสงคราม

³โปรแกรมวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา

บทคัดย่อ

ได้ทำการพัฒนาเทคนิคการทำอนุพันธ์ซินโครนัสสเปกโทรฟลูออริเมทรีควบคู่กับวิธีการเทียบมาตรฐานหลายตัวแปรสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณอะฟลาทอกซินปี 2 ผลการวิจัยพบว่าซินโครนัสสเปกตรัมที่ได้จากการสแกนด้วยค่า $\Delta\lambda$ เท่ากับ 70 นาโนเมตรให้สัญญาณที่ดีที่สุด เป็นผลทำให้การทำอนุพันธ์อันดับ 1 ของซินโครนัสสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น 200-500 นาโนเมตร ควบคู่กับการประมวลผลโดยวิธีการถดถอยกำลังสองน้อยที่สุดบางส่วนสามารถใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณอะฟลาทอกซินปี2 (AFB2) เมื่อมีอะฟลาทอกซินปี1 (AFB1) ปะปนอยู่ด้วยได้ ตัวแบบการเทียบมาตรฐานที่สร้างขึ้นให้ค่าทางสถิติของการทดสอบสมการภายนอกที่น่าเชื่อถือได้คือ Bias = 0.2995, RMSEP=0.6610, SEP= 0.5974, slope = 1.047, intercept = 0.084, R = 0.9889 สัดส่วนของ AFB1/AFB2 ไม่เกิน 20 ไม่ส่งผลการรบกวนการวิเคราะห์หาปริมาณ AFB2 ในช่วงความเข้มข้น 2.5 – 10 ไมโครกรัมต่อลิตร

คำสำคัญ: อะฟลาทอกซิน,ซินโครนัสสเปกโทรฟลูออริเมทรี, อนุพันธ์, สมการถดถอยแบบกำลังสองน้อยที่สุด

Abstract

The determination of Aflatoxin B2 by a derivative synchronous fluorescence spectrometry (DSFS) combined with multivariate calibration method was developed. The results show that the wavelength interval ($\Delta\lambda$) of 70 nm provided the best signal of synchronous spectrum. The 1st derivative of synchronous fluorescence spectra in the range of 200-500 nm and evaluate data with the partial least squares (PLS) regression algorithm were successful for distinguish the amount of Aflatoxin B2 (AFB2) in the presence of Aflatoxin B1 (AFB1). The statistical data of external validation were satisfied, Bias = 0.2995, RMSEP=0.6610, SEP= 0.5974, slope = 1.047, intercept = 0.084, R = 0.9889. The ratio of AFB1/AFB2 up to 20 were not interfered the determination of AFB2 in 2.5 – 10 ppb concentration range.

Keywords : Aflatoxin, Synchronous spectrofluorimetry, Derivative, Partial Least Square (PLS)

*Corresponding author. E-mail : dd_thepnuan@hotmail.com

1. บทนำ

ประเทศไทยตั้งอยู่ในเขตภูมิอากาศแบบร้อนชื้น ซึ่งมีภาวะอากาศและสิ่งแวดล้อมเหมาะสมต่อการเจริญเติบโตของเชื้อราผลิตผลทางการเกษตร เช่น ข้าวโพด ข้าวฟ่าง ปลายข้าว ถั่วลิสง กากถั่วเหลือง ปลายป่น กระดุกป่น มักพบเห็นเชื้อราปนเปื้อนอยู่เสมอ เชื้อราสายพันธุ์ *Aspergillus flavus* และ *Aspergillus parasiticus* สามารถผลิตสารพิษชนิดหนึ่งเรียกว่าอะฟลาทอกซิน (Aflatoxin) ซึ่งเป็นตัวการทำให้เกิดโรคตับเสื่อมคุณภาพทางโภชนาการและก่อให้เกิดอันตรายแก่ผู้บริโภคได้ สารพิษนี้ไม่สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่าสามารถทนความร้อนได้ถึงระดับอุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียสแต่สามารถเสื่อมสลายได้ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต แสงแดด และรังสีแกมมาองค์การอนามัยโลกจัดให้อะฟลาทอกซินเป็นสารก่อมะเร็งที่ร้ายแรงมากที่สุดชนิดหนึ่ง เนื่องจากปริมาณอะฟลาทอกซิน 1 ไมโครกรัม จะสามารถทำให้เกิดการกลายพันธุ์ของเชื้อแบคทีเรียและทำให้เกิดมะเร็งในสัตว์ทดลองได้ หากได้รับอย่างต่อเนื่อง ผลของสารอะฟลาทอกซินที่ตรวจพบในคนทำให้เกิดโรคต่างๆ ได้แก่ โรคมะเร็งตับ โรคตับอักเสบ โรคสมองอักเสบ ทำให้เซลล์ปกติผิดปกติ ความเป็นพิษจะมีมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ระยะเวลาในการสะสมพิษ จำนวนสารพิษที่เข้าสู่ร่างกายภาวะของการบริโภคอาหาร อายุ เพศ ฮอโมน และการทำงานของเอนไซม์ต่างๆ ในตับจากอันตรายของสารอะฟลาทอกซินดังที่ได้กล่าวมา ประเทศต่างๆ ได้มีมาตรการคุ้มครองผู้บริโภคให้มีความปลอดภัย สำหรับในประเทศไทยมีประกาศกระทรวงสาธารณสุขฉบับที่ 98 กำหนดให้มีสารอะฟลาทอกซินในอาหารได้ไม่เกิน 20 ไมโครกรัมต่ออาหาร 1 กิโลกรัม (กระทรวงสาธารณสุข, 2529) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการควบคุมการปนเปื้อนของสารอะฟลาทอกซินในอาหารคนและอาหารสัตว์อย่างมีประสิทธิภาพ ด้วยวิธีการตรวจวิเคราะห์ที่เร็ว มีประสิทธิภาพสูง เพื่อให้สามารถคุณภาพของผลิตผลทางการเกษตรให้ปลอดภัยการปนเปื้อนของสารอะฟลาทอกซินได้

การวิเคราะห์หาปริมาณอะฟลาทอกซินมีหลายวิธี ได้แก่ วิธีอิลไดซา (Mustafa Ardic, Yapupet et al., 2008) เป็นวิธีการวิเคราะห์จากปฏิกิริยาภูมิคุ้มกัน (Immunoassay) ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายแต่มีข้อจำกัดคือวิเคราะห์ได้ในรูปของอะฟลาทอกซินทั้งหมด หากต้องการทราบปริมาณของสารอะฟลาทอกซินแต่ละชนิดต้องทำการยืนยันผลโดยวิธีอื่น เช่น โครมาโทกราฟีแบบสมรรถนะสูง (GC/MS) เครื่องมือที่ราคาสูงและซับซ้อน (2548) ซึ่งเป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก ค่าใช้จ่ายสูง และใช้เวลานาน ทั้งนี้มีงานวิจัยที่พัฒนาวิธีการวิเคราะห์อะฟลาทอกซินให้มีความสะดวก รวดเร็วยิ่งขึ้นด้วยวิธีเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรเมทรี (NIR) (J.M Hernandez-Hierro et al., 2008) และวิธีสเปกโทรฟลูออริเมทรี (Muhammud Aghamohammadi et al., 2007) โดยประยุกต์ใช้ควบคู่กับวิธีการทางคณิตศาสตร์และสถิติในการวิเคราะห์และสังเคราะห์ข้อมูลจากสเปกตรัมทั้งหมด (full spectrum) แล้วสร้างความสัมพันธ์กับค่าปริมาณที่มีอยู่ในตัวอย่าง วิธีทางสถิติที่ใช้เป็นการในเทียบมาตรฐานหลายตัวแปร เช่น Partial Least Square (PLS) หรือ Multiple Linear Regression (MLR)

เทคนิคซินโครนัสสเปกโทรฟลูออริเมทรีเป็นเทคนิคที่มีการสแกนทั้งความยาวคลื่นของการกระตุ้นและความยาวคลื่นของการคายแสงในเวลาเดียวกัน โดยกำหนดให้ความแตกต่างของความยาวคลื่นทั้งสอง ($\Delta\lambda$) มีค่าคงที่ ลักษณะของซินโครนัสสเปกตรัมที่ได้จะมีลักษณะแคบลงและมีความซับซ้อนน้อยกว่าเมื่อเทียบกับสเปกตรัมของฟลูออเรสเซนซ์แบบพื้นฐาน จากการที่เทคนิคดังกล่าวมีวิธีการวิเคราะห์ที่ง่าย ไม่มีส่วนของการเตรียมสารละลายตัวอย่างที่ยุ่งยากซับซ้อน สามารถทำการวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว ประกอบกับ สารอะฟลาทอกซินเป็นสารเรืองแสงมีความไวของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์สูงมากผู้วิจัยจึงสนใจที่จะพัฒนาเทคนิคนี้สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณอะฟลาทอกซินบี 1 และ บี 2 ซึ่งเป็นชนิดที่พบในการปนเปื้อนมากที่สุด อย่างไรก็ตามเพื่อแก้ปัญหาสัญญาณที่ซ้อนทับกันของอะฟลาทอกซินแต่ละชนิดรวมถึงสารอื่นๆ ที่ปนเปื้อนอยู่ในตัวอย่าง จึงต้องมีการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยการทำอนุพันธ์ (Derivative) ก่อนที่จะใช้การเทียบมาตรฐานหลายตัวแปร (Multivariate calibration) มาใช้ในการประมวลผลสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณ

2. วิธีการ

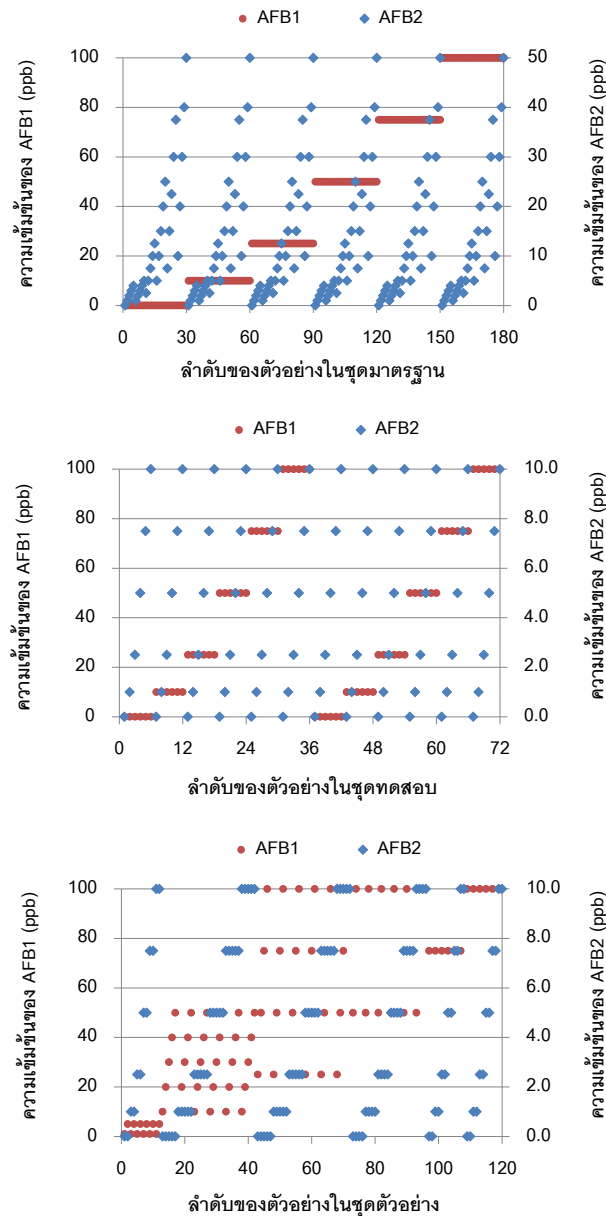
ทำการทดลองโดยใช้สารละลายตัวอย่างผสมสังเคราะห์ที่ประกอบด้วย อะฟลาทอกซินบี 1 (AFB1) และ อะฟลาทอกซินบี 2 (AFB2) เพื่อศึกษาผลของอะฟลาทอกซินแต่ละชนิดที่มีผลรบกวนการวิเคราะห์ต่อกัน รายละเอียดขั้นตอนการทดลองแสดงดังนี้

2.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานอะฟลาทอกซิน

(1) สารละลายมาตรฐานเพื่อใช้อะฟลาทอกซิน (Stock solution) 100 ppm เตรียมโดยการชั่งน้ำหนักสารที่แน่นอน 1.00 mg ละลายและปรับปริมาตรด้วยเมทานอล 10 ml แล้วเก็บไว้ในขวดสีชา ทำการหาความเข้มข้นที่แน่นอนตามวิธี AOAC official 971.22

(2) สารละลายมาตรฐานใช้งาน (Working solution) เตรียมโดยการเจือจางสารละลายมาตรฐานเพื่อใช้ที่เตรียมในขั้นต้นด้วยสารละลายเมทานอล 10% v/v โดยทำการเตรียมสารละลายนี้จำนวน 3 ชุดคือ 1) ชุดมาตรฐาน (Calibration set) จำนวน 180 ตัวอย่าง โดยมี AFB2 และ AFB1 ในช่วงความเข้มข้น 1-50 และ 1-100 ppb ตามลำดับ 2) ชุดทดสอบ (Test set) จำนวน 72 ตัวอย่าง โดยมี AFB2 และ AFB1

ในช่วงความเข้มข้น 1-10 และ 1-100ppb ตามลำดับ และ 3) ชุดตัวอย่าง (Sample set) จำนวน 120 ตัวอย่าง โดยมี AFB2 และ AFB1 ในช่วงความเข้มข้น 1-10 และ 1-200ppb ตามลำดับ สัดส่วนความเข้มข้นของ AFB2 และ AFB1 ในสารละลายแต่ละชุดแสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 แสดงความเข้มข้นของ AFB1 และ AFB2 ในสารละลายตัวอย่างแต่ละลำดับของชุดมาตรฐาน ชุดทดสอบ และชุดตัวอย่าง

2.2 การตรวจวัดด้วยเครื่องสเปกโทรฟลูออโรมิเตอร์

นำสารละลายมาตรฐานทั้ง 3 ชุด ไปทำการตรวจวัดด้วยเครื่องสเปกโทรฟลูออโรมิเตอร์ (Perkin Elmer model LS 45) ในโหมดซินโครนัส ในช่วง 200-500 นาโนเมตร โดยกำหนดผลต่างของความยาวคลื่น ($\Delta\lambda$) เท่ากับ 70 นาโนเมตร

2.3 การสร้างและการตรวจสอบความใช้ได้ของสมการมาตรฐาน

(1) สร้างสมการมาตรฐาน (Calibration model) ของ AFB2 จากข้อมูลทั้งสเปกตรัมของ Calibration set จำนวน 180 ตัวอย่าง โดยทำการปรับแต่งสเปกตรัมของตัวอย่างทั้งหมดด้วยการทำอนุพันธ์ลำดับที่ 1 และใช้ตัวแบบการเทียบมาตรฐานหลายตัวแปรแบบการถดถอยกำลังสองน้อยที่สุดบางส่วน (Partial least square; PLS)

(2) ตรวจสอบความใช้ได้ของสมการมาตรฐาน โดยการทดสอบสมการภายใน ที่ใช้ตัวอย่างชุดเดียวกับที่ใช้ในการสร้างสมการมาตรฐาน (Calibration set) แล้วพิจารณาค่าสถิติของการทดสอบคือ Bias RMSECV และ SEC รวมถึงค่า slope intercept และ R^2 ของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าจริงกับค่าที่ทำนายได้ (Correlation curve) (ธงชัย สุวรรณสิขณณ์, 2552)

(3) ตรวจสอบความใช้ได้ของสมการมาตรฐาน โดยการทดสอบสมการภายนอก ที่ใช้ตัวอย่างชุดทดสอบ (Test set) มาใช้ในการทดสอบ แล้วพิจารณาค่าสถิติของการทดสอบคือ Bias RMSEP และ SEP รวมถึงค่า slope intercept และ R^2 ของ Correlation curve (ธงชัย สุวรรณสิขณณ์, 2552)

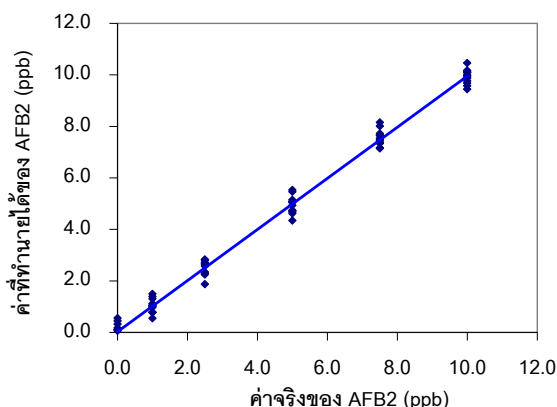
(4) วิเคราะห์หาปริมาณ AFB2 ในชุดตัวอย่าง (Sample set) ประเมินความถูกต้องและน่าเชื่อถือของค่าที่วิเคราะห์หรือทำนายได้ โดยพิจารณาจากร้อยละของความคลาดเคลื่อน (%error)

3. ผลและอภิปราย

จากผลการทดลองพบว่าสามารถหาวิธีการปรับแต่งสเปกตรัมและรูปแบบของตัวแบบการเทียบมาตรฐานหลายตัวแปร ที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ AFB2 ได้ แต่ไม่สามารถพัฒนาให้ประสบความสำเร็จสำหรับกรณีของ AFB1 ทั้งนี้เนื่องมาจาก AFB2 มีความไวของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์สูงกว่า AFB1 มากถึงประมาณ 100 เท่า ซึ่งส่งผลรบกวนต่อสัญญาณของ AFB1 อย่างมาก เป็นผลทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณของ AFB1 ในกรณีที่มี AFB2 ปรากฏอยู่ในช่วงความเข้มข้นที่ศึกษาได้ รายละเอียดผลการพัฒนายวิธีวิเคราะห์ AFB2 เมื่อมี AFB1 ปรากฏอยู่ด้วย แสดงดังต่อไปนี้

3.1 การตรวจสอบความใช้ได้ของสมการมาตรฐาน

จากการตรวจสอบความใช้ได้ของสมการมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ AFB 2 ขณะที่มี AFB 1 เจือปนอยู่ พบว่า ค่าสถิติของการทดสอบสมการภายในให้ผลในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ โดย bias RMSECV และ SEC มีค่าเท่ากับ -0.1184, 1.2045 และ 1.2060 ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาจาก Correlation curve จะพบว่าค่า slope intercept และ R^2 มีค่าเป็น 0.9888, 0.0307 และ 0.9957 ตามลำดับ ค่าสถิติที่ได้จากการทดสอบสมการภายในเป็นค่าที่ยอมรับได้ทุกค่า อย่างไรก็ตามสมการมาตรฐานที่สร้างขึ้นจะต้องผ่านการทดสอบสมการภายนอกเพื่อแสดงให้เห็นว่าสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่างชุดอื่นๆ ได้จริง โดยการพิจารณาจากค่า bias RMSEP และ SEP ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.2995, 0.6610 และ 0.5974 ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาจาก Correlation curve (รูปที่ 2) จะพบว่าค่า slope intercept และ R มีค่าเป็น 1.047, 0.084 และ 0.9889 ตามลำดับ จากการใช้ชุดทดสอบที่เป็นคนละชุดกับชุดมาตรฐาน แสดงให้เห็นถึงความน่าเชื่อถือของสมการมาตรฐานที่สร้างขึ้นพิจารณาได้จากค่าสถิติในการทดสอบสมการภายนอกอยู่ในขอบเขตการประเมินที่ยอมรับได้ โดยค่า slope มีค่าเข้าใกล้ 1 และ intercept มีค่าเข้าใกล้ 0 แสดงให้เห็นถึงความเท่ากันระหว่างค่าจริงกับค่าที่ทำนาย อีกทั้งค่า R มีค่ามากกว่า 0.98 ซึ่งถือได้ว่าสมการมาตรฐานที่สร้างขึ้นมีแสดงความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะสัญญาณของสเปกตรัมกับความเข้มข้นของสารได้เป็นอย่างดี สามารถนำไปประยุกต์ใช้สำหรับการทำนายเพื่อการประกันคุณภาพได้ (รณฤทธิ์ ฤทธิ์ธรรณ, 2552)



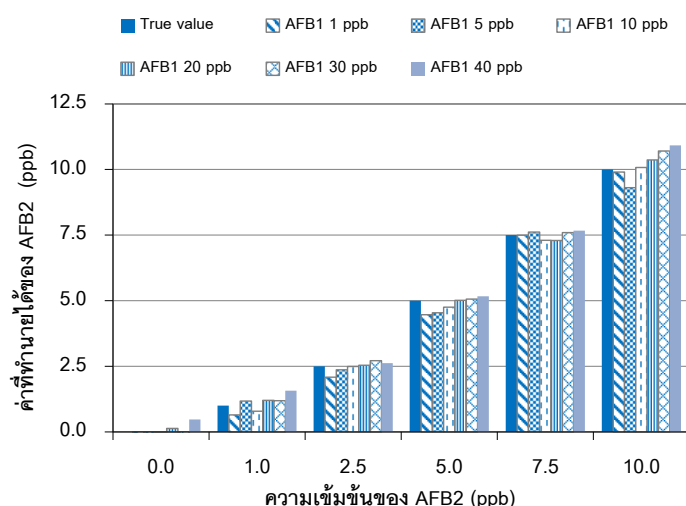
รูปที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าจริงและค่าที่ทำนายได้ของการวิเคราะห์ AFB2 ด้วยสมการมาตรฐานที่ดีที่สุด

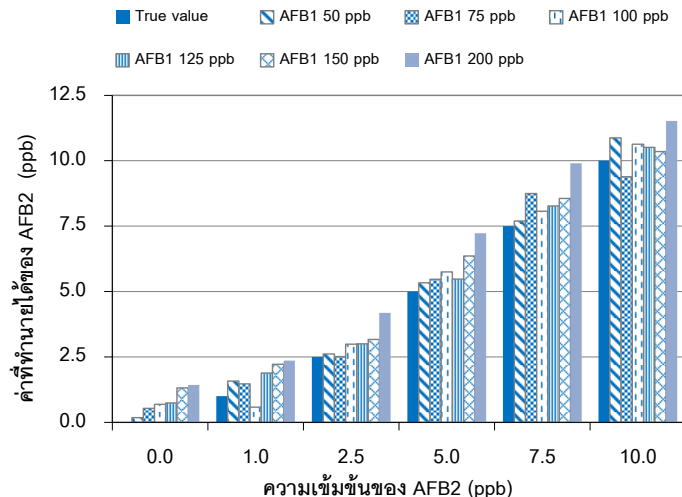
3.2 ผลการรบกวนของ AFB1 ที่มีต่อการวิเคราะห์หาปริมาณของ AFB2

ได้ทำการศึกษาถึงปริมาณความเข้มข้นของ AFB1 ที่จะส่งผลกระทบต่อค่าที่วิเคราะห์ได้ของ AFB2 ในช่วงความเข้มข้น 1.0-10ppb โดยเติม AFB1 ความเข้มข้นในช่วง 1-200 ppb ในสารละลายชุดตัวอย่างโดยกำหนดให้มีสัดส่วนที่แตกต่างกัน จากการใช้สมการมาตรฐานที่สร้างขึ้นมาใช้ในการทำนายปริมาณของ AFB2 พบว่าความเข้มข้นของ AFB2 1.0ppb จะมีร้อยละของความคลาดเคลื่อนสูงมาก ในขณะที่ความเข้มข้นของ AFB2 2.5-10ppb ให้ค่าความคลาดเคลื่อนไม่เกินร้อยละ 10 เมื่อสัดส่วนของ AFB1/AFB2 ไม่เกิน 20 หากเพิ่มความเข้มข้นของ AFB1 มากขึ้นจะส่งผลกระทบการวิเคราะห์โดยให้ค่าที่มากกว่าความเป็นจริง ในทางกลับกันกรณีที่มี AFB1 เจือปนอยู่ในปริมาณน้อยระดับ 1-5ppb ค่าที่ทำนายได้กลับน้อยกว่าความเป็นจริง ทั้งนี้เนื่องจากมาจากสมการมาตรฐานสร้างจากชุดมาตรฐานที่มี AFB1 อยู่ด้วยในสัดส่วนและปริมาณที่ต่างกันตั้งแต่ 1-100 ppb ในกรณีที่มีการเจือปนในระดับต่ำมากจึงไม่สอดคล้อง ครอบคลุมกับชุดมาตรฐานทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการทำนายค่าได้ ข้อมูลแสดงดังตารางที่ 1 และรูปที่ 3

ตารางที่ 1 ความเข้มข้นและร้อยละความคลาดเคลื่อนของการวิเคราะห์หาปริมาณ AFB2 เมื่อมี AFB1 เจือปนในปริมาณที่ต่างกัน

ความเข้มข้นของ AFB1 ที่เจือปน	ความเข้มข้น (ppb) และร้อยละของความคลาดเคลื่อน (%) ของ AFB2				
	[AFB2] = 1.0 ppb	[AFB2] = 2.5 ppb	[AFB2] = 5.0 ppb	[AFB2] = 7.5 ppb	[AFB2] = 10.0 ppb
1 ppb	0.7 (-35%)	2.1 (-16%)	4.5 (-11%)	7.5 (0%)	9.9 (-1%)
5 ppb	1.2 (18%)	2.4 (-5%)	4.5 (-9%)	7.6 (2%)	9.3 (-7%)
10 ppb	0.8 (-21%)	2.5 (0%)	4.8 (-5%)	7.3 (-3%)	10.1 (1%)
20 ppb	1.2 (20%)	2.5 (0%)	5.0 (0%)	7.3 (-3%)	10.4 (4%)
30 ppb	1.2 (19%)	2.7 (9%)	5.1 (1%)	7.6 (1%)	10.7 (7%)
40 ppb	1.6 (57%)	2.6 (5%)	5.2 (3%)	7.7 (3%)	10.9 (9%)
50 ppb	1.6 (57%)	2.6 (4%)	5.3 (7%)	7.7 (3%)	10.9 (9%)
75 ppb	1.5 (47%)	2.5 (0%)	5.5 (9%)	8.2 (9%)	9.4 (-6%)
100 ppb	0.6 (-42%)	3.0 (19%)	5.5 (9%)	8.1 (8%)	10.6 (6%)
125 ppb	1.9 (88%)	3.0 (20%)	5.5 (9%)	8.3 (10%)	10.5 (5%)
150 ppb	2.2 (121%)	3.2 (27%)	6.4 (27%)	8.6 (14%)	10.4 (4%)
200 ppb	2.4 (136%)	4.2 (67%)	7.2 (45%)	9.9 (32%)	11.5 (15%)





รูปที่ 3 กราฟแสดงค่าความเข้มข้นของ AFB2 ที่ทำนายได้ เทียบกับค่าจริงและเมื่อมี AFB1 เจือปนในปริมาณที่แตกต่างกัน

4. บทสรุป

เทคนิคซินโครตรอนสเปกโทรฟลูออริเมตรีควบคู่กับการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยการทำอนุพันธ์และการเทียบมาตรฐานหลายตัวแปรในการประมวลผลเป็นวิธีที่ง่าย สะดวก และรวดเร็ว โดยให้ผลที่ถูกต้องและน่าเชื่อถือได้เมื่อนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ AFB2 ในช่วงความเข้มข้นต่ำระดับ ppb ได้ โดย AFB1 ที่ปรากฏอยู่สารละลายในปริมาณที่มากกว่า AFB2 ไม่เกิน 20 เท่า ไม่ส่งผลกระทบต่อผลการวิเคราะห์พบว่ามีความแม่นยำในการนำไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่างจริงได้หากมีการสร้างสมการมาตรฐานจากสเปกตรัมของตัวอย่างที่มีจำนวนมากพอและมีปริมาณของอะฟลาทอกซินครอบคลุมช่วงที่ต้องการวิเคราะห์

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 6 ชลบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องสเปกโทรฟลูออโรมิเตอร์ และสถานที่ในการทำวิจัยงานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา

6. เอกสารอ้างอิง

- กระทรวงสาธารณสุข. (2529). มาตรฐานอาหารที่มีสารปนเปื้อน ประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 98
- ธงชัย สุวรรณสิขณณ์, (2552) เทคโนโลยีอินฟราเรดย่านใกล้ในอุตสาหกรรม:การวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพ. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- รณฤทธิ์ ฤทธิธรม. (2552). เทคโนโลยีอินฟราเรดย่านใกล้ในอุตสาหกรรม:การสร้างระบบ NIR สำหรับการวิเคราะห์ประจำวัน. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- วิรัช เรืองศรีตระกูล ทวี พรมดี และประติษฐ์ เพียรรักษา.(2548).การวิเคราะห์ปริมาณอะฟลาทอกซิน ชนิด บี1 บี2 จี1และ จี2 ในตัวอย่างอาหารจำพวก น้ำพริกโดยวิธีโครมาโทกราฟี ของเหลวสมรรถนะสูง.วารสารวิจัยมหาวิทยาลัยขอนแก่น.10(3):242-249.
- AghamolhamadiM. (2007). Enhancespectrofluorometric determination of aflatoxin B1 in pistachio sample using multivariable analysis.*Analytical Chemical Acta*.582;288-294.
- Ardic M., Karakaya Y., Atasever M.,Durmaz H. (2008). Determination of aflatoxin B1 levels in deep-redground pepper (isot) using immunoaffinity column combined with ELISA.*Food and Chemical Toxicology*. 46;1596–1599.
- Hernandez-HierroJ.M., Garcia-Villanova R.J,Gonzalez-Martin I. (2008). Potential of infrared spectroscopy for the analysis of mycotoxin applied to naturally contaminated red paprika found in the Spanish market.*Analytical Chemical Acta*. 622;189-194.

การวิเคราะห์สารประกอบที่ระเหยได้ในกาแฟโดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี

Analysis of volatile composition of coffee using gas chromatography-mass spectrometry

สุนันทา วังกานต์^{1*} และณัฐธิดา นันตะแก้ว²

Sunanta Wangkam^{1*} and Nattida Nantakaew²

¹ ภาควิชาเคมี และศูนย์บริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

² ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาหาสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ในตัวอย่างกาแฟสำเร็จรูป 5 ชนิด โดยการสกัดด้วยเทคนิคโซลิด-เฟสไมโครเอกซ์แทรกชันและวิเคราะห์โดยแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรีร่วมกับคอลัมน์ AT-5MS ภายใต้สภาวะการแยกที่เหมาะสม พบสารประกอบที่ระเหยได้ที่มีแนวโน้มบ่งชี้ได้ คือ แอลดีไฮด์ ฟูแรน คีโตน ไพโรล ซัลไฟด์ ไพรีดีน ไพเพอริดีน ไพราซีน ออกซาโซล แอลกอฮอล์ ไฮโดรคาร์บอน ฟีนอล และคาเฟอีน นอกจากนี้ได้เปรียบเทียบสารประกอบที่ระเหยได้ในกาแฟพันธุ์โรบัสต้าและพันธุ์อาราบิก้า โดยตรวจพบเอทิลไพราซีน และ 5-Methyl-2-furancarboxaldehyde เป็นสารประกอบหลักที่พบในกาแฟพันธุ์โรบัสต้า และ 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one พบในกาแฟพันธุ์อาราบิก้า

คำสำคัญ : สารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ / กาแฟ / โรบัสต้า / อาราบิก้า

Abstract

In this work, volatile organic compounds in five instant coffees were investigated using solid-phase microextraction and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry coupled with AT-5MS column under the optimal condition. Volatile compounds were tentatively identified as aldehyde, furan, ketone, pyrrole, sulfide, pyridine, piperidine, pyrazine, oxazole, alcohol, hydrocarbon, phenol and caffeine. Comparison of volatile compounds originating from Robusta and Arabica coffees was carried out. Ethylpyrazine and 5-Methyl-2-furancarboxaldehyde were found to be the major compound in Robusta coffee and 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one was found in Arabica coffee.

Keywords : Volatile organic compound / Coffee / Robusta / Arabic

1. บทนำ

กาแฟ เป็นพืชในตระกูล Rubiaceae มีถิ่นกำเนิดมาจากประเทศเอธิโอเปีย ปลูกได้ในภูมิอากาศเขตร้อนชื้น แหล่งที่ปลูกคือ อเมริกาใต้ แอฟริกา และเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ ชนิดและปริมาณของสารประกอบที่ระเหยได้ในกาแฟขึ้นกับสายพันธุ์ของกาแฟและแหล่งที่เพาะปลูก กาแฟมีอยู่ 2 สายพันธุ์ที่มีความสำคัญทางการค้า คือ พันธุ์อาราบิก้า และพันธุ์โรบัสต้า ซึ่งกาแฟทั้ง 2 ชนิดมีความแตกต่างกันทั้งด้านกลิ่น รสชาติ และแหล่งที่ปลูก (จิรสวัสดิ์ ภูภิรมย์ และสิริ ชัยเสรี 2546)

กาแฟพันธุ์อาราบิก้า เป็นกาแฟที่มีผลผลิตประมาณ 90% ของปริมาณกาแฟของโลก เจริญเติบโตได้ดีในแถบที่มีอากาศค่อนข้างหนาว จัดเป็นพืชกึ่งเมืองหนาว ไม่ต้านทานต่อโรคราสนิม จึงปลูกไม่ค่อยได้ในแถบที่มีความชื้น หรือฝนตกชุก กาแฟพันธุ์อาราบิก้ามีจุดเด่นที่มีกลิ่นหอม รสชาติกลมกล่อม และไม่ขม (<http://ait.nisit.kps.ku.ac.th>)

กาแฟพันธุ์โรบัสต้า เป็นกาแฟที่ปรับตัวเข้ากับสภาพแวดล้อมปลูกได้ดีมาก เจริญเติบโตได้ดีในแถบที่มีฝนตกสม่ำเสมอ ปลูกมากในพื้นที่ภาคใต้ของประเทศไทย เช่น จังหวัดชุมพรและนครศรีธรรมราช ส่วนใหญ่นำมาผลิตเป็นกาแฟสำเร็จรูป ผลเล็กกว่าพันธุ์อาราบิก้า เป็นพันธุ์ที่ต้านทานต่อโรคราสนิม ผลผลิตดีกว่าพันธุ์อาราบิก้าเมื่อเปรียบเทียบต้นทุนต่อดัน แต่มีข้อเสียที่คุณภาพเมล็ดทั้งกลิ่นและรสชาติด้อยกว่าพันธุ์อาราบิก้า (<http://ait.nisit.kps.ku.ac.th>)

เมล็ดกาแฟเมื่อนำมาคั่วจะเกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ด (Maillard reaction) และไพโรไลซิส (Pyrolysis) ได้สารที่ให้กลิ่นรส การคั่วกาแฟในระยะแรกจะเกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ดซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดอะมิโน เปปไทด์ หรือสารประกอบเชิงซ้อนของโปรตีนกับน้ำตาลรีดิวซ์ให้เป็นอัลดีไฮด์ คีโตน ไพรอล ฟูแรน และไพราซีน เป็นต้น (จิรสวัสดิ์ ภูภิรมย์ และสิริ ชัยเสรี 2546) เมื่ออุณหภูมิในการคั่วสูงขึ้นจะเกิดไพโรไลซิสซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สารประกอบอินทรีย์เกิดการสลายตัวไปเป็นสารประกอบที่มีขนาดเล็กลงในสภาวะที่มีความร้อนสูง ทำให้เกิดสารให้กลิ่นที่มีความสำคัญต่อกลิ่นกาแฟ (<http://dcms.thailis.or.th>) เช่น สารประกอบฟูแรน มีกลิ่นน้ำตาลไหม้และคาราเมล เกิดจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของน้ำตาล สารประกอบไพราซีน มีกลิ่นคล้ายข้าวโพด อนุพันธ์ของไพราซีนที่มีหมู่อัลคิล (Alkyl) เป็นองค์ประกอบให้กลิ่นถั่ว กลิ่นคั่วไหม้ กลิ่นจุน และกลิ่นหญ้า อัลคิลไพราซีน (Alkyl pyrazine) เกิดขึ้นในระหว่างการคั่วกาแฟ โดยไพราซีนเกิดจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของกรดอะมิโนไฮดรอกซิล (Hydroxyl amino acid) และปฏิกิริยาเมลลาร์ดระหว่างกรดอะมิโนและน้ำตาลซึ่งเกิดขึ้นได้ตั้งแต่ระยะแรกของการให้ความร้อน ฯลฯ

ผลิตภัณฑ์กาแฟที่มีจำหน่ายทั่วไปมีหลายรูปแบบ เช่น กาแฟคั่วบด (Roasted coffee) กาแฟผงสำเร็จรูป (Instant coffee) กาแฟสำเร็จรูปชนิดแต่งกลิ่นรส (Flavored coffee) กาแฟที่สกัดคาเฟอีนออก (Decaffeinated coffee) ฯลฯ สารประกอบที่ระเหยได้ในกาแฟหลากหลายชนิดมีผลต่อกลิ่นของกาแฟทำให้มีกลิ่นหอมและเป็นที่ยอมรับของผู้บริโภค สำหรับเทคนิคการวิเคราะห์สารให้กลิ่นในกาแฟที่มีการรายงานที่ใช้ ได้แก่ SPME-GC-MS ด้วยไฟเบอร์ชนิดต่างๆ เช่น PDMS, CAR/PDMS, PDMS/DVB, DVB/CAR/PDMS และ HSSE(PU) (Oliveira *et al.*, 2009; Zamboni *et al.*, 2005; Rodrigues *et al.*, 2012; Franca *et al.*, 2009), SPME-GC-ToFMS (Ristic *et al.*, 2008), เป็นต้น ในการศึกษาครั้งนี้จึงสนใจหาชนิดของสารประกอบที่ระเหยได้ที่ให้กลิ่นหอมของกาแฟนั้นๆ กาแฟที่สนใจ คือ กาแฟผงสำเร็จรูป เนื่องจากมีผู้นิยมบริโภคมาก กาแฟชนิดนี้ซึ่งง่ายโดยละลายในน้ำร้อนได้หมดทันที ไม่มีกากกาแฟเหลืออยู่ และกลิ่นรสไม่ค่อยแปรปรวน โดยใช้เทคนิคการเตรียมตัวอย่างแบบเฮดสเปซโซลิด-เฟสไมโครเอกซ์แทรกชันและใช้ไฟเบอร์ชนิดหัวผสม PDMS/DVB แล้ววิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมทรี โดยใช้คอลัมน์ AT-5MS (ความยาว 30 เมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร และความหนาของเฟส 0.25 ไมโครเมตร) ภายใต้สภาวะการสกัดและแยกสารที่เหมาะสมที่ได้ศึกษาเองก่อนการวิเคราะห์ในตัวอย่าง

2. วิธีการ

กาแฟผงสำเร็จรูปที่ศึกษาจำนวน 5 ชนิด ที่มีขายในห้างสรรพสินค้า จังหวัดเชียงใหม่ ทำโดยชั่งตัวอย่างกาแฟผงสำเร็จรูป หนัก 2.00 กรัม ด้วยเครื่องชั่ง 2 ตำแหน่ง (รุ่น PB1502-S บริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา) ลงในขวด headspace ขนาด 20 มิลลิลิตร ปิดฝาแน่น น้ำกลั่นปริมาตร 4.00 มิลลิลิตร ลงในขวด headspace จากนั้นปิดขวด headspace ด้วยเซฟต์มและฝาอะลูมิเนียมโดยใช้ crimper ช่วยปิดให้แน่น จากนั้นนำขวด headspace ไปแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ (รุ่น 12107-15 บริษัท Cole-Parmer ประเทศสหรัฐอเมริกา) ที่มีอุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 15 นาที เมื่อครบ 15 นาทีแล้วเสียบไฟเบอร์ PDMS/DVB (บริษัท Supelco ประเทศสหรัฐอเมริกา) ลงในขวด headspace แล้วทำการสกัดเป็นเวลา 20 นาที หลังจากนั้นนำไปฉีดที่ตำแหน่งนำสารเข้าของเครื่อง GC-MS (รุ่น 5890/5973 บริษัท Agilent Technologies ประเทศอังกฤษ) เป็นเวลา 15 นาที ณ สภาวะการแยกสาร ดังนี้ คอลัมน์ AT-5MS (5% Phenyl - 95% methoxypolysiloxane ยาว 30 เมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร และความหนาของเฟส 0.25 ไมโครเมตร บริษัท Alltech Heliflex ประเทศสหรัฐอเมริกา) อุณหภูมิของคอลัมน์เริ่มต้น 60 °C คงที่ 5 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 5 °C/นาที จนถึงอุณหภูมิ 130 °C คงที่ 1 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 20 °C/นาที จนถึงอุณหภูมิ 230 °C คงที่ 5 นาที อุณหภูมิของตำแหน่งนำสารเข้า 250 °C, อุณหภูมิของ Auxiliary 280 °C, อุณหภูมิของ EI

source 230 °C, อุณหภูมิของ MS Quad 150 °C อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียมที่ใช้เป็นแก๊สพา 1.0 มล/นาที และเก็บข้อมูลแบบ Scan โดยทำการวิเคราะห์ตัวอย่างละ 3 ครั้ง

3. ผลและอภิปราย

การศึกษาชนิดและปริมาณของสารประกอบที่ระเหยได้ในตัวอย่างกาแฟที่มีคาเฟอีนจำนวน 5 ชนิด (TMC, TKC, TNC, TBC และ IJC) และตัวอย่างกาแฟที่สกัดคาเฟอีนออกจำนวน 2 ชนิด (TMDC และ IJDC) ดังตารางที่ 3.1 โดยใช้เทคนิค HS-SPME-GC-MS

ตารางที่ 1 ตัวอย่างกาแฟที่ใช้ในการทดลอง

ตัวอย่างที่	ชื่อตัวอย่าง	แหล่งที่มา
1	TMC	กาแฟผงสำเร็จรูปที่มีคาเฟอีนที่ผลิตในประเทศไทย บริษัทที่ 1
2	TKC	กาแฟผงสำเร็จรูปที่มีคาเฟอีนที่ผลิตในประเทศไทย บริษัทที่ 2
3	TNC	กาแฟผงสำเร็จรูปที่มีคาเฟอีนที่ผลิตในประเทศไทย บริษัทที่ 3
4	TBC	กาแฟผงสำเร็จรูปที่มีคาเฟอีนที่ผลิตในประเทศไทย บริษัทที่ 4
5	IJC	กาแฟผงสำเร็จรูปที่มีคาเฟอีนที่ผลิตในประเทศเยอรมัน
6	TMDC	กาแฟผงสำเร็จรูปที่สกัดคาเฟอีนออกที่ผลิตในประเทศไทย บริษัทที่ 1
7	IJDC	กาแฟผงสำเร็จรูปที่สกัดคาเฟอีนออกที่ผลิตในประเทศเยอรมัน

T คือ กาแฟที่ผลิตในประเทศไทย

I คือ กาแฟที่ผลิตในต่างประเทศ

C คือ กาแฟที่มีคาเฟอีน

DC คือ กาแฟที่สกัดคาเฟอีนออก

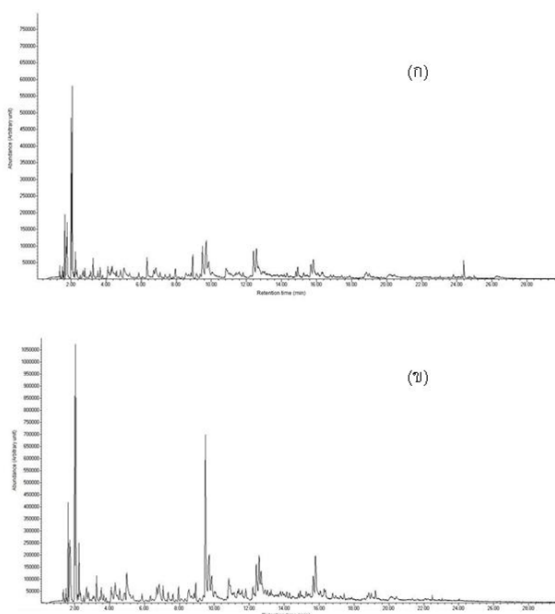
ผลการวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบที่ระเหยได้ ที่สามารถแยกและระบุโครงสร้างได้ในตัวอย่างกาแฟที่ทำการศึกษามีจำนวน 48 ชนิด ดังรูป 1 เมื่อเปรียบเทียบกับแมสสเปกตรัมอ้างอิงสากลของ NIST และ Wiley ซึ่งมีค่า Quality index อยู่ในช่วง 80-98% โดยแยกเป็นกลุ่มที่ตรวจพบ ได้แก่ Aldehyde, Furan, Ketone, Pyrrole, Sulfide, Pyridine, Piperidine, Pyrazine, Oxazole, Alcohol, Hydrocarbon, Phenol และ Caffeine ตัวอย่างชนิดและปริมาณของสารกลุ่ม Furan เช่น 2-Furfurylacetate พบในกาแฟทุกชนิดแต่พบในกาแฟชนิด TNC มากที่สุด (14.8%) แสดงดังรูปที่ 2 แสดงว่ากาแฟชนิด TNC มีกลิ่นดอกไม้และกลิ่นดินของ 2-Furfurylacetate (จิสส์วส์ดี ภูวภิรมย์ และสิริ ชัยเสรี 2546) ที่แรงกว่ากาแฟชนิดอื่น สำหรับชนิดและปริมาณของสารกลุ่ม Pyrazine เช่น 2,6-Dimethylpyrazine, 2-Ethyl-3-methylpyrazine, 2,6-Diethylpyrazine และ 3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine เป็นต้น พบในกาแฟทุกชนิดแต่พบ 2,6-Dimethylpyrazine และ 2,6-Diethylpyrazine กับ 3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine ในกาแฟชนิด TKC มากที่สุด (3.3% และ 7.2% ตามลำดับ) ดังรูปที่ 3 แสดงว่ากาแฟชนิด TKC มีกลิ่นช็อคโกแลต กลิ่นถั่วคั่ว และกลิ่นมันฝรั่งทอดของ 2,6-Dimethylpyrazine กลิ่นโกโก้ กลิ่นช็อคโกแลตและกลิ่นถั่วของ 3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine (จิสส์วส์ดี ภูวภิรมย์ และสิริ ชัยเสรี 2546) และมีกลิ่นคล้ายมันฝรั่งของ 2,6-Diethylpyrazine (Lopez-galilea *et al.*, 2006) ที่แรงกว่ากาแฟชนิดอื่น สารกลุ่ม Aldehyde เช่น 2-Methylpropanal, 3-Methylbutanal และ 2-Methylbutanal พบในกาแฟทุกชนิดแต่พบในกาแฟชนิด IJC มากที่สุด (5.0%, 12.0% และ 15.1% ตามลำดับ) แสดงดังรูปที่ 4 แสดงว่ากาแฟชนิด IJC มีกลิ่นมอลท์ของ 2-Methylpropanal, 3-Methylbutanal และ 2-Methylbutanal (จิสส์วส์ดี ภูวภิรมย์ 2546) ที่แรงกว่ากาแฟชนิดอื่น สารกลุ่ม Phenol เช่น 4-Ethylguaiacol พบในกาแฟชนิด TMC, TKC และ TBC โดยพบในกาแฟชนิด TBC มากที่สุด (8.9%) แสดงดังรูปที่ 5 แสดงว่ากาแฟชนิด TBC มีกลิ่นหวาน กลิ่นพริก กลิ่นฟีนอลและกลิ่นควันอ่อนๆของ 4-Ethylguaiacol (จิสส์วส์ดี ภูวภิรมย์ และสิริ ชัยเสรี 2546) ที่แรงกว่ากาแฟชนิดอื่น สำหรับ Caffeine ตรวจพบในกาแฟชนิด IJC มากที่สุด (3.3%) และพบในกาแฟชนิด TBC, TNC, TMC และ TKC ปริมาณ 2.3%, 1.6%, 1.5% และ 0.7% ตามลำดับ

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณที่พบในแต่ละกลุ่ม พบว่าปริมาณสารในกลุ่ม Aldehyde พบมากที่สุด คิดเป็นปริมาณ 23.5% ของปริมาณที่พบทั้งหมด ส่วนสารประกอบที่ระเหยได้ที่ไม่สามารถระบุปริมาณได้เนื่องจากมีปริมาณน้อยกว่า 1.0% และมีค่า RSD $\leq 15\%$ ซึ่งตาม

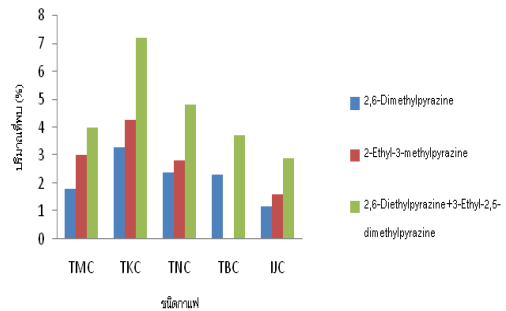
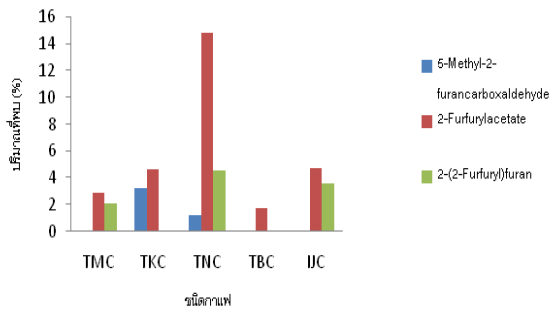
มาตรฐานของ FDA (Food and Drug Administration) ในการวิเคราะห์สารประกอบที่ระเหยได้ด้วยเทคนิค HS-SPME-GC-MS มีค่า RSD ที่ยอมรับได้ในช่วงน้อยกว่า 15% (Bicchi *et al.*, 2011)

การเปรียบเทียบกาแฟต่างสายพันธุ์พบว่าสารประกอบที่พบในกาแฟชนิด TKC และ TNC ซึ่งผลิตจากเมล็ดกาแฟพันธุ์โรบัสต้าที่แตกต่างจากกาแฟชนิด TBC และ IJC ที่ผลิตจากกาแฟพันธุ์อาราบิก้า คือ สารประกอบ Ethylpyrazine และ 5-Methyl-2-furancarboxaldehyde พบเฉพาะในกาแฟที่ผลิตจากเมล็ดกาแฟพันธุ์โรบัสต้า และ 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one พบเฉพาะในกาแฟที่ผลิตจากเมล็ดกาแฟพันธุ์อาราบิก้า ผลการศึกษานี้สอดคล้องกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับผลของวิธีการคั่วเมล็ดกาแฟต่อกลิ่นของกาแฟ (Nebesny *et al.*, 2007) ซึ่งพบสารประกอบ Ethylpyrazine และ 5-Methyl-2-furancarboxaldehyde ในกาแฟพันธุ์โรบัสต้า โดยสารประกอบ Ethylpyrazine ให้กลิ่นเหม็นเขียวและกลิ่นไหม้ และ 5-Methyl-2-furancarboxaldehyde ให้กลิ่นเหม็นเขียว จากรายงานที่เกี่ยวกับกลิ่นของกาแฟ (Korhonova *et al.*, 2009) พบสารทั้งสองชนิดนี้ในกาแฟพันธุ์อาราบิก้าและโรบัสต้า ส่วนการศึกษาสารประกอบที่ระเหยได้ในกาแฟคั่ว (Ryan *et al.*, 2004) พบ 5-Methyl-2-furancarboxaldehyde เฉพาะในกาแฟพันธุ์โรบัสต้าและพบ Ethylpyrazine ทั้งในกาแฟพันธุ์อาราบิก้าและโรบัสต้า จากสารที่พบเฉพาะในกาแฟแต่ละสายพันธุ์ทำให้กาแฟพันธุ์อาราบิก้ามีกลิ่นที่ดีกว่ากาแฟพันธุ์โรบัสต้า แต่กาแฟผงสำเร็จรูปส่วนใหญ่ผลิตจากเมล็ดกาแฟพันธุ์โรบัสต้า อาจเป็นเพราะสายพันธุ์นี้ทนทานต่อโรคและมีผลผลิตต่อต้นดีกว่ากาแฟพันธุ์อาราบิก้า เมื่อพิจารณาปริมาณ Caffeine ในกาแฟแต่ละชนิด พบว่ากาแฟที่ผลิตจากเมล็ดกาแฟพันธุ์อาราบิก้า (TBC และ IJC) มีปริมาณคาเฟอีนมากกว่ากาแฟที่ผลิตจากเมล็ดกาแฟพันธุ์โรบัสต้า (TKC และ TNC) ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยของณัฐมล รุ่งสร้างธรรม รายงานว่ากาแฟพันธุ์โรบัสต้ามีคาเฟอีนมากกว่ากาแฟพันธุ์อาราบิก้า ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากพื้นที่เพาะปลูกและกระบวนการคั่วเมล็ดกาแฟที่ต่างกันในกาแฟแต่ละชนิด

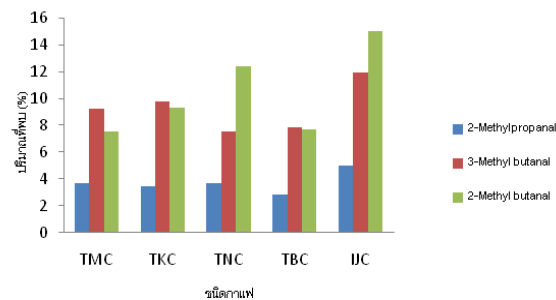
การเปรียบเทียบชนิดและปริมาณสารประกอบที่ระเหยได้ในกาแฟที่มีคาเฟอีนกับกาแฟที่สกัดคาเฟอีนออก จำนวน 2 ชนิด คือ TMC กับ TMDC และ IJC กับ IJDC พบว่ากาแฟที่มีคาเฟอีนชนิด TMC กับกาแฟที่สกัดคาเฟอีนออกชนิด TMDC ซึ่งผลิตในบริษัทเดียวกัน พบชนิดของสารประกอบที่เหมือนกัน 15 ชนิด ในขณะที่กาแฟที่มีคาเฟอีน IJC กับกาแฟที่สกัดคาเฟอีนออกชนิด IJDC พบชนิดของสารประกอบที่เหมือนกัน 19 ชนิด โดยกาแฟที่สกัดคาเฟอีนออกตรวจพบสารประกอบที่ระเหยได้จำนวนน้อยกว่ากาแฟที่มีคาเฟอีน เนื่องจากสารบางชนิดอาจถูกสกัดออกมาในขั้นตอนการสกัดคาเฟอีนออกทำให้กลิ่นสารบางชนิดหายไป เช่น 2-Methylpyrazine และ Ethylpyrazine ซึ่งตรวจพบในกาแฟที่มีคาเฟอีนทั้ง 2 ชนิด โดยสารประกอบ 2-Methylpyrazine ให้กลิ่นเหม็นเขียว กลิ่นฉุน และกลิ่นโกโก้ Ethylpyrazine ให้กลิ่นเหม็นเขียวและกลิ่นไหม้ (Toci and Farah, 2008) กลิ่นสารบางชนิดเพิ่มเข้ามาและตรวจพบในกาแฟที่สกัดคาเฟอีนออก คือ 2-Ethyl-3,4-dimethyloxazole ซึ่งเป็นสารกลุ่ม Oxazole ให้กลิ่นฉุน กลิ่นหวาน และกลิ่นเหม็นเขียว



รูปที่ 1 โครมาโทแกรมของสารประกอบที่ระเหยได้ในกาแฟ (ก) IJC และ (ข) IJDC โดยเทคนิค SPME-GC-MS

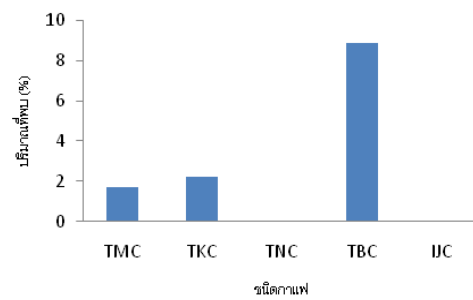


รูปที่ 2 ปริมาณสารกลุ่ม Furan ที่พบในกาแฟที่มีคาเฟอีนชนิดต่างๆ



รูปที่ 4 ปริมาณสารกลุ่ม Aldehyde ที่พบในกาแฟที่มีคาเฟอีนชนิดต่างๆ

รูปที่ 3 ปริมาณสารกลุ่ม Pyrazine ที่พบในกาแฟที่มีคาเฟอีนชนิดต่างๆ



รูปที่ 5 ปริมาณ 4-Ethylguaiacol ที่พบในกาแฟที่มีคาเฟอีนชนิดต่างๆ

4. บทสรุป

จากการศึกษาองค์ประกอบของสารที่ระเหยได้ในกาแฟผงสำเร็จรูปที่มีคาเฟอีนและที่สกัดคาเฟอีนออก ซึ่งผลิตในประเทศไทยและประเทศไทยเยอรมัน โดยใช้เทคนิค HS-SPME ซึ่งมีไฟเบอร์ชนิด PDMS/DVB เป็นของแข็งจุลภาคที่ใช้ในการสกัด และวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS สามารถสรุปผลการศึกษาดังนี้ กาแฟที่มีคาเฟอีนและผลิตจากเมล็ดกาแฟพันธุ์โรบัสต้าที่ปลูกในประเทศไทยและพันธุ์อาราบิก้าที่ปลูกในต่างประเทศมีสารประกอบที่ต่างกัน คือ Ethylpyrazine ให้กลิ่นเหม็นเขียวและกลิ่นไหม้ และ 5-Methyl-2-furancarboxaldehyde ให้กลิ่นเหม็นเขียว ซึ่งพบเฉพาะในกาแฟที่ผลิตจากเมล็ดกาแฟพันธุ์โรบัสต้า และ 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one ให้กลิ่นหวาน เมเปิ้ลและนม ซึ่งพบเฉพาะในกาแฟที่ผลิตจากเมล็ดกาแฟพันธุ์อาราบิก้า เมื่อเปรียบเทียบกาแฟที่มีคาเฟอีนและกาแฟที่สกัดคาเฟอีนออกมีองค์ประกอบต่างกัน คือ 2-Methylpyrazine ให้กลิ่นเหม็นเขียว กลิ่นถั่ว กลิ่นโกโก้ และกลิ่นเหม็นอับ และ Ethylpyrazine พบในกาแฟที่มีคาเฟอีน สำหรับกาแฟที่สกัดคาเฟอีนออกตรวจพบ 2-Ethyl-3,4-dimethyloxazole ให้กลิ่นถั่ว กลิ่นหวาน และกลิ่นเหม็นเขียว ดังนั้น กาแฟแต่ละชนิดมีจำนวนชนิดและปริมาณสารประกอบที่ระเหยได้แตกต่างกันขึ้นอยู่กับสายพันธุ์ พื้นที่เพาะปลูก กระบวนการคั่วเมล็ดกาแฟ เวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการชงกาแฟ จึงทำให้ความโดดเด่นของกาแฟแตกต่างกัน

5. เอกสารอ้างอิง

- จิรสวัสดิ์ ภูวิกรมย์ และสิริ ชัยเสรี สารระเหยในกาแฟโรบัสต้าของไทย 2546 แหล่งที่มา <http://anchan.lib.ku.ac.th> (14 มิถุนายน 2556)
- จิรสวัสดิ์ ภูวิกรมย์ ปัจจัยการผลิตที่มีผลต่อสารให้กลิ่นรสของกาแฟผสมแบบไทย 2546 แหล่งที่มา fic.nfi.or.th (18 ธันวาคม 2555)
- พันธุ์กาแฟ แหล่งที่มา <http://ait.nisit.kps.ku.ac.th> (8 กันยายน 2555)
- ณฐมล รุ่งสร้างธรรม การเปลี่ยนแปลงสารประกอบระเหยในเมล็ดกาแฟอาราบิก้าคั่วระหว่างการเก็บรักษา 2549 แหล่งที่มา <http://dcms.thailis.or.th> (14 มิถุนายน 2556)

- Bicchi, C., Ruosi, M.R., Cagliero, C., Cordero, C., Liberto, E., Rubiolo, P., Sgorbini, B., et al. (2011). Quantitative analysis of volatiles from solid matrices of vegetable origin by high concentration capacity headspace techniques: determination of furan in roasted coffee. *Journal of Chromatography A*, 1218, 753–762.
- Franca, A.S., Oliveira, L.S., Oliveira, R.C.S., Agresti, P.C.M. and Augustti, R. (2009). A preliminary evaluation of the effect of processing temperature on coffee roasting degree assessment. *Journal of Food Engineering*, 92, 345-352.
- Korhonova, M., Hron, K., Klimcikova, D., Muller, L., Bednar, P. and Bartak, P. (2009). Coffee aroma-statistic analysis of compositional data. *Talanta*, 80, 710-715.
- Lopez-Galilea, I., Fournier, N., Cid, C. and Guichard, E. (2006). Changes in headspace volatile concentrations of coffee brews caused by the roasting process and brewing procedure. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54, 8560-8566.
- Nebesny, E., Budryn, G., Kula, J. and Majda, T. (2007). The effect of roasting method on headspace composition of robusta coffee bean aroma. *European Food Research and Technology*, 225, 9–19.
- Oliveira, A.S., Franca, A.S. and Augusti, R. (2009). Evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22, 257-261.
- Risticevic, S., Carasek, E. and Pawliszyn, J. (2008). Headspace solid-phase microextraction-gas chromatographic-time-of-flight mass spectrometric methodology for geographical origin verification of coffee. *Analytica Chimica Acta*, 617, 72-84.
- Rodrigues, C., Portugal, F.C.M. and Nogueira, J.M.F. (2012). Static headspace analysis using polyurethane phases-application to roasted coffee volatiles characterization. *Talanta*, 89, 521-525.
- Ryan, D., Shellie, R., Tranchida, P., Casilli, A., Mondello, L. and Marriott, P. (2004). Analysis of roasted coffee bean volatiles by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1054, 57–65.
- Toci, A.T. and Farah, A. (2008). Volatile compounds as potential defective coffee beans' marker. *Food Chemistry*, 108, 1133–1141.
- Zambonin, C.G., Balest, L., De Benedetto, G.E. and Palmisano, F. (2005). Solid-phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry and multivariate analysis for the characterization of roasted coffees. *Talanta*, 66, 261-265.

การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีสารสกัดน้ำมันหอมระเหยจากมะไฟจีน

Study on the Chemical Constituents of Essential Oil from Wampee

รัชณีภรณ์ อินคำ^{1*}, ประสงค์ เหลี่ยมโสภณ¹, ดารณี ขันเพชร และ วิรณ วิสุทธิตา¹

Rachaneebhorn Inkum^{1*}, Prasong Liamsophon¹, Daranee Khunphet¹ and Virun Visutthithada¹

¹ สาขาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการเกษตร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลล้านนา น่าน

บทคัดย่อ

การศึกษาองค์ประกอบของสารระเหยในน้ำมันหอมระเหยจากส่วนต่างๆ ของมะไฟจีน ได้แก่ ใบ, เมล็ด และ เปลือก ที่ได้จากวิธีการกลั่นทางตรงโดยต่อกับคลีเวนเจอร์ พบว่าน้ำมันหอมระเหยที่ได้มีสีเหลืองอ่อน มีปริมาณร้อยละของสารสกัด 0.06-0.87% จากการวิเคราะห์องค์ประกอบสารระเหยที่พบในน้ำมันหอมระเหยด้วยเทคนิค Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) พบว่ามีองค์ประกอบหลักในใบ ได้แก่ beta-caryophyllene (29%), alpha-santolol (19%) และ beta-bisabolene (15%); องค์ประกอบหลักในเมล็ด ได้แก่ (+)-sabinene (60%) และ limonene (29%); องค์ประกอบหลักในเปลือก ได้แก่ beta-caryophyllene (67%) และ alpha-pinene (12%).

คำสำคัญ : การกลั่น, น้ำมันหอมระเหย, มะไฟจีน

Abstract

Volatile constituents of essential oil from Wampee (*Clausena lansium* (Lour.) Skeels) were studied. Different part of wampee (leaves, seeds and peels) were extracted by direct distillation with Clevenger apparatus. Essential oil from Wampee as light yellow color resulted in 0.06-0.87% yields. Major components of wampee leaf were beta-caryophyllene (29%), alpha-santolol (19%) and beta-bisabolene (15%). Major components of wampee seed were (+)-sabinene (60%) and limonene (29%). Major components of wampee peel were beta-caryophyllene (67%) and alpha-pinene (12%).

Keywords : Distillation, Essential oil, Wampee

*Corresponding author. E-mail : rachaneebhorn@hotmail.com

บทนำ

ปัจจุบันหลายประเภทยานิยมใช้น้ำมันหอมระเหยเป็นวัตถุดิบสำคัญในการผลิตสินค้า เช่น น้ำหอม สบู่หอม ครีม นวดมม แชมพู โลชั่น น้ำยาซักแห้ง ครีมโกนหนวด ผลิตภัณฑ์ระงับกลิ่นกาย ยาสีฟัน เป็นต้น รวมทั้งยังสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในด้านการแต่งสีและกลิ่นของอาหารและเครื่องดื่ม ตลอดจนนำไปเป็นส่วนผสมในยารักษาโรคได้อีกด้วย ความต้องการน้ำมันหอมระเหยเพื่อใช้เป็นสารแต่งกลิ่นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากผู้บริโภคเริ่มหันมาสนใจสินค้าประเภท ตกแต่งกลิ่นจากสารสกัดจากธรรมชาติมากขึ้นกว่าผลิตภัณฑ์ที่ใช้สารตกแต่งกลิ่นสังเคราะห์ ประเทศไทยเป็นประเทศหนึ่งที่มีความได้เปรียบทางภูมิประเทศ เนื่องจากมีความหลากหลายของพืชให้น้ำมันหอมระเหย ดังนั้นจึงควรสนับสนุนให้มีการศึกษาการผลิตน้ำมันหอมระเหยจากพืชในท้องถิ่นให้มากขึ้น (ศูนย์วิจัยกสิกรรมไทย, 2547)

มะไฟจีน มีชื่อสามัญว่าแวมปี (Wampee) วิทยาศาสตร์ (*Clausena lansium* (Lour.) Skeels) เป็นพืชที่อยู่ในวงศ์เดียวกับส้ม เป็นผลไม้ที่มีอยู่เฉพาะท้องถิ่นโดยเฉพาะจังหวัดน่านซึ่งนำมาเพาะปลูกครั้งแรกโดยชาวจีนเมื่อประมาณ 100 ปีที่ผ่านมา ทำให้จังหวัดน่านเป็นแหล่งเพาะปลูกมะไฟจีนแหล่งใหญ่แหล่งเดียวในประเทศไทย มะไฟจีน จัดเป็นไม้ยืนต้นขนาดกลาง ใบเป็นใบประกอบขนนก ใบย่อยเป็นรูปไข่หรือรูปไข่แหลม มีสีเขียวเข้มเป็นมัน ออกดอกที่ปลายกิ่งหรือส่วนยอดของกิ่ง ดอกมีขนาดเล็ก ประกอบด้วยกลีบดอกสีขาว 5 กลีบ เกสรตัวเมีย 1 อัน และเกสรตัวผู้ 10 อัน ดอกมีกลิ่นหอมเย็นคล้ายกับกลิ่นดอกส้มเขียวหวาน ผลติดเป็นพวงคล้ายๆ กับมะไฟ มีทั้งชนิดผลกลมและผลรี ผลเมื่อสุกมีสีเหลืองจนไปถึงสีเหลืองอมน้ำตาล เนื้อค่อนข้างจะใสคล้ายเนื้อของกลางสาด เปลือกบางติดเนื้อผล และมีกลิ่นฉุนของน้ำมันหอมระเหยที่เปลือกเหมือนกับเปลือกส้ม จึงทำให้มีรสขมซ่าบ้างขณะรับประทาน ที่ต้องรับประทานทั้งเปลือกรสชาติหวานถึงหวานอมเปรี้ยว

วัตถุประสงค์ของการศึกษาในครั้งนี้เพื่อให้ทราบองค์ประกอบน้ำมันหอมระเหยที่ได้จากส่วนต่างๆ ของมะไฟจีน ใบ เมล็ด เปลือก

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย

ซึ่งส่วนประกอบของมะไฟจีนที่ทำความสะอาดและบดแล้ว 250 g ลงในขวดก้นกลมขนาด 1000 cm³ เติมน้ำในขวดก้นกลม ประมาณ 200 cm³ จากนั้นนำไปกลั่นโดยต่อกับอุปกรณ์คูลิเจนเจอร์ เมื่อน้ำในขวดก้นกลมเดือด ใอน้ำจะพาไอน้ำมันหอมระเหยผ่านไปยังหลอดควบแน่น และควบแน่นเป็นน้ำมันหอมระเหยไหลลงสู่อุปกรณ์คูลิเจนเจอร์ โดยใช้เวลากลั่นนาน 3-4 ชั่วโมง น้ำมันหอมระเหยที่ได้จะลอยอยู่เหนือน้ำที่กลั่นตัวออกมาพร้อมกัน ดูน้ำมันหอมระเหยออกจากน้ำ และกำจัดน้ำที่ปนเปื้อนอยู่เล็กน้อยด้วยโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส จากนั้นดุน้ำมันหอมระเหยที่ปราศจากน้ำใส่ในขวดขนาดเล็ก แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก และนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบของสารระเหยในน้ำมันหอมระเหยด้วยเทคนิค Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) (GC, HP 7890A:MS, 5975C, Agilent Technologies, USA) โดยใช้คอลัมน์แคปิลลารีชนิด HP-5MS, เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 mm ยาว 30 m และความหนาของฟิล์ม 0.25 μ m

อุณหภูมิเตาอบ เริ่มต้น 60 °C และเพิ่มเป็น 240 °C ด้วยอัตรา 3 °C ต่อนาที ใช้ก๊าซฮีเลียมเป็นตัวนำพา อัตราการไหล

1.0 mL/min ชนิดของสารระเหยเปรียบเทียบกับ mass spectrum กับ ฐานข้อมูล Wiley Version 8 NIST 8 Library

ผลและอภิปราย

ปริมาณร้อยละของน้ำมันหอมระเหยที่ได้จากส่วนต่างๆของมะไฟจีนแสดงในตาราง 1

ตาราง 1 แสดงปริมาณร้อยละของน้ำมันหอมระเหยจากส่วนต่างๆของมะไฟจีน

ส่วนต่างๆของมะไฟจีน	ปริมาณร้อยละ
ใบ	0.06
เมล็ด	0.87
เปลือก	0.66

น้ำมันหอมระเหยที่ได้จากแต่ละส่วนของมะไฟจีนมีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองอ่อนใส มีกลิ่นเฉพาะตัว ปริมาณร้อยละของน้ำมันหอมระเหยในเมล็ดมีปริมาณมากที่สุด (0.87%) รองลงมาคือเปลือก (0.66%) และในใบมี ปริมาณน้ำมันหอมระเหยน้อยที่สุด (0.06%) องค์ประกอบของน้ำมันระเหยซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) ในส่วนต่างๆของมะไฟจีนแสดงในตาราง 2

ตาราง 2 แสดงองค์ประกอบของน้ำมันหอมระเหยจากส่วนต่างๆของมะไฟจีน

Retention time	พื้นที่ใต้กราฟ	ใบ	เมล็ด	เปลือก
	องค์ประกอบ			
4.39	1-isopropyl-4-methylbicyclo [3.1.0] hex-2-ene	-	0.20	-
4.53	α -thujene	-	0.53	-
4.65	α -pinene	-	1.34	12.46
4.90	2-methyl-3-methylenenorborane	-	-	0.26
5.48	(+)-sabinene	-	60.27	0.25
5.57	β -pinene	-	-	0.20
5.93	β -myrcene	-	-	2.84
6.31	α -phellandrene	-	-	9.98
6.66	α -terpinene	-	0.74	1.35
6.91	o-cymene	-	-	1.22
7.12	β -phellandrene	2.61	-	67.30
7.29	limonene	-	28.88	-
7.98	γ -terpinene	-	1.34	0.46
8.11	β -thujene	-	-	2.29
8.34	p-thyjanol	-	1.61	-

9.38	α -terpinolene	2.71	-	-
12.36	<i>p</i> -menth-1-en-4-ol	-	2.66	-
12.88	α -terpeol	-	0.70	-
20.02	α -santalene	-	-	0.45
21.98	β -caryophyllene	29.16	0.25	-
22.70	α -bergamotene	2.49	-	-
23.00	β -sesquiphellandrene	1.62	-	-
23.31	α -humulene	1.80	-	-
23.63	β -farnesene	6.94	-	-
24.46	γ -curcumene	0.85	-	-
24.61	α -curcumene	2.20	-	-
25.65	β -bisabolene	15.20	-	-
28.31	β -salinene	11.04	-	-
31.91	α -santolol	18.96	-	-
32.46	2-norpinene	1.05	-	-

ในเมล็ด เปลือกและใบพบจำนวนองค์ประกอบ 11, 12 และ 13 องค์ประกอบตามลำดับ องค์ประกอบหลักที่พบน้ำมันหอมระเหยของเมล็ดมะไฟจีนประกอบด้วย (+)-sabinene (60.27%), limonene (28.88%) และ *p*-menth-1-en-4-ol (2.66%); องค์ประกอบหลักที่พบน้ำมันหอมระเหยของเปลือกมะไฟจีนประกอบด้วย β -phellandrene (67.30%), α -pinene (12.46%), α -phellandrene (9.98%), β -myrcene (2.84%) และ β -thujene (2.29%); องค์ประกอบหลักที่พบน้ำมันหอมระเหยของใบมะไฟจีนประกอบด้วย β -caryophyllene (29.16%), α -santolol (18.96%), β -bisabolene (15.20%), β -salinene (11.04%) และ β -farnesene (6.94%)

จากรายงานของ J. Zhao และคณะ, 2004 ซึ่งศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันหอมระเหยจาก ดอก ใบ ผล และ เมล็ด ของมะไฟจีน ด้วยการกลั่นด้วยไอน้ำ พบว่า β -santolol เป็นองค์ประกอบหลักทั้งใน ดอก ใบ ผล และเมล็ด แต่ไม่พบในการศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันหอมระเหยจากส่วนต่างๆของมะไฟจีนในครั้งนี้ นอกจากนี้รายงานของ J. Zhao และคณะ ยังพบองค์ประกอบหลักในเมล็ดคือ phellandrene และ limonene เป็นองค์ประกอบหลัก แต่ในงานวิจัยนี้กลับพบองค์ประกอบหลักในเมล็ดคือ (+)-sabinene (60.27%) น้ำมันหอมระเหยที่มี sabinene เป็นองค์ประกอบหลักนั้นมีฤทธิ์ต้านการเจริญเติบโตของแบคทีเรียหลายชนิด S. Chibani และคณะ, 2013 พบว่าน้ำมันหอมระเหยจาก *Santolina L* ประกอบด้วย β -myrcene, β -pinene และ sabinene ซึ่งสารออกฤทธิ์ยับยั้งการทำงานของแบคทีเรีย *Escherichia coli* และ *Enterobacter aerogenes*

จากรายงานของ P. Chokprasert และคณะ, 2007 ซึ่งศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันหอมระเหยจาก ดอก ใบ ผล และ เมล็ด ของมะไฟจีน ด้วยการสกัดแบบ headspace พบว่า sabinene เป็นองค์ประกอบหลักทั้งใน ใบ ผล เปลือก และเมล็ด แต่ในงานวิจัยนี้พบสารประกอบนี้เมล็ดปริมาณสูง และพบปริมาณน้อยในเปลือก

องค์ประกอบในน้ำมันหอมระเหยบางชนิดพบในสองส่วนของมะไฟจีน ได้แก่ β -phellandrene พบทั้งในใบและเมล็ด; (+)-sabinene, α -pinene, α -terpinene และ γ -terpinene พบทั้งในเมล็ดและเปลือก และ β -caryophyllene พบทั้งในใบและเมล็ด แต่ไม่มีองค์ประกอบใดเลยที่พบทั้งสามส่วนของมะไฟจีนที่นำมาศึกษา

เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบในน้ำมันหอมระเหยที่ได้กับน้ำมันหอมระเหยจากรายงานของ J. Zhao และคณะ แม้ว่าจะใช้การกลั่นเหมือนกัน แต่น้ำมันหอมระเหยซึ่งมาจากแหล่งที่มาแตกต่างกัน (ประเทศจีน , ประเทศไทย) ให้องค์ประกอบในน้ำมันหอมระเหยที่แตกต่างกัน และเมื่อเปรียบเทียบกับรายงานของ P. Chokprasert และคณะ ซึ่งใช้มะไฟจีนจากแหล่งเดียวกัน (จังหวัดน่าน, ประเทศไทย) แต่ใช้เทคนิคในการศึกษา (headspace, การกลั่น) และ ช่วงเวลาในการเก็บมะไฟจีน (กรกฎาคม 2004, พฤษภาคม 2013) แตกต่างกัน ให้องค์ประกอบในน้ำมันหอมระเหยที่แตกต่างกัน

จากคุณสมบัติของ sabinene ที่สามารถต้านการเจริญเติบโตของแบคทีเรียได้ และภูมิปัญญาชาวบ้านนำมะไฟจีนมาประยุกต์ใช้ในการแพทย์แผนโบราณ ดังนั้นนอกจากศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันหอมระเหยจากมะไฟจีนแล้ว ยังจะศึกษาฤทธิ์ด้านอนุมูลอิสระ ฤทธิ์ต้านแบคทีเรีย และฤทธิ์ทางชีวภาพต่อไปในอนาคต

บทสรุป

ปริมาณร้อยละของน้ำมันหอมระเหยในเมล็ดมีปริมาณมากที่สุด และในใบมีปริมาณน้อยที่สุด โดยที่ในเมล็ดเปลือกและใบพบจำนวนองค์ประกอบ 11, 12 และ 13 องค์ประกอบตามลำดับ และองค์ประกอบหลักของน้ำมันหอมระเหยที่พบในเมล็ดมะไฟจีนคือ (+)-sabinene (60.27%), องค์ประกอบหลักในเปลือกคือ β -phellandrene (67.30%) และ องค์ประกอบหลักในใบคือ β -caryophyllene (29.16%) แต่อย่างไรก็ตามองค์ประกอบหลักของน้ำมันหอมระเหยและปริมาณของน้ำมันหอมระเหยขึ้นอยู่กับ แหล่งที่ทำการเพาะปลูก ช่วงเวลาการเก็บเกี่ยว เทคนิคการกลั่น น้ำมันหอมระเหย

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัยของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลล้านนา น่าน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556 ที่เป็นแหล่งเงินทุนสนับสนุนงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- เต็ม สมิตินันท์. (2544). ชื่อพรรณไม้แห่งประเทศไทย. ประชาชน จำกัด. 813.
- ธิดารัตน์ พินิจวัฒน์. (2548). ความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยทางเศรษฐกิจสังคมกับการมีส่วนร่วมต่อการพัฒนากลุ่มแปรรูปมะไฟจีนจังหวัดน่าน. วิทยานิพนธ์ศึกษาศาสตรมหาบัณฑิต. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- ประเทืองศรี ลินชัยศรี. (2547). พรรณพืชหอมและน้ำมันหอมระเหย. นีออน บุก มีเดีย, นนทบุรี. พิมพ์ครั้งที่ 1, 1-156.
- สิริลักษณ์ มลานียม. (2545). น้ำมันหอมระเหยสารสกัดจากพืชสมุนไพรไทย. สมอสาร. 325, 3 – 6
- สมุนไพรไม้เมืองน่าน: โครงการวิจัยความหลากหลายและการนำสมุนไพรพื้นบ้านจังหวัดน่าน มาใช้กิจการผลิตปศุสัตว์. คณะสัตวแพทยศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลล้านนา วิทยาเขตน่าน. ดีรณสาร. กรุงเทพฯ, พิมพ์ครั้งที่ 1, 230 (2549).
- ศูนย์วิจัยกสิกรไทย. (2547). ผลิตภัณฑ์น้ำมันหอมระเหย:ตลาดโลกเปิดกว้าง...สู่ทางสดใส [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา <http://www.positioningmag.com/prnews/pmnews.aspx?id=21059> (25 ธันวาคม 2556)
- Chokeprasert P., Charles A., Sue K.-H., Huang T.-C. (2007). Volatile Components of the Leaves, Fruits and Seeds of Wampee [Clausena lansium (Lour.) Skeels]. *J. Food Comp. Anal.*, 20, 52–56 .

- Ratanakoso P., Ratanakosol S., Srisombun S. (2008). New Herbs Wampee, *Agricultural Sci. J.*, 39(3), 543-546.
- Zhao J., Nan P., Zhong Y.(2004). Chemical Composition of the Essential Oils of *Clausena lansium* from Hainan Island, *Z. Naturforsch.*, 59c, China, 153–156.
- Chibani S., Labed A., Kabouche A., Semra Z., Smati F., Aburjai T. Kabouche Z. (2013). Antibacterial activity and chemical composition of essential oil of *Santolina rosmarinifolia* L. (Asteraceae) from Algeria. *Der Pharmacia Lettre.*, 5 (2):238-24.

อิทธิพลของสารอนุพันธ์ซอร์บิทอลต่อสมบัติทางความร้อน ความหนืดและ วิสโคอีลาสติกของพอลิแลคติกแอซิดสำหรับ vacuum thermoforming

Effect of sorbitol derivatives on thermal properties, viscosity and viscoelastic of polylactic acid for vacuum thermoforming

ชาคร แร่เงิน, พุทธชาติ สร้อยสน, ศุภัตรา ประทุมชาติ

Chakorn Rae-ngern, Phutthachat Soison, Supatra Pratumshat

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติทางความร้อน ความหนืดและวิสโคอีลาสติกของพอลิแลคติกแอซิดที่ผสมสารอนุพันธ์ซอร์บิทอลโดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี วิโอเมตรีและการวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิก เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการขึ้นรูปพอลิแลคติกแอซิดเป็นบรรจุภัณฑ์ ด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบสูญญากาศ โดยศึกษาการเติมสารเติมแต่ง 2 ชนิด ได้แก่ 1,3:2,4-di(4-methylbenzylidene) sorbitol (DMDBS) และ 1,3:2,4-di(4-chlorobenzylidene) sorbitol (p-Cl-DBS) เมื่อเติมสารเติมแต่งทั้ง 2 ชนิดนี้ 1% โดยน้ำหนัก พบว่าอุณหภูมิสภาพคล้ายแก้วเพิ่มขึ้น ในขณะที่ร้อยละการเกิดผลึกลดลงเมื่อขึ้นรูปในสภาวะอุณหภูมิไม่คงที่ พบว่าพอลิแลคติกแอซิดมีความหนืดเพิ่มขึ้น มีค่ามอดูลัสเพิ่มขึ้นมากกว่าพอลิแลคติกบริสุทธิ์ เมื่อทดสอบการขึ้นรูปแบบสูญญากาศ พบว่าอุณหภูมิเพื่อให้ขึ้นงานอ่อนตัวที่เหมาะสม คือ 70 องศาเซลเซียส แผ่นพลาสติคสามารถแนบชิดกับแม่พิมพ์ได้ดีและยังคงความใสไว้

คำสำคัญ : พอลิแลคติกแอซิด / สารอนุพันธ์ซอร์บิทอล / ขึ้นรูปแบบสูญญากาศ

Abstract

In this research, thermal properties, viscosity and viscoelastic of polylactic acid with sorbitol derivatives for packaging were studied by differential scanning calorimetry (DSC), rheometry and dynamic mechanical analysis (DMA) technique. Two sorbitol derivatives used in this work were 1,3:2,4-di(4-methylbenzylidene) sorbitol (DMDBS) and 1,3:2,4-di(4-chlorobenzylidene) sorbitol (p-Cl-DBS). It was found that 1%wt of these derivatives increased the glass transition temperature and decreased the percentage crystallinity of polylactic acid when crystallized from non isothermal. It was also found that these additives increased the viscosity and modulus of PLA compared to neat PLA. Vacuum thermoforming testing showed that the suitable temperature for preheating the sheet is 70 °C. This temperature can maintain good shape of mould and clarity of the plastic sheet.

Keywords : polylactic acid / sorbitol derivatives/ vacuum thermoforming

*Corresponding author. E-mail : supatraw@nu.ac.th

1. บทนำ

บรรจุภัณฑ์ที่ทำจากพลาสติกได้รับความนิยมอย่างมาก เนื่องจากมีความสวยงาม ทนทาน ต้นทุนต่ำ ไม่เป็นอันตรายต่อสุขภาพและยังสามารถรีไซเคิลได้ ปัจจุบันนิยมใช้พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) เพราะมีความใส เหนียว ยืดหยุ่นได้ ทนความร้อนได้มากกว่า 80 องศาเซลเซียส มักนำมาทำบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารหรือสินค้าที่ต้องการรีไซเคิลได้ กระบวนการขึ้นรูปที่นิยมได้แก่ การขึ้นรูปแบบสูญญากาศ (Vacuum thermoforming) ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและรวดเร็ว เหมาะที่จะนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ ในงานวิจัยนี้ได้สนใจพอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) มาพัฒนาเพื่อขึ้นรูปเป็นบรรจุภัณฑ์ เนื่องจาก PLA มีสมบัติเด่น คือ สามารถย่อยสลายได้โดยจุลินทรีย์ทางธรรมชาติ คาดว่าจะสามารถทดแทนการใช้บรรจุภัณฑ์จาก PET ได้ในอนาคต โดยนำ PLA ผสมกับสารเติมแต่งได้แก่ 1,3:2,4-di(4-methylbenzylidene) sorbitol (DMDBS) และ 1,3:2,4-di(4-chlorobenzylidene) sorbitol (p-CI-DBS) ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของ Dibenzylidene sorbitol (DBS) เป็นสาร organogel ที่มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนัก เมื่อเติมสารนี้ในปริมาณเล็กน้อยลงไปในตัวทำละลายอินทรีย์พบว่าสามารถเกิดเป็นเจลได้ ซึ่งเจลนี้มีลักษณะเป็นร่างแหเส้นใยขนาดเล็ก ถูกนำมาใช้เป็นสารทำให้ใส (clarifying agent) หรือสารก่อผลึก (nucleating agent) สำหรับพอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP) [1] อย่างแพร่หลาย ใช้ในการผลิตเครื่องสำอาง ยาและอีกหลายๆ ด้าน [2] งานนี้จึงสนใจปรับปรุง PLA ให้ตกผลึกเร็วขึ้นและคงความใสไว้ได้

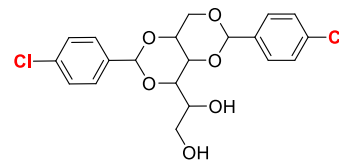
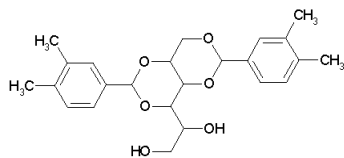
จากงานวิจัยของ Zhaohua Xu และคณะ [3] ศึกษาผลการเติม Functionalized multiwalled carbon nanotubes (F-MWNTs) ลงใน PLA พบว่า PLA ที่เติม F-MWNTs เทียบกับกรณีที่ไม่เติม MWNTs แบบเดิม มีการกระจายตัวได้ดีขึ้นและการยึดเกาะผิวสัมผัสดีขึ้น ผล DSC พบว่าเมื่อเติม F-MWNTs ความเข้มข้นไม่เกิน 2% โดยน้ำหนัก พบว่า F-MWNTs ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก เมื่อความเข้มข้นมากขึ้น F-MWNTs ทำหน้าที่เป็นตัวลดการเกิดผลึก ในการทดสอบ Oscillatory frequency sweep พบว่าเมื่อเติม F-MWNTs 2.0% โดยน้ำหนัก ทำให้เกิดการตอบสนองแบบของแข็งที่เป็นโครงสร้างแบบตาข่ายและทำให้ความหนืดของคอมโพสิตเพิ่มขึ้น Yuqiong Xu และคณะ [4] ศึกษา epoxidized soybean oil (ESO) ที่ผสมใน PLA เพื่อใช้เป็น plasticizer ใน PLA และผลต่อสมบัติ melt rheological เช่น ดรรชนีการหลอมไหล (melt flow index, MFI) ความหนืดขณะเฉือนและ melt strength ของของผสม PLA/ESO ผสมโดยใช้เครื่อง Twin-screw extruder 5 อัตราส่วน ได้แก่ 3% 6% 9% 12% และ 15% โดยน้ำหนัก พบว่า PLA/ESO มีค่า MFI มากกว่า PLA บริสุทธิ์ ยกเว้นที่ 9% จะมีค่าต่ำกว่า PLA บริสุทธิ์ สมบัติ melt rheological ศึกษาโดยใช้เครื่อง capillary rheometer ที่อุณหภูมิ 160-180 องศาเซลเซียส ของผสมแสดงพฤติกรรมแรงเฉือนลด (shear thinning) และความหนืดขณะเฉือนเป็นไปตาม power law ในช่วงอัตราเฉือนที่ศึกษา melt strength ของ PLA/ESO 6% มีค่าสูงสุด ส่งผลให้ของผสมมีความเหนียว ผู้วิจัยเสนอว่าปริมาณ ESO ที่เหมาะสมคือ 6% - 9% ทำให้ได้สมบัติ melt rheological ที่เหมาะสม นอกจากนี้ Wei-Chi Lai และคณะ [5] ศึกษาผลกระทบของ 1,3:2,4-dibenzylidene-D-sorbitol (DBS) ที่มีผลต่อความเป็นผลึกของ poly(L-lactic acid) (PLLA) โดยใช้ DBS ในปริมาณที่น้อยกว่า 4% โดยน้ำหนัก เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของอัตราการเกิดผลึกและค่า regime transition temperature ของ PLLA ซึ่งเมื่อเติม DBS ลงไป ในขั้นแรก DBS จะรวมตัวกันและจัดเรียงเป็นเส้นใยขนาดเล็กปริมาณเพิ่มขึ้นและอัตราการเกิดผลึกก็มากขึ้นด้วย ค่า regime transition temperature จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของ DBS มากขึ้น เมื่อเติม DBS ลงไปทำให้อัตราการเจริญเติบโตของผลึกนั้นขึ้นอยู่กับ fold surface free energy ซึ่งเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ DBS ขึ้น fold surface free energy จะเพิ่มขึ้น ทำให้มีจุดที่เกิดผลึกมากขึ้น แต่อัตราการเจริญของผลึกจะลดลง

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะนำสารอนุพันธ์ของอิมิดาโซลมาช่วยเพิ่มสมบัติต่างๆ ของ PLA เพื่อขึ้นรูปด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบสูญญากาศ เพื่อใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางความร้อน โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลแคลอริเมตรี (Differential scanning calorimetry, DSC) ศึกษาสมบัติความหนืดและสมบัติวิสโคอีลาสติก (Viscoelastic) โดยใช้เทคนิครีโอโลยี (Rheology) และเทคนิคการวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิก (Dynamic mechanical analysis, DMA) เพื่อศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมในการขึ้นรูป PLA โดยเทคนิคดังกล่าวและรวมไปถึงศึกษาสมบัติทางกายภาพอื่นๆ ภายหลังจากการขึ้นรูป เช่น ความใส ความยืดหยุ่น ความแข็งแรง [2] เป็นต้น

2. วิธีการ

2.1 การเตรียมคอมโพสิตด้วยเครื่องผสมชนิดให้ความร้อนแบบสองลูกกลิ้ง (Two roll mill)

นำเม็ด PLAเกรด 3052D ของบริษัท Nature Works LLC อบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นผสม PLA ปริมาณ 100 กรัม กับ DMDBS และ p-CI-DBS ในอัตราส่วน 1% และ 3% โดยน้ำหนัก โดยใช้เครื่องผสมชนิดให้ความร้อนแบบสองลูกกลิ้ง อุณหภูมิ ลูกกลิ้งหน้าและลูกกลิ้งหลังเท่ากับ 165 และ 90 องศาเซลเซียส ความเร็วลูกกลิ้งหน้าและลูกกลิ้งหลัง 1 และ 2 รอบต่อนาที เวลาในการผสมประมาณ 30 นาทีต่อ 1 ชิ้นงาน แล้วจึงนำชิ้นงานออกมาทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง



p-Cl-DBS

รูปที่ 1 โครงสร้างของ DMDBS และ p-Cl-DBS

2.2 การขึ้นรูปคอมโพสิตด้วยเครื่องขึ้นรูปโดยใช้แม่พิมพ์แบบอัด (Compression molding)

นำชิ้นงานที่ได้จากการคอมพาวนด์ใส่ในแม่แบบขนาด 15 x 15 x 0.1cm ให้ความร้อนแก่ชิ้นงานที่ 165 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที อัด 5 นาที ความดันขณะอัด 110 kg/m³ ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที นำชิ้นงานออกจากแม่แบบ ตัวอย่างที่ได้เรียกว่า Non isothermal crystallization

2.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

ชิ้นงานที่ได้จากการกดอัด น้ำหนัก 10-15 มิลลิกรัม นำมาศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeters ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DSC 1 โดยให้ความร้อนครั้งแรกจาก 25 ถึง 180 องศาเซลเซียส อัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นลดอุณหภูมิจาก 180 ถึง 25 องศาเซลเซียส อัตรา 50 องศาเซลเซียสต่อนาที และให้ความร้อนอีกครั้งจาก 25 ถึง 180 องศาเซลเซียส อัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

2.4 การศึกษาความหนืดด้วยเครื่อง Rotational rheometer

ชิ้นงานที่ได้จากการกดอัด ตัดขนาดกว้างและยาว 3 เซนติเมตร ทดสอบด้วยเครื่อง Rotational Rheometer ยี่ห้อ Malvern-Bohlin รุ่น Gemini 200 HR โดยนำชิ้นงานมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 วินาที จากนั้นทดสอบ Dynamic frequency sweep จาก 0.1 -500 เรเดียนต่อวินาที ความเครียด 1 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผลที่ได้จะรายงานเป็นค่า Storage modulus (G'), Loss modulus (G''), Complex viscosity (η^*) และ Tan δ

2.5 การศึกษาสมบัติวิสโคอีลาสติกด้วยเทคนิค DMA

ชิ้นงานที่ได้จากการกดอัดหนา 3 มิลลิเมตร ตัดขนาด 1.3 x 3.5 เซนติเมตร ทดสอบด้วยเครื่อง Dynamic mechanical analyzer ยี่ห้อ TA instrument รุ่น Q800 V20.6 Build 24 ทดสอบแบบ Temperature sweep โดยให้ความร้อนกับชิ้นงานจนกระทั่งอุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส คงไว้ที่ 35 องศาเซลเซียสนาน 5 นาที จากนั้นให้ความร้อนไปจนถึง 130 องศาเซลเซียสด้วยอัตรา 2 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่ความถี่ 1 เฮิรตซ์ แอมพลิจูด 15 ไมโครเมตร

2.6 การขึ้นรูปโดยเทคนิคแบบสุญญากาศ (Vacuum thermoforming)

นำแผ่นพลาสติกได้จากการกดอัด หนา 0.5 มิลลิเมตร มาติดตั้งกับแท่นยึดของเครื่องทดสอบขึ้นรูปแบบสุญญากาศดังรูปที่ 2 แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 60 70 และ 80 องศาเซลเซียส ในตู้อบเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำมาประกอบกับแท่นขึ้นรูปและเครื่องดูดฝุ่นขนาด 1,000 วัตต์ (เพื่อทำให้เป็นสุญญากาศ) เมื่อพลาสติกเกิดการแนบชิดไปกับแม่พิมพ์ เป็นเวลา 10 วินาที นำแผ่นพลาสติกออกจากแท่นยึดเพื่อดูลักษณะทางกายภาพต่อไป



รูปที่ 2 การขึ้นรูปแบบสุญญากาศ

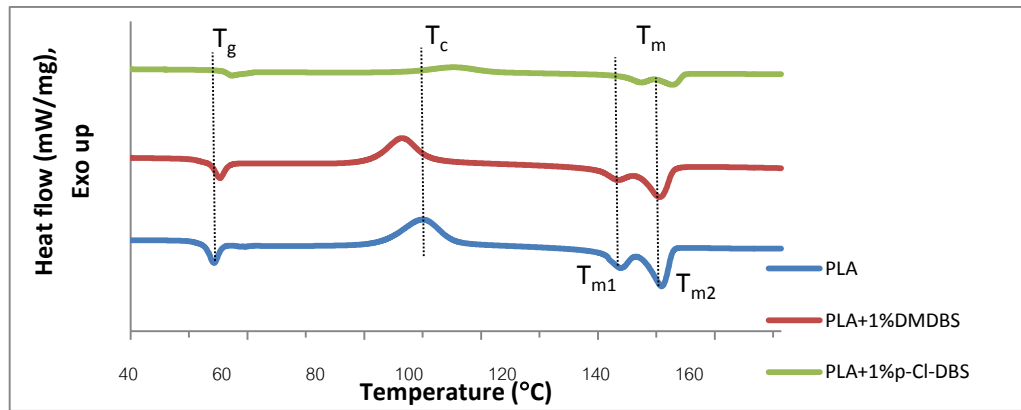
3. ผลและอภิปราย

3.1 การศึกษาสมบัติทางความร้อนโดยเทคนิค DSC

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่คาดว่าจะมีผลต่อสมบัติทางความร้อนของ PLA ได้แก่ ชนิดของสารเติมแต่ง ความเข้มข้นของสารเติมแต่งและเวลาในการตกผลึกของ PLA โดยศึกษาอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว อุณหภูมิหลอมและอุณหภูมิตกผลึกของ PLA และร้อยละการเกิดผลึก

3.1.1 ผลของชนิดของสารเติมแต่ง

ผลของอนุพันธ์ซอร์บิทอล 2 ชนิด ได้แก่ DMDBS และ p-CI-DBS ต่ออุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว อุณหภูมิตกผลึก อุณหภูมิหลอม และร้อยละการเกิดผลึก ซึ่งผล DSC แสดงได้ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 DSC heating thermograms (first heat) ของ PLA ที่เติมและไม่เติมสารเติมแต่ง ที่สภาวะ Non-isothermal

จากรูปที่ 3 พบว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ของ PLA ที่เติมสารอนุพันธ์ทั้ง 2 ชนิด มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากสารเติมแต่งที่เติมลงไปมีผลขัดขวางการเคลื่อนตัวของสายโซ่หลักของ PLA ในขณะที่อุณหภูมิตกผลึก (T_c) ของ PLA ที่เติม DMDBS มีค่าลดลง ซึ่งจะทำให้การตกผลึกของ PLA เกิดได้ยากขึ้น ส่วน PLA ที่เติม p-CI-DBS มี T_c เพิ่มขึ้น ทำให้ PLA ตกผลึกได้เร็ว อุณหภูมิหลอม (T_m) ของ PLA ที่เติม p-CI-DBS มีค่าสูงกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่งและที่เติม DMDBS เล็กน้อย อุณหภูมิหลอมพบ 2 ช่วง อาจเนื่องจากการตกผลึกที่สภาวะ Non-isothermal ทำให้มีผลึกหลายขนาดจึงเกิด melting-recrystallization-remelting (mrr) [3] ขึ้น จึงทำให้เกิดเป็นลักษณะที่ค่าต่างๆ จะแสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 T_g , T_c , T_m , และร้อยละความเป็นผลึกของ PLA ที่เติม DMDBS และ p-CI-DBS 1% โดยน้ำหนัก ที่สภาวะ Non-isothermal (first heat และ second heat)

Sample	$T_g(^{\circ}\text{C})$		$T_c(^{\circ}\text{C})$		$T_{m1}(^{\circ}\text{C})$		$T_{m2}(^{\circ}\text{C})$		%X _c
	Onset	Peak	Onset	Peak	Onset	Peak	Onset	Peak	
PLA (1 st)	55.68	57.65	93.52	102.36	141.26	144.59	149.38	153.26	19.44
PLA+1%DMDBS (1 st)	56.70	58.91	91.48	97.94	140.64	143.86	148.98	152.95	15.06
PLA+1%p-CI-DBS (1 st)	59.73	61.46	99.25	109.15	145.69	148.91	152.40	155.99	12.36
PLA (2 nd)	50.72	54.86	92.63	100.79	140.74	143.75	148.56	153.40	25.16
PLA+1%DMDBS (2 nd)	51.77	55.45	90.33	96.78	139.80	142.69	147.65	152.76	21.15
PLA+1%p-CI-DBS (2 nd)	59.28	62.39	101.68	110.08	146.12	149.07	153.04	156.24	13.63

จากตารางที่ 1 เมื่อให้ความร้อนครั้งแรกพบว่า T_g มีค่าใกล้เคียงกันแต่ PLA ที่เติม p-CI-DBS มีค่ามากกว่า อาจกล่าวได้ว่า การเติม p-CI-DBS ทำให้สายโซ่หลักขยับตัวได้ยากกว่า PLA บริสุทธิ์ ส่วน T_c นั้น PLA ที่เติม DMDBS 1% โดยน้ำหนักจะมีค่าน้อยกว่า PLA บริสุทธิ์ ส่วน PLA ที่เติม p-CI-DBS จะมีค่ามากกว่า PLA บริสุทธิ์ ในขณะที่ T_m นั้นจะเกิดเป็น 2 ช่วงเนื่องจากเกิด melting-recrystallization-remelting (mrr) ดังได้อธิบายไว้ข้างต้น ร้อยละความเป็นผลึกมีค่าลดลงเมื่อเติมสารเติมแต่งทั้ง คัดว่าสารเติมแต่งที่เติมลงไปนั้น น่าจะไปขัดขวางการเกิดผลึกของ PLA ทำให้โอกาสที่สายโซ่ของ PLA จะเกิดผลึกและเรียงตัวอย่างใกล้ชิดกันและเป็นระเบียบเกิดขึ้นได้ยาก เมื่อให้ความร้อนกับตัวอย่างอีกครั้ง พบว่า T_g มีค่าใกล้เคียงกัน แต่ PLA ที่เติม p-CI-DBS มีค่ามากกว่า อธิบายได้เช่นเดียวกับการให้ความร้อนครั้งแรก ในขณะที่ T_c ของ PLA ที่เติม DMDBS จะมีค่าน้อยกว่า PLA บริสุทธิ์เล็กน้อย ส่วน PLA ที่เติม p-CI-DBS มีค่ามากกว่า PLA บริสุทธิ์ และร้อยละความ

เป็นผลึกมีค่าลดลงเมื่อเติมสารเติมแต่งทั้งสองชนิดเช่นเดียวกับการให้ความร้อนครั้งแรก เมื่อเปรียบเทียบค่าร้อยละความเป็นผลึกพบว่าการให้ความร้อนครั้งที่สองมีค่าสูงกว่าการให้ความร้อนครั้งแรกน่าจะเกิดจาก self-nucleation ของ PLA และสายโซ่ของ PLA เกิดผลึกและเรียงตัวใกล้ชิดกันและเป็นระเบียบเกิดขึ้นได้

3.1.2 ผลของความเข้มข้นของสารเติมแต่ง

เพื่อศึกษาปริมาณของสารอนุพันธ์ของรีพอลิโทลต่อสมบัติทางความร้อนของ PLA ในงานวิจัยนี้จึงเปรียบเทียบปริมาณของสารเติมแต่ง 1% และ 3% โดยน้ำหนัก ผลที่ได้จะแสดงดังตารางที่ 2

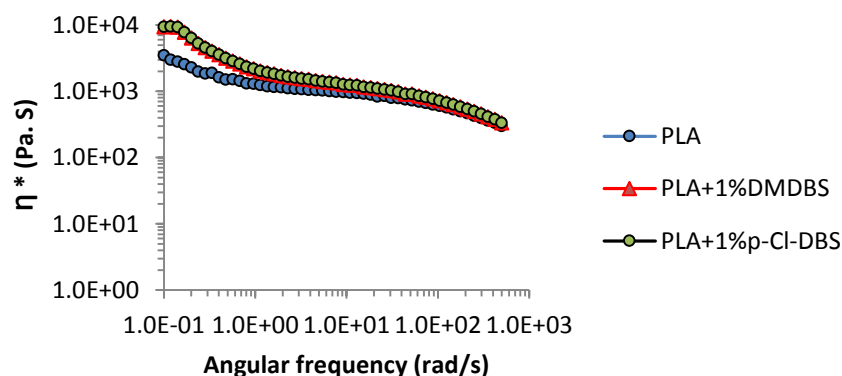
ตารางที่ 2 T_g , T_c , T_m และร้อยละความเป็นผลึกของ PLA ที่เติม DMDBS และ p-CI-DBS 1% และ 3% โดยน้ำหนัก ที่สภาวะ Non-isothermal

Sample	$T_g(^{\circ}\text{C})$		$T_c(^{\circ}\text{C})$		$T_{m1}(^{\circ}\text{C})$		$T_{m2}(^{\circ}\text{C})$		%X _c
	Onset	Peak	Onset	Peak	Onset	Peak	Onset	Peak	
PLA	50.72	54.86	92.63	100.79	140.74	143.75	148.56	153.40	25.16
PLA+1%DMDBS	51.77	55.45	90.33	96.78	139.80	142.69	147.65	152.76	21.15
PLA+3%DMDBS	59.58	62.75	101.56	111.46	146.19	149.47	153.09	155.73	8.66
PLA+1%p-CI-DBS	59.28	62.39	101.68	110.08	146.12	149.07	153.04	156.24	13.63
PLA+3%p-CI-DBS	58.58	61.38	101.49	109.65	144.22	147.39	151.66	155.05	15.24

จากตารางที่ 2 เมื่อเติม 1% DMDBS พบว่า T_g ใกล้เคียงกันกับ PLA แต่ T_g ของ PLA ที่เติม DMDBS 3% โดยน้ำหนักนั้นมีการเพิ่มขึ้นจาก PLA บริสุทธิ์เป็นอย่างมากอาจเนื่องจากปริมาณที่มากส่งผลให้เกิดความเกาะกันมาก ทำให้ขัดขวางสายโซ่ของ PLA ส่วน T_c ของ PLA ที่เติม DMDBS 1% โดยน้ำหนัก มีค่าน้อยกว่า PLA บริสุทธิ์และ PLA ที่เติม DMDBS 3% โดยน้ำหนัก มีค่ามากกว่า PLA บริสุทธิ์เป็นอย่างมาก ทำให้ตกผลึกได้เร็วกว่า PLA บริสุทธิ์ ส่วน T_m มีค่าใกล้เคียงกันและเป็นลักษณะเป็น 2 พีกเช่นเดิม ร้อยละความเป็นผลึกลดลงเมื่อความเข้มข้นของ DMDBS เพิ่มขึ้นอาจเนื่องจากเกิดการรวมตัวกันเองของ DMDBS ทำให้ขัดขวางการเกิดผลึกของ PLA ในขณะที่ความเข้มข้นของ p-CI-DBS เพิ่มขึ้นพบว่า T_g สูงกว่า PLA บริสุทธิ์ อาจเนื่องจาก p-CI-DBS ทำให้เกิดความเกาะกันสายโซ่โมเลกุลของ PLA ขยับได้ยากขึ้น ส่วน T_c ของ PLA ที่เติม p-CI-DBS สูงกว่า PLA บริสุทธิ์ ทำให้เกิดการตกผลึกได้เร็วและ T_m ของ PLA ที่เติม p-CI-DBS มีค่ามากกว่า PLA บริสุทธิ์และเป็นลักษณะ 2 พีกเช่นเดียวกับการเติม DMDBS และร้อยละความเป็นผลึกลดลงเมื่อเติม p-CI-DBS อาจเนื่องจากสารเติมแต่งไปขัดขวางการเกิดผลึกทำให้ PLA ตกผลึกได้ยากและไร้ระเบียบ และปริมาณของ p-CI-DBS ที่เพิ่มขึ้นก็ไม่มีผลต่อร้อยละความเป็นผลึกมากนัก

3.2 การศึกษาสมบัติความหนืด (Rheology)

เพื่อศึกษาผลของการเติมสารอนุพันธ์ของรีพอลิโทลทั้งสองชนิดต่อความหนืดของ PLA เพื่อเป็นข้อมูลสำหรับการขึ้นรูปแบบสัญญาณ โดยทดสอบการตอบสนองต่อความถี่เชิงมุมจาก 0.1-500 rad/s อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ความเครียด 1% ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4

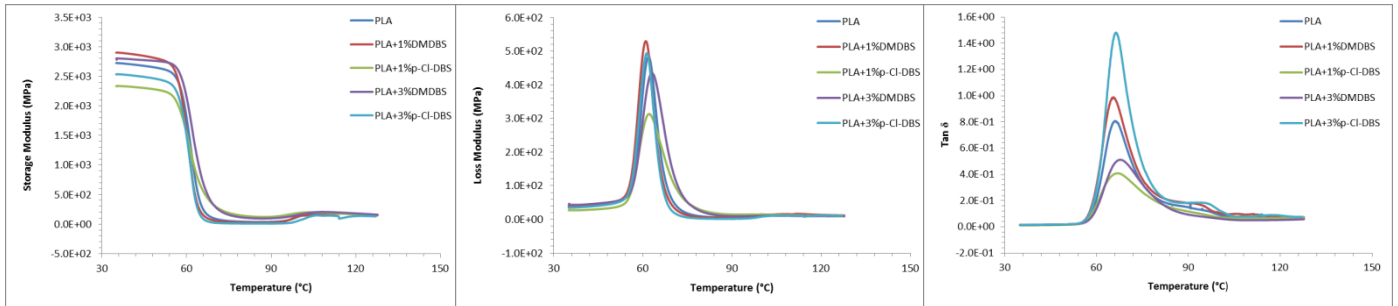


รูปที่ 4 ค่า complex viscosity (η^*) ของ PLA และ PLA ที่เติม DMDBS และ p-CI-DBS 1% โดยน้ำหนัก

จากรูปที่ 4 เมื่อความถี่ต่ำค่า complex viscosity ของ PLA บริสุทธิ์มีค่าต่ำกว่าค่า complex viscosity ของ PLA+1%DMDBS และ PLA+1%p-CI-DBS และลดลงเรื่อยๆ จนกระทั่งที่ความถี่ประมาณ 10 rad/s ค่า complex viscosity มีค่าใกล้เคียงกันทั้งหมดและ complex viscosity ลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น สารเติมแต่งทั้งสองชนิดให้ผลไม่ต่างกัน เนื่องจากสารเติมแต่งทั้งสองชนิดเมื่ออยู่ในตัวทำละลายหรือพอลิเมอร์หลอมมีรูปร่างเป็นเส้นใยขนาดเล็กมากส่งผลทำให้ความหนืดของ PLA สูงขึ้น เมื่อเทียบกับ PLA บริสุทธิ์

3.3 การศึกษาสมบัติวิสโคอีลาสติก (Viscoelastic)

เพื่อศึกษาพฤติกรรมของพอลิเมอร์เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ โดยใช้เทคนิค DMA ซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าต่างๆ คล้ายกับการศึกษา Rheology รูปที่ 5 แสดงค่า storage modulus ค่า loss modulus และ Tan δ ตามลำดับ



รูปที่ 5 (a) ค่า storage modulus (G') (b) ค่า loss modulus (G'') (c) ค่า Tan δ ของ PLA ที่เติมและไม่เติมสารเติมแต่ง

จากรูปที่ 5(a) พบว่าที่อุณหภูมิต่างๆ storage modulus ของ PLA ที่เติม DMDBS 1% และ 3% โดยน้ำหนัก มีค่ามากกว่า storage modulus ของ PLA บริสุทธิ์และ PLA ที่เติม p-CI-DBS 1% และ 3% โดยน้ำหนัก อาจเนื่องจากการเติม DMDBS ลงไปใน PLA จะทำให้มี storage modulus สูงขึ้น แสดงสมบัติยืดหยุ่น (elastic) มากกว่า PLA ที่เติม p-CI-DBS และ PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ส่วน PLA ที่เติม p-CI-DBS ทั้ง 1% และ 3% มีค่า storage modulus น้อยกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ซึ่งจะแสดงสมบัติหนืด (viscous) แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเหนือ T_g ไปทำให้ PLA ที่เติม DMDBS 3% โดยน้ำหนักและ PLA ที่เติม p-CI-DBS 1% โดยน้ำหนักมีค่า storage modulus สูงกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ซึ่งจะแสดงสมบัติ Elastic มากกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ส่วน PLA ที่เติม DMDBS 1% โดยน้ำหนักและ PLA ที่เติม p-CI-DBS 3% โดยน้ำหนักนั้นมีค่า storage modulus น้อยกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ซึ่งจะแสดงสมบัติ Viscous มากกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง

จากรูปที่ 5(b) พบว่า loss modulus มีค่าเพิ่มขึ้นจนสูงสุดที่ประมาณ 60 องศาเซลเซียส PLA ที่เติม DMDBS 1% โดยน้ำหนักและ p-CI-DBS 3% โดยน้ำหนัก ค่า loss modulus สูงกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ซึ่งจะแสดงสมบัติ Viscous มากกว่า PLA ส่วน PLA ที่เติม DMDBS 3% โดยน้ำหนักและ p-CI-DBS 1% โดยน้ำหนัก ค่า loss modulus ต่ำกว่า PLA ซึ่งจะแสดงสมบัติ Elastic มากกว่า PLA และเกิดการเลื่อน T_g ไปทางอุณหภูมิสูงกว่าของ PLA ที่เติม DMDBS 3% โดยน้ำหนัก อาจเนื่องจากการเติม DMDBS ลงไปในปริมาณมากๆ ทำให้เกิดการรวมตัวกันของ DMDBS ด้วยพันธะไฮโดรเจน ซึ่งอาจทำให้สายโซ่ PLA ขยับได้ยากขึ้น

จากรูปที่ 5(c) พบว่าค่า Tan δ จะมีค่าเพิ่มขึ้นจนมีค่าสูงสุดที่ประมาณ 65 องศาเซลเซียส PLA ที่เติม DMDBS 1% โดยน้ำหนักและ p-CI-DBS 3% โดยน้ำหนัก ค่า Tan δ สูงกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ซึ่งจะแสดงสมบัติ Viscous มากกว่า PLA ส่วน PLA ที่เติม DMDBS 3% โดยน้ำหนักและ p-CI-DBS 1% โดยน้ำหนักมีค่า Tan δ ต่ำกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ซึ่งจะแสดงสมบัติ Elastic มากกว่า และเกิดการเลื่อนของ T_g ของ PLA ที่เติม DMDBS 3% โดยน้ำหนัก อธิบายได้ทำนองเดียวกับ loss modulus

3.4 การขึ้นรูปโดยเทคนิคแบบสูญญากาศ

ตารางที่ 3 ผลการขึ้นรูป PLA ที่เติมสารเติมแต่ง โดยใช้อุณหภูมิในการ preheat พอลิเมอร์ 70 องศาเซลเซียส เวลา preheat 5 นาที เวลาในการดูดอากาศออกจากแม่พิมพ์ 10 วินาที

ตัวอย่าง	ความหนาเฉลี่ย (mm)	อุณหภูมิ preheat (°C)	ความใสก่อนขึ้นรูป	ความใสหลังขึ้นรูป	ความแนบชิดแม่พิมพ์
PLA	0.27	70	1	1	3
PLA	0.27	80	1	2	4
PLA+1%DMDBS	0.29	70	1	1	3
PLA+1%DMDBS	0.29	80	1	2	4
PLA+1%p-CI-DBS	0.28	70	1	1	3
PLA+1%p-CI-DBS	0.28	80	1	2	4
PLA+3%DMDBS	0.28	70	3	3	2
PLA+3%DMDBS	0.28	80	3	3	4
PLA+3%p-CI-DBS	0.32	70	1	1	3
PLA+3%p-CI-DBS	0.32	80	1	1	4

*หมายเหตุ ความใสหลังขึ้นรูป 1 = โปร่งใส, 2 = ชุ่นโปร่งแสง, 3 = ชุ่นทึบแสง

ความแนบชิดแม่พิมพ์ 1 = ไม่เปลี่ยนแปลง, 2 = แนบชิดน้อย, 3 = แนบชิดปานกลาง, 4 = แนบชิดมาก

จากตารางที่ 3 ในการ preheat ขึ้นงานที่ 70 องศาเซลเซียสนั้นทำให้ขึ้นงานยังคงความใสของชิ้นงานก่อนการขึ้นรูปให้ได้ แต่ความแนบชิดแม่พิมพ์นั้นยังน้อยกว่า 80 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้ชิ้นงานมีความแนบชิดกับแม่พิมพ์มากที่สุด แต่ความใสน้อยกว่าการ preheat ที่ 70 องศาเซลเซียส และพบว่า PLA+3%p-CI-DBS ที่ 80 องศาเซลเซียสมีความใสเท่ากับก่อนขึ้นรูปอาจเนื่องจากปริมาณของสารเติมแต่งที่เติมลงไปนั้นไปเกาะกับสายโซ่โมเลกุลของ PLA ทำให้เกิดความเกาะก่ทำให้จัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ยากทำให้ชิ้นงานมีความใสมากและมีความแนบชิดดี ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิสูงกว่า T_g มาก แต่ PLA+3%DMDBS มีลักษณะชุ่นทึบแสงก่อนขึ้นรูปที่ทำการ preheat ที่ 70 และ 80 องศาเซลเซียส อาจเนื่องจากปริมาณของ DMDBS ที่เติมลงไปนั้นมากอาจเกิดการรวมตัวกันเองของ DMDBS ทำให้เกิดสีขาวขุ่น ในขณะที่ชิ้นงานอื่นๆ มีความชุ่นแต่โปร่งแสง เมื่อ preheat ที่ 80 องศาเซลเซียส เนื่องจากพอลิเมอร์มีความอ่อนตัวมาก เมื่อดูดอากาศออกจะทำให้เกิด Orientation มาก เมื่อเย็นตัวลงทำให้เกิดการเรียงตัวใหม่ของผลึกซึ่งทำให้เกิดความใกล้ชิดกันและเป็นระเบียบของโมเลกุลได้มาก จึงทำให้เกิดลักษณะชุ่นขึ้น

4. บทสรุป

จากการศึกษาพบว่าเมื่อเติมสารเติมแต่งทั้งสองชนิดทำให้คุณสมบัติเปลี่ยนสภาพแก้วของ PLA เพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่สภาวะ Non-isothermal อุณหภูมิตกผลึกลดลงเมื่อเติม DMDBS 1% โดยน้ำหนัก และเพิ่มขึ้นเมื่อเติม DMDBS 1% โดยน้ำหนัก และ p-CI-DBS 1% และ 3% โดยน้ำหนัก ร้อยละการเกิดผลึกลดลง ความใสของ PLA ที่เหมาะสมในการขึ้นรูปแบบสุญญากาศ เตรียมได้จาก 1% โดยน้ำหนัก DMDBS และ p-CI-DBS ตกผลึกในสภาวะ Non-isothermal สารเติมแต่งทั้งสองชนิดมีผลทำให้ความเหนียวและสมบัติ elastic เพิ่มขึ้น การขึ้นรูปแบบสุญญากาศพบว่าอุณหภูมิในการ preheat ที่เหมาะสมเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส เนื่องจากขึ้นงานยังคงความใสและความแนบชิดแม่พิมพ์ดี

5. กิตติกรรมประกาศ

รศ.ดร.ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล สำหรับการอนุเคราะห์เทคนิค DMA และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

6. เอกสารอ้างอิง

[1] Wang, K. , Zhou, C. , Tang, C. , Zhang, Q. , Du, R., Fu, Q. , Li, L.(2009). Rheologically determined negative influence of increasing nucleating agent content on the crystallization of isotactic polypropylene, *Polymer* , 50, 696–706

- [2] <http://www.chemikinternational.com/year-2013/year-2013-issue-3/sorbitol-and-cellulose-derivatives-as-gelling-agents-jaworska-m-vogt-o/>(วันที่สืบค้น 20 ธ.ค. 56)
- [3] Xu, Z., Niu, Y., Yang, L., Xie, W., Li, H., Gan, Z., Wang, Z.(2010). Morphology, rheology and crystallization behavior of polylactide composites prepared through addition of five-armed star polylactide grafted multiwalled carbon nanotubes. *Polymer*, 51(3), 730–737
- [4] Xu Y., You M., X., Qu J., (2009).Melt rheology of poly(lactic acid) plasticized by epoxidized soybean oil. *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, 14 , 4, 349-354
- [5] Lai, W.C. and Liao, J.P.(2013). Nucleation and crystal growth kinetics of poly(l-lactic acid) with self-assembled DBS nanofibrils. *Materials Chemistry and Physics*, 139, 1, 161-168

อิทธิพลของสารอนุพันธ์ซอร์บิทอลต่อสมบัติทางความร้อน ความหนืดและ วิสโคอีลาสติกของพอลิแลคติกแอซิดสำหรับ vacuum thermoforming

Effect of sorbitol derivatives on thermal properties, viscosity and viscoelastic of polylactic acid for vacuum thermoforming

ชาคร แร่เงิน, พุทธชาติ สร้อยสน, ศุภัตรา ประทุมชาติ

Chakorn Rae-ngern, Phutthachat Soison, Supatra Pratumshat

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติทางความร้อน ความหนืดและวิสโคอีลาสติกของพอลิแลคติกแอซิดที่ผสมสารอนุพันธ์ซอร์บิทอลโดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี วิโอเมตรีและการวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิก เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการขึ้นรูปพอลิแลคติกแอซิดเป็นบรรจุภัณฑ์ ด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบสูญญากาศ โดยศึกษาการเติมสารเติมแต่ง 2 ชนิด ได้แก่ 1,3:2,4-di(4-methylbenzylidene) sorbitol (DMDBS) และ 1,3:2,4-di(4-chlorobenzylidene) sorbitol (p-Cl-DBS) เมื่อเติมสารเติมแต่งทั้ง 2 ชนิดนี้ 1% โดยน้ำหนัก พบว่าอุณหภูมิสภาพคล้ายแก้วเพิ่มขึ้น ในขณะที่ร้อยละการเกิดผลึกลดลงเมื่อขึ้นรูปในสภาวะอุณหภูมิไม่คงที่ พบว่าพอลิแลคติกแอซิดมีความหนืดเพิ่มขึ้น มีค่ามอดูลัสเพิ่มขึ้นมากกว่าพอลิแลคติกบริสุทธิ์ เมื่อทดสอบการขึ้นรูปแบบสูญญากาศ พบว่าอุณหภูมิเพื่อให้ขึ้นงานอ่อนตัวที่เหมาะสม คือ 70 องศาเซลเซียส แผ่นพลาสติกละเอียดสามารถแนบชิดกับแม่พิมพ์ได้ดีและยังคงความใสไว้

คำสำคัญ : พอลิแลคติกแอซิด / สารอนุพันธ์ซอร์บิทอล / ขึ้นรูปแบบสูญญากาศ

Abstract

In this research, thermal properties, viscosity and viscoelastic of polylactic acid with sorbitol derivatives for packaging were studied by differential scanning calorimetry (DSC), rheometry and dynamic mechanical analysis (DMA) technique. Two sorbitol derivatives used in this work were 1,3:2,4-di(4-methylbenzylidene) sorbitol (DMDBS) and 1,3:2,4-di(4-chlorobenzylidene) sorbitol (p-Cl-DBS). It was found that 1%wt of these derivatives increased the glass transition temperature and decreased the percentage crystallinity of polylactic acid when crystallized from non isothermal. It was also found that these additives increased the viscosity and modulus of PLA compared to neat PLA. Vacuum thermoforming testing showed that the suitable temperature for preheating the sheet is 70 °C. This temperature can maintain good shape of mould and clarity of the plastic sheet.

Keywords : polylactic acid / sorbitol derivatives/ vacuum thermoforming

*Corresponding author. E-mail : supatraw@nu.ac.th

1. บทนำ

บรรจุภัณฑ์ที่ทำจากพลาสติกได้รับความนิยมอย่างมาก เนื่องจากมีความสวยงาม ทนทาน ต้นทุนต่ำ ไม่เป็นอันตรายต่อสุขภาพและยังสามารถรีไซเคิลได้ ปัจจุบันนิยมใช้พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) เพราะมีความใส เหนียว ยืดหยุ่นได้ ทนความร้อนได้มากกว่า 80 องศาเซลเซียส มักนำมาทำบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารหรือสินค้าที่ต้องการรีไซเคิลได้ กระบวนการขึ้นรูปที่นิยมได้แก่ การขึ้นรูปแบบสูญญากาศ (Vacuum thermoforming) ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและรวดเร็ว เหมาะที่จะนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ ในงานวิจัยนี้ได้สนใจพอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) มาพัฒนาเพื่อขึ้นรูปเป็นบรรจุภัณฑ์ เนื่องจาก PLA มีสมบัติเด่น คือ สามารถย่อยสลายได้โดยจุลินทรีย์ทางธรรมชาติ คาดว่าจะสามารถทดแทนการใช้บรรจุภัณฑ์จาก PET ได้ในอนาคต โดยนำ PLA ผสมกับสารเติมแต่งได้แก่ 1,3:2,4-di(4-methylbenzylidene) sorbitol (DMDBS) และ 1,3:2,4-di(4-chlorobenzylidene) sorbitol (p-CI-DBS) ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของ Dibenzylidene sorbitol (DBS) เป็นสาร organogel ที่มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนัก เมื่อเติมสารนี้ในปริมาณเล็กน้อยลงไปในตัวทำละลายอินทรีย์พบว่าสามารถเกิดเป็นเจลได้ ซึ่งเจลนี้มีลักษณะเป็นร่างแหเส้นใยขนาดเล็ก ถูกนำมาใช้เป็นสารทำให้ใส (clarifying agent) หรือสารก่อผลึก (nucleating agent) สำหรับพอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP) [1] อย่างแพร่หลาย ใช้ในการผลิตเครื่องสำอาง ยาและอีกหลายๆ ด้าน [2] งานนี้จึงสนใจปรับปรุง PLA ให้ตกผลึกเร็วขึ้นและคงความใสไว้ได้

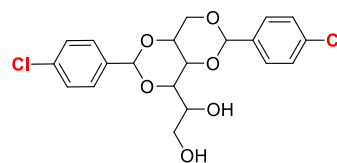
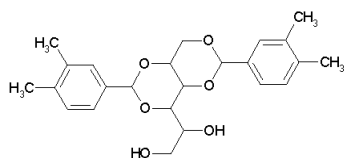
จากงานวิจัยของ Zhaohua Xu และคณะ [3] ศึกษาผลการเติม Functionalized multiwalled carbon nanotubes (F-MWNTs) ลงใน PLA พบว่า PLA ที่เติม F-MWNTs เทียบกับกรณีที่ไม่เติม MWNTs แบบเดิม มีการกระจายตัวได้ดีขึ้นและการยึดเกาะผิวสัมผัสดีขึ้น ผล DSC พบว่าเมื่อเติม F-MWNTs ความเข้มข้นไม่เกิน 2% โดยน้ำหนัก พบว่า F-MWNTs ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก เมื่อความเข้มข้นมากขึ้น F-MWNTs ทำหน้าที่เป็นตัวลดการเกิดผลึก ในการทดสอบ Oscillatory frequency sweep พบว่าเมื่อเติม F-MWNTs 2.0% โดยน้ำหนัก ทำให้เกิดการตอบสนองแบบของแข็งที่เป็นโครงสร้างแบบตาข่ายและทำให้ความหนืดของคอมโพสิตเพิ่มขึ้น Yuqiong Xu และคณะ [4] ศึกษา epoxidized soybean oil (ESO) ที่ผสมใน PLA เพื่อใช้เป็น plasticizer ใน PLA และผลต่อสมบัติ melt rheological เช่น ดรรชนีการหลอมไหล (melt flow index, MFI) ความหนืดขณะเฉือนและ melt strength ของของผสม PLA/ESO ผสมโดยใช้เครื่อง Twin-screw extruder 5 อัตราส่วน ได้แก่ 3% 6% 9% 12% และ 15% โดยน้ำหนัก พบว่า PLA/ESO มีค่า MFI มากกว่า PLA บริสุทธิ์ ยกเว้นที่ 9% จะมีค่าต่ำกว่า PLA บริสุทธิ์ สมบัติ melt rheological ศึกษาโดยใช้เครื่อง capillary rheometer ที่อุณหภูมิ 160-180 องศาเซลเซียส ของผสมแสดงพฤติกรรมแรงเฉือนลด (shear thinning) และความหนืดขณะเฉือนเป็นไปตาม power law ในช่วงอัตราเฉือนที่ศึกษา melt strength ของ PLA/ESO 6% มีค่าสูงสุด ส่งผลให้ของผสมมีความเหนียว ผู้วิจัยเสนอว่าปริมาณ ESO ที่เหมาะสมคือ 6% - 9% ทำให้ได้สมบัติ melt rheological ที่เหมาะสม นอกจากนี้ Wei-Chi Lai และคณะ [5] ศึกษาผลกระทบของ 1,3:2,4-dibenzylidene-D-sorbitol (DBS) ที่มีผลต่อความเป็นผลึกของ poly(L-lactic acid) (PLLA) โดยใช้ DBS ในปริมาณที่น้อยกว่า 4% โดยน้ำหนัก เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของอัตราการเกิดผลึกและค่า regime transition temperature ของ PLLA ซึ่งเมื่อเติม DBS ลงไป ในขั้นแรก DBS จะรวมตัวกันและจัดเรียงเป็นเส้นใยขนาดเล็กปริมาณเพิ่มขึ้นและอัตราการเกิดผลึกก็มากขึ้นด้วย ค่า regime transition temperature จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของ DBS มากขึ้น เมื่อเติม DBS ลงไปทำให้อัตราการเจริญเติบโตของผลึกนั้นขึ้นอยู่กับ fold surface free energy ซึ่งเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ DBS ขึ้น fold surface free energy จะเพิ่มขึ้น ทำให้มีจุดที่เกิดผลึกมากขึ้น แต่อัตราการเจริญของผลึกจะลดลง

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะนำสารอนุพันธ์ของอิมิดาโซลมาช่วยเพิ่มสมบัติต่างๆ ของ PLA เพื่อขึ้นรูปด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบสูญญากาศ เพื่อใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางความร้อน โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลแคลอริเมตรี (Differential scanning calorimetry, DSC) ศึกษาสมบัติความหนืดและสมบัติวิสโคอีลาสติก (Viscoelastic) โดยใช้เทคนิครีโอโลยี (Rheology) และเทคนิคการวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิก (Dynamic mechanical analysis, DMA) เพื่อศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมในการขึ้นรูป PLA โดยเทคนิคดังกล่าวและรวมไปถึงศึกษาสมบัติทางกายภาพอื่นๆ ภายหลังจากการขึ้นรูป เช่น ความใส ความยืดหยุ่น ความแข็งแรง [2] เป็นต้น

2. วิธีการ

2.1 การเตรียมคอมโพสิตด้วยเครื่องผสมชนิดให้ความร้อนแบบสองลูกกลิ้ง (Two roll mill)

นำเม็ด PLAเกรด 3052D ของบริษัท Nature Works LLC อบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นผสม PLA ปริมาณ 100 กรัม กับ DMDBS และ p-CI-DBS ในอัตราส่วน 1% และ 3% โดยน้ำหนัก โดยใช้เครื่องผสมชนิดให้ความร้อนแบบสองลูกกลิ้ง อุณหภูมิ ลูกกลิ้งหน้าและลูกกลิ้งหลังเท่ากับ 165 และ 90 องศาเซลเซียส ความเร็วลูกกลิ้งหน้าและลูกกลิ้งหลัง 1 และ 2 รอบต่อนาที เวลาในการผสมประมาณ 30 นาทีต่อ 1 ชิ้นงาน แล้วจึงนำชิ้นงานออกมาทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง



p-Cl-DBS

รูปที่ 1 โครงสร้างของ DMDBS และ p-Cl-DBS

2.2 การขึ้นรูปคอมโพสิตด้วยเครื่องขึ้นรูปโดยใช้แม่พิมพ์แบบอัด (Compression molding)

นำชิ้นงานที่ได้จากการคอมพาวนด์ใส่ในแม่แบบขนาด 15 x 15 x 0.1cm ให้ความร้อนแก่ชิ้นงานที่ 165 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที อัด 5 นาที ความดันขณะอัด 110 kg/m³ ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที นำชิ้นงานออกจากแม่แบบ ตัวอย่างที่ได้เรียกว่า Non isothermal crystallization

2.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

ชิ้นงานที่ได้จากการกดอัด น้ำหนัก 10-15 มิลลิกรัม นำมาศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeters ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DSC 1 โดยให้ความร้อนครั้งแรกจาก 25 ถึง 180 องศาเซลเซียส อัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นลดอุณหภูมิจาก 180 ถึง 25 องศาเซลเซียส อัตรา 50 องศาเซลเซียสต่อนาที และให้ความร้อนอีกครั้งจาก 25 ถึง 180 องศาเซลเซียส อัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

2.4 การศึกษาความหนืดด้วยเครื่อง Rotational rheometer

ชิ้นงานที่ได้จากการกดอัด ตัดขนาดกว้างและยาว 3 เซนติเมตร ทดสอบด้วยเครื่อง Rotational Rheometer ยี่ห้อ Malvern-Bohlin รุ่น Gemini 200 HR โดยนำชิ้นงานมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 วินาที จากนั้นทดสอบ Dynamic frequency sweep จาก 0.1 -500 เรเดียนต่อวินาที ความเครียด 1 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผลที่ได้จะรายงานเป็นค่า Storage modulus (G'), Loss modulus (G''), Complex viscosity (η^*) และ Tan δ

2.5 การศึกษาสมบัติวิสโคอีลาสติกด้วยเทคนิค DMA

ชิ้นงานที่ได้จากการกดอัดหนา 3 มิลลิเมตร ตัดขนาด 1.3 x 3.5 เซนติเมตร ทดสอบด้วยเครื่อง Dynamic mechanical analyzer ยี่ห้อ TA instrument รุ่น Q800 V20.6 Build 24 ทดสอบแบบ Temperature sweep โดยให้ความร้อนกับชิ้นงานจนกระทั่งอุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส คงไว้ที่ 35 องศาเซลเซียสนาน 5 นาที จากนั้นให้ความร้อนไปจนถึง 130 องศาเซลเซียสด้วยอัตรา 2 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่ความถี่ 1 เฮิรตซ์ แอมพลิจูด 15 ไมโครเมตร

2.6 การขึ้นรูปโดยเทคนิคแบบสุญญากาศ (Vacuum thermoforming)

นำแผ่นพลาสติกได้จากการกดอัด หนา 0.5 มิลลิเมตร มาติดตั้งกับแท่นยึดของเครื่องทดสอบขึ้นรูปแบบสุญญากาศดังรูปที่ 2 แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 60 70 และ 80 องศาเซลเซียส ในตู้อบเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำมาประกอบกับแท่นขึ้นรูปและเครื่องดูดฝุ่นขนาด 1,000 วัตต์ (เพื่อทำให้เป็นสุญญากาศ) เมื่อพลาสติกเกิดการแนบชิดไปกับแม่พิมพ์ เป็นเวลา 10 วินาที นำแผ่นพลาสติกออกจากแท่นยึดเพื่อดูลักษณะทางกายภาพต่อไป



รูปที่ 2 การขึ้นรูปแบบสุญญากาศ

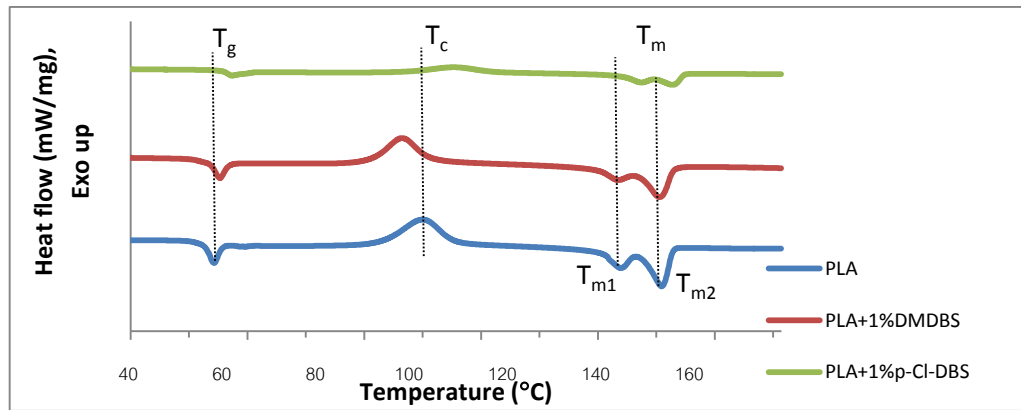
3. ผลและอภิปราย

3.1 การศึกษาสมบัติทางความร้อนโดยเทคนิค DSC

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่คาดว่าจะมีผลต่อสมบัติทางความร้อนของ PLA ได้แก่ ชนิดของสารเติมแต่ง ความเข้มข้นของสารเติมแต่งและเวลาในการตกผลึกของ PLA โดยศึกษาอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว อุณหภูมิหลอมและอุณหภูมิตกผลึกของ PLA และร้อยละการเกิดผลึก

3.1.1 ผลของชนิดของสารเติมแต่ง

ผลของอนุพันธ์ซอร์บิทอล 2 ชนิด ได้แก่ DMDBS และ p-CI-DBS ต่ออุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว อุณหภูมิตกผลึก อุณหภูมิหลอม และร้อยละการเกิดผลึก ซึ่งผล DSC แสดงได้ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 DSC heating thermograms (first heat) ของ PLA ที่เติมและไม่เติมสารเติมแต่ง ที่สภาวะ Non-isothermal

จากรูปที่ 3 พบว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ของ PLA ที่เติมสารอนุพันธ์ทั้ง 2 ชนิด มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากสารเติมแต่งที่เติมลงไปมีผลขัดขวางการเคลื่อนตัวของสายโซ่หลักของ PLA ในขณะที่อุณหภูมิตกผลึก (T_c) ของ PLA ที่เติม DMDBS มีค่าลดลง ซึ่งจะทำให้การตกผลึกของ PLA เกิดได้ยากขึ้น ส่วน PLA ที่เติม p-CI-DBS มี T_c เพิ่มขึ้น ทำให้ PLA ตกผลึกได้เร็ว อุณหภูมิหลอม (T_m) ของ PLA ที่เติม p-CI-DBS มีค่าสูงกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่งและที่เติม DMDBS เล็กน้อย อุณหภูมิหลอมพบ 2 ช่วง อาจเนื่องจากการตกผลึกที่สภาวะ Non-isothermal ทำให้มีผลึกหลายขนาดจึงเกิด melting-recrystallization-remelting (mrr) [3] ขึ้น จึงทำให้เกิดเป็นลักษณะที่คูลค่าต่างๆ จะแสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 T_g , T_c , T_m , และร้อยละความเป็นผลึกของ PLA ที่เติม DMDBS และ p-CI-DBS 1% โดยน้ำหนัก ที่สภาวะ Non-isothermal (first heat และ second heat)

Sample	$T_g(^{\circ}\text{C})$		$T_c(^{\circ}\text{C})$		$T_{m1}(^{\circ}\text{C})$		$T_{m2}(^{\circ}\text{C})$		% X_c
	Onset	Peak	Onset	Peak	Onset	Peak	Onset	Peak	
PLA (1 st)	55.68	57.65	93.52	102.36	141.26	144.59	149.38	153.26	19.44
PLA+1%DMDBS (1 st)	56.70	58.91	91.48	97.94	140.64	143.86	148.98	152.95	15.06
PLA+1%p-CI-DBS (1 st)	59.73	61.46	99.25	109.15	145.69	148.91	152.40	155.99	12.36
PLA (2 nd)	50.72	54.86	92.63	100.79	140.74	143.75	148.56	153.40	25.16
PLA+1%DMDBS (2 nd)	51.77	55.45	90.33	96.78	139.80	142.69	147.65	152.76	21.15
PLA+1%p-CI-DBS (2 nd)	59.28	62.39	101.68	110.08	146.12	149.07	153.04	156.24	13.63

จากตารางที่ 1 เมื่อให้ความร้อนครั้งแรกพบว่า T_g มีค่าใกล้เคียงกันแต่ PLA ที่เติม p-CI-DBS มีค่ามากกว่า อาจกล่าวได้ว่า การเติม p-CI-DBS ทำให้สายโซ่หลักขยับตัวได้ยากกว่า PLA บริสุทธิ์ ส่วน T_c นั้น PLA ที่เติม DMDBS 1% โดยน้ำหนักจะมีค่าน้อยกว่า PLA บริสุทธิ์ ส่วน PLA ที่เติม p-CI-DBS จะมีค่ามากกว่า PLA บริสุทธิ์ ในขณะที่ T_m นั้นจะเกิดเป็น 2 ช่วงเนื่องจากเกิด melting-recrystallization-remelting (mrr) ดังได้อธิบายไว้ข้างต้น ร้อยละความเป็นผลึกมีค่าลดลงเมื่อเติมสารเติมแต่งทั้ง คัดว่าสารเติมแต่งที่เติมลงไปนั้น น่าจะไปขัดขวางการเกิดผลึกของ PLA ทำให้โอกาสที่สายโซ่ของ PLA จะเกิดผลึกและเรียงตัวอย่างใกล้ชิดกันและเป็นระเบียบเกิดขึ้นได้ยาก เมื่อให้ความร้อนกับตัวอย่างอีกครั้ง พบว่า T_g มีค่าใกล้เคียงกัน แต่ PLA ที่เติม p-CI-DBS มีค่ามากกว่า อธิบายได้เช่นเดียวกับการให้ความร้อนครั้งแรก ในขณะที่ T_c ของ PLA ที่เติม DMDBS จะมีค่าน้อยกว่า PLA บริสุทธิ์เล็กน้อย ส่วน PLA ที่เติม p-CI-DBS มีค่ามากกว่า PLA บริสุทธิ์ และร้อยละความ

เป็นผลึกมีค่าลดลงเมื่อเติมสารเติมแต่งทั้งสองชนิดเช่นเดียวกับการให้ความร้อนครั้งแรก เมื่อเปรียบเทียบค่าร้อยละความเป็นผลึกพบว่าการให้ความร้อนครั้งที่สองมีค่าสูงกว่าการให้ความร้อนครั้งแรกน่าจะเกิดจาก self-nucleation ของ PLA และสายโซ่ของ PLA เกิดผลึกและเรียงตัวใกล้ชิดกันและเป็นระเบียบเกิดขึ้นได้

3.1.2 ผลของความเข้มข้นของสารเติมแต่ง

เพื่อศึกษาปริมาณของสารอนุพันธ์ของรีโพลีเอสเตอร์ที่มีความร้อนของ PLA ในงานวิจัยนี้จึงเปรียบเทียบปริมาณของสารเติมแต่ง 1% และ 3% โดยน้ำหนัก ผลที่ได้จะแสดงดังตารางที่ 2

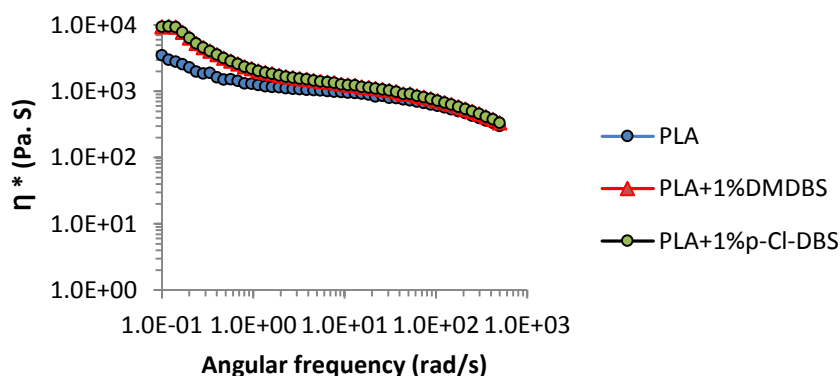
ตารางที่ 2 T_g , T_c , T_m และร้อยละความเป็นผลึกของ PLA ที่เติม DMDBS และ p-CI-DBS 1% และ 3% โดยน้ำหนัก ที่สภาวะ Non-isothermal

Sample	$T_g(^{\circ}\text{C})$		$T_c(^{\circ}\text{C})$		$T_{m1}(^{\circ}\text{C})$		$T_{m2}(^{\circ}\text{C})$		%X _c
	Onset	Peak	Onset	Peak	Onset	Peak	Onset	Peak	
PLA	50.72	54.86	92.63	100.79	140.74	143.75	148.56	153.40	25.16
PLA+1%DMDBS	51.77	55.45	90.33	96.78	139.80	142.69	147.65	152.76	21.15
PLA+3%DMDBS	59.58	62.75	101.56	111.46	146.19	149.47	153.09	155.73	8.66
PLA+1%p-CI-DBS	59.28	62.39	101.68	110.08	146.12	149.07	153.04	156.24	13.63
PLA+3%p-CI-DBS	58.58	61.38	101.49	109.65	144.22	147.39	151.66	155.05	15.24

จากตารางที่ 2 เมื่อเติม 1% DMDBS พบว่า T_g ใกล้เคียงกันกับ PLA แต่ T_g ของ PLA ที่เติม DMDBS 3% โดยน้ำหนักนั้นมีการเพิ่มขึ้นจาก PLA บริสุทธิ์เป็นอย่างมากอาจเนื่องจากปริมาณที่มากส่งผลให้เกิดความเกาะกันมาก ทำให้ขัดขวางสายโซ่ของ PLA ส่วน T_c ของ PLA ที่เติม DMDBS 1% โดยน้ำหนัก มีค่าน้อยกว่า PLA บริสุทธิ์และ PLA ที่เติม DMDBS 3% โดยน้ำหนัก มีค่ามากกว่า PLA บริสุทธิ์เป็นอย่างมาก ทำให้ตกผลึกได้เร็วกว่า PLA บริสุทธิ์ ส่วน T_m มีค่าใกล้เคียงกันและเป็นลักษณะเป็น 2 พีกเช่นเดิม ร้อยละความเป็นผลึกลดลงเมื่อความเข้มข้นของ DMDBS เพิ่มขึ้นอาจเนื่องจากเกิดการรวมตัวกันเองของ DMDBS ทำให้ขัดขวางการเกิดผลึกของ PLA ในขณะที่ความเข้มข้นของ p-CI-DBS เพิ่มขึ้นพบว่า T_g สูงกว่า PLA บริสุทธิ์ อาจเนื่องจาก p-CI-DBS ทำให้เกิดความเกาะกันสายโซ่โมเลกุลของ PLA ขยับได้ยากขึ้น ส่วน T_c ของ PLA ที่เติม p-CI-DBS สูงกว่า PLA บริสุทธิ์ ทำให้เกิดการตกผลึกได้เร็วและ T_m ของ PLA ที่เติม p-CI-DBS มีค่ามากกว่า PLA บริสุทธิ์และเป็นลักษณะ 2 พีกเช่นเดียวกับการเติม DMDBS และร้อยละความเป็นผลึกลดลงเมื่อเติม p-CI-DBS อาจเนื่องจากสารเติมแต่งไปขัดขวางการเกิดผลึกทำให้ PLA ตกผลึกได้ยากและไร้ระเบียบ และปริมาณของ p-CI-DBS ที่เพิ่มขึ้นก็ไม่มีผลต่อร้อยละความเป็นผลึกมากนัก

3.2 การศึกษาสมบัติความหนืด (Rheology)

เพื่อศึกษาผลของการเติมสารอนุพันธ์ของรีโพลีเอสเตอร์ทั้งสองชนิดต่อความหนืดของ PLA เพื่อเป็นข้อมูลสำหรับการขึ้นรูปแบบสัญญาณ โดยทดสอบการตอบสนองต่อความถี่เชิงมุมจาก 0.1-500 rad/s อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ความเครียด 1% ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4

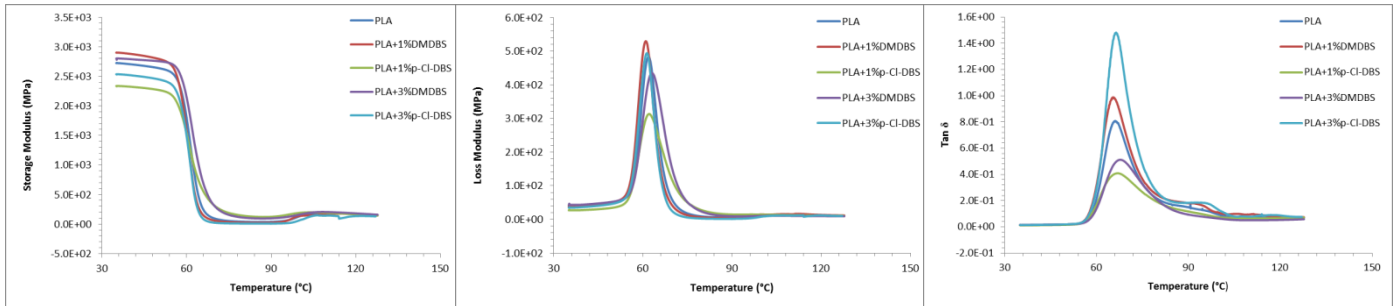


รูปที่ 4 ค่า complex viscosity (η^*) ของ PLA และ PLA ที่เติม DMDBS และ p-CI-DBS 1% โดยน้ำหนัก

จากรูปที่ 4 เมื่อความถี่ต่ำค่า complex viscosity ของ PLA บริสุทธิ์มีค่าต่ำกว่าค่า complex viscosity ของ PLA+1%DMDBS และ PLA+1%p-CI-DBS และลดลงเรื่อยๆ จนกระทั่งที่ความถี่ประมาณ 10 rad/s ค่า complex viscosity มีค่าใกล้เคียงกันทั้งหมดและ complex viscosity ลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น สารเติมแต่งทั้งสองชนิดให้ผลไม่ต่างกัน เนื่องจากสารเติมแต่งทั้งสองชนิดเมื่ออยู่ในตัวทำละลายหรือพอลิเมอร์หลอมมีรูปร่างเป็นเส้นใยขนาดเล็กมากส่งผลทำให้ความหนืดของ PLA สูงขึ้น เมื่อเทียบกับ PLA บริสุทธิ์

3.3 การศึกษาสมบัติวิสโคอีลาสติก (Viscoelastic)

เพื่อศึกษาพฤติกรรมของพอลิเมอร์เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ โดยใช้เทคนิค DMA ซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าต่างๆ คล้ายกับการศึกษา Rheology รูปที่ 5 แสดงค่า storage modulus ค่า loss modulus และ Tan δ ตามลำดับ



รูปที่ 5 (a) ค่า storage modulus (G') (b) ค่า loss modulus (G'') (c) ค่า Tan δ ของ PLA ที่เติมและไม่เติมสารเติมแต่ง

จากรูปที่ 5(a) พบว่าที่อุณหภูมิต่างๆ storage modulus ของ PLA ที่เติม DMDBS 1% และ 3% โดยน้ำหนัก มีค่ามากกว่า storage modulus ของ PLA บริสุทธิ์และ PLA ที่เติม p-CI-DBS 1% และ 3% โดยน้ำหนัก อาจเนื่องจากการเติม DMDBS ลงไปใน PLA จะทำให้มี storage modulus สูงขึ้น แสดงสมบัติยืดหยุ่น (elastic) มากกว่า PLA ที่เติม p-CI-DBS และ PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ส่วน PLA ที่เติม p-CI-DBS ทั้ง 1% และ 3% มีค่า storage modulus น้อยกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ซึ่งจะแสดงสมบัติหนืด (viscous) แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเหนือ T_g ไปทำให้ PLA ที่เติม DMDBS 3% โดยน้ำหนักและ PLA ที่เติม p-CI-DBS 1% โดยน้ำหนักมีค่า storage modulus สูงกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ซึ่งจะแสดงสมบัติ Elastic มากกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ส่วน PLA ที่เติม DMDBS 1% โดยน้ำหนักและ PLA ที่เติม p-CI-DBS 3% โดยน้ำหนักนั้นมีค่า storage modulus น้อยกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ซึ่งจะแสดงสมบัติ Viscous มากกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง

จากรูปที่ 5(b) พบว่า loss modulus มีค่าเพิ่มขึ้นจนสูงสุดที่ประมาณ 60 องศาเซลเซียส PLA ที่เติม DMDBS 1% โดยน้ำหนักและ p-CI-DBS 3% โดยน้ำหนัก ค่า loss modulus สูงกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ซึ่งจะแสดงสมบัติ Viscous มากกว่า PLA ส่วน PLA ที่เติม DMDBS 3% โดยน้ำหนักและ p-CI-DBS 1% โดยน้ำหนัก ค่า loss modulus ต่ำกว่า PLA ซึ่งจะแสดงสมบัติ Elastic มากกว่า PLA และเกิดการเลื่อน T_g ไปทางอุณหภูมิสูงกว่าของ PLA ที่เติม DMDBS 3% โดยน้ำหนัก อาจเนื่องจากการเติม DMDBS ลงไปในปริมาณมากๆ ทำให้เกิดการรวมตัวกันของ DMDBS ด้วยพันธะไฮโดรเจน ซึ่งอาจทำให้สายโซ่ PLA ขยับได้ยากขึ้น

จากรูปที่ 5(c) พบว่าค่า Tan δ จะมีค่าเพิ่มขึ้นจนมีค่าสูงที่สุดที่ประมาณ 65 องศาเซลเซียส PLA ที่เติม DMDBS 1% โดยน้ำหนักและ p-CI-DBS 3% โดยน้ำหนัก ค่า Tan δ สูงกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ซึ่งจะแสดงสมบัติ Viscous มากกว่า PLA ส่วน PLA ที่เติม DMDBS 3% โดยน้ำหนักและ p-CI-DBS 1% โดยน้ำหนักมีค่า Tan δ ต่ำกว่า PLA ที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ซึ่งจะแสดงสมบัติ Elastic มากกว่า และเกิดการเลื่อนของ T_g ของ PLA ที่เติม DMDBS 3% โดยน้ำหนัก อธิบายได้ทำนองเดียวกับ loss modulus

3.4 การขึ้นรูปโดยเทคนิคแบบสูญญากาศ

ตารางที่ 3 ผลการขึ้นรูป PLA ที่เติมสารเติมแต่ง โดยใช้อุณหภูมิในการ preheat พอลิเมอร์ 70 องศาเซลเซียส เวลา preheat 5 นาที เวลาในการดูดอากาศออกจากแม่พิมพ์ 10 วินาที

ตัวอย่าง	ความหนาเฉลี่ย (mm)	อุณหภูมิ preheat (°C)	ความใสก่อนขึ้นรูป	ความใสหลังขึ้นรูป	ความแนบชิดแม่พิมพ์
PLA	0.27	70	1	1	3
PLA	0.27	80	1	2	4
PLA+1%DMDBS	0.29	70	1	1	3
PLA+1%DMDBS	0.29	80	1	2	4
PLA+1%p-CI-DBS	0.28	70	1	1	3
PLA+1%p-CI-DBS	0.28	80	1	2	4
PLA+3%DMDBS	0.28	70	3	3	2
PLA+3%DMDBS	0.28	80	3	3	4
PLA+3%p-CI-DBS	0.32	70	1	1	3
PLA+3%p-CI-DBS	0.32	80	1	1	4

*หมายเหตุ ความใสหลังขึ้นรูป 1 = โปร่งใส, 2 = ชุ่นโปร่งแสง, 3 = ชุ่นทึบแสง

ความแนบชิดแม่พิมพ์ 1 = ไม่เปลี่ยนแปลง, 2 = แนบชิดน้อย, 3 = แนบชิดปานกลาง, 4 = แนบชิดมาก

จากตารางที่ 3 ในการ preheat ขึ้นงานที่ 70 องศาเซลเซียสนั้นทำให้ขึ้นงานยังคงความใสของชิ้นงานก่อนการขึ้นรูปให้ได้ แต่ความแนบชิดแม่พิมพ์นั้นยังน้อยกว่า 80 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้ชิ้นงานมีความแนบชิดกับแม่พิมพ์มากที่สุด แต่ความใสน้อยกว่าการ preheat ที่ 70 องศาเซลเซียส และพบว่า PLA+3%p-CI-DBS ที่ 80 องศาเซลเซียสมีความใสเท่ากับก่อนขึ้นรูปอาจเนื่องจากปริมาณของสารเติมแต่งที่เติมลงไปนั้นไปเกาะกับสายโซ่โมเลกุลของ PLA ทำให้เกิดความเกาะก่ทำให้จัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ยากทำให้ชิ้นงานมีความใสมากและมีความแนบชิดดี ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิสูงกว่า T_g มาก แต่ PLA+3%DMDBS มีลักษณะชุ่นทึบแสงก่อนขึ้นรูปที่ทำการ preheat ที่ 70 และ 80 องศาเซลเซียส อาจเนื่องจากปริมาณของ DMDBS ที่เติมลงไปนั้นมากอาจเกิดการรวมตัวกันเองของ DMDBS ทำให้เกิดสีขาวขุ่น ในขณะที่ชิ้นงานอื่นๆ มีความชุ่นแต่โปร่งแสง เมื่อ preheat ที่ 80 องศาเซลเซียส เนื่องจากพอลิเมอร์มีความอ่อนตัวมาก เมื่อดูดอากาศออกจะทำให้เกิด Orientation มาก เมื่อเย็นตัวลงทำให้เกิดการเรียงตัวใหม่ของผลึกซึ่งทำให้เกิดความใกล้ชิดกันและเป็นระเบียบของโมเลกุลได้มาก จึงทำให้เกิดลักษณะชุ่นขึ้น

4. บทสรุป

จากการศึกษาพบว่าเมื่อเติมสารเติมแต่งทั้งสองชนิดทำให้อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของ PLA เพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่สภาวะ Non-isothermal อุณหภูมิตกผลึกลดลงเมื่อเติม DMDBS 1% โดยน้ำหนัก และเพิ่มขึ้นเมื่อเติม DMDBS 1% โดยน้ำหนัก และ p-CI-DBS 1% และ 3% โดยน้ำหนัก ร้อยละการเกิดผลึกลดลง ความใสของ PLA ที่เหมาะสมในการขึ้นรูปแบบสุญญากาศ เตรียมได้จาก 1% โดยน้ำหนัก DMDBS และ p-CI-DBS ตกผลึกในสภาวะ Non-isothermal สารเติมแต่งทั้งสองชนิดมีผลทำให้ความเหนียวและสมบัติ elastic เพิ่มขึ้น การขึ้นรูปแบบสุญญากาศพบว่าอุณหภูมิในการ preheat ที่เหมาะสมเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส เนื่องจากชิ้นงานยังคงความใสและความแนบชิดแม่พิมพ์ดี

5. กิตติกรรมประกาศ

รศ.ดร.ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล สำหรับการอนุเคราะห์เทคนิค DMA และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

6. เอกสารอ้างอิง

[1] Wang, K. , Zhou, C. , Tang, C. , Zhang, Q. , Du, R., Fu, Q. , Li, L.(2009). Rheologically determined negative influence of increasing nucleating agent content on the crystallization of isotactic polypropylene, *Polymer* , 50, 696–706

- [2] <http://www.chemikinternational.com/year-2013/year-2013-issue-3/sorbitol-and-cellulose-derivatives-as-gelling-agents-jaworska-m-vogt-o/>(วันที่สืบค้น 20 ธ.ค. 56)
- [3] Xu, Z., Niu, Y., Yang, L., Xie, W., Li, H., Gan, Z., Wang, Z.(2010). Morphology, rheology and crystallization behavior of polylactide composites prepared through addition of five-armed star polylactide grafted multiwalled carbon nanotubes. *Polymer*, 51(3), 730–737
- [4] Xu Y., You M., X., Qu J., (2009).Melt rheology of poly(lactic acid) plasticized by epoxidized soybean oil. *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, 14 , 4, 349-354
- [5] Lai, W.C. and Liao, J.P.(2013). Nucleation and crystal growth kinetics of poly(l-lactic acid) with self-assembled DBS nanofibrils. *Materials Chemistry and Physics*, 139, 1, 161-168

การตรวจวัดกรดอะมิโนฮิสทีดินด้วยเทคนิคการถูกแทนที่ของอินดิเคเตอร์ โดยใช้สารประกอบไดนิวเคลียร์คอปเปอร์ (II) กับสีย้อม Indicator Displacement Assay for Histidine Detection Using Dinuclear Copper(II) Complex with Dye

พิชญา เพ็ญยมี¹, สรายุทธ เวชสิทธิ์², ธวัชชัย ตันทุลานี² และ จอมใจ สุกใส^{1*}

Pishaya Fueiymee¹, Sarayut Watchasit², Thawatchai Tuntulani² and Chomchai Suksai^{1*}

¹ภาควิชาเคมี และศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

ได้ศึกษาการนำเอนเซมเบิลที่เตรียมจากสารประกอบไดนิวเคลียร์ของคอปเปอร์ (II) (Cu_2L) กับฟลูออเรสเซนต์อินดิเคเตอร์แคลซีน(Cal) มาใช้ในการตรวจวัดกรดอะมิโนฮิสทีดินด้วยเทคนิคการถูกแทนที่ของอินดิเคเตอร์ในสารละลาย 80/20(%v/v) MeCN/ H_2O ใน 10mM HEPES บัฟเฟอร์ที่ pH 7.4 จากการศึกษาพบว่ามีเพียงกรดอะมิโนฮิสทีดินเท่านั้นที่สามารถเข้าไปแทนที่อินดิเคเตอร์Calในโครงสร้างของเอนเซมเบิลได้ในขณะที่กรดอะมิโนชนิดอื่นๆ ไม่ส่งผลรบกวนต่อการตรวจวัดได้แต่อย่างใด

คำสำคัญ : การถูกแทนที่ของอินดิเคเตอร์, กรดอะมิโนฮิสทีดิน, สารประกอบไดนิวเคลียร์คอปเปอร์(II)

Abstract

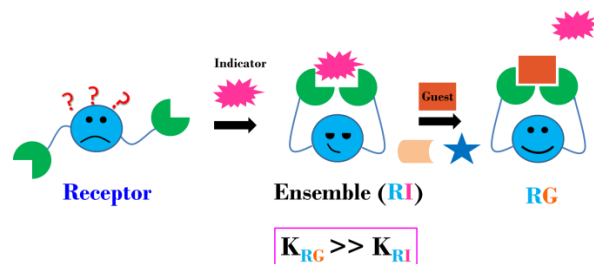
Formation of the ensemble between the dinuclear Cu (II) complexes (Cu_2L) with fluorescence dye Calcein(Cal) was studied, with the aim to exploit the determination of amino acids by the indicator displacement assay (IDA). The experiments were carried out in an aqueous solution of 80/20 (%v/v) MeCN/ H_2O in the presence of 10 mM HEPES buffer pH 7.4. It was found this ensemble could sense Histidine selectively, whereas other amino acids could not.

Keywords: Indicator displacement assay (IDA), Histidine, Dinuclear Cu (II) complex

*Corresponding author. E-mail:jomjai@buu.ac.th

1. บทนำ

เทคนิคการถูกแทนที่ของอินดิเคเตอร์ (Indicator Displacement Assays, IDAs) (Wiskur, S.L., Lavigne, J.J., Ait-H., and Anslyn, E.V., 2001) เป็นวิธีหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจจากนักวิจัยเพื่อนำไปพัฒนาเซ็นเซอร์ทางเคมี เนื่องจากเทคนิคดังกล่าวมีข้อดีหลายประการ อาทิเช่น เป็นเทคนิคที่อาศัยการเกิดอันตรกิริยาแบบนอน-โควาเลนต์ในการเชื่อมต่อระหว่างหน่วยโมเลกุลตัวรับ (Receptor) กับหน่วยให้สัญญาณ (Indicator) จึงทำให้สามารถลดความยุ่งยากในการเตรียมโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่มีความจำเพาะเพื่อใช้ในการตรวจวัด และที่สำคัญคือสามารถเปลี่ยนชนิดของอินดิเคเตอร์ที่นำมาใช้ในการเชื่อมต่อกับโมเลกุลของรีเซปเตอร์ชนิดเดียวกันได้ทำให้สามารถตรวจวัดสารที่สนใจ ได้หลายชนิดโดยใช้โมเลกุลตัวรับเพียงชนิดเดียว (Nguyen, B.T. and Anslyn, E.V., 2006; Zhang, T. and Anslyn, E.V., 2007)

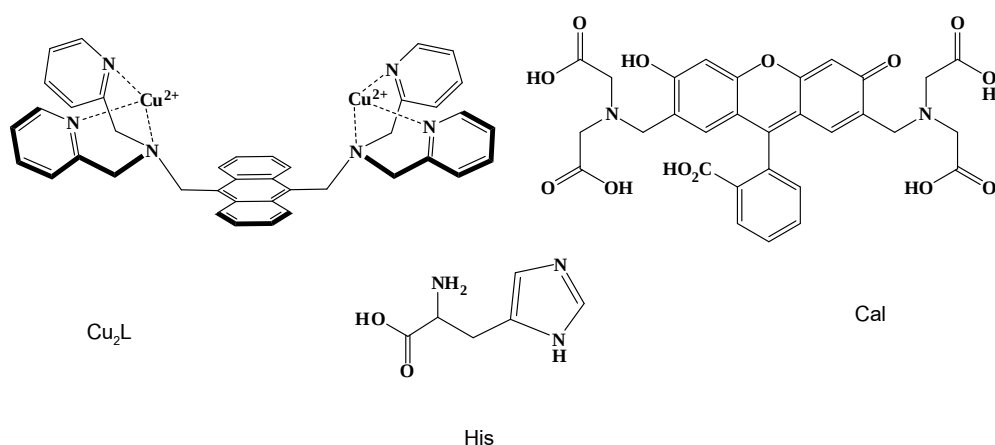


รูปที่ 1 กลไกการทำงานของเทคนิคการถูกแทนที่ของอินดิเคเตอร์

หลักการตรวจวัดของวิธีการดังกล่าวคือเมื่อโมเลกุลรีเซปเตอร์เกิดอันตรกิริยาแบบนอน-โควาเลนต์กับอินดิเคเตอร์จะได้โมเลกุลที่เรียกว่าเอนเซมเบิล (Ensemble) ซึ่งจะให้สัญญาณเชิงแสงแตกต่างไปจากรีเซปเตอร์และอินดิเคเตอร์ในรูปอิสระเมื่อสารที่สนใจสามารถเข้าไปแทนที่อินดิเคเตอร์ในโครงสร้างของเอนเซมเบิลจะส่งผลให้สัญญาณเชิงแสงของสารละลายเปลี่ยนแปลงกลับมาเป็นของอินดิเคเตอร์อิสระ การที่โมเลกุลของสารที่สนใจจะสามารถเข้าไปแทนที่อินดิเคเตอร์ได้นั้นค่าคงที่ความเสถียรของสารประกอบระหว่างสารที่สนใจกับรีเซปเตอร์ (K_{RG}) จะต้องมากกว่าค่าคงที่ความเสถียรของสารประกอบของเอนเซมเบิล (K_{RI}) ซึ่งกลไกการทำงานของเทคนิคการถูกแทนที่ของอินดิเคเตอร์แสดงได้ดังรูปที่ 1 ปัจจุบันจึงได้มีการนำเทคนิค IDAs มาใช้ในการหาตรวจวัดกรดอะมิโนชนิดต่างๆ อย่างกว้างขวาง (Dorn, I.T., Neumaier, K.R., and Tampe, R., 1998 ; Grawe, T., Schrader, T., Finocchiaro, P., Consiglio, G., and Failla, S., 2001; Hortala, M.A., Fabbri, L., Marcotte, N., Stomeo, F., and Taglietti, A., 2002; Leung, D., and Anslyn, E. V., 2008; Leung, D., Folmer-Andersen, J.F., Lynch, V.M., and Anslyn, E.V., 2008; Schmuck, C., and Geiger, L., 2005; Yang, R., Wang, K., Long, L., Xiao, D., Yang, X., and Tan, W., 2002)

ในปัจจุบันเป็นที่ทราบกันดีว่ากรดอะมิโนฮิสทีดินได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวบ่งชี้ทางชีวภาพในร่างกายของหญิงที่มีภาวะความดันโลหิตสูงขณะตั้งครรภ์ ซึ่งภาวะดังกล่าวนั้นจะมีปริมาณของไกลโคโปรตีนที่มีกรดอะมิโนฮิสทีดินเป็นองค์ประกอบหลัก (Histidine-Rich Glycoprotein หรือ HRG) อยู่ในสถานะที่ต่ำกว่าปกติ (Bolin, M., Akerud, P., Hansson, A., and Akerud, H., 2011) เทคนิคที่นำมาใช้ในการตรวจวัด HRG นั้นได้แก่ แคปิลลารีอิเล็กโตรโฟเรซิส-แมสสเปคโตรเมทรี (Cologna, S.M., Williams, B.J., Russell, W.K., Pai, P.J., Vigh, G. and Russell, D.H., 2011) ลิควิดโครมาโตกราฟี-แมสสเปคโตรเมทรี (Orioli, M., Aldini, G., Benfatto, M.C., Facino, R.M., and Carini, M., 2007) ซึ่งเทคนิคดังกล่าวนี้ต้องให้เครื่องมือที่มีราคาแพงและการวิเคราะห์มีขั้นตอนที่ยาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเสนอวิธีการ

ตรวจวัดกรดอะมิโนฮิสทีดินด้วยเทคนิคการถูกแทนที่ของอินดิเคเตอร์ โดยใช้สารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดไดนิวเคลียร์ของคอปเปอร์(II) กับลิแกนด์ที่เป็นอนุพันธ์ของแอนทราซีน (Cu_2L) เป็นโมเลกุลรีเซปเตอร์ และใช้อินดิเคเตอร์แคลซีน (Calcein หรือ Cal) เป็นหน่วยให้สัญญาณฟลูออเรสเซนส์ ซึ่งโครงสร้างของสารประกอบ Cu_2L อินดิเคเตอร์ Cal และกรดอะมิโนฮิสทีดิน (His) แสดงได้ดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 โครงสร้างของสารประกอบ Cu_2L อินดิเคเตอร์ Cal และกรดอะมิโน His

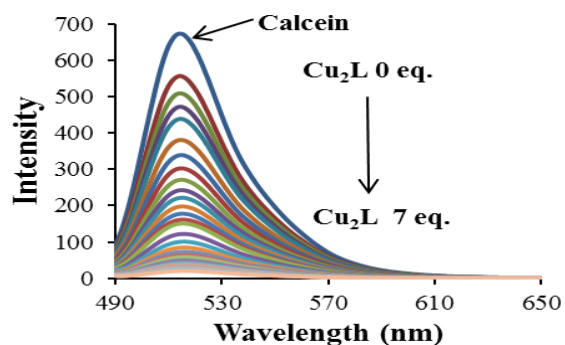
2. วิธีการทดลอง

การทำฟลูออเรสเซนส์ไทเทรชันทำในสารละลายผสม 80/20 (%v/v) $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ ใน 10 mM HEPES บัฟเฟอร์ ที่ pH 7.4 การหาค่าคงที่ความเสถียร ($\log \beta$) ของการเกิดเอนเซมเบิลและค่าคงที่ความเสถียรของสารประกอบ Cu_2L กับกรดอะมิโนฮิสทีดินคำนวณโดยใช้โปรแกรม SPECFIT (SPECFIT/32, Spectrum Software Associates. (2004))

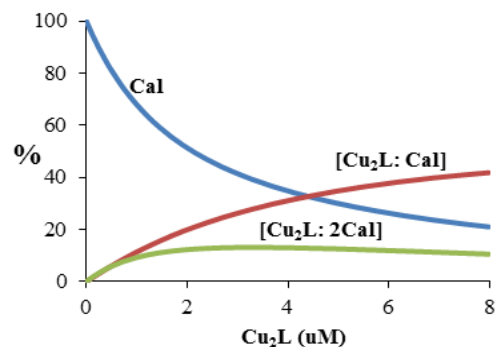
3. ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การหาค่าคงที่ความเสถียรของการเกิดเอนเซมเบิลระหว่าง Cu_2L กับ Calcein ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์ไทเทรชัน

ทำโดยการไทเทรตสารละลายของอินดิเคเตอร์ Cal ความเข้มข้น 2 μM ด้วยสารละลายของสารประกอบ Cu_2L ความเข้มข้น 50 μM หลังจากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากการไทเทรชันไปคำนวณหาค่า $\log \beta$ ของการเกิดเอนเซมเบิล จากการทดลองพบว่าสารละลายของอินดิเคเตอร์ Cal มีค่าความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนส์สูงสุดที่ความยาวคลื่น 514 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 485 \text{ nm}$) และเมื่อทำการไทเทรตสารละลาย Cu_2L ลงไปยังสารละลาย Cal พบว่าความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนส์ที่ความยาวคลื่น 514 nm มีค่าลดลงเนื่องจากคอปเปอร์(II) ไอออนเป็นตัว quencher ที่ดี ดังนั้นเมื่ออินดิเคเตอร์ Cal เกิดพันธะโคออร์ดิเนชันกับคอปเปอร์ (II) ในสารประกอบ Cu_2L จึงทำให้ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนส์ของอินดิเคเตอร์ Cal มีค่าลดลง ดังแสดงในรูปที่ 3



(ก)



(ข)

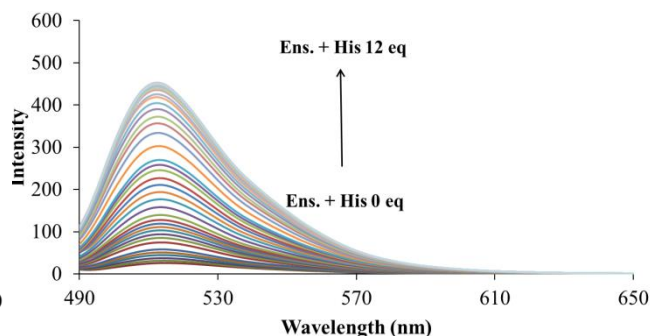
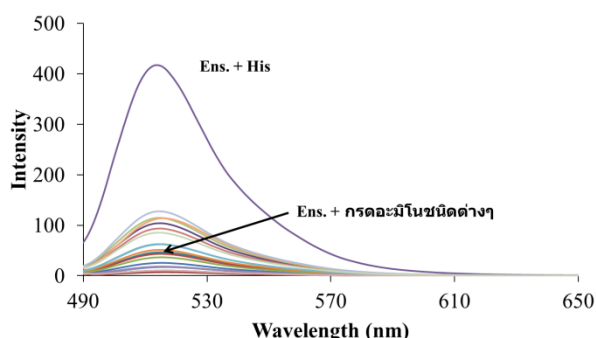
รูปที่ 3 (ก) ฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชันสเปกตรัมของอินดิเคเตอร์Calความเข้มข้น $2 \mu\text{M}$ ด้วยสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L ความเข้มข้น

$50 \mu\text{M}$ ในตัวทำละลาย 80/20 (%v/v) MeCN/ H_2O ใน 10 mM HEPES pH 7.4 ($\lambda_{\text{ex}}=485 \text{ nm}$) (ข) กราฟแสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ของเอนไซม์เบิลที่เตรียมจากสารประกอบ Cu_2L และอินดิเคเตอร์ Cal

จากการคำนวณค่า $\log\beta$ ของการเกิดเอนไซม์เบิลพบว่า $\log\beta_1 = 5.33 \pm 0.35$ และ $\log\beta_2 = 10.88 \pm 0.17$ ซึ่งตรงกับสปีชีส์ของเอนไซม์เบิล $[\text{Cu}_2\text{L} \cdot \text{Cal}]$ และ $[\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{Cal}]$ ตามลำดับ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าในช่วงแรกของการไทเทรตนั้นเอนไซม์เบิลที่มีอัตราส่วนของ $\text{Cu}_2\text{L}:\text{Cal}$ คือ 1:2 จะเกิดขึ้นก่อนเนื่องจากมีความเข้มข้นของ Cal มีค่ามากเกินไป แต่เมื่อทำการไทเทรตต่อไปความเข้มข้นของ Cu_2L จะมีค่าเพิ่มขึ้นดังนั้นความเข้มข้นของเอนไซม์เบิล $[\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{Cal}]$ จึงมีค่าน้อยลง ในขณะที่ความเข้มข้นของเอนไซม์เบิล $[\text{Cu}_2\text{L} \cdot \text{Cal}]$ จะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจากกราฟแสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ของเอนไซม์เบิลในระบบดังกล่าวจะเห็นได้ว่ามีสปีชีส์ $[\text{Cu}_2\text{L} \cdot \text{Cal}]$ เกิดขึ้นประมาณ 50% เมื่อสิ้นสุดการไทเทรต

3.2 การศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับกรดอะมิโนชนิดต่างๆ ของเอนไซม์เบิล

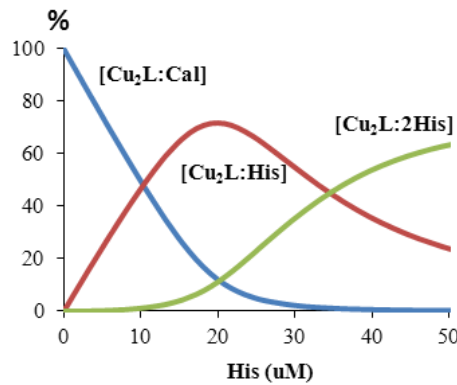
จากการศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับกรดอะมิโนชนิดต่างๆ ของเอนไซม์เบิล $[\text{Cu}_2\text{L} \cdot \text{Cal}]$ พบว่ามีเพียงกรดอะมิโนฮิสทีดินเท่านั้นที่สามารถทำให้ค่าความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของเอนไซม์เบิลที่ความยาว



คลื่น 514 nm ซึ่งเป็นของอินดิเคเตอร์ Cal ในรูปอิสระมีค่าเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4 (ก) ในขณะที่กรดอะมิโนชนิดอื่น ๆ นั้นไม่สามารถทำให้ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนส์ที่ความยาวคลื่นดังกล่าวเพิ่มขึ้นได้เลย แสดงให้เห็นว่าระบบของเอนไซม์เบ็ดดังกล่าวมีความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจวัดกรดอะมิโนฮิสทีดินได้เป็นอย่างดี

(ก)

(ข)



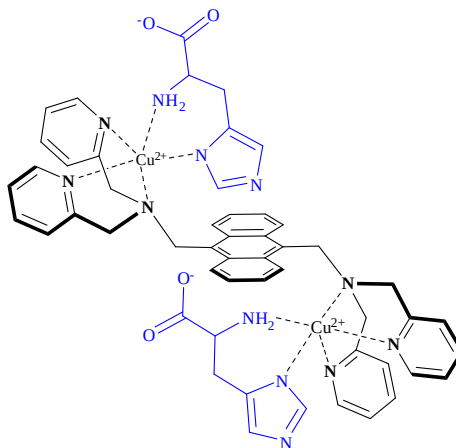
(ค)

รูปที่ 4(ก) สเปกตรัมฟลูออเรสเซนส์ของสารละลายเอนไซม์เบ็ด $[Cu_2L \cdot Cal]$ ในสภาวะที่มีกรดอะมิโนชนิดต่างๆ 3 equivalents อยู่ในระบบ (ข) ฟลูออเรสเซนส์ไทเทรชันของการไทเทรตสารละลายเอนไซม์เบ็ด $[Cu_2L \cdot Cal]$ ด้วยกรดอะมิโนฮิสทีดิน (400 μM) และ (ค) กราฟแสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ของสารประกอบ Cu_2L และกรดอะมิโนฮิสทีดินในตัวทำละลาย 80/20 (%v/v) MeCN/H₂O ใน 10 mM HEPES pH 7.4 (λ_{ex} = 485 nm)

3.3 การหาค่าคงที่ความเสถียรของการเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันระหว่าง Cu_2L กับ กรดอะมิโนฮิสทีดิน ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์ไทเทรชัน

เมื่อทำการไทเทรตสารละลายกรดอะมิโนฮิสทีดินความเข้มข้น 400 μM ลงในสารละลายเอนไซม์เบ็ด $[Cu_2L \cdot Cal]$ ความเข้มข้น 2 μM พบว่าค่าความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนส์ที่ความยาวคลื่น 514 nm มีค่าสูงขึ้น ดังแสดงในรูป 4(ข) แสดงว่ากรดอะมิโนฮิสทีดินสามารถเข้าไปแทนที่อินดิเคเตอร์ Cal ที่เกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ในโครงสร้างของเอนไซม์เบ็ดได้ เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตฟลูออเรสเซนส์ไทเทรชันไปคำนวณหาค่า $\log \beta$ ของการเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันระหว่าง Cu_2L กับ กรดอะมิโนฮิสทีดิน พบว่ามีค่า $\log \beta_1 = 6.71 \pm 0.36$ และ $\log \beta_2 = 11.84 \pm 0.61$ ซึ่งตรงกับสปีชีส์ของสารประกอบที่มีอัตราส่วนของ $Cu_2L:His$ คือ 1:1 $[Cu_2L \cdot His]$ และ 1:2 $[Cu_2L \cdot 2His]$ ตามลำดับ

เมื่อเปรียบเทียบค่า $\log \beta$ ของการเกิดเอนไซม์เบ็ดและการเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันกับกรดอะมิโนฮิสทีดินนั้น พบว่าการเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันของ Cu_2L กับ กรดอะมิโนฮิสทีดิน มีค่ามากกว่าการเกิดเอนไซม์เบ็ด ดังนั้นกรดอะมิโนฮิสทีดินจึงสามารถเข้าไปแทนที่อินดิเคเตอร์ Cal ในโครงสร้างของเอนไซม์เบ็ดได้ ซึ่งคาดว่าในสารประกอบโคออร์ดิเนชันระหว่างสารประกอบโคออร์ดิเนชัน Cu_2L กับกรดอะมิโนฮิสทีดินนั้น กรดอะมิโนฮิสทีดินจะใช้อะตอมไนโตรเจนของหมู่เอมีนและอิมิดาโซลเป็นอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์กับอะตอมคอปเปอร์(II) ดังแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 โครงสร้างที่เป็นไปได้ของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน $[Cu_2L \cdot 2His]$

4. สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาความเป็นไปได้ในการตรวจวัดกรดอะมิโนฮิสทีดิน ด้วยการถูกแทนที่ของอินดิเคเตอร์โดยใช้เอนไซม์ที่เกิดจากสารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดไดนิวเคลียร์ของคอปเปอร์(II) (Cu_2L) กับฟลูออเรสเซนต์อินดิเคเตอร์ Cal นั้นพบว่าเอนไซม์ดังกล่าวสามารถตรวจวัดกรดอะมิโนฮิสทีดินได้อย่างจำเพาะเจาะจง โดยปัจจัยที่ควบคุมความจำเพาะเจาะจง คือความกะทัดรัดของหมู่ฟิโคลิเลมีนในโครงสร้างของสารประกอบ Cu_2L ที่มีส่วนช่วยในการควบคุมระยะห่างระหว่างอะตอมของคอปเปอร์ทั้งสองอะตอม ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดไดนิวเคลียร์คอปเปอร์(II) Cu_2L สามารถใช้เป็นรีเซปเตอร์ในการตรวจวัดกรดอะมิโนฮิสทีดินโดยใช้อินดิเคเตอร์ Cal เป็นหน่วยให้สัญญาณ

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ทุนเมธีวิจัย สกว (RSA5580031) และทุนเมธีวิจัยอาวุโส สกว (RTA5380003) ของสำนักกองทุนสนับสนุนการวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- Bolin, M., Akerud, P., Hansson, A., and Akerud, H. (2011). Histidine-rich glycoprotein as an early biomarker of preeclampsia. *American Journal of Hypertension*, 1-6.
- Cologna, S.M., Williams, B.J., Russell, W.K., Pai, P.J., Vigh, G. and Russell, D.H. (2011). Studies of histidine as a suitable isoelectric buffer for tryptic digestion and isoelectric trapping fractionation followed by capillary electrophoresis mass spectrometry for proteomic analysis. *Analytical Chemistry*, 83, 8108–8114.

- Dorn, I.T., Neumaier, K.R., and Tampe, R. (1998). Molecular recognition of histidine-tagged molecules by metal-chelating lipids monitored by fluorescence energy transfer and correlation spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 2753-2763.
- Grawe, T., Schrader, T., Finocchiaro, P., Consiglio, G., and Failla, S. (2001). A new receptor molecule for lysine and histidine in water: strong binding of basic amino acid esters by a macrocyclic host. *Organic Letters*, 11(3), 1597-1600.
- Hortala, M. A., Fabbrizzi, L., Marcotte, N., Stomeo, F., and Taglietti, A. (2002). Designing the selectivity of the fluorescent detection of amino acids: a chemosensing ensemble for histidine. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 20-21.
- Leung, D., and Anslyn, E.V. (2008). Transitioning enantioselective indicator displacement assays for α -amino acids to protocols amenable to high-throughput screening. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 12328-12333.
- Leung, D., Folmer-Andersen, J.F., Lynch, V.M., and Anslyn, E.V. (2008). Using an enantioselective indicator displacement assay to determine the enantiomeric excess of α -amino acids. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 12318-12327.
- Nguyen, B.T. and Anslyn, E.V. (2006). Displacement assays. *Coordination Chemistry Reviews*, 250 (23-24), 3118-3127.
- Nordqvist, S., Kårehed, K., Stavreus-Evers, A., and Akerud, H. (2011). Histidine-rich glycoprotein polymorphism and pregnancy outcome: a pilot study. *Reproductive BioMedicine Online*, 23(2), 213-219.
- Orioli, M., Aldini, G., Benfatto, M.C., Facino, R.M., and Carini, M. (2007). HNE Michael adducts to histidine and histidine-containing peptides as biomarkers of lipid-derived carbonyl stress in urines: LC-MS/MS profiling in Zucker obese rats. *Analytical Chemistry*, 79, 9174-9184.
- Schmuck, C., and Geiger, L. (2005). Efficient complexation of n-acetyl amino acid carboxylates in water by an artificial receptor: unexpected cooperativity in the binding of glutamate but not aspartate. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 10486-10487.
- SPECFIT/32, Spectrum Software Associates. (2004). 197 M Boston Post Road West, Marlborough, MA, 01752 USA.
- Wiskur, S.L., Lavigne, J.J., Ait-H., and Anslyn, E.V. (2001). Teaching old indicator new tricks. *Accounts of Chemical Research*, 34(12), 963-972.
- Yang, R., Wang, K., Long, L., Xiao, D., Yang, X., and Tan, W. (2002). A selective optode membrane for histidine based on fluorescence enhancement of meso-meso-linked porphyrin dimer. *Analytical Chemistry*, 74, 1088-1096.
- Zhang, T. and Anslyn, E.V. (2007). Using an indicator displacement assay to monitor glucose oxidase activity in blood serum. *Organic Letters*, 9 (9), 1627-1629.

การพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนรายเดือนของจังหวัดอุดรธานี โดยโครงข่ายประสาทเทียม

Monthly Forecasting of Rainfall Amount of Udon Thani Province by Artificial Neural Network

กริช สมกันธา^{1*} และ วิไลพร กุลตังวัฒนา¹

Krit Somkantha^{1*} and Wilaiporn Kultangwattana¹

¹ สาขาวิชาวิทยาการคอมพิวเตอร์และเทคโนโลยีสารสนเทศ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรธานี

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้เสนอวิธีการพยากรณ์อากาศรายเดือนของปริมาณน้ำฝนของจังหวัดอุดรธานีโดยใช้โครงข่ายประสาทเทียม ซึ่งการพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญเป็นอย่างมากในการวางแผนการเพาะปลูกทางการเกษตร ในงานวิจัยวิธีการโครงข่ายประสาทเทียมถูกใช้สำหรับการปรับปรุงประสิทธิภาพของการพยากรณ์รายเดือนของปริมาณน้ำฝนโดยใช้โครงข่ายประสาทเทียมแบบถดถอยเพื่อการพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนรายเดือน ในงานวิจัยได้ใช้ข้อมูลปริมาณน้ำฝนเฉลี่ยตั้งแต่ปี พ.ศ. 2494-2555 ซึ่งเป็นข้อมูลปริมาณน้ำฝนรายเดือนในพื้นที่อำเภอเมือง จังหวัดอุดรธานี อีกทั้งในงานวิจัยประสิทธิภาพของวิธีการที่นำเสนอจะถูกเปรียบเทียบกับวิธีการของบ็อกซ์-เจนกินส์ เพื่อแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของขั้นตอนวิธีที่นำเสนอ โดยในงานวิจัยนี้ค่าเฉลี่ยเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ (MAPE) ถูกนำมาใช้เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของวิธีการที่นำเสนอและวิธีการที่นำมาเปรียบเทียบ โดยผลการทดลองของวิธีการโครงข่ายประสาทเทียมจะทำการเปรียบเทียบกับวิธีการของบ็อกซ์-เจนกินส์ ในข้อมูลชุดเดียวกัน จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการพยากรณ์โดยใช้โครงข่ายประสาทเทียมมีประสิทธิภาพที่ดีและมีความถูกต้องมากกว่าวิธีการของบ็อกซ์-เจนกินส์

คำสำคัญ : โครงข่ายประสาทเทียม / อนุกรมเวลา / เทคนิคการพยากรณ์

Abstract

This paper presents the monthly forecasting of rainfall amount of Udon Thani province by artificial neural network. The rainfall amount is an important factor for planning of agricultural cultivation of Udon Thani province. The artificial neural network technique was used for improving the performance of monthly forecasting of rainfall amount. The implemented method of artificial neural network was artificial neural network for regression for forecasting of monthly rainfall amount. In this paper, data are taken from the past records of 2494 to 2555 in Ahumpher Muaeng Udon Thani of rainfall amount. The performance of the algorithm was compared with Box-Jenkins method. The mean absolute percent error (MAPE) is used for testing the efficiency of the proposed method and compared method. Results from the artificial neural network were compared with results obtained from Box-Jenkins method on the same set of data. The results show that the proposed method performs very well and better accuracy than forecasting by Box-Jenkins method.

Keywords : Artificial Neural Network / Time Series Analysis / Forecasting Technique

*Corresponding author. E-mail : dr_krit@udru.ac.th

1. บทนำ

จังหวัดอุดรธานีตั้งอยู่บนภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทยมีพื้นที่ประมาณ 11,730,302 ตารางกิโลเมตร หรือประมาณ 7,331,438.75 ไร่ มีพื้นที่ในการทำการเกษตรประมาณ 4,588,747 ไร่ (62.59%) โดยมีพื้นที่ทำนา 2,446,846 ไร่ พื้นที่ทำไร่ 1,206,640 ไร่ พื้นที่ปลูกยางพารา 381,089 ไร่ พื้นที่ปลูกไม้ยืนต้น 133,487 ไร่ พื้นที่ปลูกผลไม้ 59,751 ไร่ และพื้นที่อื่นๆ 360,984 ไร่ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าจังหวัดอุดรธานีเป็นจังหวัดที่มีพื้นที่การเกษตรจำนวนมาก อาชีพเกษตรกรรมเป็นอาชีพที่มีความสำคัญกับจังหวัดเป็นอย่างมาก ในด้านเกษตรกรรมปริมาณน้ำฝนเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการทำการเกษตร ดังนั้นถ้ามีการพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนที่มีประสิทธิภาพจะทำให้ทั้งหน่วยงานที่ส่งเสริมด้านการเกษตรและประชาชนที่ทำงานด้านเกษตรจะสามารถวางแผนส่งเสริมให้เกษตรกรปลูกพืชที่เหมาะสมกับปริมาณน้ำฝนในช่วงต่างๆ ได้

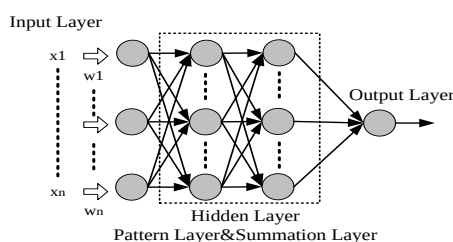
ปัจจุบันได้มีงานวิจัยที่ได้ทำการพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนจำนวนหลายงานวิจัยแต่อย่างไรก็ตามการพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนก็ยังมีความยุ่งยากและซับซ้อนเนื่องจากการพยากรณ์ในเขตร้อนจะเปลี่ยนแปลงบ่อย ดังเช่นการพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนของจังหวัดกาฬสินธุ์ (วราฤทธิ์ พานิชกิจโกศลกุล, 2549) การพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนจังหวัดหนองคาย (วราฤทธิ์ พานิชกิจโกศลกุล, 2550) การพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนจังหวัดนครราชสีมา (วราฤทธิ์ พานิชกิจโกศลกุล, 2548) และการพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนในภาคตะวันออกเฉียงเหนือ (วัศมี หนานสายอ, 2542) ถึงแม้จะมีการพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนในจังหวัดต่างแต่อย่างไรก็ตามในแต่ละจังหวัดก็จะมีสภาพภูมิอากาศที่แตกต่างกันดังนั้นผลการพยากรณ์ที่เหมาะสมในแต่ละพื้นที่ก็จะไม่เหมาะสมกับพื้นที่อื่นๆ ซึ่งควรจะมีวิธีการที่เหมาะสมของแต่ละพื้นที่เพื่อให้ได้ผลการพยากรณ์ที่มีประสิทธิภาพ ดังนั้นเพื่อให้ได้วิธีการพยากรณ์ที่เหมาะสมในแต่ละพื้นที่ผู้วิจัยจึงได้ทำการพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนรายเดือนในจังหวัดอุดรธานี โดยกรรมวิธีโครงข่ายประสาทเทียม (Miller, W.T., Sutton, R.S. and Werbos, P.J., 1990) ซึ่งเป็นวิธีการที่จำลองการเรียนรู้มาจากสมองของมนุษย์โดยสามารถปรับปรุงเรียนรู้ด้วยตนเองเพื่อให้ได้ค่าที่มีประสิทธิภาพที่สุดซึ่งคุณสมบัติที่มีความยืดหยุ่นจึงมีความสามารถในการพยากรณ์ได้ทั้งข้อมูลที่เป็นเชิงเส้นและไม่เป็นเชิงเส้นในงานวิจัยได้มีการทดสอบประสิทธิภาพของวิธีการของโครงข่ายประสาทเทียมเปรียบเทียบกับเทคนิคการพยากรณ์บ็อกซ์-เจนกินส์ (Box-Jenkins Method) (Anderson, O.D., 1975), (Abraham, B. and Ledolter, J., 1983) และเปรียบเทียบกับผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นจริง ในงานวิจัยได้ใช้ข้อมูลจากกรมอุตุนิยมวิทยาจังหวัดอุดรธานี เขตพื้นที่อำเภอเมืองตั้งแต่ปี 2494-2555 ซึ่งจะให้เป็นข้อมูลสำหรับการฝึกและการทดสอบของวิธีการที่นำเสนอทั้งหมด โดยความถูกต้องของงานวิจัยจะใช้ค่าเฉลี่ยเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ (MAPE) สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพ

2. วิธีการที่นำเสนอ

ในงานวิจัยในการพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนในจังหวัดอุดรธานีจะใช้วิธีโครงข่ายประสาทเทียมโดยจะทำการเปรียบเทียบกับวิธีการของบ็อกซ์-เจนกินส์ เพื่อดูประสิทธิภาพของวิธีการ ดังนั้นในส่วนหัวข้อนี้จะอธิบายทั้ง 2 วิธีการ ที่จะนำไปใช้ในการทดสอบ

2.1 วิธีการโครงข่ายประสาทเทียม

โครงข่ายประสาทเทียม (Miller, W.T., Sutton, R.S. and Werbos, P.J., 1990), (Chui, C.K., Li, X. and Mhaskar, H.N., 1993), (Osman, K.A., 1994), (Pinkus, A., 1990) เป็นกระบวนการทางคณิตศาสตร์ที่จะนำมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยโดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้โครงข่ายประสาทเทียมแบบถดถอย (Artificial Neural Network for Regression) ในการพยากรณ์ปริมาณน้ำฝน โดยโครงข่ายชนิดนี้จะประกอบไปด้วยชั้นอินพุต (Input Layer) ชั้นซ่อน (Hidden Layer) ซึ่งประกอบไปด้วยการจำลองรูปแบบรวมถึงการรวมค่า และชั้นเอาต์พุต (Output Layer) แสดงดังรูปที่ 1 โครงข่ายประสาทเทียมแบบถดถอยเป็นโครงข่ายที่ใช้ความน่าจะเป็นในการพยากรณ์ (Probabilistic Neural Network) โดยใช้ข้อมูลในการเรียนรู้แบบแพร่ย้อนกลับ (Backpropagation Neural Network) โดยจะกระทำฝึกสอน (Train) โดยการปรับค่าน้ำหนักไปจนกระทั่งได้ค่าความผิดพลาดที่ยอมรับได้ดีที่สุด



รูปที่ 1 โครงสร้างโครงข่ายประสาทเทียมแบบถดถอย (GRNN)

ในส่วนของชั้นอินพุต (Input Layer) ทำหน้าที่รับข้อมูลเข้า, ในส่วนของชั้นซ่อน (Hidden Layer) จะประกอบไปด้วยชั้นจำลองรูปแบบ (Pattern Layer) ซึ่งทำหน้าที่วัดความแตกต่างของข้อมูลนำเข้าและค่ากลางของแต่ละโหนด และชั้นรวมค่า (Summation Layer) ซึ่งทำหน้าที่รวมค่าผลลัพธ์ที่ได้จากชั้นจำลองรูปแบบ สุดท้ายในส่วนของการชั้นเอาต์พุต (Output Layer) คือผลลัพธ์ที่ประมาณได้จากวิธีการ วิธีการโครงข่ายประสาทเทียมแบบถดถอยจะเป็นการประมาณการฟังก์ชันระหว่างตัวแปรต้นและตัวแปรตาม โดยเรียนรู้จากชุดข้อมูล X และ Y ใดๆ ดังสมการ

$$\hat{Y}(X) = \frac{\sum_{i=1}^n Y^i \exp\left(-\frac{C_i}{\sigma}\right)}{\sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{C_i}{\sigma}\right)}, \quad (1)$$

$$C_i = \sum_{j=1}^n |X_j - X_j^i|, \quad (2)$$

ที่ซึ่ง $\hat{Y}(X)$ คือค่าที่ประมาณได้จากวิธีการ GRNN, Y^i คือค่าเป้าหมายของข้อมูลสำหรับการเรียนรู้, X_j^i คือข้อมูลในการฝึกสอนที่ X ใดๆ, X_j คือค่าอินพุตใดๆ และ σ คือเกาส์เซียนฟังก์ชัน (Gaussian Function)

2.2 วิธีการบอกซ์-เจนกินส์

วิเคราะห์อนุกรมเวลาแบบ วิธีของ บอกซ์-เจนกินส์ เป็นวิธีที่ใช้สำหรับเลือกรูปแบบที่เหมาะสมให้กับอนุกรมเวลา โดยพิจารณาจากสหสัมพันธ์ระหว่างคาบเวลาต่างๆ ที่ผ่านมาเพื่อให้ได้ตัวแบบที่เหมาะสมซึ่งจะทำให้สามารถพยากรณ์เหตุการณ์ในอนาคตจากตัวแบบที่สร้างขึ้น โดยวิธีการนี้มีกระบวนการต่างๆ ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การหาสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ในตัวเอง (Autocorrelation Function: ACF) และการหาสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ในตัวเองบางส่วน (Partial Autocorrelation Function: PACF) เพื่อตรวจสอบว่าอนุกรมเวลาอยู่ภายใต้สภาวะคงที่หรือไม่ การหาสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ในตัวเองคำนวณได้จากสมการที่ 3 และการหาสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ในตัวเองบางส่วนคำนวณได้จากสมการที่ 4

$$r_k = \frac{\sum_{t=1}^{n-k} (Y_t - \bar{Y})(Y_{t+k} - \bar{Y})}{\sum_{t=1}^n (Y_t - \bar{Y})^2} \quad (3)$$

ที่ซึ่ง Y_t คือ ข้อมูลหรือค่าสังเกต ณ เวลา t , k คือ จำนวนช่วงเวลาที่ยาวห่างกัน, n คือ จำนวนข้อมูลทั้งหมด และ $\bar{Y}$ คือค่าเฉลี่ยของข้อมูลทั้งหมด

$$r_{kk} = \begin{cases} r_k - \sum_{j=1}^{k-1} r_{k-j,j} r_{k-j} \\ 1 - \sum_{j=1}^{k-1} r_{k-j,j} r_j \end{cases} \quad (4)$$

ที่ซึ่ง $r_{k,j}$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ในตัวเองบางส่วนในช่วงเวลาห่างกัน k และถ้าอนุกรมเวลาอยู่ภายใต้สภาวะไม่คงที่ที่จะต้องทำให้อนุกรมเวลาอยู่ในสภาวะคงที่โดยการหาผลต่างจนกว่าจะได้อนุกรมเวลาที่คงที่

ขั้นตอนที่ 2 การประมาณค่าพารามิเตอร์ (Estimation) เพื่อให้ได้แบบจำลองที่เหมาะสม โดยจะประมาณค่าพารามิเตอร์ด้วยวิธีกำลังสองน้อยที่สุดจนกว่าจะได้ค่าประมาณซึ่งทำให้ผลรวมกำลังสองของค่าความคลาดเคลื่อนมีค่าต่ำที่สุด ดังสมการ

$$SSE = \sum_{i=1}^n e_i^2 \quad (5)$$

ที่ซึ่ง n คือ จำนวนช่วงเวลาของข้อมูลที่ใช้พยากรณ์ และ e คือค่าความคลาดเคลื่อน

ขั้นตอนที่ 3 การตรวจสอบความเหมาะสมของตัวแบบ (Diagnostic Checking) เพื่อตรวจสอบตัวแบบมีความเหมาะสมกับอนุกรมเวลาหรือไม่ โดยประมาณค่าความคลาดเคลื่อนดังนี้

$$e_t = Y_t - \bar{Y}_t \quad (6)$$

ที่ซึ่ง e_t คือความคลาดเคลื่อนของการพยากรณ์, Y_t คือข้อมูลหรือค่าสังเกต ณ เวลา t และ $\bar{Y}_t$ คือค่าเฉลี่ยของข้อมูลทั้งหมด ณ เวลา t

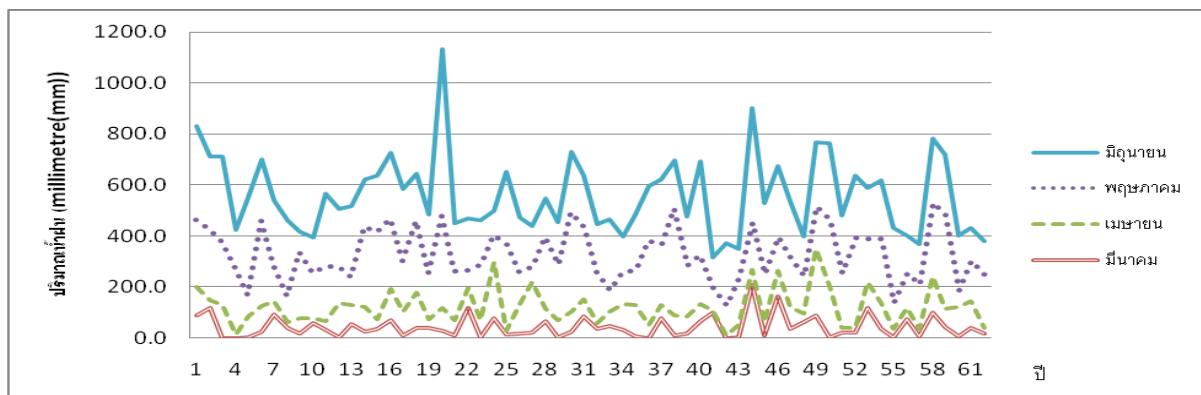
ขั้นตอนที่ 4 คำนวณสถิติที่ใช้ในการทดสอบ ซึ่งในงานวิจัยใช้สถิติของ Box และ Ljung ดังสมการ

$$Q = n \sum_k^m r_k^2(e_t) \quad (7)$$

ที่ซึ่ง n คือจำนวนอนุกรมเวลาของ e_t ทั้งหมด, m คือช่วงเวลาที่ห่างกันมากที่สุดของ e_t ที่นำมาพิจารณา และ r_k คือค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ในตัวเองบางส่วนที่ช่วงเวลาห่างกัน k

3. วิธีการดำเนินการและผลการทดลอง

วิธีการดำเนินการวิจัยได้ใช้ข้อมูลจากกรมอุตุนิยมวิทยาจังหวัดอุดรธานี เขตพื้นที่อำเภอเมืองตั้งแต่ปี 2494-2555 จำนวน 61 ปี ดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 2 โดยปริมาณน้ำฝนมีหน่วยเป็น millimeter (mm) ซึ่งจะนำมาใช้เป็นข้อมูลสำหรับการพยากรณ์ของวิธีการโครงข่ายประสาทเทียมและวิธีการบอซ-เจนกินส์ โดยในส่วนของเตรียมข้อมูลสำหรับโครงข่ายประสาทเทียมจะดำเนินการโดยการใช้ข้อมูลย้อนหลังตั้งแต่ 2 ปี ถึง 6 ปี ทั้งหมดเพื่อเป็นข้อมูลอินพุตป้อนเข้าสู่โครงข่ายประสาทเทียม ในกรณีที่ใช้ข้อมูลย้อนหลัง 6 ปี จะมีข้อมูลสำหรับการฝึกจำนวน 55 ตัว, ในกรณีที่ใช้ข้อมูลย้อนหลัง 5 ปี จะมีข้อมูลสำหรับการฝึกจำนวน 56 ตัว, ในกรณีที่ใช้ข้อมูลย้อนหลัง 4 ปี จะมีข้อมูลสำหรับการฝึกจำนวน 57 ตัว, ในกรณีที่ใช้ข้อมูลย้อนหลัง 3 ปี จะมีข้อมูลสำหรับการฝึกจำนวน 58 ตัว, และในกรณีที่ใช้ข้อมูลย้อนหลัง 2 ปี จะมีข้อมูลสำหรับการฝึกจำนวน 59 ตัว โดยข้อมูลที่ใช้จะเป็นรายเดือนของแต่ละเดือนซึ่งจะเป็นสร้างโครงข่ายประสาทเทียมในแต่ละเดือน ในงานวิจัยจะมี 12 เดือน แสดงว่าในแต่ละสถาปัตยกรรมจะมีโครงข่ายประสาทเทียมจำนวน 12 ชุด เพื่อทำการพยากรณ์ในแต่ละเดือน



รูปที่ 2 ข้อมูลปริมาณน้ำฝนย้อนหลัง 61 ปี ของเดือน มีนาคม-มิถุนายน

ในงานวิจัยขั้นอินพุตกำหนดจำนวนโหนดเท่ากับจำนวนการใช้ข้อมูลย้อนหลัง ในชั้นซ่อนจำนวนโหนดกำหนดให้เท่ากับ 2 เท่าของจำนวนการใช้ข้อมูลย้อนหลัง และสุดท้ายชั้นเอาต์พุตใช้ 1 โหนด ดังนั้นสถาปัตยกรรมที่ใช้ในงานวิจัยคือ 2-2-2-1, 3-3-3-1, 4-4-4-1, 5-5-5-1, และ 6-6-6-1 ดังตัวอย่างดังรูปที่ 3 และแสดงสถาปัตยกรรมที่ใช้ดังนี้

สถาปัตยกรรม 6-6-6-1 ข้อมูลในการฝึกคือ $R_{t-5}, R_{t-4}, R_{t-3}, R_{t-2}, R_{t-1}$, และ R_t

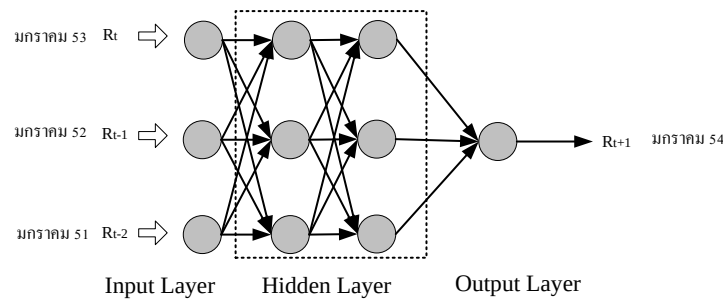
สถาปัตยกรรม 5-5-5-1 ข้อมูลในการฝึกคือ $R_{t-4}, R_{t-3}, R_{t-2}, R_{t-1}$, และ R_t

สถาปัตยกรรม 4-4-4-1 ข้อมูลในการฝึกคือ $R_{t-3}, R_{t-2}, R_{t-1}$, และ R_t

สถาปัตยกรรม 3-3-3-1 ข้อมูลในการฝึกคือ R_{t-2}, R_{t-1} , และ R_t

สถาปัตยกรรม 2-2-2-1 ข้อมูลในการฝึกคือ R_{t-1} , และ R_t

ที่ซึ่ง R_t คือปริมาณน้ำฝนในช่วงเวลา t , R_{t-n} คือปริมาณน้ำฝนในช่วงเวลาย้อนกลับ n ปี, และ R_{t+1} คือผลลัพธ์ของปริมาณน้ำฝนในช่วงเวลาที่ทำการพยากรณ์



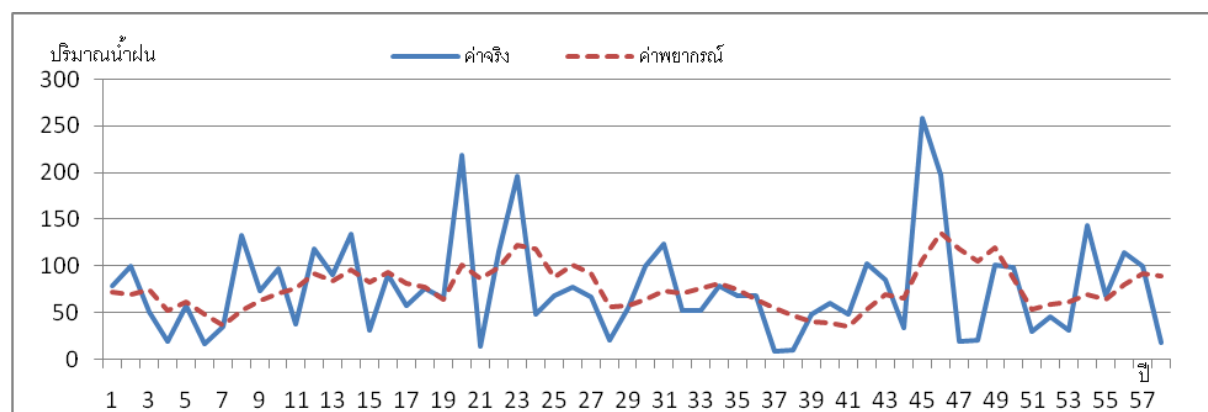
รูปที่ 3 โครงสร้างโครงข่ายประสาทเทียมที่มีสถาปัตยกรรม 3-3-3-1

เมื่อทำการฝึกตามสถาปัตยกรรมที่กำหนดเพื่อใช้หารูปแบบการพยากรณ์แล้วจะดำเนินการหาความผิดพลาดโดยใช้ค่าเฉลี่ยเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ (MAPE) เพื่อหาความคลาดเคลื่อนทั้งหมดในแต่ละสถาปัตยกรรมที่เหมาะสมสำหรับงานวิจัย โดยในงานวิจัยจะดำเนินการหาค่า MAPE ในปี 2499-2555 เพื่อแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพจากวิธีการที่นำเสนอและจากการทดลองประสิทธิภาพของวิธีการโครงข่ายประสาทเทียมแสดงผลดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ผลการทดสอบโดยใช้ MAPE เฉลี่ยทั้งหมดในแต่ละเดือนของแต่ละสถาปัตยกรรมโครงข่ายประสาทเทียมแบบถดถอย

สถาปัตยกรรม	Mean Absolute Percentage Error (MAPE)											
	มกราคม	กุมภาพันธ์	มีนาคม	เมษายน	พฤษภาคม	มิถุนายน	กรกฎาคม	สิงหาคม	กันยายน	ตุลาคม	พฤศจิกายน	ธันวาคม
6-6-6-1	15.03	17.54	24.54	21.71	20.01	18.10	19.80	20.43	19.97	22.12	23.54	25.63
5-5-5-1	14.76	19.65	25.78	22.12	20.14	19.54	21.43	21.45	21.54	21.53	24.65	27.43
4-4-4-1	16.76	20.54	25.67	22.65	22.43	20.12	22.32	20.43	23.54	26.43	23.43	22.49
3-3-3-1	20.43	18.65	23.65	25.65	28.65	30.65	27.54	24.55	21.76	29.54	30.65	27.54
2-2-2-1	21.54	20.51	29.65	24.76	23.87	27.54	23.65	22.54	28.77	30.65	29.34	28.43

จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าสถาปัตยกรรมโครงข่ายประสาทเทียม 6-6-6-1 จะมีประสิทธิภาพในการพยากรณ์เหมาะสมที่สุดดังตัวอย่างของผลลัพธ์ในการพยากรณ์ของเดือนเมษายนจากสถาปัตยกรรม 6-6-6-1 ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 ผลลัพธ์การพยากรณ์และข้อมูลจริงของเดือนเมษายนโดยวิธีโครงข่ายประสาทเทียมแบบถดถอย

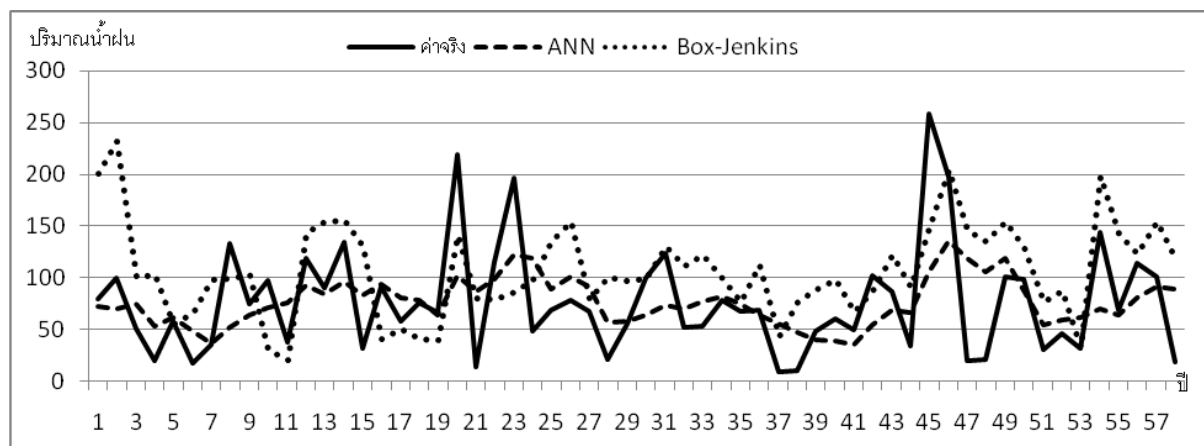
ในส่วนของการเตรียมข้อมูลสำหรับวิธีการบอซซ์-เจนกินส์ จะใช้ข้อมูลชุดเดียวกันกับวิธีการของโครงข่ายประสาทเทียมโดยจะใช้ข้อมูลทั้งหมดดำเนินการสร้างสมการพยากรณ์โดยวิธีของบอซซ์-เจนกินส์ เพื่อให้สามารถสร้างต้นแบบในการพยากรณ์ที่เหมาะสมสำหรับจังหวัดอุดรธานี ซึ่งจากการทดลองพบว่าอนุกรมเวลาไม่ได้อยู่ภายใต้สภาวะคงหรือไม่เป็นสเตชันนารี ดังนั้นจะต้องแปลงเป็นอนุกรมเวลาชุดใหม่โดยการหาผลต่าง จากนั้นตรวจสอบข้อมูลจากการหาค่าการหาสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ในตัวเอง และการหาสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ในตัวเอง

บางส่วนเพื่อนำไปสู่การหาตัวแบบ ARIMA(p,d,q) ที่คิดว่าเหมาะสมกับอนุกรมเวลา ซึ่งจากการทดสอบตัวแบบที่เหมาะสมคือ $X_t = 0.518 X_{t-1} - 0.1794 X_{t-2} + 0.3026 X_{t-3} + 0.0197$ จากนั้นดำเนินการหาค่าความผิดพลาดโดยใช้ค่าเฉลี่ยเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ (MAPE) เพื่อหาความคลาดเคลื่อนทั้งหมดของวิธีการ ซึ่งสรุปผลการทดลองได้ดังในตารางที่ 2

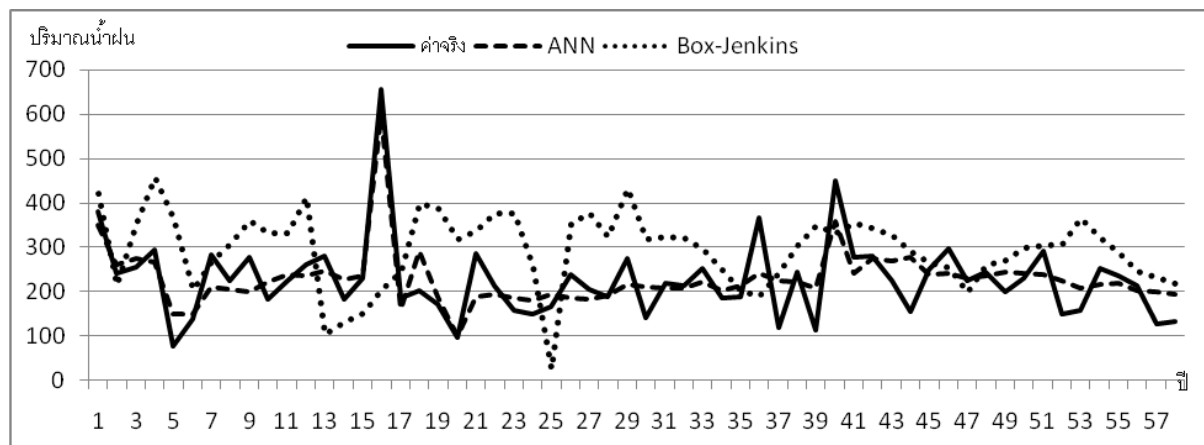
ตารางที่ 2 ผลการทดสอบโดยใช้ MAPE เฉลี่ยทั้งหมดในแต่ละเดือนของวิธีบอซ-เจนกินส์

ดัชนีการวัดประสิทธิภาพ	มกราคม	กุมภาพันธ์	มีนาคม	เมษายน	พฤษภาคม	มิถุนายน	กรกฎาคม	สิงหาคม	กันยายน	ตุลาคม	พฤศจิกายน	ธันวาคม
MAPE	28.34	30.12	33.43	29.13	28.98	33.54	32.65	29.32	37.98	31.32	30.32	29.51

จากวิธีที่นำเสนอทั้งสองวิธีแสดงผลลัพธ์ของค่าที่พยากรณ์และค่าจริง ดังตัวอย่างในเดือนพฤษภาคม-มิถุนายนในรูปที่ 5



(ก)



(ข)

รูปที่ 5 ผลลัพธ์การพยากรณ์และข้อมูลจริงของเดือน (ก) พฤษภาคม (ข) มิถุนายนของ

จากข้อมูลความจริงแสดงให้เห็นถึงความไม่ต่อเนื่องของข้อมูลในบางปีก็อาจจะมีปริมาณมาก ในบางปีก็อาจจะมีปริมาณน้อยทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนสูงดังนั้นวิธีการพยากรณ์ควรจะต้องเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพเพื่อให้ได้ผลลัพธ์ที่ใกล้เคียงกับความเป็นจริงมากที่สุด ซึ่งวิธีการที่นำเสนอตามสถาปัตยกรรมดังกล่าวถือได้ว่าเป็นวิธีการหนึ่งที่ทำการพยากรณ์ได้ดีซึ่งจะเป็นวิธีที่มีการเรียนรู้ทำให้เกิดผลลัพธ์ที่ดีที่สุดได้ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีประสิทธิภาพมากกว่าวิธีการเชิงอนุกรมเวลาเช่นบอซ-เจนกินส์ อีกทั้งวิธีการที่นำเสนอสามารถนำไปประยุกต์ในการพยากรณ์ในพื้นที่อื่นๆ หรือสถานการณ์ที่ใกล้เคียงกันได้

4. บทสรุป

ในงานวิจัยนี้ได้เสนอวิธีพยากรณ์ปริมาณน้ำฝน ในจังหวัดอุดรธานี เขตอำเภอเมือง เพื่อใช้ในการวางแผนการต่างๆ ในด้านต่างๆ โดยเฉพาะด้านการเกษตรกรรม ในงานวิจัยได้เสนอวิธีการโครงข่ายประสาทเทียมแบบถดถอยเพื่อใช้ในการพยากรณ์โดยใช้ข้อมูลย้อนหลังเป็นเวลา 61 ปี ตั้งแต่ปี พ.ศ.2494-2555 โดยได้นำข้อมูลทั้งหมดเป็นข้อมูลสำหรับการพยากรณ์และสร้างรูปแบบการพยากรณ์ที่เหมาะสม และทดสอบความคลาดเคลื่อนโดยใช้ค่าความคลาดเคลื่อนสมบูรณ์เพื่อวัดประสิทธิภาพของวิธีการ อีกทั้งในการทดลองแสดงถึงประสิทธิภาพของวิธีการที่นำเสนอโดยการเปรียบเทียบกับวิธีการที่มีประสิทธิภาพอีกวิธีการหนึ่งคือวิธีการของบอซ-เจนกินส์ ซึ่งเป็นวิธีการพยากรณ์เชิงอนุกรมเวลาที่มีประสิทธิภาพที่นิยมใช้ในการพยากรณ์ต่าง ซึ่งจากการทดลองแสดงให้เห็นว่าวิธีการโครงข่ายประสาทเทียมมีประสิทธิภาพในการพยากรณ์ที่ดีและมีประสิทธิภาพมากกว่าวิธีการบอซ-เจนกินส์ โดยเฉพาะในกรณีที่มีความแปรปรวนสูง ดังนั้นวิธีการที่นำเสนอมีความเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์เพื่อพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนในเขตพื้นที่อำเภอเมืองจังหวัดอุดรธานีได้อย่างเหมาะสมอีกทั้งยังสามารถนำไปเป็นต้นแบบการพยากรณ์ในพื้นที่อื่นๆ ได้

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณกรมอุตุนิยมวิทยาจังหวัดอุดรธานี ผู้ให้ข้อมูลที่ใช้ในการทำวิจัย และขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรธานีผู้ให้ทุนสนับสนุนการทำวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- จกฤกษ์ กิตติมากุล. (2543). การเปรียบเทียบการวิเคราะห์ข้อมูลตามฤดูกาลโดยวิธีบ็อกซ์-เจนกินส์และวิธีปรับให้เรียบเอ็กซ์โปเนนเชียลแบบไฮลท์-วินเตอร์. สารนิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. คณะวิทยาศาสตร์. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- รัศมี หนานสายอ. (2542). การพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนในภาคตะวันออกเฉียงเหนือเพื่อวางแผนการเพาะปลูก. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทศึกษาศาสตร์มหาบัณฑิต. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- วราฤทธิ์ พานิชกิจโกศลกุล. (2548). การพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนรายเดือนของจังหวัดนครราชสีมา. วารสารวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 28(2), 155-167.
- วราฤทธิ์ พานิชกิจโกศลกุล. (2549). การพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนรายเดือนของจังหวัดกาฬสินธุ์โดยใช้เทคนิคการพยากรณ์เชิงสถิติ. วารสารวิทยาศาสตร์ทักษิณ, 3(2), 67-82.
- วราฤทธิ์ พานิชกิจโกศลกุล. (2550). การพยากรณ์ปริมาณน้ำฝนรายเดือนของจังหวัดหนองคาย. วารสารวิชาการมหาวิทยาลัยหอการค้าไทย, 27(2), 138-150.
- Anderson, O.D. (1975). Time Series Analysis and Forecasting The Box-Jenkins Approach. Butterworths, London.
- Abraham, B. and Ledolter, J. (1983). Statistical Methods for Forecasting. New York. John Wiley & Sons.
- Chui, C.K., Li, X. and Mhaskar, H.N. (1993). Neural networks for localized approximation. Center for Approximation Theory Report.
- Gheys, IA. and Smith, LS. (2011). A Novel Neural Networks Ensemble Architecture for time Series Forecasting Neurocomputing. 74, 3855-3864.
- Miller, W.T., Sutton, R.S. and Werbos, P.J. (1990). Neural Network for Control. The MIT Press.
- Pinkus, A. (1990). Approximation theory of the MLP model in Neural Networks. Acta Numerica. 43-195.
- Osman, K.A. (1994). Monitoring of Resistance Spot-Welding Using Multi-Layer Perceptron. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 12, 67-73.

Household Microwave Extraction and Determination of Phenolic acids and Flavonoids by High Performance Liquid Chromatography

Jutamas Phusatien, Chatchai Boonthip, Metha Rutnakornpituk, Boonjira Rutnakornpituk,

Sairoong Ouypornkochagorn*

Department of Chemistry Faculty of Science Naresuan University

บทคัดย่อ

ศึกษาการแยกสารประกอบฟีนอลิกจำนวน 12 ชนิด โดยใช้เทคนิค high performance liquid chromatography - diode array detector (HPLC-DAD) โดยใช้ตัวทำละลายเคลื่อนที่เป็นแบบ gradient elution ได้แก่ 0.2% กรดอะซิติกในน้ำและสารละลายอะซิโตไนโตรล์และใช้อัตราการไหลที่ 1 มิลลิลิตรต่อนาที วิธีการสกัดและการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสภาวะที่เป็น เบส-กรด ของสารประกอบฟีนอลิกโดยใช้เครื่องไมโครเวฟที่ใช้ในครัวเรือน (household microwave) ให้กำลัง 560 วัตต์ เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำมาสกัดด้วยสารละลายผสมระหว่างไดเอทิลอีเทอร์และเอทิลอะซิเตตอัตราส่วน 1:1 วิธีการสกัดนี้สามารถใช้วิเคราะห์หาปริมาณของ caffeic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid, quercetin, luteolin, cinnamic acid, และ keamferol จากตัวอย่างมะเขือเทศ พริกหวานแดง และกะหล่ำปลีแดง ปริมาณสูงสุดที่สกัดได้เท่ากับ 5686.16 µg/g และค่าร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 68-105%

คำสำคัญ : สารประกอบฟีนอลิก/ HPLC-DAD/ ไฮโดรไลซิส/ ไมโครเวฟ

Abstract

A high performance liquid chromatography with diode array detection (DAD) was used for the separation of 12 phenolic compounds. The separation was performed with gradient elution using water and acetonitrile containing 0.2% acetic acid. The flow rate was 1.0 mL/min. The extraction and hydrolysis of these phenolic compounds were performed by a household microwave operate at 560 W for 30 min in base followed by acid hydrolysis. The hydrolyzed material was extracted with diethyl ether/ethyl acetate (1:1) mixture. This method could be used to extract caffeic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid, quercetin, luteolin, cinnamic acid, and keamferol from tomatos, red peppers, and red cabbage. The highest yield of extraction was 5686.16 µg/g and the recovery range was 68-105%.

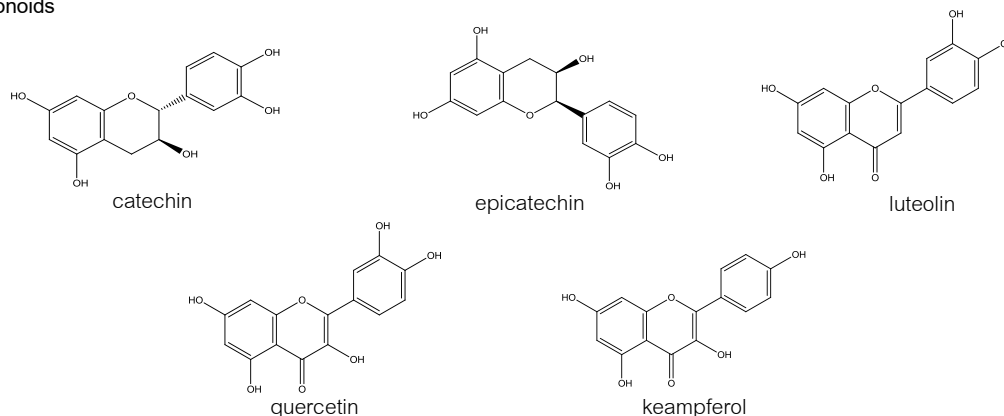
Keywords : Phenolic compounds / HPLC-DAD / Hydrolysis / Microwave

*Corresponding author. E-mail : sairoongo@nu.ac.th

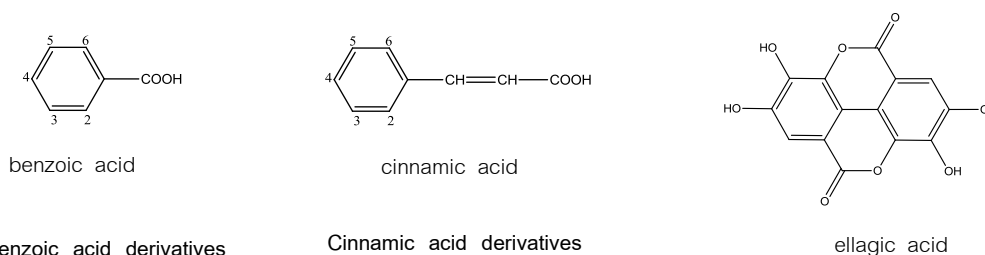
1. Introduction

Phenolic compounds from fruits and vegetables are secondary plant metabolites[1]. They have health benefits based on their antioxidant activity, which can reduce the risk of several diseases such as cancer, cardiovascular complications, inflammation, and neurodegenerative diseases[2, 3]. There are 5 classes of phenolic compounds: flavonoids, phenolic acids, tannins, stilbenes, and lignans[4]. This research is focused on flavonoids and phenolic acids, structures of which are shown in Fig. 1. High performance liquid chromatography (HPLC) with a gradient system is a major technique for the determination of flavonoids and phenolic acids using a C₁₈ reverse phase column[7, 8]. These compounds are detected by ultraviolet (UV) [11], photodiode array (DAD) [5, 9, 10], or mass spectrometer (MS) [1, 8].

Flavonoids



Phenolic acids



Benzoic acid derivatives

p-hydroxybenzoic acid 4 = OH

gallic acid 3 = 4 = 5 = OH

Cinnamic acid derivatives

p-coumaric acid 4 = OH

caffeic acid 3 = 4 = OH

ferulic acid 3 = OCH₃, 4 = OH

Figure 1. Chemical structures of analyzed phenolic acids and flavonoids

Since phenolic compounds can be bound to cell wall or found in a free form in plants [5, 6], the extraction procedure should be carefully designed. The soluble phenolic compounds can be extracted by the mixtures of methanol, acetone and/or water [10] or methanol, water and/or acetic acid [12] while insoluble compounds need to be solubilized by hydrolysis. Acid hydrolysis, base hydrolysis, or their combination can be used[13]. The extraction of phenolic compounds, using base - hydrolysis for 16 h. This degradation can be prevented by adding ascorbic acid (AA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)[8]. Microwave assisted extraction was applied in many research publications. This technique does not only reduce the amount of extraction solvent and extraction time, but also enhances extraction efficiency[14, 15, 16].

The extraction of 12 phenolic compounds from fruits and vegetables by a household microwave assisted extraction was developed and quantified by HPLC – DAD.

2. Experimental

2.1. Chemicals and Material

Methanol, acetonitrile HPLC grade, diethyl ether (99.5%), acetic acid (99.7%) and sodium hydroxide (97%) were obtained from RCI Labscan limited (Bankok, Thailand). Ethyl acetate (99.8%) was obtained from CARLO ERBA (Rodano, MI). L-Ascorbic acid (99.0%) was obtained from UNILAB (Ajax Finechem Pty Ltd). The *p*-hydroxybenzoic acid, epicatechin, ellagic acid and ethylenediaminetetraacetic acid (>98%) were purchased from Fluka Chemicals (BUCH, Switzerland). Catechin, quercetin, ferulic acid and caffeic acid were from Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI). Keampferol, luteolin and *p*-coumaric acid were from Sigma (St. Louis, MO, USA). For the preparation of all solutions, additionally purified ultra pure water was used (Maxima, ELGA).

Prior to the extraction of the phenolic compounds, the tomato, red pepper and red cabbage were obtained from a Royal project to be analysed are freeze – dries and ground to a fine powder.

2.2. HPLC-DAD condition

20 μ L of various standard mixtures of 12 phenolic compounds were injected in to a VertiSep UPS C18 (250 mm $\times$ 4.6 mm i.d., 5 μ m.). The eluted compounds were detected with a photodiode array detector (DAD) at 280, 320, and 360 nm. The mobile phase consists of (A) 0.2% acetic acid in water and (B) acetonitrile with gradient conditions as follows; 0-15 min 15-85% B, 15-18 min 85-15% B, 18-28 min 15-20% B, 28-29 min 20-15% B, and 29-35 min 15% B. Flow rate was set at 1.0 mL/min.

2.3. Sample preparation

0.25 g of freeze dried samples (tomato, red pepper and red cabbage) were hydrolysed in 5 mL of base hydrolysis cocktail (0.372g of EDTA and 1 g ascorbic acid in 2 N NaOH) in a plastic tube, The hydrolyze sample was homogenized and extracted by a household microwave, operating at 560 W, for 30 min. After that pH of the solution were adjusted to 2.5 by 6 N HCl. Then the phenolic compounds were extracted with 2.5 mL of diethyl ether – ethyl acetate (DE/EA, 1:1, v/v). The organic and aqueous layers were separated by centrifugation at 3500 rpm for 10 min. The organic layer was collected and the extraction was repeated three times. Organic extracts were combined. Acidic hydrolysis was then performed on the aqueous layer. Concentrated HCl 2.5 mL was added to the sample and the solution was incubated at 85°C for 30 min. The sample was cooled down, then adjusted pH to 2.5 with NaOH, and extracted using same procedure as for base hydrolysis. The combined DE/EA organic extracts of base – acid hydrolysis were evaporated under N_2 atmosphere. The dried residue was redissolved with 5 mL of methanol : H_2O (8:2, v/v) and filtered through 0.45 μ m nylon filters and then analyzed with HPLC-DAD.

2.4. Quantification of phenolic acids and flavonoids

Calibration curves were prepared from 1 mg/mL stock solution of phenolic acids and flavonoids standards (gallic acid, catechin, *p*-hydroxybenzoic acid, epicatechin, caffeic acid, ellagic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid, quercetin, luteolin, cinnamic acid, and keampferol) in methanol in the range between 2.0 – 25.0 μ g/mL. Each phenolic acid and flavonoid standard was determined a different wavelength (Table. 1) The limits of detection and the limits of quantification were calculated for each compound. The detection and quantitation limits were calculated on an signal to noise ratio of 3 (for limit of detection, LOD) and signal to noise ratio of 10 (for limit of quantitation, LOQ) basis. Recovery was determined by calculating the percent recovery of the spiked samples after spiking standard samples to the extract samples with 5 μ g/mL of standards (gallic acid, caffeic acid, ellagic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid, catechin, epicatechin, *p*-hydroxybenzoic acid, cinnamic acid, quercetin, luteolin and keampferol).

Table 1. Detection wavelength (λ), retention time (t_r), and linear regression parameter of investigated phenolic compounds

Analytes	λ (nm)	t_r (min)	Linear range		r^2	LOD ^(a)	LOQ ^(a)
			($\mu\text{g/mL}$)	Calibration equation		($\mu\text{g/mL}$)	($\mu\text{g/mL}$)
Phenolic acids							
gallic acid	280	4.30	2.0-10.0	$y = 13.631x - 6.687$	0.9991	0.06	0.21
<i>p</i> -hydroxybenzoic acid	280	12.40	5.0-25.0	$y = 14.482x + 8.2998$	0.9959	0.10	0.32
caffeic acid	320	13.10	2.0-10.0	$y = 80.54x + 23.429$	0.9982	0.11	0.71
ellagic acid	280	14.50	2.0-10.0	$y = 5.6486x - 10.435$	0.9958	0.15	0.51
<i>p</i> -coumaric acid	360	14.90	2.0-10.0	$y = 0.7616x + 1.9203$	0.9933	0.16	0.52
ferulic acid	320	15.20	2.0-10.0	$y = 69.763x + 7.3278$	0.9965	0.05	0.16
cinnamic acid	280	18.40	5.0-25.0	$y = 61.708x + 60.91$	0.9978	0.09	0.31
Flavonoids							
catechin	280	10.30	2.0-10.0	$y = 6.4026x + 8.1789$	0.9985	0.17	0.58
epicatechin	280	12.80	2.0-10.0	$y = 4.0421x + 8.4512$	0.9986	0.21	0.71
quercetin	360	17.30	5.0-25.0	$y = 69.496x - 12.928$	0.9961	0.04	0.15
luteolin	360	17.50	5.0-25.0	$y = 50.048x - 14.542$	0.9971	0.08	0.26
keampferol	360	18.90	5.0-25.0	$y = 17.452x + 3.2532$	0.9990	0.25	0.82

a) limit of detection, b) limit of quantification

3. Results and Discussion

3.1 Separation of phenolic acids and flavonoids

The phenolic compounds identified in this study are shown in Table 1. A total of 12 phenolic compounds can be separated within 18.32 minute. Gallic acid, *p*-hydroxybenzoic acid, ellagic acid, cinnamic acid, catechin, and epicatechin were detected at 280 nm, caffeic acid and ferulic acid detected at 320 nm while quercetin, luteolin, *p*-coumaric acid, and keampferol were detected at 360 nm. However, all phenolic compounds can be detected at 280 nm as showed in Fig. 2. Correlation coefficients of the calibration curves were 0.9933-0.9991. The limit of detection of all compounds was between 0.05 and 0.25 ($\mu\text{g/g}$), while, the limit of quantification was in the range 0.15-0.82 ($\mu\text{g/g}$).

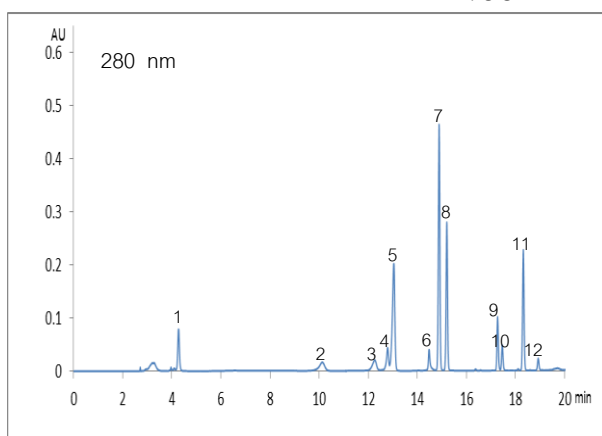


Fig.2 Phenolic acids and flavanoids standard mixture detected at 280 nm. Peak identification: 1 gallic acid, 2 catechin, 3 *p*-hydroxybenzoic acid, 4 epicatechin, 5 caffeic acid, 6 ellagic acid, 7 *p*-coumaric acid, 8 ferulic acid, 9 quercetin, 10 luteolin, 11 cinnamic acid, and 12 keampferol

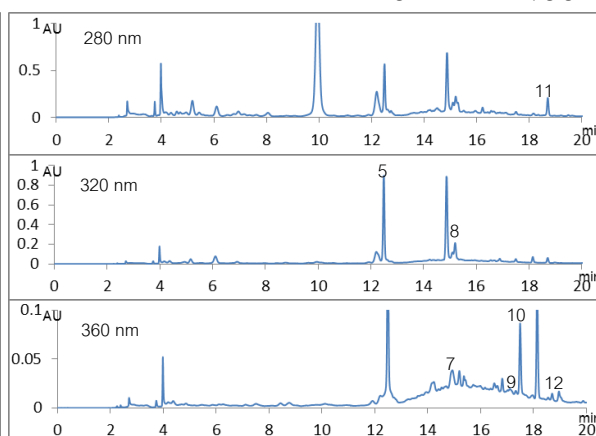


Fig.3 HPLC chromatograms of tomato extract at different wavelengths. Peak: 5 caffeic acid, 7 *p*-coumaric acid, 8 ferulic acid, 9 quercetin, 10 luteolin, 11 cinnamic acid, and 12 keampferol

Table 2. The amount of phenolic compounds and %recovery of tomato, red pepper and red cabbage (µg/g) by household microwave extraction method

substance	tomato		red pepper		red cabbage	
	µg/g	%recovery	µg/g	%recovery	µg/g	%recovery
caffeic acid	21.60 ± 0.06	80	9.40±0.11	104	11.32±0.04	70
<i>p</i> -coumaric acid	101.33±0.55	83	142.21±1.75	71	5686.16±0.20	80
ferulic acid	6.20±0.25	88	5.39±0.07	97	171.50±0.09	69
quercetin	0.10±0.01	80	3.56±0.02	87	0.025±0.01	96
luteolin	4.29±0.19	105	0.70±0.04	98	6.06±0.04	68
cinnamic acid	0.65±0.01	103	0.48±0.05	82	0.58±0.01	78
keamferol	1.05±0.01	84	0.73±0.03	78	6.62±0.04	70

3.2 Quantification of phenolic compounds in tomato, red pepper and red cabbage

Table 2 shows the amounts of phenolic acids and flavonoids isolated using a household microwave extraction method. The results show that caffeic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid, quercetin, luteolin, cinnamic acid and keamferol were extracted with the recovery in the range of 68 – 105%. Recoveries of *p*-coumaric acid, ferulic acid, luteolin, cinnamic acid and keamferol. The recoveries lower 80% have also been reported and related to the partial degradation of phenolic compounds during base hydrolysis[17]. The addition increase of antioxidants like as ascorbic acid and EDTA have been used as a routine be careful to improve the stability of phenolic compounds during base hydrolysis[18]. Phenolic compounds occur in different forms in samples such as free phenolic acids, esters, glycosides, and/or bound complexes. Base hydrolysis has also been used analytically to assist the identification of ester linkages are cleaves. Acid hydrolysis has been measurement of phenolic acids from flavonoid glycosides and phenolic acid esters. The *p*-coumaric acid was the main phenolic compound extracted from tomato, red pepper and red cabbage. The major phenolic compounds identified in tomato were *p*-coumaric acid, caffeic acid, ferulic acid, luteolin, keampferol, cinnamic acid and quercetin. The major phenolic compounds identified in red pepper were *p*-coumaric acid, caffeic acid, ferulic acid, quercetin, keampferol, luteolin, and cinnamic acid. While the major phenolic compounds identified in red cabbage were *p*-coumaric acid, ferulic acid, caffeic acid, keampferol, luteolin, cinnamic acid and quercetin. The advantages of household Microwave reduced base - hydrolysis times, amount of solvent and efficient extraction of phenolic compounds from samples[19].

4. Conclusions

HPLC-DAD method was developed for the separation and quantification of 12 phenolic compounds. The household Microwave can be used for phenolic acids and flavonoids extraction from tomato, red pepper and red cabbage. Caffeic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid, quercetin, luteolin, cinnamic acid and keamferol were found in the extracts from these vegetables.

5. Acknowledgments

The authors are grateful for support by Thailand Research Fund (TRF).

6. References

- [1] Ibrahim, M., David, A., Rosa, Q., Salvador, F., Antonio, S. and Alberto, F. (2012). HPLC-ESI-Q-TOF-MS for a comprehensive characterization of bioactive phenolic compounds in cucumber whole fruit extract. *Food Res Int*, 46, 108-117.
- [2] Ulrike, A.F., Reinhold C. and Dietmer R.K. (2011). Identification and quantification of phenolic compounds from pomegranate (*Punica granatum* L.) peel, mesocarp, aril and differently produced juices by HPLC-DAD-ESI/MS. *Food Chem*, 127, 807-821.
- [3] Xiao-Hua, Z., Hai-Long, W., Jian-Yao, W., De-Zhu, T., Chao, K., Juan, Z., et al. (2013). Fast HPLC-DAD quantification of nine polyphenols in honey by using second-order calibration method based on trilinear decomposition algorithm. *Food Chem*, 138, 62-69.
- [4] Barros L., Dueñas M., Pinela J., Carvalho A. M., Buelga C. S. and Ferreira I. C. (2012). Characterization and quantification of phenolic compounds in four tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) farmers' varieties in northeastern Portugal homegardens., *Plant Foods Hum Nutr*. 67: 229-234.
- [5] Tarola, A. M., Velde, F. V., Salvagni, L. and Preti, R. (2013). Determination of Phenolic Compounds in Strawberries (*Fragaria ananassa* Duch) by High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection., *Food Anal Methods*. 6: 227-237.
- [6] Plazoni, A., Bucar, F., Males, Z., Mornar, A., Nigovic, B. and Kujundzic, N. (2009). Identification and Quantification of Flavonoids and Phenolic Acids in Burr Parsley (*Caucalis platycarpus* L.), Using High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection and Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Molecules*, 14, 2466-2490.
- [7] Luthria D. L. and Pastor-Corrales M. A. (2006). Phenolic acids content of fifteen dry edible bean (*Phaseolus vulgaris* L.) varieties., *J Food Comp. Anal*. 19, 205-211.
- [8] Ross K.A., Beta T. and Arntfield S.D. (2009). A comparative study on the phenolic acids identified and quantified in dry beans using HPLC as affected by different extraction and hydrolysis methods., *Food Chem*. 113, 336-1120.
- [9] Irakli M. N., Samanidou V. F., Biliaderis C. G. and Papadoyannis I. N., (2012). Simultaneous determination of phenolic acids and flavonoids in rice using solid-phase extraction and RP-HPLC with photodiode array detection., *J Sep Sci*. 35, 1603-1611.
- [10] Mattila P. and Kumpulainen J., (2002). Determination of free and total phenolic acids in plant-derived foods by HPLC with diode-array detection., *J Agric Food Chem*. 50, 3660-3667.
- [11] Nishitani E. and Sagesaka Y. M., (2004). Simultaneous determination of catechins, caffeine and other phenolic compounds in tea using new HPLC method., *J Food Comp. Anal*. 17, 675-685.
- [12] Gomez - Alonso S., Garcia-Romero E. and Hermosin-Gutierrez I., (2007). HPLC analysis of diverse grape and wine phenolics using direct injection and multidetection by DAD and fluorescence., *J Food Comp. Anal*. 20, 618-626.
- [13] Dinelli G. et al. (2011). Profiles of phenolic compounds in modern and old common wheat varieties determined by liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry., *J Chromatogr A*. 1218, 7670-7683.
- [14] Garcia-Salas P. et al. (2010). Phenolic-Compound-Extraction Systems for Fruit and Vegetable Samples., *Molecules*. 15, 8813-8826.
- [15] Svarc-Gajic. et al. (2013). Development of a microwave-assisted extraction for the analysis of phenolic compounds from *Rosmarinus officinalis*., *J Food Eng*. 119, 525-532.
- [16] Memon A. et al. (2013). Assay of phenolic compounds from four species of ber (*Ziziphus mauritiana* L.) fruits: Comparison of three base hydrolysis procedure for quantification of total phenolic acids., *Food Chem*. 1, 380-385.
- [17] Nicoletti I., Martini D., Rossi A., Tassei F., Grazia M. and Corradini D. (2013). Identification and Quantification of Soluble Free, Soluble Conjugated, and Insoluble Bound Phenolic Acids in Durum Wheat (*Triticum turgidum* L. var. *durum*) and Derived Products by RP-HPLC on a Semimicro Separation Scale., *J Agric Food Chem*. 61, 11800-11807.
- [18] Santos-Buelga C., Gonzalez-Manzano S., Duenas M. and Gonzalez-Paramas A., (2012). Extraction and isolation of phenolic compounds., *Method Mol Biol*. 864, 428-464.
- [19] Yang L., Haua Yan Q., You Ma J., Wang Q., Wei Zhang J. and Xi Xi G. (2013). High Performance Liquid Chromatographic Determination of Phenolic Compounds in Propolis., *Trop J Pharmacol Res*. 12(5), 771-776.