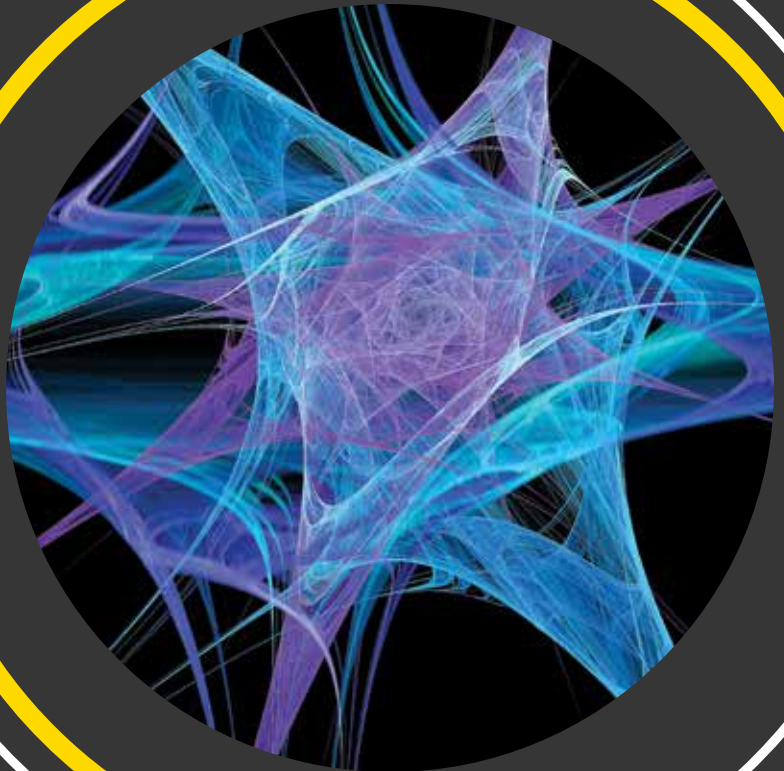




วารสารผลงานวิชาการ

กรมวิทยาศาสตร์บริการ
DEPARTMENT OF SCIENCE SERVICE



BULLETIN OF APPLIED SCIENCES

ปีที่ 9 ฉบับที่ 9 สิงหาคม 2563

Vol. 9 No. 9 August 2020

ISSN 2286-7708

<http://bas.dss.go.th>



วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

Bulletin of Applied Sciences

ปีที่ 9 ฉบับที่ 9 สิงหาคม 2563

Vol. 9 No. 9 August 2020

วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

Bulletin of Applied Sciences

ISSN 2286-7708

ปีที่ 9 ฉบับที่ 9 สิงหาคม 2563, Vol. 9 No. 9 August 2020

ชื่อวารสาร

วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ Bulletin of Applied Sciences

วัตถุประสงค์

1. เพื่อเป็นวารสารเผยแพร่ผลงานวิชาการ ผลงานวิจัย ของนักวิจัย นักวิทยาศาสตร์ให้เป็นที่ประจักษ์แก่ภาครัฐ ภาคเอกชน นักวิชาการ ผู้ประกอบการและประชาชนทั่วไป
2. เพื่อให้สามารถนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์ในทางวิชาการ การอ้างอิง และการประกอบกิจการภาคการผลิตและอุตสาหกรรม

เจ้าของ

กรมวิทยาศาสตร์บริการ กระทรวงการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม

นโยบายการจัดพิมพ์

วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ รับผิดชอบต่อความวิจัย บทความวิชาการ และบทความปริทัศน์ จากผู้เขียนทั้งภายในและภายนอกหน่วยงาน ในสาขาเคมี ฟิสิกส์ เทคโนโลยีชีวภาพ วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการอาหาร วัสดุศาสตร์ มาตรวิทยา สารสนเทศศาสตร์และเทคโนโลยีสารสนเทศ วิศวกรรมศาสตร์ หรือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง

ที่ปรึกษา

นางสาวนิสากร จึงเจริญธรรม

อธิบดีกรมวิทยาศาสตร์บริการ

หัวหน้ากองบรรณาธิการ

นางสาวนันทนากร แฉ่งทอง

ผู้อำนวยการสำนักหอสมุดและศูนย์สารสนเทศวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
กรมวิทยาศาสตร์บริการ

กองบรรณาธิการ

รศ. ดร. ครรชิต จุฑประสงค์

รศ. ดร. ชวรัตน์ ตัญยมวงศ์

รศ. ดร. จักรพงษ์ แก้วขาว

ดร. นุชนาฏ ณะระนอง

ผศ. ดร. ปานไพลิน สีหาราช

นายพยับ นามประเสริฐ

ผศ. ดร. วันทนี พุกกะคุปต์

ผศ. ดร. วรพงษ์ สว่างศรี

ผศ. ดร. วิภารณ์ เชื้อขวด ชัยสิทธิ์

สถาบันโภชนาการ มหาวิทยาลัยมหิดล

ภาควิชาจุลชีววิทยา มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์

มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

นักวิชาการอิสระ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

นักวิชาการอิสระ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

ดร. วีรยา การพานิช
นายวีระ ตูลาสมบัติ
นายสมโภชน์ บุญสินี
รศ. ดร. อติทยา ศิริภิญญานนท์
รศ. ดร. อรทัย จงประทีป

สถาบันโภชนาการ มหาวิทยาลัยมหิดล
นักวิชาการอิสระ
นักวิชาการอิสระ
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ฝ่ายประสานงาน

นางสาวอุดมลักษณ์ เวียนงาม
นางสาวจอย ผิวสะอาด

ฝ่ายเผยแพร่

ฝ่ายประชาสัมพันธ์

เว็บไซต์วารสาร

นางสาวพรชชล รัตนปาณี

การจัดพิมพ์และเผยแพร่

จัดพิมพ์ปีละ 1 ฉบับ กำหนดออกเผยแพร่เดือน สิงหาคม

จำนวนพิมพ์

1,000 เล่ม

สำนักงานวารสาร

สำนักงานเลขานุการกรม ฝ่ายประชาสัมพันธ์
กรมวิทยาศาสตร์บริการ กระทรวงการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม
75/7 ถนนพระรามที่ 6 เขตราชเทวี กรุงเทพฯ 10400
โทรศัพท์ 0 2201 7000 ต่อ 7095, 7097, 7098, 7470 โทรสาร 0 2201 7470
เว็บไซต์ <http://bas.dss.go.th>

ISSN (Printed) : 2286-7708

ISSN (Online) : 2697-5262

บทความใน “วารสารผลงานวิชาการของกรมวิทยาศาสตร์บริการ” ถือเป็นผลงานทางวิชาการ และเป็นความเห็นส่วนตัวของผู้เขียน ไม่ใช่ความเห็นของกรมวิทยาศาสตร์บริการ หรือกองบรรณาธิการ ผู้เขียนต้องรับผิดชอบบทความของตน และบทความที่ตีพิมพ์ในเล่มนี้ไม่เคยพิมพ์ในวารสารใดมาก่อน และจะไม่นำไปเพื่อพิจารณาตีพิมพ์ในวารสารอื่นภายใน 60 วัน

พิมพ์ที่

บริษัท ชัคเซสพับลิเคชัน จำกัด

34 ซอยลาซาล 22 ถนนสุขุมวิท 105 แขวงบางนา เขตบางนา กรุงเทพมหานคร 10260

โทรศัพท์ 089 777 4067, 081 755 0969 อีเมล successpub56@gmail.com

บทบรรณาธิการ

กรมวิทยาศาสตร์บริการมีวิสัยทัศน์มุ่งสู่การเป็นองค์กรนำในการพัฒนาโครงสร้างพื้นฐานทางคุณภาพเพื่อขับเคลื่อนนวัตกรรมสู่ระบบเศรษฐกิจด้วยการให้บริการเทคนิคทางวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและนวัตกรรม วิจัยและพัฒนาเพื่อตอบโจทย์ในการพัฒนาประเทศ เสริมสร้างความสามารถในการแข่งขัน ผลักดันเศรษฐกิจของประเทศด้วยวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี และนวัตกรรม

วารสารผลงานวิชาการของกรมวิทยาศาสตร์บริการ (Bulletin of Applied Sciences) เป็นวารสารที่เป็นอีกช่องทางหนึ่งในการเผยแพร่ผลงานวิชาการที่เกิดจากการวิจัยและพัฒนาที่เน้นการตอบสนองยุทธศาสตร์ขององค์กรที่ต้องสอดรับและถ่ายทอดจากยุทธศาสตร์ชาติ โดยฉบับนี้ได้นำเสนอผลงานจากทั้งภายในและภายนอกหน่วยงาน ในด้านการพัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์ทดสอบวัสดุสัมผัสอาหาร ได้แก่ ไนโตรซามีนในถุงมือยางที่ใช้ในงานด้านอาหาร ระดับความปลอดภัยและการประเมินความเสี่ยงของการเคลื่อนย้ายสารเมลามีนจากวัสดุสัมผัสอาหาร และการตรวจสอบความใช้ได้วิธีทดสอบการแพร่กระจายโลหะหนักจากวัสดุสัมผัสอาหารประเภทพลาสติก เพื่อสนับสนุนการส่งออกของไทย ด้านการสอบเทียบ ได้แก่ การพัฒนาเครื่องปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ การพัฒนาระบบปรับตั้งอัตโนมัติพร้อมหน่วยความจำสำหรับเครื่องชั่งน้ำหนักอิเล็กทรอนิกส์ในการพัฒนาวัสดุ ได้แก่ การพัฒนาวัสดุดูดซับน้ำมันจากเส้นใยใบสับปะรดด้วยกระบวนการดัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้ซัลฟอนิกแอตไฮโดรต์ การสังเคราะห์สีผงเซรามิกสีน้ำตาละลายที่ทนรังสีอินฟราเรดใกล้ $Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและหมู่ฟังก์ชันของเซลลูโลสจากชานอ้อย การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการพัฒนาฟิล์มอินทรีย์/อินทรีย์เคลือบผิวอลูมิเนียมอัลลอย A5083 ในด้านเทคโนโลยีชีวภาพ เช่น การพัฒนาระบบการสกัดโปรตีนกาวไหมด้วยเอนไซม์โบรมิเลนและสมบัติการต้านอนุมูลอิสระของสารสกัด

กองบรรณาธิการหวังเป็นอย่างยิ่งว่า บทความในวารสารฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ต่อผู้สนใจเพื่อนำไปใช้ประโยชน์และสร้างมูลค่าเพิ่มต่อไป

นิเรณารถ แจ้งทอง
หัวหน้ากองบรรณาธิการ

สารบัญ

วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

ปีที่ 9 ฉบับที่ 9 สิงหาคม 2563

1

การพัฒนาวัสดุดูดซับน้ำมันจากเส้นใยใบสับปะรดด้วยกระบวนการดัดแปรใน
ของเหลวไอออนิกโดยใช้ซัลโฟนิกแอนไฮไดรต์

วัชรวิ คตินนท์กุล, อรสา อ่อนจันทร์

11

2

การพัฒนากระบวนการสกัดโปรตีนจากไหมด้วยเอนไซม์โบรมิเลนและศึกษาสมบัติ
การต้านอนุมูลอิสระของสารสกัด

สุวรรณี แทนธานี, ปัทมาพร จิตปรีดา, ธนวรรณ โรจนปิติกุล, สุนัข ททรัพย์แดง

21

3

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและหมู่ฟังก์ชันของเซลลูโลสจากชานอ้อย
กิตติยา ปลื้มใจ, กรองทิพย์ เต็มเกาะ, เอกรัฐ มีชูวาศ, วิษณุ เพชรภา

31

4

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการพัฒนาฟิล์มอินทรีย์/อินทรีย์เคลือบผิว
อะลูมิเนียมอัลลอย A5083 เพื่อเพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อน

อุสุมา นาคนิคม, อิศริย์ ยังถิ่น, กนิษฐ์ ตะปะสา

38

5

ไนโตรซามีนในถุงมือยางที่ใช้ในงานด้านอาหาร

อรรวรรณ ปิ่นประยูร, อรสา อ่อนจันทร์, ภรณ์ทิลา ภูมิระเบียบ

49

สารบัญ
วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ
ปีที่ 9 ฉบับที่ 9 สิงหาคม 2563

6

ระดับความปลอดภัยและการประเมินความเสี่ยงของการเคลื่อนย้ายสารเมลามีนจากวัสดุสัมผัสอาหาร 58
จุฑาทิพย์ ลาภวิบูลย์สุข, สมภาพ ลาภวิบูลย์สุข

7

การตรวจสอบความใช้ได้วิธีทดสอบการแพร่กระจายโลหะหนักจากวัสดุสัมผัสอาหารประเภทพลาสติกเพื่อสนับสนุนการส่งออกของไทย 71
ณิชชาอร ภควัฒน์ชัย, ชินวัฒน์ ทองซัซ

8

การพัฒนาเครื่องปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ 81
วีระชัย วาริยาตร์, อัจฉรวรรณ วัฒนหัตถกรรม, ศักดิ์สิทธิ์ ดีอ่ำ

9

การพัฒนาระบบปรับตั้งภายในแบบอัตโนมัติพร้อมหน่วยความจำสำหรับเครื่องชั่งน้ำหนักอิเล็กทรอนิกส์ 95
จิตตกานต์ อินเที่ยง, สมโภชน์ บุญสนิท, วิจิต ศิริโชติ

10

การสังเคราะห์สีผงเซรามิกสีน้ำตาลสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ $Zn^{2+}Mg^{2+}Fe^{3+}O$ 105
พัฒนะ รักความสุข, สิทธิสุนทร สุโพธิณะ, ลดา พันธุ์สุขุมธนา, ธวัศศักดิ์ ตั้งกิตติมศักดิ์

Contents

Bulletin of Applied Sciences

Vol. 9 No. 9 August 2020

- | | | |
|---|---|----|
| 1 | Development of oil sorbent from pineapple leaf fibers using succinic anhydride modification in ionic liquid
Watcharee Katinonkul, Orasa Onjun | 11 |
| 2 | Development of silk sericin extraction process using bromelain and study antioxidant activities of the hydrolysates
Suwannee Thaenthane, Pattamaporn Jitpreeda, Thanawan Rojpitikul, Subongkoch Subtaeng | 21 |
| 3 | Thermal and functional group characterization of cellulose from sugarcane bagasse
Kittiya Plermjai, Krongtip Termkoa, Ekarat Meechowas, Wisanu Pecharapa | 31 |
| 4 | Study of optimization conditions for inorganic/organic film development coating on aluminum alloy A5083 for improving the corrosion resistance
Usuma Naknikham, Itsari Youngthin, Kanit Tapasa | 38 |
| 5 | Nitrosamines in rubber gloves used for food contact applications
Orawan Pinprayoon, Orasa Onjun, Pantila Bhumirabeab | 49 |

Contents

Bulletin of Applied Sciences

Vol. 9 No. 9 August 2020

6

Safety level and risk assessment of melamine migration from food contact materials

Jutathip Lapviboonsuk, Sompop Lapviboonsuk

58

7

Method validation for migration testing of metals from plastic food contact materials to support Thai export

Nitchaon Pakawatchai, Chinawat Tongchat

71

8

Development of automatic meniscus adjustment instrument

Weerachai Variyart, Acharawan Wattanahuttakum, Saksit Deelum

81

9

The development of automatic internal adjustment system with memory for electronic balances

Jittakant Intiang, Sompote Boonsanit, Wichit Sirichote

95

10

The synthesis of near-infrared reflective brown ceramic pigment of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Pattana Rakkwamsuk, Sitthisuntorn Supothina, Lada Pansukhumthana, Teerasak Tangkittimasak

105

การพัฒนาวัสดุดูดซับน้ำมันจากเส้นใยใบสับปะรดด้วยกระบวนการ ดัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้เทคนิคแอนไฮไดรด์ Development of oil sorbent from pineapple leaf fibers using succinic anhydride modification in ionic liquid

1

วัชรีย์ คตินนท์กุล^{1*}, อรสา อ่อนจันทร์¹
Watcharee Katinonkul^{1*}, Orasa Onjun¹

บทคัดย่อ

เส้นใยใบสับปะรดเป็นเส้นใยธรรมชาติที่นำมาพัฒนาเป็นวัสดุดูดซับน้ำมันด้วยกระบวนการดัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้เทคนิคแอนไฮไดรด์ ทั้งนี้เพื่อดัดแปรพื้นผิวให้มีสมบัติชอบน้ำมันด้วยการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างเซลลูโลสด้วยหมู่ฟังก์ชันชนิดอื่นที่มีสมบัติชอบน้ำมันผ่านปฏิกิริยาอะเซทิลเลชัน ของเหลวไอออนิกที่ใช้ศึกษาคือ 1-บิวทิล-3-เมทิลอิมิดาโซเลียมคลอไรด์ (1-butyl-3-methylimidazolium chloride) สภาวะที่มีผลต่อการดัดแปร ได้แก่ อุณหภูมิ ระยะเวลา อัตราส่วนระหว่างเทคนิคแอนไฮไดรด์ต่อเซลลูโลส และการใช้ N-โบรมอสัคซินิไมด์ (N-bromosuccinimide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการดัดแปรที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นระยะเวลา 120 นาที อัตราส่วนระหว่างเทคนิคแอนไฮไดรด์ต่อเซลลูโลสเท่ากับ 6 ต่อ 1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก และแช่ตัวอย่างในตัวอย่างกลางภายหลังปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้วเป็นระยะเวลา 15 ชั่วโมง มีค่าการดูดซับน้ำมันหล่อลื่นสูงสุดที่ 29.2 กรัมน้ำมันต่อกรัมเส้นใยใบสับปะรด ในขณะที่เส้นใยใบสับปะรดที่ไม่ผ่านการดัดแปรมีการดูดซับน้ำมันหล่อลื่นที่ 11.3 กรัมน้ำมันต่อกรัมเส้นใยใบสับปะรด นอกจากนี้ยังได้วิเคราะห์คุณลักษณะเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการดัดแปรด้วย FT-IR, TGA, XRD และ SEM

Abstract

Pineapple leaf fiber (PALF) was a natural fiber source for development of oil sorbent using succinic anhydride modification in ionic liquid in order to modify the hydrophilic hydroxyl group in cellulose structure by replacing with hydrophobic functional group via acetylation reaction. The ionic liquid in this study was 1-butyl-3-methylimidazolium chloride was used as ionic liquid. The effects of reaction time, temperature, molar ratio of succinic anhydride to cellulose, and N-bromosuccinimide (NBS) as a catalyst were studied. It was found that the optimal reaction condition at reaction time 120 min, temperature 120 °C, a ratio of succinic anhydride and cellulose 6:1 (m:m), 6% NBS and soaking in media after completed reaction for 15 hours, providing the maximum oil absorption capacity at 29.2 g/g while the untreated PALF had oil absorption capacity at 11.3 g/g. The characterization analysis of the modified PALF was performed using fourier transform infrared spectro- meter (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), x-ray diffractometer (XRD), and scanning electron microscopy (SEM).

คำสำคัญ: วัสดุดูดซับน้ำมัน เส้นใยใบสับปะรด ปฏิกิริยาอะเซทิลเลชัน ของเหลวไอออนิก

Keywords: Oil sorbent, Pineapple leaf fiber, Acetylation reaction, Ionic liquid

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

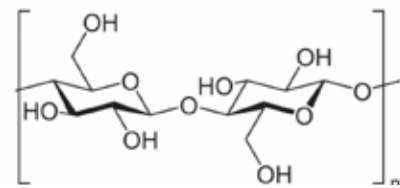
*Corresponding author e-mail address : kwatcharee@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

หนึ่งในปัญหาสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรธรรมชาติที่สำคัญในปัจจุบันคือ การรั่วไหลของน้ำมัน ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ เช่น รั่วจากแหล่งน้ำมันใต้ดิน ภัยธรรมชาติ แต่สาเหตุหลักมักเกิดจากการกระทำของมนุษย์ เช่น การขุดเจาะก๊าซธรรมชาติและน้ำมัน กิจกรรมการขนส่งน้ำมันทางทะเล ทั้งจากท่อส่งน้ำมันหรือการเดินเรือ รวมถึงการลักลอบปล่อยน้ำมันลงสู่แหล่งน้ำ ซึ่งการรั่วไหลของน้ำมันในแต่ละครั้งล้วนส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้งสิ้น เนื่องจากน้ำมันบนผิวน้ำไปขัดขวางการถ่ายเทก๊าซออกซิเจนระหว่างน้ำและอากาศ ทำให้น้ำเน่าเสีย สัตว์น้ำขาดออกซิเจนและรากต้นไม้ในป่าชายเลนไม่สามารถหายใจได้ จึงเป็นการทำลายระบบนิเวศ ความรุนแรงของผลกระทบจากน้ำมันรั่วไหลขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยทั้งชนิดของน้ำมัน ปริมาณที่รั่วไหล สภาพภูมิศาสตร์ของบริเวณที่เกิดรั่วไหล กระแสน้ำ กระแสนลม การขึ้น-ลงของน้ำทะเล ตลอดจนความหลากหลายและความสมบูรณ์ของทรัพยากรรอบๆ บริเวณนั้น [1] การกำจัดคราบน้ำมันทำได้หลายวิธี โดยพิจารณาจากข้อมูลที่เกี่ยวข้องทั้งหมด เช่น ชนิดของน้ำมัน ปริมาณการรั่วไหล ทิศทางและความเร็วของกระแสน้ำ กระแสนลม สภาพอากาศ ลักษณะทางภูมิศาสตร์และสิ่งแวดล้อม วิธีการกำจัดน้ำมันโดยทั่วไป ได้แก่ การปล่อยให้สลายตัวตามธรรมชาติ การกักและเก็บโดยใช้ฟันทัน้ำมัน (Boom) การใช้วัสดุดูดซับ (Oil sorbent) การใช้สารเคมีเพื่อขจัดคราบน้ำมัน (Oil dispersant) หรือสารลดแรงตึงผิวชีวภาพ (Biosurfactant) ที่ผลิตจากจุลินทรีย์บางชนิด และการเผา [1] วิธีที่นิยมใช้กันมากคือ การใช้วัสดุดูดซับในการกำจัดน้ำมัน ทั้งในกรณีน้ำมันรั่วไหลปริมาณมากในทะเล แม่น้ำ โรงกลั่นน้ำมัน หรือปริมาณน้อย เช่น อุเรือ อุ้งถยนต์ เครื่องจักรโรงงานที่ต้องเปลี่ยนถ่ายน้ำมันเครื่อง หรือห้องปฏิบัติการทดสอบน้ำมันทั่วไป เนื่องจากสามารถเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็งกึ่งแข็ง (Semi-solid phase) ซึ่งช่วยให้สะดวกต่อการเก็บรวบรวม รวมเพื่อกำจัดในลำดับต่อไป ปัจจุบันวัสดุดูดซับน้ำมันที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์ในประเทศไทยทั้งหมดเป็นสินค้านำเข้าจากต่างประเทศซึ่งมีมูลค่าการนำเข้าหลายร้อยล้านบาทในแต่ละปี โดยผลิตภัณฑ์ทั้งหมดผลิตจากเส้นใยพอลิเมอร์สังเคราะห์ เช่น พอลิพรอพิลีน พอลิยูรีเทน พอลิเอสเตอร์ นอกจากนี้ภายหลังการใช้งานวัสดุดูดซับประเภทนี้ยังไม่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ สร้างภาระในการกำจัดทิ้ง

จากลักษณะภูมิประเทศของประเทศไทยประกอบกับการเป็นประเทศเกษตรกรรม จึงมีวัสดุธรรมชาติที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรจำนวนมากหลายชนิด ในปี พ.ศ. 2561 ประเทศไทยมีผลผลิตสับปะรด 2.3 ล้านตัน [2] หากนำใบสับปะรดซึ่งมีองค์ประกอบเป็นเส้นใยเซลลูโลสสูงถึงร้อยละ 65 และมีลิกนินต่ำ [3] มาพัฒนาเป็นวัสดุดูดซับน้ำมัน นอกจากเป็นการใช้ให้เกิดประโยชน์และช่วยเพิ่มมูลค่าโดยนำมาพัฒนาเป็นวัสดุดูดซับน้ำมันแล้ว ยังเป็นการช่วยเหลือสิ่งแวดล้อมได้

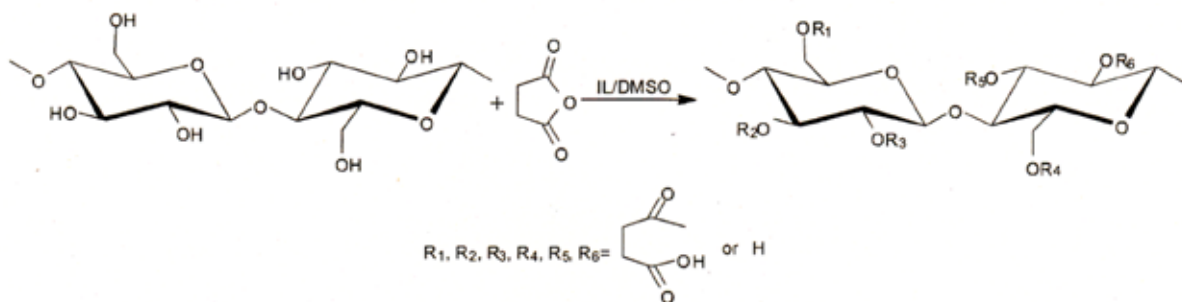
อีกทางหนึ่ง เนื่องจากวัสดุเหล่านี้สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ มีการศึกษาสมบัติการดูดซับน้ำมัน (Oil absorbency) ของวัสดุธรรมชาติ เช่น ฝ้าย ดอกกุหลาบ งามะพร้าว ฟางข้าว ชานอ้อย ชีเลื่อย ซึ่งงานวิจัยส่วนใหญ่เป็นการศึกษาการดูดซับน้ำมันโดยตรง โดยทำการเพิ่มพื้นผิวสัมผัสด้วยการตัด หั่น ทูบ หรือตัดกับสารละลายเบสเพื่อช่วยการดูดซับน้ำมันให้ดีขึ้น [4-7] เมื่อเปรียบเทียบการดูดซับน้ำมันระหว่างวัสดุธรรมชาติและวัสดุดูดซับน้ำมันที่ผลิตจากเส้นใยพอลิเมอร์แล้วยังมีความแตกต่างกันมาก เนื่องจากวัสดุธรรมชาติมีหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งมีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilicity) เป็นองค์ประกอบสำคัญในโครงสร้างเซลลูโลสดังรูปที่ 1 ส่งผลให้ดูดซับน้ำมันได้ปริมาณน้อย อย่างไรก็ตามวัสดุธรรมชาติสามารถนำมาปรับปรุงการดูดซับน้ำมันให้ดีขึ้นโดยการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยหมู่ฟังก์ชันชนิดอื่นที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) โดยใช้กระบวนการดัดแปรทางปฏิกิริยาเคมีคือ ปฏิกิริยาอะเซทิลเลชัน ซึ่งพบว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับน้ำมันให้สูงขึ้น เช่น เส้นใยกล้วย ใยมะพร้าว ใยมะพร้าว [8-10] โดยเฉพาะอย่างยิ่งเส้นใยกล้วย ภายหลังดัดแปรแล้วสามารถดูดซับน้ำมันได้เทียบเท่าหรือดีกว่าเส้นใยพอลิพรอพิลีน [8]



รูปที่ 1 โครงสร้างเซลลูโลส

ข้อจำกัดอย่างหนึ่งในกระบวนการดัดแปรทางปฏิกิริยาเคมีคือ การละลายของเซลลูโลสในสารละลายอินทรีย์หรือน้ำที่ใช้เป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ประสิทธิภาพการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยหมู่ฟังก์ชันชนิดอื่นไม่เต็มที่ หรือต้องใช้ระยะเวลาทำปฏิกิริยานาน ในระยะเวลาที่นานกว่าสิบปีที่ผ่านมา มีการค้นพบว่าเซลลูโลสสามารถละลายได้ดีในของเหลวไอออนิก [11] ของเหลวไอออนิกคือสารประกอบเกลือไอออนิกที่คงสถานะเป็นของเหลว ณ อุณหภูมิต่ำกว่าปกติ อีกทั้งเป็นสารที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ทนต่อความร้อนสูง ระเหยกลายเป็นไอได้น้อย นำกลับมาใช้ได้ จึงเริ่มมีการนำมาใช้ปรับปรุงสภาพชีวมวลรวมถึงนำมาใช้เป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ [12-16] สำหรับปฏิกิริยาอะเซทิลเลชันในชีวมวลพบว่าการใช้ของเหลวไอออนิกเป็นตัวกลางสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยหมู่ฟังก์ชันชนิดอื่นได้ดีมากขึ้น ส่งผลให้การดูดซับน้ำมันดีขึ้น เช่น 1-allyl-3-methylimidazolium chloride [17], 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [18-20], 1-butyl-3-(2-methacryl) ethylimidazolium hexafluorophosphate [21], 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate,

1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-enium acetate [22], choline chloride.3ZnCl₂ [23] วิธีนี้จึงเป็นหนึ่งในแนวทางใหม่ที่จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับน้ำมัน อาศัยหลักการที่เซลลูโลสซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในวัสดุธรรมชาติละลายได้ดีในของเหลวไอออนิก การละลายเป็นการทำลายพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงของหมู่ไฮดรอกซิล ส่งผลให้หมู่ฟังก์ชันอื่นสามารถแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลได้ง่ายขึ้น ปฏิกริยาจึงเกิดได้สมบูรณ์มากขึ้น ดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 ปฏิกริยาระหว่างเซลลูโลสและซัคซินิกแอนไฮไดรด์โดยใช้ของเหลวไอออนิกเป็นตัวกลาง [12]

การวิจัยนี้มุ่งพัฒนาประสิทธิภาพการดูดซับน้ำมันของเส้นใยไบสับประรดด้วยกระบวนการดัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ ซึ่งยังไม่เคยมีการทดลองวิจัยในเส้นใยไบสับประรดมาก่อน อีกทั้งการนำของเหลวไอออนิกมาประยุกต์ใช้ในการทำปฏิกิริยาอะเซทิเลชันเป็นเรื่องค่อนข้างใหม่ ทั้งนี้เพื่อเพิ่มมูลค่าไบสับประรดที่มีจำนวนมากให้เป็นวัสดุดูดซับน้ำมันที่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงวัสดุดูดซับน้ำมันสังเคราะห์ที่จำหน่ายเชิงพาณิชย์ อีกทั้งยังเป็นวัสดุที่สามารถย่อยสลายได้ภายหลังการใช้งาน

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 การเตรียมเส้นใยไบสับประรด

การผลิตเส้นใยไบสับประรดเริ่มจากการนำไบสับประรดสดที่ผ่านการทำความสะอาดแล้วเข้าสู่เครื่องรีดเพื่อทำให้ไบสับประรดแตกหรือแยกออกจากกันมากที่สุดได้เป็นเส้นใยสดซึ่งผู้วิจัยซื้อเส้นใยไบสับประรดสดจากกลุ่มเกษตรกรผู้ปลูกสับประรด อำเภอบ้านคา จังหวัดราชบุรี จากนั้นนำไปตากแดดให้แห้ง แล้วนำเข้าตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 42 °C จนน้ำหนักคงที่ แล้วตัดเส้นใยให้มีความยาวประมาณ 4 มิลลิเมตรด้วยเครื่อง Universal cutting mill (FRITSCH, Germany) และเก็บตัวอย่างในภาชนะที่ปิดสนิท จากนั้นวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมี

2.2 สารเคมี

2.2.1 Succinic anhydride (Sigma Aldrich, 99%)

2.2.2 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride, [Bmim]Cl (Acros organic, 98+%)

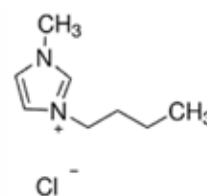
2.2.3 N-bromosuccinimide, NBS (Sigma Aldrich, 99%)

2.2.4 น้ำมันหล่อลื่น (Shell Omala S2 G150)

2.2.5 น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

2.3 การดัดแปรเส้นใยไบสับประรดในของเหลวไอออนิกโดยใช้ซัคซินิกแอนไฮไดรด์

ซึ่งเส้นใยไบสับประรดปริมาณ 1 กรัม ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นชั่งของเหลวไอออนิก [Bmim]Cl ซึ่งเป็นชนิดที่มีไอออนลบขนาดเล็กจึงสร้างพันธะไฮโดรเจนกับเซลลูโลสได้ดี ดังรูปที่ 3 [24] ปริมาณ 20 กรัม ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ปริมาณ 6 กรัม และ NBS ปริมาณ 0.36 กรัม ใส่ตามลงไปพร้อมด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสาร แล้วเริ่มต้นการทำปฏิกิริยาอะเซทิเลชันโดยนำขวดก้นกลมใส่ในอ่างน้ำมันที่ควบคุมอุณหภูมิที่ 90, 100, 110, 120 °C อัตราเร็วการกวนที่ 250 รอบต่อนาที ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 และ 120 นาที เมื่อครบกำหนดเวลาทำการล้างเส้นใยไบสับประรดที่ผ่านการดัดแปรแล้วด้วยน้ำปราศจากไอออนให้สะอาด กรอง แล้วอบลมร้อนที่อุณหภูมิ 42 °C จนแห้ง เก็บในภาชนะที่ปิดสนิท



รูปที่ 3 โครงสร้างของเหลวไอออนิกชนิด [Bmim]Cl

2.4 ทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำมันของวัสดุดูดซับน้ำมันเส้นใยไบสับประรดที่ผ่านการดัดแปร

นำเส้นใยไบสับประรดที่ผ่านการดัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ ณ สภาวะต่างๆ มาทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำมัน ณ อุณหภูมิห้อง (25 ± 2 °C) เป็นระยะเวลา 10 นาที 30 นาที 60 และ 120 นาที โดยชั่งตัวอย่าง

0.1 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ที่มีสารละลายน้ำมันปริมาตร 80 มิลลิลิตร กวนด้วยอัตราความเร็ว 400 รอบต่อนาที โดยสารละลายน้ำมันที่ใช้ในการทดสอบเตรียมจากการเติมน้ำมันหล่อลื่น Shell Omala S2 G150 ผสมน้ำกลั่นในอัตราส่วนร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เมื่อครบระยะเวลาที่กำหนด กรองตัวอย่างผ่านตะแกรงลวดขนาด 324 ช่องต่อตารางนิ้ว พักไว้ 10 นาที ซึ่งน้ำหนักตัวอย่างภายหลังการดูดซับ ทดสอบสภาวะละ 3 ซ้ำ ผลการทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำมันประเมินจากน้ำหนักน้ำมันต่อน้ำหนักวัสดุดูดซับสามารถคำนวณอัตราการดูดซับได้ ดังนี้

$$\text{การดูดซับน้ำมัน} = \frac{(\text{น้ำหนักวัสดุดูดซับภายหลังการดูดซับ}-\text{น้ำหนักวัสดุดูดซับเริ่มต้น})}{\text{น้ำหนักวัสดุดูดซับเริ่มต้น}} = \frac{\text{น้ำหนักน้ำมัน (กรัม)}}{\text{น้ำหนักวัสดุดูดซับ (กรัม)}}$$

2.5 ศึกษาคุณลักษณะของวัสดุดูดซับน้ำมันเส้นใยใบสับปะรดด้วยเทคนิคต่าง ๆ

FT-IR ใช้ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของเส้นใยใบสับปะรดเปรียบเทียบกับระหว่างก่อนและภายหลังดัดแปรในของเหลวไอออนิกด้วยเทคนิคอินฟราเรด เพื่อยืนยันการแทนที่หมู่ไฮดรอกไซด์ด้วยหมู่ฟังก์ชันของซัลฟอนิกแอซไนด์หรือคาร์บอกซิลิกแอซไนด์ภายหลังการดัดแปรพื้นผิวของเส้นใยในช่วง 400-4000 cm⁻¹ ด้วยความละเอียด 4 cm⁻¹ (FT-IR Bruker, vertex 70) เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction, XRD) ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึกของเส้นใยเซลลูโลสในช่วงมุมการเลี้ยวเบน (2theta, 2θ) 5-60 องศา (X-ray diffractometer Bruker, D8 Advance) วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเส้นใยใบสับปะรดโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) ในช่วงอุณหภูมิ 20-600 °C ใช้อัตราเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C ต่อนาทีภายใต้สภาวะที่มีไนโตรเจน (NETZSCH, STA 449 F3 Jupiter) และศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยภายหลังดัดแปรโดยการแทนที่หมู่ฟังก์ชันด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM, JEOL, 6610-LV) โดยเคลือบผิวตัวอย่างด้วยฟิล์มทองคำซึ่งเป็นสารตัวนำไฟฟ้าก่อนการถ่ายภาพ

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

3.1 สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมี

ปริมาณความชื้น เถ้า เซลลูโลส คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจนของเส้นใยใบสับปะรดก่อนและภายหลังดัดแปร แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยใบสับปะรดก่อนและภายหลังดัดแปร

รายการ	ก่อนดัดแปร	หลังดัดแปร	วิธีทดสอบ
ความชื้น, ร้อยละ	6.3	6.0	ASTM D3173-17a
เถ้า, ร้อยละ	2.1	2.1	ASTM D3174-12
เซลลูโลส, ร้อยละ	68.5	63.7	NREL Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass
ลิกนิน, ร้อยละ	6.2	4.8	
เอมิเซลลูโลส, ร้อยละ	25.4	31.5	คำนวณจาก 100-เซลลูโลส-ลิกนิน
คาร์บอน (C), ร้อยละ	41.8	44.5	ASTM D5373-16
ไฮโดรเจน (H), ร้อยละ	6.7	6.1	
ออกซิเจน (O), ร้อยละ	49.3	47.0	ASTM D3179-02e1
ไนโตรเจน (N), ร้อยละ	0.44	0.37	ASTM D3176-09
atomic ratio (O/C)	1.18	1.06	-
atomic ratio (H/C)	0.16	0.14	-

ปริมาณความชื้น แก๊สของเส้นใยโพลีเอสเตอร์ก่อนและภายหลังการดัดแปรในของเหลวไอออนิกด้วยซัลฟอนิกแอนไฮไดรด์มีค่าใกล้เคียงกัน ปริมาณเซลลูโลสและลิกนินภายหลังการดัดแปรลดลง ในขณะที่ปริมาณเอมิเซลลูโลสเพิ่มขึ้น อธิบายได้ว่าเนื่องจากของเหลวไอออนิกสามารถละลายเซลลูโลสและลิกนินได้ ลิกนินบางส่วนจึงถูกขจัดไป เอมิเซลลูโลสที่มีพันธะเชื่อมต่อกับลิกนินจึงเป็นอิสระ ส่งผลให้มีปริมาณเพิ่มขึ้นภายหลังการดัดแปร [11] เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบของเส้นใยโพลีเอสเตอร์ก่อนและภายหลังการดัดแปรในของเหลวไอออนิกด้วยซัลฟอนิกแอนไฮไดรด์ พบว่าปริมาณคาร์บอนของเส้นใยโพลีเอสเตอร์ที่ผ่านการดัดแปรเพิ่มขึ้นจากเดิมร้อยละ 41.8 เป็น 44.5 อธิบายได้ว่าปริมาณคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นมาจากหมู่ฟังก์ชันของซัลฟอนิกแอนไฮไดรด์ที่มาแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างเซลลูโลสผ่านปฏิกิริยาอะเซทิลเลชัน นอกจากนี้อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) ของเส้นใยโพลีเอสเตอร์ที่ไม่ผ่านการดัดแปรยังลดลงจากเดิม 0.16 เป็น 0.14 รวมถึงอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) ของโพลีเอสเตอร์ที่มีอัตราส่วนลดลงภายหลังการดัดแปร ซึ่งข้อมูลเหล่านี้สนับสนุนการเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันจากปฏิกิริยาการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยหมู่ฟังก์ชันของซัลฟอนิกแอนไฮไดรด์ที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ

3.2 สภาวะที่ใช้ดัดแปรเส้นใยโพลีเอสเตอร์ในของเหลวไอออนิกโดยใช้ซัลฟอนิกแอนไฮไดรด์และสมบัติการดูดซับน้ำมัน

งานวิจัยนี้ศึกษาการดัดแปรเส้นใยโพลีเอสเตอร์ด้วยปฏิกิริยาอะเซทิลเลชันที่อุณหภูมิ 90, 100, 110, 120 °C และใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 และ 120 นาที โดยกำหนดปัจจัยคงที่ดังนี้ คือ ปริมาณเส้นใยใน [Bmim]Cl ที่ร้อยละ 5 อัตราส่วนซัลฟอนิกแอนไฮไดรด์ต่อเส้นใยคือ 6 ต่อ 1 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NBS ที่ร้อยละ 6 โดยอัตราส่วนนี้อ้างอิงจากเอกสารงานวิจัยที่มีผู้ศึกษามาก่อนหน้า [18-19] เส้นใยโพลีเอสเตอร์ที่ผ่านการดัดแปรแล้วนำไปทดสอบความสามารถการดูดซับน้ำมันตามข้อ 2.4 โดย

ตารางที่ 2 แสดงสภาวะที่ใช้ในการดัดแปรเส้นใยโพลีเอสเตอร์และสมบัติการดูดซับน้ำมัน

ตัวอย่าง	สภาวะที่ใช้		การดูดซับน้ำมัน (กรัมน้ำมัน/กรัมเส้นใยโพลีเอสเตอร์)
	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)	
ไม่ดัดแปร	-	-	11.34±1.35
1	90	60	13.21±1.68
2	90	120	13.84±1.87
3	100	60	16.07±1.43
4	100	120	17.45±2.03
5	110	60	18.31±1.18
6	110	120	20.64±2.42
7	120	60	25.64±2.42
8	120	120	27.01±1.39
9	130	60	-

ผลการทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำมันของเส้นใยใบสับปะรดก่อนและภายหลังการดัดแปร ณ สภาวะต่าง ๆ พบว่าเส้นใยใบสับปะรดที่ไม่ผ่านการดัดแปรมีค่าการดูดซับน้ำมันหล่อลื่นสูงสุด ณ สภาวะอุณหภูมิห้อง ($25\pm 2^{\circ}\text{C}$) เป็นระยะเวลา 30 นาที เท่ากับ 11.34 กรัม/น้ำมันต่อกรัมเส้นใยใบสับปะรด ขณะที่เส้นใยพอลิพรอพิลีนซึ่งใช้ผลิตเป็นวัสดุดูดซับน้ำมันที่จำหน่ายเชิงพาณิชย์มีค่าการดูดซับน้ำมัน ณ สภาวะเดียวกันเท่ากับ 36.05 กรัม/น้ำมันต่อกรัมพอลิพรอพิลีน เส้นใยใบสับปะรดภายหลังการดัดแปรทุกสภาวะมีค่าการดูดซับน้ำมันมากกว่าเส้นใยใบสับปะรดที่ไม่ผ่านการดัดแปร โดยสภาวะการดัดแปรที่ให้ค่าการดูดซับน้ำมันสูงสุดคือ ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นระยะเวลา 120 นาที ได้ค่าการดูดซับน้ำมันเท่ากับ 27.01 กรัม/น้ำมันต่อกรัมใบสับปะรด ซึ่งการดูดซับน้ำมันเพิ่มขึ้นจากใบสับปะรดที่ไม่ผ่านการดัดแปรประมาณ 2.4 เท่า อย่างไรก็ตาม จากการทดลองเพิ่มเติมพบว่าภายหลังปฏิกิริยาอะเซทิเลชันสิ้นสุดตามระยะเวลาและอุณหภูมิที่กำหนด ถ้าไม่ล้างเส้นใยด้วยน้ำทันที แต่แช่เส้นใยที่ดัดแปรแล้วในตู้กลางที่ใช้ทำปฏิกิริยาเป็นระยะเวลา 15 ชั่วโมง จากการตรวจพินิจจะเห็นว่าเส้นใยใบสับปะรดมีความอ่อนนุ่มมากขึ้น และเมื่อทดสอบการดูดซับน้ำมันพบว่าให้ค่าการดูดซับน้ำมัน 29.2 กรัม/น้ำมันต่อกรัมเส้นใยใบสับปะรดซึ่งเพิ่มขึ้นจากเดิม ดังรูปที่ 4

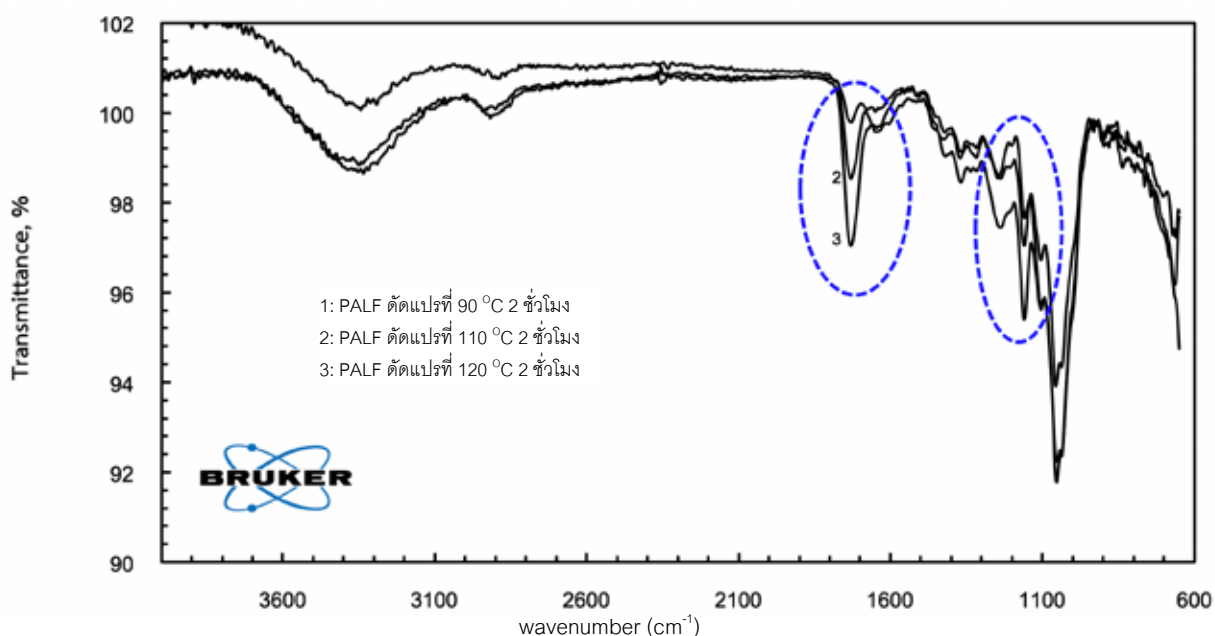


รูปที่ 4 เส้นใยใบสับปะรดก่อน (ซ้าย) และภายหลังการดัดแปร (ขวา)

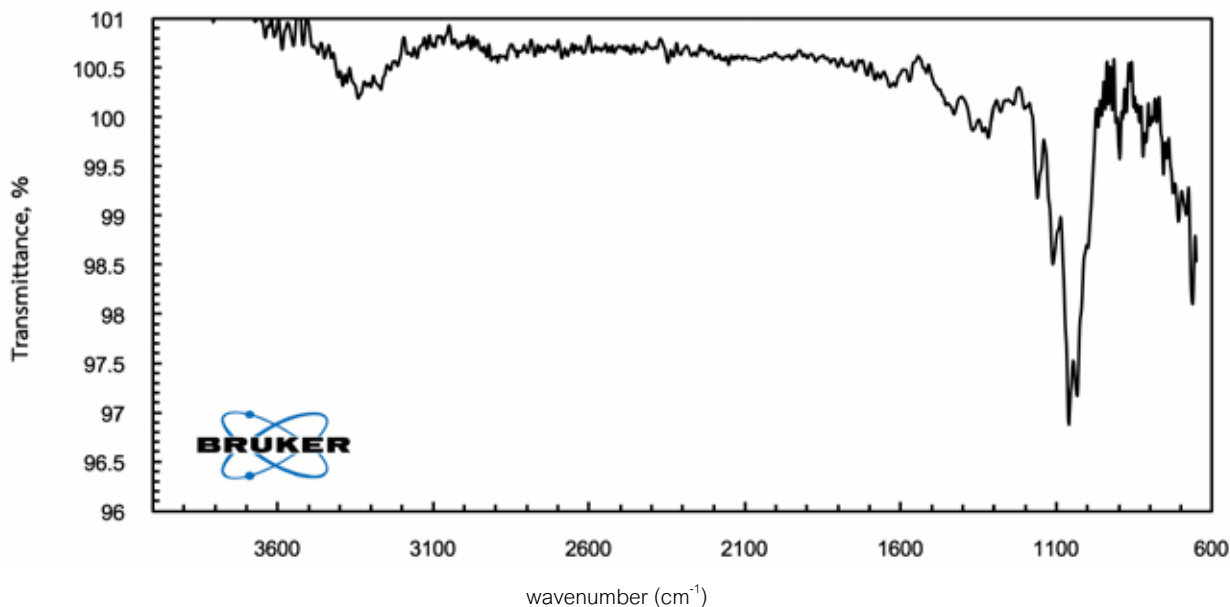
3.3 คุณลักษณะของวัสดุดูดซับน้ำมันเส้นใยใบสับปะรด

3.3.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR

เส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการดัดแปรแล้วสามารถตรวจสอบการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างเซลลูโลสด้วยการวิเคราะห์จากหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR ดังแสดงผลสเปกตรัมในรูปที่ 5 พบว่าเส้นใยสับปะรดภายหลังการดัดแปรจะปรากฏพีคของหมู่ carbonyl ($\text{C}=\text{O}$) stretching ที่ความยาวคลื่น 1745 cm^{-1} และพีคของ carbon-oxygen ($\text{C}-\text{O}$) stretching ที่ความยาวคลื่น 1248 cm^{-1} ในหมู่ $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$ ซึ่งพีคดังกล่าวจะไม่ปรากฏในเซลลูโลส (รูปที่ 6)



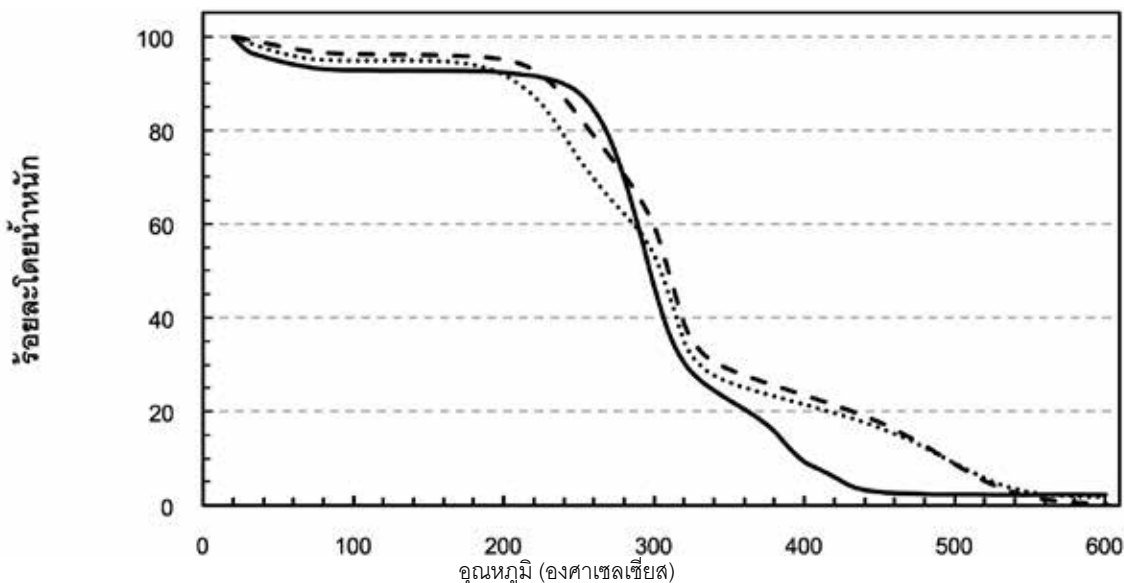
รูปที่ 5 FT-IR สเปกตรัมของเส้นใยใบสับปะรดที่ไม่ผ่านการดัดแปรเปรียบเทียบกับที่ผ่านการดัดแปร ณ สภาวะต่าง ๆ



รูปที่ 6 FT-IR สเปกตรัมของเซลลูโลส (Microcrystalline powder, Sigma-Aldrich)

3.3.2 สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

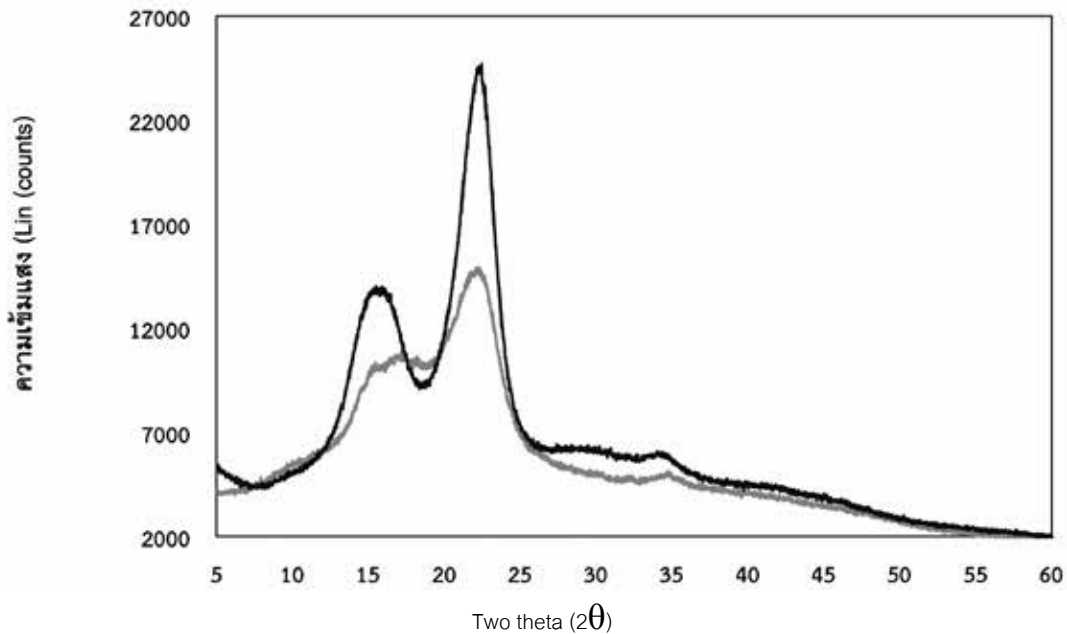
ผลจากการเกิดปฏิกิริยาอะเซทิเลชันในของเหลวไอออนิกต่อสมบัติทางความร้อนของเส้นใยไบสัปปะรดสามารถศึกษาโดยใช้เทคนิค TGA ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของเส้นใยเมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของเส้นใยที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง ดังแสดงผลในรูปที่ 7 การทดสอบอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 20-600 °C ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C ต่อเวลาที่ภายใต้สภาวะที่มีไนโตรเจน พบว่าเส้นใยไบสัปปะรดที่ไม่ผ่านการดัดแปรเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างโมเลกุล (Decompose) ที่อุณหภูมิ 240 °C ในขณะที่เส้นใยไบสัปปะรดที่ผ่านการดัดแปร ณ สภาวะอุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และที่ผ่านการดัดแปร ณ สภาวะอุณหภูมิ 100 °C อนุภาคเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ควบคู่กับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NBS ที่ความเข้มข้นร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างโมเลกุลที่อุณหภูมิต่ำกว่าคือ 190 และ 210 °C ตามลำดับ แนวโน้มการลดลงของอุณหภูมิที่เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างโมเลกุลบ่งบอกถึงเสถียรภาพทางความร้อนของเส้นใยไบสัปปะรดที่ลดลงเมื่อผ่านการดัดแปร



รูปที่ 7 กราฟ TGA ของเส้นใยไบสัปปะรดที่ไม่ผ่านการดัดแปร (—) เปรียบเทียบกับเส้นใยที่ผ่านการดัดแปร ณ สภาวะอุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (----) และสภาวะอุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ควบคู่กับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NBS ร้อยละ 6 (- - -)

3.3.3 โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD

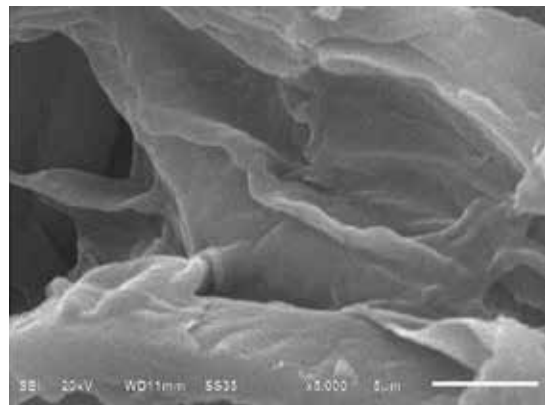
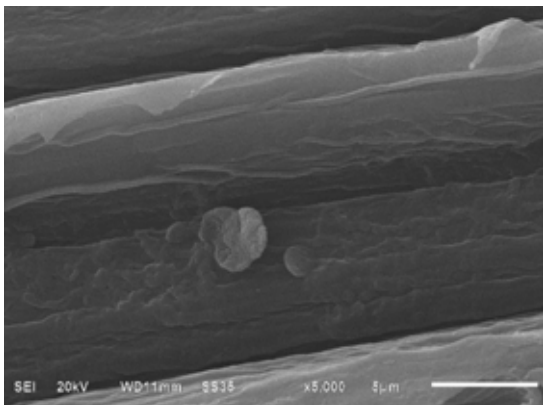
เทคนิค XRD ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเส้นใยไบโกลีเซอไรด์ที่ไม่ผ่านการดัดแปรและผ่านการดัดแปรในของเหลวไอออนิกด้วยเทคนิคแอนไฮไดรต์ดังแสดงผลในรูปที่ 8 พบว่า XRD pattern ของเส้นใยไบโกลีเซอไรด์ที่ไม่ผ่านการดัดแปรจะปรากฏ 2 พีกที่ชัดเจนอยู่ตำแหน่ง 2θ ที่ 15 และ 22 องศา ซึ่งเป็นลักษณะที่รูปแบบเฉพาะตัวสำหรับโครงสร้างที่มีความเป็นผลึกของเซลลูโลส ส่วน XRD pattern ของเส้นใยไบโกลีเซอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรจะปรากฏ 2 พีกเช่นเดียวกัน แต่ตำแหน่ง 2θ เปลี่ยนแปลงจากเดิมที่ 15 เป็น 17 องศา นอกจากนี้ความเข้มแสง (Lin (counts)) ของเส้นใยไบโกลีเซอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรยังลดลงกว่าเส้นใยไบโกลีเซอไรด์ที่ไม่ผ่านการดัดแปร แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสในเส้นใยไบโกลีเซอไรด์ภายหลังการดัดแปรในของเหลวไอออนิกยังคงอยู่แม้ว่าความเข้มแสงลดลงก็ตาม ซึ่งอธิบายได้ว่าเกิดจากการแตกออกของพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลของเส้นใยไบโกลีเซอไรด์ขณะละลายในของเหลวไอออนิก



รูปที่ 8 XRD pattern ของเส้นใยไบโกลีเซอไรด์ที่ไม่ผ่านการดัดแปร (—) และที่ผ่านการดัดแปรในของเหลวไอออนิกด้วยเทคนิคแอนไฮไดรต์ (---)

3.3.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ลักษณะพื้นผิวของเส้นใยไบโกลีเซอไรด์ก่อนและภายหลังการดัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้เทคนิคแอนไฮไดรต์ด้วยกำลังขยาย 5000 เท่า แสดงในรูปที่ 9 สังเกตได้ว่าเส้นใยไบโกลีเซอไรด์ก่อนทำการดัดแปรมีพื้นผิวเรียบเนียน แสดงให้เห็นว่าเส้นใยยังมีการรวมตัวกันเป็นแผ่นอยู่ มีริ้วของเส้นใยปรากฏบนผิว ภายหลังการดัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้ปฏิกิริยาอะเซทิลเลชัน ทำให้พื้นผิวเส้นใยไบโกลีเซอไรด์มีความขรุขระ หยิบ และเนื้อมึนฟูจนแยกเป็นชั้นมากขึ้น ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสเพิ่มขึ้น



รูปที่ 9 พื้นผิวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเส้นใยไบโกลีเซอไรด์ก่อน (ซ้าย) และภายหลังการดัดแปร (ขวา)

4. สรุป (Conclusion)

การใช้ปฏิกิริยาอะเซทิเลชันในของเหลวไอออนิกด้วยซัคซินิกแอนไฮไดรต์ร่วมกับ NBS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการดัดแปรเส้นใยใบสับปะรดเพื่อพัฒนาเป็นวัสดุดูดซับน้ำมันนั้นเป็นวิธีที่สามารถเพิ่มสมบัติชอบน้ำมันของเส้นใยได้ สภาวะการทำปฏิกิริยาโดยใช้ NBS ปริมาณร้อยละ 6 ของซัคซินิกแอนไฮไดรต์ ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นระยะเวลา 120 นาที ภายหลังปฏิกิริยาสิ้นสุดให้เส้นใยที่ดัดแปรแล้วในตัวอย่างที่ใช้ทำปฏิกิริยาต่ออีก 15 ชั่วโมง แล้วจึงล้างเส้นใยด้วยน้ำให้สะอาด ทำให้ได้วัสดุดูดซับน้ำมันเส้นใยใบสับปะรดที่มีค่าการดูดซับน้ำมันสูงสุดคือ 29.2 กรัม/กรัมต่อกรัมเส้นใยใบสับปะรด ซึ่งสมบัติดูดซับน้ำมันนี้เพิ่มขึ้นจากเส้นใยใบสับปะรดที่ไม่ผ่านการดัดแปรประมาณ 2.6 เท่า จากการศึกษาคูณลักษณะเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการดัดแปรด้วยเทคนิค FT-IR, TGA, XRD และ SEM ข้อมูลที่ได้สนับสนุนว่าการดัดแปรเส้นใยใบสับปะรดด้วยวิธีนี้สามารถแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลของเส้นใยด้วยหมู่ฟังก์ชันของซัคซินิกแอนไฮไดรต์ได้ ช่วยเพิ่มสมบัติชอบน้ำมัน ทำให้ความสามารถดูดซับน้ำมันเพิ่มขึ้น ข้อดีที่สำคัญของวัสดุดูดซับน้ำมันเส้นใยใบสับปะรดนี้คือ ภายหลังการใช้งานสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ งานวิจัยที่จะศึกษาต่อยอดคือรูปแบบการบรรจุเส้นใยใบสับปะรดเพื่อเพิ่มความสะดวกในการนำไปใช้งาน โดยอาจเป็นลักษณะพ่นดูดซับน้ำมัน (Boom) หรือใส่ในแคปซูลขนาดเล็ก เพื่อต่อยอดผลงานสู่เชิงพาณิชย์

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของงานวิจัยเรื่อง “การเพิ่มมูลค่าวัสดุธรรมชาติโดยผลิตเป็นวัสดุดูดซับน้ำมันรั่วไหลด้วยกระบวนการดัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้ซัคซินิกแอนไฮไดรต์” โดยได้รับทุนวิจัยจากกรมวิทยาศาสตร์บริการ

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] น้ำมันรั่วไหล (Oil spill) [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 1 เมษายน 2559]. เข้าถึงจาก <http://www.mkh.in.th/index.php/2010-03-22-18-05-34/2011-08-24-04-53-01>
- [2] สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กรมการค้าภายใน กระทรวงพาณิชย์. ผลผลิตสับปะรด [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 1 พฤษภาคม 2561]. เข้าถึงจาก: <http://www.oae.go.th>
- [3] Pineapple composition [online]. [viewed 9 August 2016]. Available from: <http://www.scialert.net/fulltext/?doi=jas.2014.1355.1358&org=11>
- [4] ปิยวรา มีไชโย และศิริวดี สวรรณวงศ์. การศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดน้ำมันโดยใช้วัสดุธรรมชาติเป็นตัวดูดซับ. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต สถาบันราชภัฏสวนดุสิต. กรุงเทพฯ : สถาบัน, 2544.
- [5] ศิริพร พงศ์สันติสุข. การกำจัดคราบน้ำมันในน้ำโดยใช้วัสดุธรรมชาติเป็นตัวดูดซับ. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยมหิดล. 2541.
- [6] บดีศรี มั่นเกษตรกิจ. การใช้วัสดุดูดซับทางธรรมชาติในการกำจัดคราบน้ำมัน. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยมหิดล. 2547.
- [7] อรทัย วิเศษรัตน์ และคณะ. การดูดซับน้ำมันโดยใช้ขานอ้อยและขานอ้อยปรับสภาพ. (นิพนธ์ต้นฉบับ) วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหาสารคาม. 2555, 31(4) กรกฎาคม-สิงหาคม, 354-361.
- [8] TELI, M. D. and S. P. VALIA. Acetylation of banana fibre to improve oil absorbency. *Carbohydrate Polymers*. 2013, 92, 328-333.
- [9] ASADPOUR, R., N. B. SAPARI, M. HASNAIN ISA, S. KAKOOEI and K. U. ORJI. Acetylation of corn silk and its application for oil sorption. *Fibers and Polymers*. 2015, 16(9), 1830-1835.
- [10] NWADIOGBU, J. O., V. I. E. AJIWE and P. A. C. OKOYE. Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncobs: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Taibah University for Science*. 2016, 10, 56-63.
- [11] RICHARD, P., S. K. S. SWATLOSKI, J. D. HOLBREY and R. D. ROBIN. Dissolution of cellulose with ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 2002, 124(18), 4974-4975.
- [12] YANG, M., X. ZHANG and G. CHENG. A two-stage pretreatment using dilute sodium hydroxide solution followed by an ionic liquid at low temperatures: toward construction of lignin-first biomass pretreatment. *Bioresource Technology Reports*. 2019, 7, article 100286.

- [13] ANNA, F. D., S. MARULLO, P. VITALE, C. RIZZO, P. L. MEO and R. NOTO. Ionic liquid binary mixtures: Promising reaction media for carbohydrate conversion into 5-hydroxymethylfurfural. *Applied Catalysis A: General* . 2014, **482**, 287-293.
- [14] USMANI, Z., M. SHARMA, P. GUPTA, Y. KARPICHEV, N. GATHERGOOD, R. BHAT and V. K. GUPTA. Ionic liquid based pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced bioconversion. *Bioresource Technology*. 2020, **304**, 123003.
- [15] KATINONKUL, W. and J. PHURIRAGPITIKHON. Pretreatment of corn husk and coconut husk using ionic liquid to enhance glucose recovery. *Bulletin of Applied Sciences*. 2013, **2**(2), 26-34.
- [16] KATINONKUL, W., J. S. LEE, S. H. HA, and J. Y. PARK. Enhancement of enzymatic digestibility of oil palm empty fruit bunch by ionic-liquid pretreatment. *Energy*. 2012, **47**, 11-16.
- [17] SHANG, W. , Z. SHENG, Y. SHEN, B. AI, L. ZHENG, J. YANG and Z. XU. Study on oil absorbency of succinic anhydride modified banana cellulose in ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*. 2016, **141**, 135-142.
- [18] LIU, C. F., A. P. ZHANG, W. Y. LI and R. C. SUN. *Chemical modification of cellulose with succinic anhydride in ionic liquid with or without catalysts*. [online]. 2011. [viewed 1 April 2016]. Available from: www.intechopen.com
- [19] LIU, C. F., A. P. ZHANG, W. Y. LI, F. X. YUE and R. C. SUN. Succinylation of cellulose catalyzed with iodine in ionic liquid. *Industrial Crops and Products* . 2010, **31**, 363-369.
- [20] MAIMAITI, H., K. ARKEN and M. WUMAIER. *Preparation and properties of cellulose-based oil absorbents*. *Materials Research Innovations*. 2015, **19**(sup8): International Conference on Materials Research and Engineering (ICMRE 2015), S8-434-S8-439.
- [21] SOLIMAN, F. M., W. YANG, H. GUO, W. YAO, M. I. SHINGER, A. M. IDRIS, E. S. HASSAN and A. M. ALAMIN. Synthesis and characterization of an ionic liquid enhanced high oil absorption resin of P(BMI-m-MMA-BA) and its oil absorption performance. *Science Journal of Chemistry*. 2016, **4**(5), 61-68.
- [22] STEPAN, A. M., A. W. T. KING, T. KAKKO, G. TORIZ, I. KILPELÄINEN and P. GATENHOLM. Fast and highly efficient acetylation of xylans in ionic liquid systems. *Cellulose*. 2013, **20**, 2813–2824.
- [23] ABBOTT, A. P., T. J. BELL, S. HANDA and B. STODDART. O-Acetylation of cellulose and monosaccharides using a zinc based ionic liquid. *Green Chemistry*. 2005, **7**(10), 705–707.
- [24] ISIK, M., H. SARDON and D. MECERREYES. Ionic liquids and cellulose: dissolution, chemical modification and preparation of new cellulosic materials. *International Journal of Molecular Science*. 2014, **15**, 11922-11940.

การพัฒนากระบวนการสกัดโปรตีนไหมด้วยเอนไซม์โบรมิเลน และศึกษาสมบัติการต้านอนุมูลอิสระของสารสกัด

Development of silk sericin extraction process using bromelain and study antioxidant activities of the hydrolysates

2

สุวรรณี แทนธานี¹, ปัทมาพร จิตปรีดา¹, ธนวรรณ โรจนปิติกุล¹, สิบงกช ทรัพย์แดง¹
Suwannee Thaenthanee¹, Pattamaporn Jitpreeda¹, Thanawan Rojpitikul¹, Subongkoch Subtaeng¹

บทคัดย่อ

โปรตีนเซรีซิน (Sericins) หรือโปรตีนไหมเป็นโปรตีนที่ได้จากเส้นใยของหนอนไหม (*Bombyx mori*) ได้รับความสนใจอย่างมากในการนำมาใช้ประโยชน์ด้านเครื่องสำอางและการแพทย์ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษากระบวนการสกัดโปรตีนไหมจากรังไหมสีขาวเพื่อการใช้ประโยชน์ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง โดยดำเนินการศึกษาวิธีการสกัดและปริมาณเอนไซม์โบรมิเลนที่เหมาะสมต่อการย่อยโปรตีนไหม ในการศึกษาปริมาณเอนไซม์โบรมิเลนที่เหมาะสม ได้เตรียมสารสกัดโปรตีนไหมและนำสารสกัดมาย่อยด้วยเอนไซม์ โดยศึกษาความเข้มข้นของเอนไซม์ 5 ความเข้มข้น คือ ร้อยละ 1, 2, 3, 4 และ 5 เก็บสารสกัดโปรตีนไหมหลังการย่อยด้วยเอนไซม์มาทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระด้วยวิธี DPPH assay พบว่าความเข้มข้นของเอนไซม์โบรมิเลนที่ใช้ในการย่อยมีผลต่อความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระของสารสกัดของโปรตีนไหม ที่ระดับความเข้มข้นของเอนไซม์ร้อยละ 5 ให้ผลการต้านอนุมูลอิสระดีที่สุดที่มีค่า IC₅₀ เท่ากับ 7.20±0.10 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร จึงเลือกใช้เอนไซม์โบรมิเลนที่มีความเข้มข้นดังกล่าวในการย่อยสารสกัดโปรตีนไหมที่ได้จากกระบวนการสกัด 3 วิธี ได้แก่ 1) การสกัดด้วยน้ำกลั่น ร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน 2) การสกัดด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 ร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน และ 3) การสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตหรือเบกกิ้งโซดาร้อยละ 0.2 ร่วมกับการให้ความร้อน จากนั้น นำสารสกัดที่ได้มาศึกษาสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ ปริมาณโปรตีน ขนาดโมเลกุลของโปรตีน และความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระ พบว่าปริมาณโปรตีนในสารสกัดที่ผ่านการย่อยด้วยเอนไซม์มีค่าเท่ากับ 13.00±0.64, 12.30±0.50, และ 13.20±0.95 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร ตามลำดับ โมเลกุลของโปรตีนที่ผ่านการย่อยด้วยเอนไซม์ที่วัดด้วยด้วยเทคนิค Sodium Dodecyl Sulfate Polyacrylamide Gel Electrophoresis โดยใช้ระบบ Tricine (Tricine-SDS-PAGE) พบว่ามีขนาดเล็กกว่าโปรตีนที่ไม่ผ่านการย่อย และสารสกัดโปรตีนไหมหลังการย่อยด้วยเอนไซม์มีความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระสูงกว่าโปรตีนไหมก่อนการย่อยด้วยเอนไซม์อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ จึงสรุปได้ว่าการใช้เอนไซม์โบรมิเลนสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการต้านอนุมูลอิสระของสารสกัดโปรตีนไหมได้

คำสำคัญ: โปรตีนไหม การสกัด โบรมิเลน การต้านอนุมูลอิสระ

Keywords: Sericin, Extraction, Bromelain, Antioxidant

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

^{*}Corresponding author e-mail address : suwannee@dss.go.th

Abstract

Sericins, the glue-like proteins obtained from silk threads of *Bombyx mori*, have received many attentions in cosmetic and biomedical applications. This research aimed to study extraction process of sericins from white silk cocoon. Firstly, silk cocoon were cleaned, dried, and extracted with distilled water in an autoclave. The silk extract was digested with bromelain in 5 different levels at 1, 2, 3, 4 and 5%. After digestion, the extracts were tested for antioxidant activities by DPPH assay. It was found that the protein hydrolysate with 5% bromelain gave the highest antioxidant activities against DPPH assay with IC₅₀ value of 7.20 ± 0.10 mg/ml. Therefore, the bromelain concentration at 5% was chosen to digest silk extracts obtained from the 3 extraction methods, 1) extraction with distilled water in an autoclave, 2) extraction with phosphate buffer solution pH 7.0 in an autoclave and 3) extraction with 0.2% sodium hydrogen carbonate (NaHCO_3) or baking soda solution and heating. Then the extracts were further digested with 5% bromelain in appropriate condition. The protein hydrolysates were collected, and the protein contents, molecular size, and antioxidant activities were measured. It was found that the protein hydrolysates had protein content of 13.00 ± 0.64 , 12.32 ± 0.50 and 13.20 ± 0.95 mg/ml, respectively. Molecular size analysis using Tricine system of Sodium Dodecyl Sulfate Polyacrylamide Gel Electrophoresis (Tricine SDS-PAGE) showed that the sizes of protein hydrolysates were smaller than that of the undigested. The antioxidants activities by DPPH assay revealed that protein hydrolysates showed significantly higher antioxidant activities than that of proteins before enzymatic digestion. It can be concluded that bromelain can enhance the antioxidant efficiency of the silk sericin extract.

1. บทนำ (Introduction)

รังไหม (Silk cocoon) ที่สร้างจากหนอนไหม (*Bombyx mori*) ประกอบด้วยโปรตีน 2 ชนิด ได้แก่ โปรตีนไฟโบรอิน (Fibroin) หรือโปรตีนเส้นใย มีประมาณร้อยละ 70-75 และโปรตีนเซรีซิน (Sericin) หรือโปรตีนกาวไหม มีประมาณร้อยละ 25-30 โปรตีนกาวไหมทำหน้าที่คล้ายกาว (Glue-like protein) ยึดโปรตีนเส้นใยไฟโบรอินให้อยู่ด้วยกันทำให้เกิดโครงร่างเป็นรังไหม ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องกำจัดโปรตีนกาวไหมออกก่อนกระบวนการสาวไหมเพื่อให้สามารถสาวเป็นเส้น ทำให้เกิดของเหลือทิ้งในกระบวนการฟอกไหม ต่อมาจึงมีผู้สนใจศึกษาสมบัติของโปรตีนกาวไหมถึงแนวทางการประยุกต์ใช้เพื่อการเพิ่มมูลค่าของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมไหม และลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

โปรตีนกาวไหมจัดเป็นโปรตีนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) หรือเรียกว่าเป็นไกลโคโปรตีนที่สามารถละลายได้ในน้ำร้อน [1] ประกอบด้วยกรดอะมิโนจำนวน 18 ชนิด โดยเป็นกรดอะมิโนมีขั้ว (Polar amino acid) มากกว่าร้อยละ 70 จึงทำให้ดูดซับน้ำได้ดี โดยมีกรดอะมิโนเซอรีน (Serine) เป็นองค์ประกอบหลักถึงร้อยละ 30-33 จึงเป็นที่มาของชื่อเซรีซิน โปรตีนกาวไหมมีสมบัติโดดเด่นเป็นพิเศษในการกักเก็บน้ำ สามารถซึมผ่านผิวหนังได้ จึงเป็นสารช่วยคงความชุ่มชื้นให้แก่ผิว นอกจากนี้ยังสามารถต้านอนุมูลอิสระ ช่วยชะลอความชรา มีฤทธิ์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ และป้องกันรังสี UV ได้ กระบวนการสกัดโปรตีนมีหลายวิธีขึ้นกับวัตถุประสงค์การใช้งาน แต่ละวิธีจะให้โปรตีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน เช่น การสกัดด้วยน้ำบริสุทธิ์ร่วมกับการให้ความร้อนและลดความดันที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ได้โปรตีนกาวไหมที่มีน้ำหนักโมเลกุล 35-150 kDa ในขณะที่การใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้นร้อยละ 0.5 ต้มเดือดเป็นเวลา 30 นาที ได้โปรตีนกาวไหมที่มีน้ำหนักโมเลกุล 15-75 kDa การใช้คลื่นเสียงความถี่สูง (Sonicate) ร่วมกับการใช้เอนไซม์ให้ประสิทธิภาพการสกัดโปรตีนกาวไหมน้อยกว่าการใช้สารละลายต่าง [2],[3] นอกจากนี้ สายพันธุ์ไหมที่ต่างกันจะให้โปรตีนที่มีส่วนประกอบต่างกันและมีน้ำหนักโมเลกุลต่างกันด้วย

จากการลงพื้นที่ยกระดับสินค้า OTOP ของกรมวิทยาศาสตร์บริการ พบว่ามีผู้ประกอบการ ผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางมีความต้องการเพิ่มมูลค่าผลิตภัณฑ์ โดยได้ผลิตสารสกัดโปรตีนไหมด้วยวิธีการตามภูมิปัญญา เช่น การสกัดรังไหมด้วยสารละลายต่างชนิด และนำมาเติมลงในผลิตภัณฑ์ อาจส่งผลให้เกิดการปนเปื้อนจากโลหะหนัก และอาจเกิดความระคายเคืองจากต่างที่ใส่สกัด ทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่ผ่านเกณฑ์มาตรฐานได้ โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ กระบวนการสกัดโปรตีนจากรังไหมที่ทำได้ง่าย ได้โปรตีนที่มีคุณภาพดี โดยศึกษากระบวนการสกัดและการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลนซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มโปรตีเอส เพื่อให้ได้เทคนิคเฉพาะในการสกัดโปรตีนกาวไหมโดยไม่ใช้สารเคมีเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม มีความปลอดภัย รวมทั้งมีผลการพิสูจน์

ฤทธิ์การต้านอนุมูลอิสระในห้องปฏิบัติการ เพื่อนำไปใช้ในการต่อยอดในการผลิตผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางที่มีคุณภาพ ได้มาตรฐาน และสามารถถ่ายทอดเทคโนโลยีให้แก่ผู้ประกอบการได้

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 ศึกษาปริมาณเอนไซม์ที่เหมาะสมต่อการย่อยโปรตีนกาวไหม

2.1.1 สกัดโปรตีนกาวไหมและย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน 5 ระดับความเข้มข้น

เลือกวัตถุดิบที่นำมาใช้สกัด ได้แก่ รังไหมสีขาวทำความสะอาดรังไหม ลอกเส้นใยและสิ่งสกปรกออก ล้างด้วยน้ำสะอาด อบให้แห้ง เก็บใส่ถุงพลาสติก ในการสกัดใช้รังไหมในอัตราร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก โดยใช้น้ำหนักรังไหม ตัดย่อยให้เป็นชิ้นเล็ก เติมน้ำกลั่น นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 121 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที นำสารสกัดโปรตีนกาวไหมแบ่งใส่ขวดรูปชมพู่ ขวดละ 100 มิลลิลิตร ละลายเอนไซม์โบรมิเลน (Sigma, US.) ด้วยน้ำกลั่น และเติมลงในขวดสารสกัดโปรตีนกาวไหมให้มีความเข้มข้นร้อยละ 1, 2, 3, 4 และ 5 โดยน้ำหนักเอนไซม์ต่อน้ำหนักรังไหม นำไปบ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เขย่าที่ความเร็วรอบ 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 18 ชั่วโมง หยุดการทำงานของเอนไซม์โดยนำไปแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิที่ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที เก็บสารสกัดโปรตีนกาวไหมหลังการย่อยด้วยเอนไซม์ด้วยการปั่นเหวี่ยงตกตะกอน นำส่วนใสไปทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระด้วยวิธี DPPH assay

2.1.2 ทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระของสารสกัดโปรตีนกาวไหมที่ย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน 5 ระดับความเข้มข้น เปรียบเทียบกับสารมาตรฐานวิตามินซีและสารมาตรฐานวิตามินอี

ทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระของสารมาตรฐาน โดยการเตรียมสารอนุมูลอิสระ DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) ในตัวทำละลาย absolute ethanol ให้มีความเข้มข้น 0.3 มิลลิโมลาร์ จากนั้นเตรียมสารต้านอนุมูลอิสระได้แก่ สารมาตรฐานวิตามินซี (L-ascorbic acid) และสารมาตรฐานวิตามินอี (Trolox) เจือจางด้วยน้ำกลั่นลดลงทีละครึ่งเพื่อให้ได้ระดับความเข้มข้น 1, 0.5, 0.25, 0.125, 0.0625, 0.03125, 0.015625, 0.0078125, และ 0.00390625 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร จากนั้น นำสารละลายมาตรฐานที่เจือจางแล้วมาทำปฏิกิริยากับสารละลาย DPPH และวัดค่าการดูดกลืนแสงความยาวคลื่น 517 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-VIS microplate spectrophotometer ทำการทดสอบตัวอย่างละ 3 ครั้ง จากนั้น คำนวณความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระ (% Inhibition) ดังสมการ

ความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระ (% Inhibition) =
$$\frac{[(A-B)-(C-D)]}{(A-B)} \times 100$$

เมื่อ A หมายถึง ค่าการดูดกลืนแสงของ Control (DPPH + เอทานอล)

B หมายถึง ค่าการดูดกลืนแสงของ Blank control (เอทานอล)

C หมายถึง ค่าการดูดกลืนแสงของ Test sample (ตัวอย่าง + DPPH)

D หมายถึง ค่าการดูดกลืนแสงของ Blank sample (ตัวอย่าง + เอทานอล)

ค่า % Inhibition จะสูงขึ้นตามความเข้มข้นของสาร นำค่าที่ได้ไปพล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานและ %Inhibition เพื่อคำนวณหาความเข้มข้นของสารสกัดที่ทำให้เกิดการต้านอนุมูลอิสระร้อยละ 50 (IC₅₀)

ทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระของสารสกัดโปรตีนขาวโหมที่ย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน ทั้ง 5 ระดับความเข้มข้น โดยการนำสารสกัดโปรตีนขาวโหม มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นโดยลดลงทีละครึ่งเท่า ให้ได้ระดับการเจือจาง 1, 0.5, 0.25, 0.125, 0.0625 และ 0.03125 เท่า จากนั้น นำสารสกัดที่เจือจางแล้ว มาทำปฏิกิริยากับสารละลาย DPPH นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง ทำการทดสอบตัวอย่างละ 3 ครั้ง โดยใช้วิธีดำเนินการเช่นเดียวกับการทดสอบสารละลายมาตรฐาน คำนวณค่า IC₅₀ เปรียบเทียบค่า IC₅₀ และคัดเลือกความเข้มข้นของเอนไซม์โบรมิเลนที่ให้สารสกัดที่มีความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระดีที่สุดเพื่อใช้ในการทดลองลำดับต่อไป

2.2 ศึกษากระบวนการสกัดโปรตีนขาวโหม

เตรียมรังไหมสีขาว และนำมาผ่านกระบวนการสกัด 3 วิธี ดังนี้ วิธีที่ 1 สกัดด้วยน้ำกลั่นร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน ดำเนินการเช่นเดียวกับข้อ 2.1 วิธีที่ 2 สกัดด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 ร่วมกับการให้ความร้อนและความดันโดยการเตรียมสารละลายโซเดียมฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 จากสารละลาย 0.05M ไดเบสิด โซเดียมฟอสเฟต (Na₂HPO₄) และ 0.05 M ไมโนเบสิด โซเดียมฟอสเฟต (NaH₂PO₄) ตามวิธีของ Gomori 1995 [4] และใช้สารละลายโซเดียมฟอสเฟตบัฟเฟอร์ในการสกัดโปรตีนขาวโหมแทนการใช้น้ำกลั่น โดยใช้สภาวะเช่นเดียวกับข้อ 2.1.1 วิธีที่ 3 สกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NaHCO₃) หรือเบกกิ้งโซดา (Baking soda) ร่วมกับการให้ความร้อนโดยการเตรียมสารละลายเบกกิ้งโซดาร้อยละ 0.2 ใส่ลงในบีกเกอร์ ชั่งน้ำหนักรังไหมใส่ลงในสารละลาย ให้ความร้อนจนเริ่มเดือด ใช้แท่งแก้วกวดให้รังไหมจมและคนเป็นระยะ ลดความร้อนลง และต้มต่อเป็นเวลา 10 นาที แยกรังไหมส่วนที่ไม่ละลายออก เก็บสารสกัดส่วนใสที่ได้มาวัดค่าความเป็นกรดด่าง (ค่า pH) และนำไปย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน เนื่องจากเอนไซม์โบรมิเลน มีช่วงการทำงานใน pH ที่เหมาะสม ผู้วิจัยจึงวัดค่า pH ของสารสกัดโปรตีนขาว

โหม ก่อนย่อยและหลังย่อยด้วยเอนไซม์เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการย่อยของแต่ละวิธีเหมือนกัน

2.3 ย่อยสารสกัดโปรตีนขาวโหมด้วยเอนไซม์โบรมิเลนและการศึกษาสมบัติของสารสกัด

ดำเนินการย่อยสารสกัดโปรตีนขาวโหมที่ได้จากกระบวนการสกัดทั้ง 3 วิธีโดยใช้เอนไซม์โบรมิเลนที่ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเอนไซม์ต่อน้ำหนักรังไหม โดยใช้สภาวะการย่อยเช่นเดียวกับข้อ 2.1 จากนั้น เก็บสารสกัดโปรตีนขาวโหมหลังการย่อยด้วยเอนไซม์ไปศึกษาสมบัติของสารสกัด ดังนี้

2.3.1 วัดปริมาณโปรตีนด้วยวิธี Lowry

เจือจางโปรตีนมาตรฐานโบวีนซีรัมอัลบูมิน (Bovine Serum Albumin; BSA) ให้ได้ความเข้มข้นระหว่าง 1-1,500 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร ผสมสารละลายโปรตีนมาตรฐานกับสารละลายในชุดทดสอบ Modified Lowry Protein Assay (Thermo scientific, USA) ตามที่ระบุในคู่มือ นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 750 นาโนเมตรด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer โดยทำการทดสอบตัวอย่างละ 3 ครั้ง นำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นสารละลายโปรตีนมาตรฐานและค่าการดูดกลืนแสงเตรียมสารสกัดโปรตีนขาวโหมเจือจางด้วยน้ำกลั่น ให้ได้ระดับการเจือจาง 1, 0.5, 0.25, 0.125, 0.0625 และ 0.03125 เท่า นำมาทำปฏิกิริยากับชุดทดสอบ และหาค่าความเข้มข้นของโปรตีนที่สกัดได้เปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน

2.3.2 วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของโปรตีนด้วยการทำ SDS-PAGE

วิเคราะห์ขนาดโปรตีนขาวโหมก่อนการย่อยและหลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน ด้วยเทคนิค sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE) โดยใช้ระบบ Tricine โดยเตรียมตัวอย่างตามขั้นตอนที่ระบุไว้ในคู่มือ และใช้ 16% Tricine gel precast gel ในการวิเคราะห์ขนาดโปรตีนโดยเทียบกับโปรตีนมาตรฐาน (Spectra Multicolor Low Range Protein Ladder, Thermo Fisher Scientific) ให้ความต่างศักย์ 100 โวลต์กับเจล เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำเจลออกมาย้อมสีในสารละลาย Coomassie brilliant blue R250 และล้างเจลด้วยสารละลาย 10% acetic acid ใน 50% methanol จนเห็นแถบโปรตีน ล้างด้วยน้ำกลั่น เปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลกับโปรตีนมาตรฐาน

2.3.3 ทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระด้วยวิธี DPPH assay

ดำเนินการทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระของสารสกัดโปรตีนขาวโหมที่ได้จากกระบวนการสกัดทั้ง 3 วิธีก่อนการย่อยและหลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน เช่นเดียวกับข้อ 2.1.2 ทำการทดสอบตัวอย่างละ 3 ครั้ง นำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของสารสกัดโปรตีนขาวโหมและค่าการดูดกลืนแสง เพื่อ

คำนวณความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระ (% Inhibition) และคำนวณหาค่าความเข้มข้นของสารสกัดที่ทำให้เกิดการต้านอนุมูลอิสระ 50% (IC50) ทำการวิเคราะห์ข้อมูลความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระด้วย ANOVA และ Duncan's Multiple Range Test (DMRT) โดยมีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($p < 0.05$)

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

3.1 ศึกษาปริมาณเอนไซม์ที่เหมาะสมต่อการย่อยโปรตีนกวางไหม

3.1.1 สกัดโปรตีนกวางไหมและย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน 5 ระดับความเข้มข้น

เอนไซม์โบรมิเลน (Bromelain) เป็นเอนไซม์ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการย่อย (Hydrolysis) โมเลกุลของสารประเภทโปรตีน สกัดจากลำต้นของสับปะรด (*Ananas comosus*) ซึ่งเป็นพืชในวงศ์ Bromeliaceae มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 30,000 ดาลตัน เอนไซม์ดังกล่าวสามารถทำงานได้ในช่วง pH 6.8-9.0 และช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 30 ถึง 80 องศาเซลเซียส แต่ความคงตัวของเอนไซม์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 50 องศาเซลเซียส และจะถูกทำลายด้วยความร้อนที่มีอุณหภูมิสูงกว่า 70 องศาเซลเซียส 5-6 ในช่วงแรกได้ทดลองย่อยโปรตีนกวางไหมออกจากรังไหมด้วยสารละลายเอนไซม์โบรมิเลน พบว่าเอนไซม์ไม่สามารถย่อยโปรตีนกวางไหมได้ เนื่องจากโปรตีนเซรีซินที่ห่อหุ้มรังไหมมีความแข็งแรง ไม่เปื่อยนุ่ม และไม่ละลายในน้ำเย็น อย่างไรก็ตาม โปรตีนดังกล่าวจะถูกไฮโดรไลซ์ ทำให้โมเลกุลโปรตีนแตกตัวออกได้ในน้ำร้อน [7] คณะผู้วิจัยจึงได้ปรับวิธีการสกัดโปรตีนกวางไหมโดยใช้น้ำกลั่นร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน เพื่อให้ได้สารสกัดโปรตีนกวางไหมแล้วจึงนำมาย่อยต่อด้วยเอนไซม์โบรมิเลนที่ความเข้มข้น 5 ระดับ และนำสารสกัดโปรตีนกวางไหมก่อนการย่อยและหลังการย่อยด้วยเอนไซม์ในการต้านอนุมูลอิสระด้วยวิธี DPPH assay

3.1.2 ทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระของสารสกัดโปรตีนกวางไหมที่ย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน 5 ระดับความเข้มข้น เปรียบเทียบกับสารมาตรฐานวิตามินซีและสารมาตรฐานวิตามินอี

ผลการทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระของสารสกัดโปรตีนกวางไหมที่สกัดด้วยน้ำกลั่นที่ย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลนที่ความเข้มข้นของเอนไซม์ร้อยละ 1-5 ด้วยวิธี DPPH assay พบว่า ที่ระดับความเข้มข้นของเอนไซม์โบรมิเลนร้อยละ 5 ให้สารสกัดโปรตีนกวางไหมที่มีความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระสูงที่สุด มีค่า IC50 เท่ากับ 7.20 ± 0.10 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร และรองลงมาที่ระดับความเข้มข้นร้อยละ 4 ให้ค่า IC50 อยู่ระหว่าง 10.26–11.35 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร ในขณะที่สารสกัดโปรตีนกวางไหมที่ไม่ผ่านการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลนให้ค่าการต้านอนุมูลอิสระต่ำมาก ไม่สามารถนำมาคำนวณค่า IC50 ได้ ผลการวิเคราะห์ทางสถิติพบว่าสารสกัดโปรตีนกวางไหมที่ย่อยด้วยเอนไซม์ร้อยละ 5 มีความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับสารสกัดโปรตีนกวางไหมที่ย่อยด้วยเอนไซม์ร้อยละ 1-4 ที่ $P < 0.05$ ดังแสดงในตารางที่ 1 จึงได้เลือกความเข้มข้นของเอนไซม์โบรมิเลนที่ระดับความเข้มข้นร้อยละ 5 ในการทดลองต่อไป

ตารางที่ 1 ความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระ (ค่า IC50) ของสารสกัดโปรตีนกวางไหมที่สกัดด้วยน้ำกลั่นที่ย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลนที่ความเข้มข้นของเอนไซม์ร้อยละ 1-5

ความเข้มข้นของเอนไซม์โบรมิเลน (ร้อยละของน้ำหนักเอนไซม์ต่อน้ำหนักรังไหม)	ความเข้มข้นของสารสกัดที่ทำให้เกิดการต้านอนุมูลอิสระร้อยละ 50 IC50 (มิลลิกรัม/มิลลิลิตร)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
Ascorbic acid	0.0155	0.0154	0.0153	0.0154 ± 0.0001
Trolox	0.0170	0.0175	0.0171	0.0172 ± 0.0003
5	7.15	7.31	7.14	7.20 ± 0.10^a
4	11.07	11.31	9.79	10.72 ± 0.82^{bc}
3	10.37	10.14	10.27	10.26 ± 0.11^b
2	11.52	11.06	11.40	11.33 ± 0.24^c

1	11.93	11.07	11.04	11.35 ± 0.51^c
0 (สารสกัดก่อนการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน)	ND	ND	ND	ND

หมายเหตุ ND หมายถึง มีความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระต่ำมาก ไม่สามารถคำนวณค่า IC50 ได้ตัวเลขที่มีอักษร a, b, และ c กำกับต่างกัน แสดงถึงความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$)

3.2 ศึกษากระบวนการสกัดโปรตีนขาวไหม

สารสกัดโปรตีนขาวไหมที่ได้จากกระบวนการสกัดด้วยน้ำกลั่น และที่สกัดสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 ร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาว และเกิดเป็นเจลที่ไม่ละลายน้ำเมื่อเย็นตัวลง วัดค่า pH ของสารสกัดได้เท่ากับ 6.71 และ 6.52 ตามลำดับ ในขณะที่สารสกัดโปรตีนขาวไหมที่สกัดด้วยสารละลาย 0.2% เบกกิ้งโซดา มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาว และไม่เป็นเจล วัดค่า pH ได้ 9.40 ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาของ Kweon และคณะ (2000) ที่รายงานว่าความสามารถในการละลายของโปรตีนเซรีซินจะลดลงเมื่อโครงสร้างโมเลกุลโปรตีนเปลี่ยนจากโครงสร้างที่ไม่เฉพาะเจาะจง (Random coil) เป็นปิตาซีหรือสภาวะที่เป็นผลึก (Crystalize state) โปรตีนขาวไหมจะละลายได้ในกรดที่มีค่า pH ต่ำกว่า 2.5 และละลายได้ในด่างที่มีค่า pH สูงกว่า 9.5 [8] และเมื่อนำสารสกัดโปรตีนขาวไหมที่ได้จากกระบวนการสกัดทั้ง 3 วิธี ไปย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลนที่ระดับความเข้มข้นร้อยละ 5 พบว่าสารสกัดหลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลนมีลักษณะเป็นของเหลวสีขาว และไม่เป็นเจล เนื่องจากโมเลกุลของโปรตีนได้ถูกไฮโดรไลซ์ ให้มีขนาดเล็กลง จึงไม่เกิดการก่อตัวเป็นเจล แสดงว่าเอนไซม์ทำงานได้ในสภาวะที่กำหนดในการทดลอง สอดคล้องกับรายงานของ อารี (2554) ที่พบว่าเอนไซม์โบรมิเลนทำงานได้ในช่วง pH ที่กว้าง 5.0 - 9.0 และทำงานได้ดีที่สุดที่ pH 7.0 [5] สารสกัดโปรตีนขาวไหมหลังการย่อยมีค่า pH ลดลง อยู่ในช่วง 5.40-6.71 เนื่องจากเอนไซม์โบรมิเลนสกัดจากสับปะรดจึงมีฤทธิ์เป็นกรด จึงมีผลทำให้ค่า pH ของสารสกัดลดลง ลักษณะของสารสกัดโปรตีนขาวไหมและผลการวัดค่าความเป็นกรด-ด่างก่อนและหลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ลักษณะของสารสกัดโปรตีนขาวไหม และค่าความเป็นกรด-ด่าง (ค่า pH) ของสารสกัดโปรตีนขาวไหมที่ผ่านกระบวนการสกัด 3 วิธี ก่อนการย่อยและหลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน

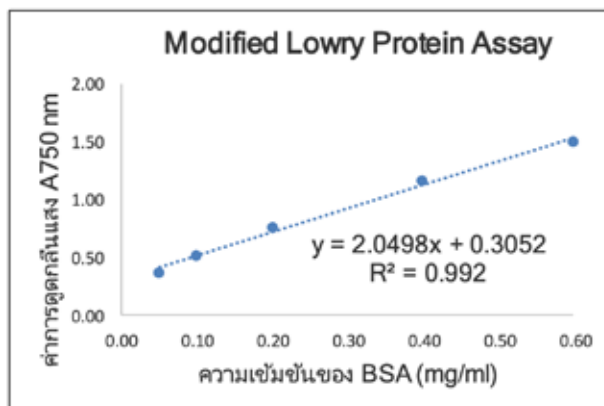
กระบวนการสกัด	สารสกัดโปรตีนขาวไหมก่อนการย่อยและหลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน	ลักษณะของสารสกัด โปรตีนขาวไหม	ค่าความเป็นกรด-ด่าง (ค่า pH)
น้ำกลั่นร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน	ก่อนการย่อยด้วยเอนไซม์	สารละลายสีขาว เกิดเจล เมื่อตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง	6.71 ± 0.02
	หลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน	สารละลายสีขาว ไม่เกิดเจล	5.40 ± 0.02
สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 ร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน	ก่อนการย่อยด้วยเอนไซม์	สารละลายสีขาว เกิดเจล เมื่อตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง	7.02 ± 0.01
	หลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน	สารละลายสีขาว ไม่เกิดเจล	5.63 ± 0.02
สารละลาย 0.2% เบกกิ้งโซดา ร่วมกับการให้ความร้อน	ก่อนการย่อยด้วยเอนไซม์	สารละลายสีขาว ไม่เกิดเจล	9.40 ± 0.01
	หลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน	สารละลายสีขาว ไม่เกิดเจล	6.71 ± 0.01

3.3 ย่อยสารสกัดโปรตีนขาวไหมที่ด้วยเอนไซม์โบรมิเลนและการศึกษาสมบัติของสารสกัด

ดำเนินการย่อยสารสกัดโปรตีนขาวไหมที่ได้จากกระบวนการสกัดทั้ง 3 วิธีโดยใช้เอนไซม์โบรมิเลนที่ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยนำหนักเอนไซม์ต่อน้ำหนักงัวไหม เก็บสารสกัดโปรตีนขาวไหมหลังการย่อยด้วยเอนไซม์ไปศึกษาสมบัติของสารสกัด ดังนี้

3.3.1 วัดปริมาณโปรตีนด้วยวิธี Lowry

ผลการวัดปริมาณโปรตีนในสารสกัดโปรตีนขาวใหม่ที่ได้จากกระบวนการสกัดทั้ง 3 วิธี โดยการใช้ชุดทดสอบ Modified Lowry Protein Assay (Thermo scientific, USA) นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 750 นาโนเมตร และคำนวณหาความเข้มข้นของโปรตีนที่สกัดได้เปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นสารละลายโปรตีนมาตรฐาน BSA และค่าการดูดกลืนแสง (รูปที่ 1) พบว่าสารสกัดโปรตีนขาวใหม่ผ่านกระบวนการสกัดทั้ง 3 วิธีหลังการย่อยด้วยเอนไซม์มีปริมาณโปรตีนเท่ากับ 13.00 ± 0.64 , 12.32 ± 0.50 และ 13.20 ± 0.95 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร ตามลำดับ ดังตารางที่ 3



รูปที่ 1 กราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นสารละลายโปรตีนมาตรฐาน BSA และค่าการดูดกลืนแสงความยาวคลื่น 750 นาโนเมตร โดยการใช้ชุดทดสอบ Modified Lowry Protein Assay

ตารางที่ 3 ปริมาณโปรตีนในสารสกัดโปรตีนขาวใหม่หลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลนเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน โดยการใช้ชุดทดสอบ Modified Lowry Protein Assay

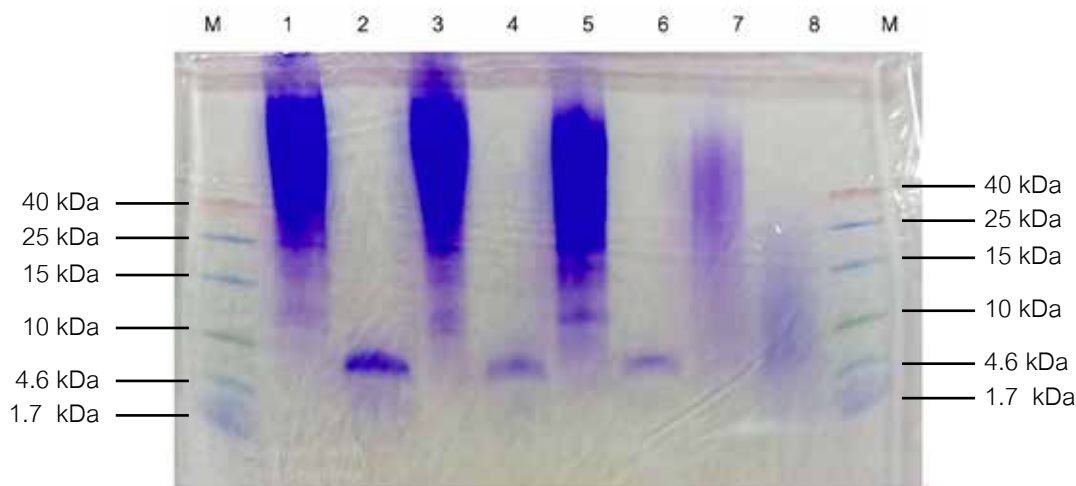
กระบวนการสกัด	ปริมาณโปรตีน (มิลลิกรัม/มิลลิลิตร)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
น้ำกลั่นร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน และผ่านการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน	13.36	12.26	13.39	13.00 ± 0.64^{ab}
สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 ร่วมกับการให้ความร้อนและความดันและผ่านการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน	11.90	12.87	12.18	12.30 ± 0.50^a
สารละลาย 0.2% เบกกิ้งโซดา ร่วมกับการให้ความร้อน และผ่านการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน	12.18	14.05	13.36	13.20 ± 0.95^b

หมายเหตุ ตัวเลขที่มีอักษร a และ b กำกับต่างกัน แสดงถึงความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$)

3.3.2 วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของโปรตีนด้วยการทำ SDS-PAGE

วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของโปรตีนขาวใหม่ก่อนการย่อยและหลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน ด้วยเทคนิค Sodium Dodecyl Sulfate Polyacrylamide Gel Electrophoresis โดยใช้ระบบ Tricine (Tricine-SDS-PAGE) ซึ่งเป็นระบบที่เหมาะสมในการแยกโปรตีนหรือพอลิเปปไทด์ที่มีขนาดเล็กขนาดตั้งแต่ 2 kDa ขึ้นไปได้ดี (รูปที่ 2) ผลการทดลองพบว่าสารสกัดโปรตีนขาวใหม่ที่สกัดด้วยน้ำกลั่นร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน (เลนที่ 1) สกัดด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 ร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน (เลนที่ 2) และสกัดด้วยสารละลาย 0.2% เบกกิ้งโซดา (เลนที่ 3) ก่อนการย่อยด้วยเอนไซม์

โบรมิเลนมีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า 40 kDa และสารสกัดโปรตีนขาวใหม่ที่ได้จากกระบวนการสกัดทั้ง 3 วิธี หลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลนมีรูปแบบเดียวกันคือพบแถบโปรตีนอยู่ระหว่าง 4.6 - 10 kDa (เลนที่ 2,4 และ 6) แสดงว่าโปรตีนขาวใหม่ถูกเอนไซม์โบรมิเลนไฮโดรไลซ์ให้เป็นโปรตีนขนาดเล็กลง ในขณะที่โปรตีนขาวใหม่ทางการค้าแหล่งที่ 1 มีน้ำหนักโมเลกุลกระจายตัวระหว่าง 1.7-15 kDa (เลนที่ 7) และโปรตีนขาวใหม่ทางการค้าแหล่งที่ 2 มีน้ำหนักโมเลกุลกระจายตัวตั้งแต่ 10 kDa ขึ้นไปจนถึงมากกว่า 40 kDa (เลนที่ 8)



รูปที่ 2 น้ำหนักโมเลกุลของสารสกัดโปรตีนขาวใหม่ที่สกัดด้วยน้ำกลั่นร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน สกัดด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 ร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน และสกัดด้วยสารละลาย 0.2% เบกกิ้งโซดา ก่อนการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน (เลนที่ 1, 3, และ 5) และหลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน (เลนที่ 2, 4 และ 6) เปรียบเทียบกับสารสกัดโปรตีนขาวใหม่ทางการค้าแหล่งที่ 1 และ 2 (เลนที่ 7 และ 8) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค Tricine- SDS-PAGE

3.3.3 การทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระด้วยวิธี DPPH assay

ผลการทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระด้วยวิธี DPPH assay ของสารสกัดโปรตีนขาวใหม่ที่ได้จากกระบวนการสกัดทั้ง 3 วิธีก่อนและหลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน โดยคำนวณร้อยละการต้านอนุมูลอิสระ (% Inhibition) และคำนวณหาค่าความเข้มข้นของสารสกัดที่ทำให้เกิดการต้านอนุมูลอิสระ 50% (IC₅₀) พบว่า สารสกัดโปรตีนขาวใหม่ที่สกัดด้วยน้ำกลั่นร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน สกัดด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 ร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน และสกัดด้วยสารละลาย 0.2% เบกกิ้งโซดา และผ่านการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลนมีค่าการต้านอนุมูลอิสระสูงกว่าสารสกัดโปรตีนขาวใหม่ที่ไม่ผ่านการย่อยด้วยเอนไซม์ อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) มีค่า IC₅₀ เท่ากับ 7.20 ± 0.10 , 6.87 ± 0.22 , และ 15.70 ± 0.17 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ ดังตารางที่ 4 ในขณะที่โปรตีนขาวใหม่ก่อนการย่อยด้วยเอนไซม์มีความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระต่ำมาก ไม่สามารถคำนวณค่า IC₅₀ ได้ ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ สรวิรัตน์ และคณะ (2555) ที่พบว่าการสกัดโปรตีนขาวใหม่ด้วยเอนไซม์โปรตีเอสให้ค่าการต้านอนุมูลอิสระสูงกว่าการสกัดด้วยน้ำที่อุณหภูมิและความดันสูง และสูงกว่าการสกัดด้วยสารละลายด่างโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) [9] นอกจากนี้ ยังมีรายงานว่าการใช้เอนไซม์โบรมิเลนย่อยโปรตีนจากกากทานตะวัน ทำให้ได้โปรตีนขนาดเล็กลง และมีประสิทธิภาพในการต้านอนุมูลอิสระ DPPH สูงกว่าโปรตีนที่ไม่ผ่านการย่อย [10]

ตารางที่ 4 ความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระ (ค่า IC50) ของสารสกัดโปรตีนขาวใหม่ได้จากกระบวนการสกัดทั้ง 3 วิธี ก่อนการย่อยและหลังการย่อยด้วยเอนไซม์โบรมิเลน

สารมาตรฐาน/สารสกัดโปรตีนขาวใหม่	กระบวนการสกัด	ความเข้มข้นของสารสกัดที่ทำให้เกิดการต้านอนุมูลอิสระร้อยละ 50 IC50 (มิลลิกรัม/มิลลิลิตร)			
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
Ascorbic acid	-	0.0155	0.0154	0.0153	0.0154±0.0001
Trolox	-	0.0170	0.0175	0.0171	0.0172±0.0003
สารสกัดโปรตีนขาวใหม่ก่อนการย่อย	น้ำกลั่นร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน	ND	ND	ND	ND
	สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 ร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน	ND	ND	ND	ND
	สารละลาย 0.2% เบกกิ้งโซดา ร่วมกับการให้ความร้อน	ND	ND	ND	ND
สารสกัดโปรตีนขาวใหม่หลังการย่อย	น้ำกลั่นร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน	7.15	7.31	7.14	7.20±0.10 ^a
	สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 ร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน	6.65	7.10	6.86	6.87±0.22 ^a
	สารละลาย 0.2% เบกกิ้งโซดา ร่วมกับการให้ความร้อน	15.58	15.64	15.89	15.70±0.17 ^b

หมายเหตุ ND หมายถึง มีความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระต่ำมาก ไม่สามารถคำนวณค่า IC50 ได้ตัวเลขที่มีอักษร a และ b กำกับต่างกัน แสดงถึงความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$)

4. สรุปผลการทดลอง (Conclusion)

กระบวนการสกัดโปรตีนเซรีซิน (Sericins) หรือโปรตีนกาวไหมด้วยการใช้เอนไซม์โบรมิเลน จำเป็นต้องสกัดโปรตีนกาวไหมด้วยน้ำกลั่นหรือสารละลายที่เหมาะสมร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน เนื่องจากโปรตีนดังกล่าวไม่ละลายในน้ำเย็น จากนั้นจึงนำสารสกัดโปรตีนกาวไหมมาแยกด้วยเอนไซม์โบรมิเลน ซึ่งเป็นเอนไซม์ในกลุ่มโปรตีเอส มีรายงานว่า การย่อยโปรตีนด้วยเอนไซม์โปรตีเอสจะช่วยเพิ่มความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระได้ ในการทดลองนี้พบว่าความเข้มข้นของเอนไซม์โบรมิเลนร้อยละ 5 ให้สารสกัดโปรตีนกาวไหมที่มีค่าการต้านอนุมูลอิสระดีที่สุด ในการทดลองสกัดโปรตีนกาวไหม 3 วิธี ได้แก่ การสกัดด้วยน้ำกลั่นร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน และการสกัดด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 ร่วมกับการให้ความร้อนและความดัน และการสกัดด้วยสารละลาย 0.2% เบกกิ้งโซดา ร่วมกับการให้ความร้อน สามารถสกัดโปรตีนกาวไหมออกมาในรูปสารละลายได้ และให้ปริมาณโปรตีนใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตาม สารสกัดที่ได้มีความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระค่อนข้างต่ำ แต่เมื่อนำสารสกัดโปรตีนกาวไหมมาแยกด้วยเอนไซม์โบรมิเลนร้อยละ 5 ในสภาวะที่เหมาะสม พบว่าโปรตีนกาวไหมหลังย่อยด้วยเอนไซม์มีขนาดโมเลกุลเล็กลง มีความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ จึงสรุปได้ว่าการใช้เอนไซม์โบรมิเลนสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการต้านอนุมูลอิสระของสารสกัดโปรตีนกาวไหมได้

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากกรมวิทยาศาสตร์บริการ ปีงบประมาณ 2561-2562 ขอขอบคุณกลุ่มผลิตภัณฑ์สมุนไพรที่ไม่ใช่อาหาร สำนักเทคโนโลยีชุมชน กรมวิทยาศาสตร์บริการ ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือ อุปกรณ์ และสถานที่ในการดำเนินการวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] GAMO, T., T. INOKUCHI and H. LAUFER. Polypeptides of fibroin and sericin secreted from the different sections of the silk gland in *Bombyx mori*. *Insect Biochemistry*. 1977, 7(3), 285-295.
- [2] ARAMWIT, P., S. DAMRONGSAKKUL, S. KANOKPANONT and T. SRICHANA. Properties and antityrosinase activity of sericin from various extraction methods. *Biotechnology and applied biochemistry*. 2010, 55(2), 91-98.
- [3] MAHMOODI, N. M., M. ARAMI, F. MAZAHARI and S. RAHIMI. Degradation of sericin (Degumming) of Persian silk by ultrasound and enzymes as a cleaner and environmentally friendly process. *Journal of Cleaner Production*. 2010, 18(2), 146-151.
- [4] GOMORI, G. Preparation of buffers for use in enzyme studies. *Methods of enzymology*. 1955. 1, 138-146.
- [5] อาริ ฤทธิบุรณ์. การผลิตเอนไซม์โบรมิเลนจากลำต้นของสับปะรดและการนำไปใช้ประโยชน์ในการทำหมักเนื้อนุ่ม. กรุงเทพฯ : คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2554.
- [6] นกนิรา แสงสุริยะ, สุชนิ ตียะชัยพานิช และ เอื้ออารีย์ พรเศรษฐคุณ . การผลิตเอนไซม์โบรมิเลนจากลำต้นสับปะรด. วิทยานิพนธ์สาขาเทคโนโลยีชีวภาพ, บัณฑิตวิทยาลัย, กรุงเทพฯ : สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2535.
- [7] GULRAJANI, M. L. (ed.). *Silk dyeing, printing, and finishing*. Hauz Khas, New Delhi : Department of Textile Technology, Indian Institute of Technology. 1988.
- [8] KWEON, H. Y., J. H. YEO, K. G. LEE, Y. W. LEE, Y. H. PARK, J. H. NAHM and C. S. CHO. Effects of poloxamer on the gelation of silk sericin. *Macromolecular rapid communications*. 2000, 21(18), 1302-1305.
- [9] สรวิรัตน์ พวงบริสุทธิ์, สุพนิดา วินิจชัย, หทัยรัตน์ ริมศิริ, วิชัย หฤทัยธนาสันต์ และ สุคันธธส ธาดากิตติสาร. ความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระ การยับยั้งกิจกรรมเอนไซม์ไทโรซิเนส สมบัติทางกายภาพ และเคมีบางประการของผงโปรตีนไหมพันธุ์โนนฤๅษีที่เตรียมโดยการสกัดวิธีต่าง ๆ. *การประชุมทางวิชาการของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 48: สาขาอุตสาหกรรมเกษตร*. 2555. หน้า 319-327.
- [10] พัสตราภรณ์ ทองอิมพงษ์, ณัฏฐา เลหากุลจิตต์, อรพิน เกิดชูชื่น, สุรพงษ์ พิณจกลางและ เบญจวรรณ ธรรมนารักษ์. สมบัติต้านอนุมูลอิสระและสมบัติเชิงหน้าที่ของโปรตีนจากกากทานตะวันทีไฮโดรไลซ์ด้วยเอนไซม์โบรมิเลนและ Flavourzyme®. *วารสารวิจัยและพัฒนา มจร*. 2559, 39(4) ตุลาคม - ธันวาคม, 565-583.

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและหมู่ฟังก์ชันของเซลลูโลสจาก ชานอ้อย

Thermal and functional group characterization of cellulose from sugarcane bagasse

3

กิตติยา ปลื้มใจ¹, กรองทิพย์ เต็มเกาะ¹, เอกรัฐ มีชูวาศ¹, วิษณุ เพชรภา²
Kittiya Plermjai¹, Krongtip Termkoa¹, Ekarat Meechowas¹, Wisanu Pecharapa²

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและหมู่ฟังก์ชันของเซลลูโลส โดยงานวิจัยนี้เลือกวิธีการสกัดเซลลูโลสจากชานอ้อยโดยการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical treatment) โดยการใช้กรดซัลฟิวริกแบบเจือจางและต่างคือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากนั้นศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเซลลูโลสที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) พบว่าเซลลูโลสที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี องค์ประกอบทางเคมีของลิกนินและเฮมิเซลลูโลสได้ถูกกำจัดออกไป วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซลลูโลสด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) พบว่ามีโครงสร้างผลึกแบบ cellulose I_β และพบว่าค่าดัชนีผลึกของเซลลูโลสหลังปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี มีค่าเท่ากับ 72 % และวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeter (DSC) พบว่าผลึกไมโครเซลลูโลสมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงกว่าเส้นใยไมโครเซลลูโลส

Abstract

This research has focused on the characterization of cellulose from sugarcane bagasse by thermal and functional group analysis. Cellulose was extracted from sugarcane bagasse using chemical treatment with sulfuric acid, sodium hydroxide and hydrogen peroxide. Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) analysis showing the evidence of hemicellulose and lignin removed from sugarcane bagasse after chemical treatment investigated chemical functional groups of the prepared cellulose. Crystalline structures of cellulose were characterized using X-ray diffraction (XRD). XRD results showed that the obtained product was in a form of cellulose I_β structure, it is found that the treated cellulose by chemical treatment had a higher crystallinity than untreated cellulose. Thermal analysis was studied by Differential Scanning Calorimeter (DSC) which found that the microcrystalline cellulose had a higher thermal degradation than microfibrils cellulose.

คำสำคัญ: ชานอ้อย เซลลูโลส การปรับสภาพทางเคมี

Keywords: Sugarcane bagasse, Cellulose, Chemical treatment

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

²วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

^{*}e-mail address: kittiya@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

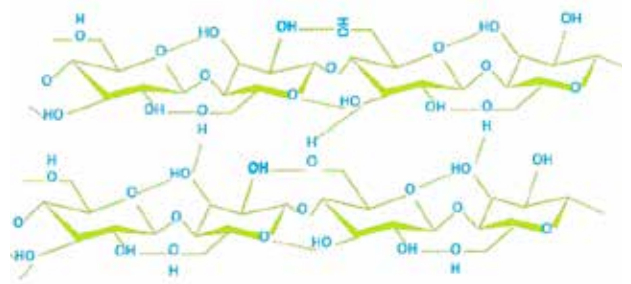
ประเทศไทยเป็นประเทศด้านเกษตรกรรมและเป็นเศรษฐกิจหลักของประเทศ พืชเศรษฐกิจของไทยมีหลากหลายชนิด เช่น ข้าว มันสำปะหลัง อ้อย ยางพารา ปาล์ม ซึ่งอ้อยเป็นพืชท้องถิ่นที่ปลูกเกือบทั่วทุกภูมิภาค โดยเฉพาะในประเทศไทยนั้น “อ้อย” เป็นพืชเศรษฐกิจที่พบในอุตสาหกรรมการผลิตน้ำตาล ซึ่งจะเหลือวัสดุเหลือทิ้งที่เป็นกากใยที่เรียกว่า “ชานอ้อย” ชานอ้อยเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรหรือวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) ที่ประกอบด้วย เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และ ลิกนิน ชานอ้อยมีความเป็นเส้นใยที่สูง โดยพบเซลลูโลส ร้อยละ 40-60 เฮมิเซลลูโลสร้อยละ 20-30 และลิกนินร้อยละ 15-30 [1] จะเห็นว่าในชานอ้อยนั้นมีปริมาณเซลลูโลสค่อนข้างสูง จึงนิยมนำชานอ้อยมาแปรรูปอาหาร อาทิเช่น นิยมนำชานอ้อยมาสกัดเซลลูโลส เพื่อลดปัญหาสิ่งแวดล้อมในการเผาไร่อ้อยและเพื่อเพิ่มมูลค่าของเสียทางการเกษตร



รูปที่ 1 ภาพถ่ายต้นอ้อย [2] (a) และภาพชานอ้อยที่ผ่านการอบแห้ง (b)

เซลลูโลส มีสูตรทางเคมีคือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ เป็นพอลิแซ็กคาไรด์ชนิดหนึ่ง เป็นส่วนประกอบหลักของผนังเซลล์พืช พบได้ทั่วไปในธรรมชาติ เช่น ฝ้าย ป่าน ไม้ ชานอ้อย ฝ้าย ผักตบชวา และฟางข้าว เป็นต้น เซลลูโลสประกอบด้วยโมเลกุลที่ต่อกันเป็นสายโซ่ยาวของกลูโคส เชื่อมต่อกันด้วยพันธะเบตา-ไกลโคซิดิก ที่ตำแหน่งที่ 1 และ 4 ของคาร์บอนอะตอม (β -1,4- glycosidic

linkage) ดังแสดงในรูปที่ 2 เซลลูโลสเป็นสารอินทรีย์ เป็นวัสดุชีวภาพที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีความยืดหยุ่น น้ำหนักเบา อีกทั้งโครงสร้างของเซลลูโลสยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลที่เชื่อมต่อกันระหว่างภายในและภายนอกโมเลกุลจึงทำให้เซลลูโลสมีความแข็งแรง นิยมนำเซลลูโลสมาใช้ประโยชน์ในหลายด้าน อาทิเช่น แผ่นฟิล์มโปร่งแสงสำหรับหน้าจอลiquid crystal display วัสดุคอมโพสิตในอุตสาหกรรมยานยนต์ ตัวกรองสำหรับเครื่องปรับอากาศ บรรจุภัณฑ์อาหาร และเครื่องสำอาง [3] ภาคเกษตรกรรมใช้เป็นวัตถุคลุมหน้าดินเพื่อรักษาความชื้นของดินและป้องกันวัชพืช ใช้เป็นวัสดุผสมระหว่างเซลลูโลสและเมดิคัลพลาสติกเพื่อขึ้นรูปเป็นฟิล์มโปร่งแสงสำหรับโรงเรือนเกษตร หรือด้านอุตสาหกรรมใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเยื่อกระดาษ เป็นต้น



รูปที่ 2 โครงสร้างเคมีของเซลลูโลส

กระบวนการปรับปรุงสภาพของวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลส แบ่งได้เป็น 4 วิธี ดังนี้ การปรับปรุงสภาพทางกายภาพ การปรับปรุงสภาพทางกายภาพร่วมกับเคมี การปรับปรุงสภาพทางเคมี และการปรับปรุงสภาพทางชีวภาพ ในงานวิจัยนี้เลือกการปรับปรุงสภาพของวัสดุลิกโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการทางเคมี และโดยทั่วไปแล้วการสกัดเซลลูโลสจากพืชด้วยกระบวนการทางเคมียังแบ่งย่อยได้อีก 3 วิธีคือ การปรับปรุงสภาพด้วยไอโซน การทำปฏิกิริยาด้วยการใช้ด่าง และการทำปฏิกิริยาด้วยการใช้กรด [4-6] ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้การปรับปรุงสภาพด้วยกรดอ่อนร่วมกับด่าง เนื่องจากการใช้กรดแบบเจือจางในขั้นตอนจะเพิ่มการย่อยเซลลูโลส [7] จากนั้นทำการสกัดสารที่มีสีออกจากชานอ้อย เรียกว่า “Dewaxing” ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นการทำงานจัด กรอบไซ สารมีสี เพกติน กรอบมัน ออกจากชานอ้อย และสู่การฟอกสีที่เรียกว่า “Bleaching” โดยอาศัยปฏิกิริยา Oxidation ในการฟอกเพื่อกำจัดสารจำพวกลิกนิน และเฮมิเซลลูโลส ซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญในพืชที่มีผลต่อการขัดขวางกระบวนการแยกเซลลูโลสและย่อยขนาดเซลลูโลส [8] และศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเซลลูโลสที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันแต่ละหมู่มีการสั่นที่มีความถี่ต่างกันเมื่อโมเลกุลของสารตัวอย่างได้รับการกระตุ้นจะแสดงรูปแบบลักษณะการสั่นแสดงออกมาในรูปของสเปกตรัมการดูดกลืน

รังสีอินฟราเรด หรือที่เรียกว่า FTIR สเปกตรัม ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้นิยมใช้ในการเปรียบเทียบระหว่างวัสดุที่ทราบชนิดกับวัสดุที่ต้องการทราบชนิด และศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeter (DSC) โดยดูการเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารตัวอย่างเมื่ออุณหภูมิถูกเปลี่ยนแปลงไป เพื่อการประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ อย่างเหมาะสม

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 วัสดุและอุปกรณ์

ในการทดลองนี้ใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรจากชานอ้อยจากจังหวัดสิงห์บุรี สารละลายกรดซัลฟิวริก ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98 ยี่ห้อ Carlo Erba Reagents สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความบริสุทธิ์ร้อยละ 30 ยี่ห้อ Carlo Erba Reagents โซเดียมไฮดรอกไซด์ชนิดเม็ด ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ยี่ห้อ Carlo Erba Reagents

2.2 วิธีการสกัดเซลลูโลสจากชานอ้อย

ในงานวิจัยนี้เลือกวิธีสกัดเซลลูโลสจากชานอ้อยโดยการปรับสภาพเซลลูโลสด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical treatment) โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ [9] โดยมีขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 3 และรายละเอียด ดังนี้ เตรียมตัวอย่างและทำความสะอาดชานอ้อยโดยเริ่มจากการล้างชานอ้อยให้สะอาด ตากแห้งอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นออก และบดให้เป็นผง เพื่อเตรียมสู่ขั้นตอนกระบวนการสกัดเซลลูโลส โดยการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมีโดยใช้กรดอ่อนและด่างเพื่อทำลายโครงสร้างในส่วนของลิกนินและเฮมิเซลลูโลสให้หลุดออกไป โดยเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 5% ละลายในน้ำไร้ประจุ ปรับปริมาตรให้ได้ 200 มิลลิลิตร จากนั้นชั่งชานอ้อยบดแห้ง 20 กรัม ผสมลงในสารละลายที่เตรียมไว้ ต้มด้วยเครื่องกวนที่ความเร็วรอบ 500 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปล้างออกด้วยน้ำไร้ประจุ แล้วปรับ pH เท่ากับ 5 แล้วกรองออก ขั้นตอนนี้เราเรียกว่า “Dewaxing” เป็นการกำจัดสารมีสีและสารลิกนินออกขั้นต้น หลังจากนั้นสู่ขั้นตอนการกำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสด้วย 4%NaOH ผสมกับ 24% H_2O_2 ในปริมาตร 200 มิลลิลิตร โดยการเติมสารละลายลงไป ในระยะเวลา 2 ชั่วโมงขึ้นไป จนสังเกตเห็นสีของชานอ้อยเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อนค่อนข้างขาว ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ภายใต้การหมุนเหวี่ยงอย่างต่อเนื่องความเร็ว 500 รอบต่อนาที จากนั้นนำไปล้างออกด้วยน้ำไร้ประจุ เซลลูโลสจะกลายเป็นสีขาว นำเส้นใยเซลลูโลสที่ได้จากการกรองมาล้างด้วยน้ำไร้ประจุ กระทั่ง pH ของน้ำมีค่าเท่ากับ 5 และกรองสารตัวอย่าง นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นเพื่อเตรียมวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึก และสมบัติทางความร้อน ด้วยเทคนิค FTIR XRD และ DSC ตามลำดับ ลักษณะตัวอย่างของสารตัวอย่างที่วิเคราะห์แสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 3 แสดงขั้นตอนการสกัดเซลลูโลสจากชานอ้อย



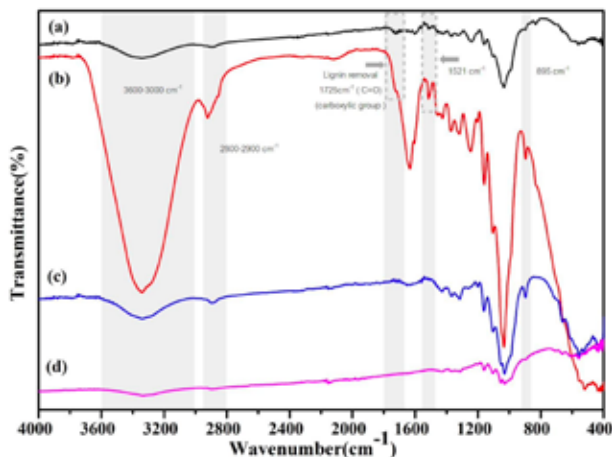
รูปที่ 4 ลักษณะของชานอ้อยบดก่อนการปรับสภาพ (a) ชานอ้อยหลังทำการปรับสภาพกระบวนการทางเคมี (b) ชานอ้อยหลังทำการปรับสภาพกระบวนการทางเคมีที่นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (c) เซลลูโลสทางการค้า (Microcrystalline cellulose) (d)

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

เมื่อนำตัวชานอ้อยที่ทำความสะอาดเป็นผงละเอียด และชานอ้อยที่ได้ผ่านการปรับสภาพด้วยวิธีทางเคมี มาวิเคราะห์สมบัติของชานอ้อยก่อนและหลังการปรับสภาพ ได้ผลดังนี้

3.1 ผลการวิเคราะห์พันธะของการสกัดเซลลูโลสจากชานอ้อยด้วยกระบวนการปรับสภาพทางเคมี ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy

วิเคราะห์สมบัติทางเคมีของสารตัวอย่างในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm^{-1} โดยเมื่อนำตัวอย่างของชานอ้อยก่อนผ่านกระบวนการปรับสภาพทางเคมี และชานอ้อยหลังผ่านกระบวนการปรับสภาพทางเคมีมาวิเคราะห์พันธะและโครงสร้างโมเลกุลด้วยสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด แสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FTIR ของตัวอย่างระหว่างกระบวนการสกัดเซลลูโลส ประกอบไปด้วยขั้นตอนดังนี้ (a) ขานอ้อยก่อนผ่านกระบวนการปรับสภาพ และ (b) ขานอ้อยหลังจากผ่านกระบวนการปรับสภาพขั้น Dewaxing ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกแบบเจือจาง (c) ขานอ้อยที่ผ่านกระบวนการปรับสภาพขั้น Bleaching ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (d) ผลึกเซลลูโลสในระดับไมโครคริสตัล (Microcrystalline cellulose) ซึ่งเป็นเซลลูโลสทางการค้า

พบว่าสัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $3,300\text{ cm}^{-1}$ ถึง $3,600\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ O-H ในโหมด stretching ซึ่งเป็นพันธะเคมีของเซลลูโลสหรือน้ำ สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $2,800\text{--}2,900\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C-H ของเซลลูโลสในโหมด stretching สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $1,725\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C=O ในโหมด stretching ซึ่งพันธะ C=O พบในโมเลกุลของสารลิกนินที่ตัวอย่าง (a) และ (b) ซึ่งเป็นขานอ้อยก่อนทำการปรับสภาพ และขานอ้อยที่ถูกทำปฏิกิริยากับกรดอ่อน ส่วนที่ตัวอย่าง (c) และ (d) ไม่พบสัญญาณดังกล่าว ซึ่งเป็นการยืนยันว่าตัวอย่างหลังจากผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ มีผลต่อการตัดสายพันธะ C=O ของกลุ่ม carboxylic ในสารลิกนิน [10] สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $1,647\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ O-H ในโหมด stretching ซึ่งสอดคล้องกับการดูดกลืนพลังงานของพันธะของน้ำในเซลลูโลสซึ่งพบในทั้งสามตัวอย่างแต่ในตัวอย่าง (d) มีสัญญาณเพียงเล็กน้อย เนื่องจากเป็นผลึกไมโครเซลลูโลสทางการค้า สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $1,521\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C-C ในโหมด stretching ซึ่งเป็นลักษณะของวงอะโรมาติกของลิกนินซึ่งไม่พบที่ตัวอย่าง (c) และ (d) ซึ่งเป็นการยืนยันอีกเช่นกันว่าไม่พบสารลิกนินหลังผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการเคมี สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $1,360\text{--}1,375\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นในโหมด bending ของพันธะ CH_2 ซึ่งเป็นลักษณะของพอลิแซ็กคาไรด์ประเภทเซลลูโลสและพบในทุกตัวอย่าง สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $1,325\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด bending ที่

มีรูปแบบ rocking ของพันธะ CH_2 ซึ่งเป็นลักษณะของเซลลูโลสและพบในทุกตัวอย่าง เช่นกัน สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ 1240 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด stretching ของพันธะ C=O ซึ่งเป็นลักษณะของลิกนินโดยไม่พบในตัวอย่างหลังการปรับสภาพ สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ 895 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด deformation ของพันธะ glycosidic ที่ตำแหน่ง $\beta\text{-}1,4$ เป็นลักษณะของเซลลูโลสที่พบในทุกสารตัวอย่าง สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $828\text{--}832\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด bending (Out of plane) ของพันธะ C-H เป็นลักษณะของลิกนิน ซึ่งไม่พบในตัวอย่างหลังผ่านการปรับสภาพ จากผลนี้เป็นการยืนยันว่าลิกนินถูกกำจัดออกไป [11-12]

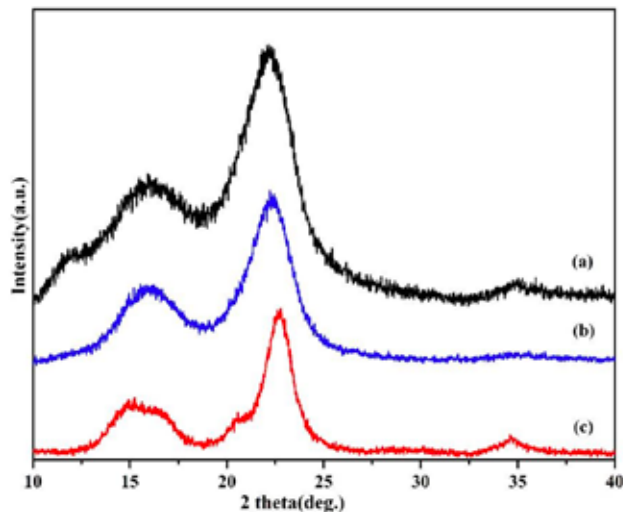
จากผล FTIR ทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้นแสดงให้เห็นถึงองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างซึ่งยืนยันได้ว่า ตัวอย่าง (a) และ (b) มีลิกนินและเฮมิเซลลูโลสอยู่ แต่หลังจากผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้น ไม่พบการสั่นโหมด stretching ของพันธะ C=O ของลิกนิน ซึ่งยืนยันได้ว่าลิกนินได้หายไป และยังพบการสั่นโหมด stretching ของพันธะ O-H และ C-H ในเซลลูโลสแสดงว่าในสารตัวอย่างมีเซลลูโลสเป็นส่วนประกอบ ทั้งนี้ เนื่องจากการเข้าทำปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์นั้นทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่หมู่เอสเทอร์ในโมเลกุลของลิกนิน ทำให้โครงสร้างมีขนาดเล็กลงและหมู่ฟังก์ชันเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิล และหมู่คาร์บอกซิลซึ่งละลายน้ำได้และเข้าทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่หมู่ไฮดรอกซิลระหว่างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส ทำให้เฮมิเซลลูโลสแตกออกและเกิดการแยกของเส้นใยเซลลูโลส ทำให้ได้เพียงเซลลูโลสออกมา [13] และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สลายตัวเป็นอนุมูลอิสระ จึงเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างโมเลกุลเซลลูโลส เกิดการทำลายพันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมต่อกันระหว่างโมเลกุลของเส้นใยเซลลูโลส จึงทำให้สามารถสกัดเซลลูโลสออกมาได้ [14]

3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เนื่องจากเซลลูโลสมีโครงสร้างทั้งส่วนที่เป็นระเบียบ เรียกว่าผลึกและส่วนที่ไม่เป็นระเบียบ เรียกว่าอสัณฐาน และเซลลูโลสที่สกัดมาจากพืชเป็นเซลลูโลสชนิด I_β (Cellulose I_β) ซึ่งตำแหน่งการเลี้ยวเบนที่แสดงความเป็นผลึกของ (Cellulose I_β) แสดงดังรูปที่ 6 โดยพบว่าที่การเลี้ยวเบนที่มุม 2θ ที่ 16.5° , 22.5° และ 34.5° ซึ่งตรงกับระนาบผลึกที่ (110) (200) และ (004) ส่วนพีคที่แสดงถึงส่วนที่เป็นอสัณฐานจะเกิดการเลี้ยวเบนที่มุม 2° ที่ 18° ซึ่งพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในลักษณะนี้ ในทุกตัวอย่าง และจากการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง (b) กับ ตัวอย่าง (c) พบว่าตำแหน่งพีคที่แสดงความเป็นผลึกของเซลลูโลสมีค่าแคบลงเนื่องจากเป็นเซลลูโลสหลังจากผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นสามารถ

กำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสซึ่งเป็นวัฏภาคอันตรายออกไปได้ จึงทำให้มีวัฏภาคเซลลูโลสซึ่งเป็นผลึกที่มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเครื่อง FTIR ที่เป็นการยืนยันว่าลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกไปได้ [15-16] และเมื่อนำผลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้ไปคำนวณเพื่อหาค่าดัชนีผลึก (Crystallinity index; Crl) [17-18] โดยคำนวณได้จากสูตร สมการที่ 1

$$\text{Crystallinity index (\%)} = \frac{I_{(200)} - I_{\text{am}}}{I_{(200)}} \times 100 \% \quad (1)$$



รูปที่ 6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (a) วัสดุเริ่มต้นขาน้อยก่อนทำการปรับปรุงสภาพ (b) ขาน้อยหลังผ่านการปรับปรุงสภาพด้วยกระบวนการเคมี และ (c) ผลึกเซลลูโลสในระดับไมครอน (Microcrystalline cellulose) ซึ่งเป็นเซลลูโลสทางการค้า

โดยที่ $I_{(200)}$ คือค่าความเข้มสูงสุดที่ระนาบ 200 ซึ่งแสดงถึงส่วนที่เป็นผลึก และ I_{am} คือ ค่าความเข้มของส่วนที่เป็นอสัณฐาน ที่มุมของการเลี้ยวเบนที่ 18° ซึ่งค่าดัชนีผลึกของตัวอย่าง (a) (b) และ (c) แสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ค่าดัชนีผลึก (Crystallinity index ; Crl) ของขาน้อยก่อนและหลังการปรับปรุงสภาพ และเซลลูโลสทางการค้า (Microcrystalline cellulose)

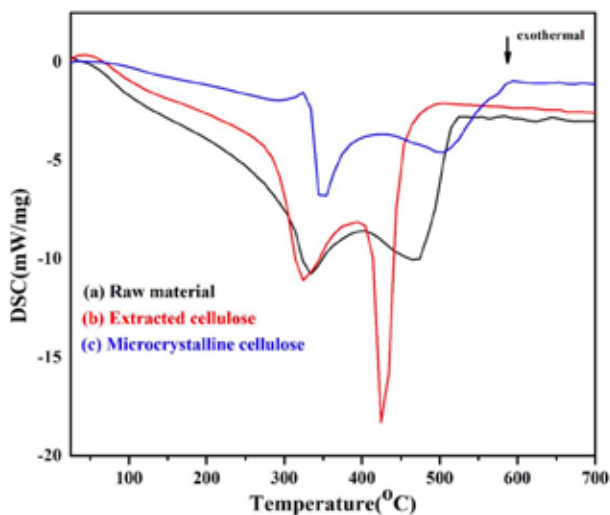
ตัวอย่าง	Crystallinity index (%)
(a) ขาน้อยก่อนผ่านกระบวนการปรับปรุงสภาพ	58
(b) ขาน้อยหลังผ่านการปรับปรุงสภาพด้วยกระบวนการเคมี	72
(c) เซลลูโลสทางการค้า (Microcrystalline cellulose)	90

จากผลการคำนวณหาค่าดัชนีผลึกพบว่า ตัวอย่าง (c) ที่เป็นเซลลูโลสทางการค้านั้นมีค่าดัชนีผลึกสูงที่สุด เนื่องจากตัวอย่งนั้นเป็นผลึกเซลลูโลสในระดับไมครอน คือมีแต่ส่วนที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบจึงทำให้มีค่าความเป็นผลึกสูงที่สุด ส่วนตัวอย่าง (a) และ (b) นั้น คือขาน้อยก่อนและหลังการปรับปรุงสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากผลการคำนวณพบว่า ค่าดัชนีผลึกที่สูงขึ้นหลังผ่านกระบวนการปรับปรุงสภาพ แสดงให้เห็นว่ามีสัดส่วนเซลลูโลสที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ทำลายการเชื่อมต่อกันของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของเซลลูโลส [19] จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ากระบวนการปรับปรุงสภาพทางเคมีสามารถกำจัดส่วนที่ไม่ใช่เซลลูโลสซึ่งมีลักษณะเป็นอสัณฐานออกไปได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Patchiya Phanthong และคณะ [20] ที่พบว่าแนวโน้มของดัชนีผลึกเพิ่มขึ้นหลังจากทำการปรับปรุงสภาพขาน้อยด้วยเช่นกัน

3.3 สมบัติทางความร้อน

เมื่อนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC แสดงดังรูปที่ 7 พบว่ามีการสลายตัวที่ 2 ช่วงอุณหภูมิ โดยในช่วงอุณหภูมิประมาณ 25-100 องศาเซลเซียสเกิดจากการระเหยของน้ำและความชื้นในสารตัวอย่าง โดยเฉพาะตัวอย่าง (a) และ (b) ที่เป็นของขาน้อยก่อนการปรับปรุงสภาพ และขาน้อยหลังการปรับปรุงสภาพตามลำดับ ช่วงอุณหภูมิประมาณ 250-370 องศาเซลเซียสเกิดการสลายตัวของเซลลูโลส ลิกนิน และเฮมิเซลลูโลส โดยจะเห็นได้ชัดว่าในตัวอย่าง (c) ซึ่งเป็นผลึกไมโครเซลลูโลสมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดที่ประมาณ 347°C เนื่องจากโครงสร้างมีแต่ส่วนที่เป็นสัณฐาน มีความเป็นผลึกซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ซึ่งโครงสร้างที่เป็นผลึกทำให้มีความเป็นระเบียบและมีความ

แข็งแรงค่อนข้างสูงจึงทำให้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่า [21-23]



รูปที่ 7 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC (a) วัสดุเริ่มต้นขาน้อยก่อนทำการปรับปรุงสภาพ (b) ขาน้อยหลังจากการปรับปรุงสภาพด้วยกระบวนการเคมี และ (c) ผลึกเซลลูโลสในระดับไมโครอน (Microcrystalline cellulose) ซึ่งเป็นเซลลูโลสทางการค้า

จะเห็นว่าขาน้อยก่อนการปรับปรุงสภาพมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงกว่าขาน้อยที่ปรับปรุงสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยมีอุณหภูมิการสลายตัวที่ 332 องศาเซลเซียส และ 324 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แต่ลักษณะพีคของขาน้อยหลังการปรับปรุงสภาพมีลักษณะที่แคบลงเมื่อเปรียบเทียบกับขาน้อยก่อนการปรับปรุงสภาพ เนื่องจากมีองค์ประกอบของเซลลูโลสที่เพิ่มขึ้นทำให้มีความเป็นผลึกที่ค่อนข้างมากแต่ยังไม่เท่ากับสารตัวอย่าง (c) ที่เป็นผลึกไมโครเซลลูโลสที่มีลักษณะพีคที่แคบที่สุดและสลายตัวได้ที่อุณหภูมิสูงสุด ถึง 347 องศาเซลเซียส จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC พบว่าลักษณะทางโครงสร้างของเซลลูโลสมีผลต่อสมบัติทางความร้อนของเซลลูโลส

4. สรุป (Conclusion)

งานวิจัยนี้ได้ทำการสกัดเซลลูโลสจากขาน้อยโดยการปรับปรุงสภาพด้วยกระบวนการเคมีด้วยการดองร่วมกับด่าง จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเซลลูโลสยืนยันได้ว่าหลังจากผ่านกระบวนการปรับปรุงสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ไม่พบการสั่นโหมด stretching ของพันธะ C=O ของลิกนิน ซึ่งยืนยันได้ว่าลิกนินได้หายไป และยังพบการสั่นโหมด stretching ของพันธะ O-H และ C-H ในเซลลูโลสแสดงว่าในสารตัวอย่างมีเซลลูโลสเป็นส่วนประกอบ โครงสร้างผลึกของเซลลูโลสเป็นเซลลูโลสชนิด β โดยพบว่าเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงสภาพมีค่าดัชนีผลึกที่สูงขึ้น

และเซลลูโลสที่มีโครงสร้างเป็นผลึกไมโครเซลลูโลสมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี โดยผลึกไมโครเซลลูโลสมีอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่าเส้นใยเซลลูโลสที่อุณหภูมิ 347 องศาเซลเซียส และ 324 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยเซลลูโลสหลังการปรับปรุงสภาพมีอุณหภูมิการสลายตัวที่น้อยกว่าก่อนการปรับปรุงสภาพที่ 8 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่าโครงสร้างของเซลลูโลสมีผลต่อสมบัติทางความร้อน จึงเป็นปัจจัยที่เสริมการเลือกเซลลูโลสเพื่อไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการที่ให้การสนับสนุนกิจกรรมวิจัยนี้ และวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] AZIS, A.A., M. RUSIN and MOKHTAR. Preparation of cellulose from oil palm empty fruit bunches via ethanol digestion: effect of acid and alkali catalysts. *Journal of Oil Palm Research*. 2002, **14**, 9-14.
- [2] KUMAR, SAMPATH. *Industrial waste water for sugar cane industry* [online]. [viewed 28 February 2020]. Available from : <https://pt.slideshare.net/sampathcivil/industrail-waste-water-for-sugar-cane-industry>
- [3] NIPPON PAPER GROUP. *Cellulose nanofiber manufacturing technology and application development* [online]. [viewed 28 February 2020]. Available from: <http://www.nipponpapergroup.com/english/research/organize/cnf.html>
- [4] MUSTAFA BALAT. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. *Energy Conversion and Management*. 2011, **52**, 858-875.
- [5] CHEN BOYUAN, CHEN SHIAUWEI and WANG HANTSUNGCHEN. Use of different alkaline pretreatments and enzyme models to improve low-cost cellulosic biomass conversion. *Biomass and Bioenergy*. 2012, **39**, 182-191.
- [6] นันทิกา คล้ายชม, เพ็ญจิตร ศรีนพคุณ และอนุสิษฐ์ ธนะพิมพ์เมธา. การผลิตน้ำตาลรีดิวซ์จากขางช้างฟางหวาน โดยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด. *วิศวกรรมสาร มก.* 2554, **24**, 91-102.
- [7] MCMILLAN, J.D.. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: HIMMEL, M.E., J.O. BAKER and R.P. OVEREND (Eds.). *Enzymatic Conversion of Biomass*

- for *Fuels Production*. Washington, DC : American Chemical Society. 1994, pp. 292–324.
- [8] SUN, YE and JIAYANG CHENG. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*. 2002, **83**, 1–11.
- [9] PLERMJAI, K., K. BOONYARATTANAKALIN, W. MEKPRASART, S. MEKPRASART, W. PHOOHINKONG and W. PECHARAPA. Extraction and characterization of nanocellulose from sugarcane bagasse by ballmilling- assisted acid hydrolysis. *AIP Conf. Proc.* 2010. [online]. 020005-1 - 020005-7 (2018). Available from: <https://doi.org/10.1063/1.5053181>
- [10] OUYANG, XIANHONG, WENYA WANG, QIPENG YUAN, SHUANGXI LI, QIUXIANG ZHANG and PENGXIANG ZHAOC. Improvement of lignin yield and purity from corncob in the presence of steam explosion and liquid hot pressured alcohol. *RSC Advances*. 2015, **5**, 61650-61656.
- [11] ALEMDAR, AYSE and MOHINI SAIN. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues–Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technol.* 2008, **99**, 1664–1671.
- [12] WADA, MASAHISA, JUNJI SUGIYAMA and TAKESHI OKANO. Native celluloses on the basis of two crystalline phase (I_{β}/I_{β}) system. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993, **49**, 1491-1496.
- [13] John, MJ. and RD. Anandjiwala. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fibre-reinforced composites. *Polymer Composites*. 2008, **29**, 187–207.
- [14] SREEKALA, M. S., SEENA JOSEPH, M. G. KUMARAN and MAYA JACOB JOHN. Oil palm fibers reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibers surface modifications on the mechanical performance. *Applied Composite Materials*. 2000, **7**, 295–329.
- [15] BONDESON, D., A. MATHEW and K. OKSMAN. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*. 2006, **13**, 171–180.
- [16] KUMAR, A., Y.S. NEGI, V. CHOUDHARY and N.K. BHARDWAJ. Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agrowaste. *Materials Chemistry and Physics*. 2014, **2**, 1–8.
- [17] SHELTA MI , RASHA M., IBRAHIM ABDULLAHA, ISHAK AHMADA, ALAIN DUFRESNE and HANIEH KARGARZADEH. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydrate Polymers*. 2012, **88**, 772–779.
- [18] NURAIN JOHAR, ISHAK AHMAD and ALAIN DUFRESNE. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*. 2012, **37**, 93–99.
- [19] HOWARD, SIÂN T. and OLIVIER LAMARCHE. Description of covalent bond orders using the charge density topology. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2003, **16**, 603–607.
- [20] MD. SAKINUL ISLAM, NHOL KAO, SATI N. BHATTACHARYA, RAHUL GUPTA and PRADIPTO K. BHATTACHARJEE. Effect of low pressure alkaline delignification process on the production of nanocrystalline cellulose from rice husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017, **80**, 820–834.
- [21] SIWEI HUANG, LING ZHOU , MEI-CHUN LI, QINGLIN WU and DINGGUO ZHOU. Cellulose nanocrystals (CNCs) from corn stalk: activation energy analysis. *Materials*. 2017, **10**, 1-13.
- [22] TONOLI, G.H., E.M. TEIXEIRA, A.C. CORREA, J.M. MARCONCINI, L.A. CAIXETA, M.A. PEREIRA-DA-SILVA and L.H. MATTOSO. Cellulose micro/nanofibres from eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. *Carbohydr. Polym.* 2012, **89**, 80–88.
- [23] JUAN I., VERA A. MORAN, VIVIANA P. ALVAREZ. ANALIA VAZQUEZ CYRAS. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*. 2008, **15**, 149-159.

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการพัฒนาฟิล์มอินทรีย์/อินทรีย์เคลือบผิว อะลูมิเนียมอัลลอย A5083 เพื่อเพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อน Study of optimization conditions for inorganic/organic film development coating on aluminum alloy A5083 for improving the corrosion resistance

4

อุสุมา นาคนิคม^{1*}, อิศริย์ ยังถิ่น¹, กนิษฐ์ ตะปะสา¹
Usuma Naknikham^{1*}, Itsari Youngthin¹, Kanit Tapasa¹

บทคัดย่อ

อะลูมิเนียมอัลลอยเกรด A5083 นิยมใช้ในอุตสาหกรรมนอกชายฝั่งทะเลเนื่องจากมีสมบัติทนทานต่อการกัดกร่อนสูง โดยอะลูมิเนียมอัลลอยสร้างฟิล์มออกไซด์ขึ้นมาปกป้องตัวเองจากการถูกกัดกร่อนได้ อย่างไรก็ตาม การใช้งานภายใต้สภาวะที่ต้องสัมผัสอยู่กับแวดล้อมที่มีฤทธิ์กัดกร่อนเป็นเวลานานและต่อเนื่อง เช่น ในน้ำทะเลที่มี คลอไรด์ ฟลูออไรด์ ไอออน และภายใต้สภาวะที่มีความเป็นด่าง สามารถทำให้เกิดความเสียหายของฟิล์มออกไซด์ได้ การเคลือบผิวอะลูมิเนียมอัลลอยด้วยฟิล์มบางชนิดอินทรีย์/อินทรีย์ถูกนำมาใช้เพื่อป้องกันการกัดกร่อนของอะลูมิเนียมอัลลอย ดังนั้น งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของสารอินทรีย์และปริมาณน้ำที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มชนิดอินทรีย์/อินทรีย์สำหรับเคลือบผิวอะลูมิเนียมอัลลอยต่อสมบัติความทนทานต่อการกัดกร่อนภายใต้สภาวะที่เป็นด่าง ฟิล์มผสมนี้เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจลโดยการผสมสารประกอบอินทรีย์ ได้แก่ TEOS (Tetraethyl orthosilicate) และสารประกอบอินทรีย์ ได้แก่ AEAPS (3-(2-Aminoethyl)aminopropyl trimethoxysilane) AMEO (3-Aminopropyl triethoxysilane) GPTMS (3-Glycidoxypopyl trimethoxysilane) MTMS (Methyl trimethoxysilane) และ OTES (Octyltriethoxysilane) ในอัตราส่วนสารอินทรีย์ต่อสารอินทรีย์ 100:0 90:10 80:20 70:30 และ 60:40 โดยปริมาตร รวมถึงปริมาณโมลของ TEOS ต่อ น้ำ ที่ 1:1 1:2 1:3 1:4 1:5 1:6 1:7 และ 1:8 พบว่าฟิล์มสูตร 806TOT ที่เตรียมจาก TEOS:OTES อัตราส่วน 80:20 และ TEOS ต่อ น้ำ อัตราส่วน 1:6 มีสมบัติความไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้น โดยให้ค่ามุมสัมผัสที่มากที่สุด $103.09 \pm 0.35^\circ$ และผลการทดสอบทดสอบการกัดกร่อนของโลหะด้วยเครื่องวัดอัตราการกัดกร่อนทางไฟฟ้าเคมี (Potentiodynamic technique) ในสารละลาย NaCl ความเข้มข้น 3.5 wt% ตัวอย่างสูตร 806TOT มีอัตราการกัดกร่อนน้อยที่สุดคือ 0.78×10^{-3} มิลลิเมตรต่อปี ซึ่งอัตราการทนทานต่อการกัดกร่อนนี้ดีกว่าอะลูมิเนียมอัลลอยที่ไม่มีการเคลือบผิวถึง 50 เท่า

คำสำคัญ: ไฮบริดโซล-เจล การกัดกร่อน อะลูมิเนียมอัลลอย ผิวเคลือบอัจฉริยะ

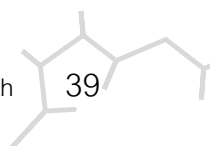
Keywords: Hybrid sol-gel, Corrosion, Aluminium, Smart coating

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author e-mail address: usuma@dss.go.th

Abstract

Aluminium alloy A5083 is commonly in for offshore industries since it has higher corrosion resistance by creating an oxide film protecting surfaces. However, the protective film can be destroyed under corrosive conditions like marine environment containing chloride and fluoride ions with alkalinity. To prevent the corrosion, an inorganic/organic film is applied by coating on aluminium alloy surfaces. The objective of this study was to investigate the effects of different organic precursors on corrosion resistance of the aluminium alloy under basic condition. The amounts of organic precursors and water contents in the hybrid inorganic/organic thin films coating were also studied. The hybrid films were prepared by sol-gel method containing an inorganic precursor, TEOS (Tetraethyl orthosilicate), and different organic precursors, namely AEAPS (3-(2-Aminoethyl aminopropyl trimethoxysilane), AMEO (3-Aminopropyl triethoxysilane), GPTMS (3-Glycidoxypopyl trimethoxysilane), MTMS (Methyl trimethoxysilane) and OTES (Octyltriethoxysilane). The ratios between inorganic and organic precursor were varied from 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 and 60:40 by volume. In addition, the molar ratios of TEOS to water at different ratios, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 and 1:8 were applied. The thin film named 806TOT consisted with TEOS:OTES ratio at 80:20 and TEOS to water ratio at 1:6 showed the highest hydrophobic property with $103.09 \pm 0.35^\circ$ of contact angle. The potentiodynamic technique was employed to test corrosion resistance using 3.5 wt% NaCl. The results exhibited that 806TOT had the lowest rate of corrosion with 0.78×10^{-3} mm per year equivalent. This number is higher 50 times over aluminium alloy without coating.



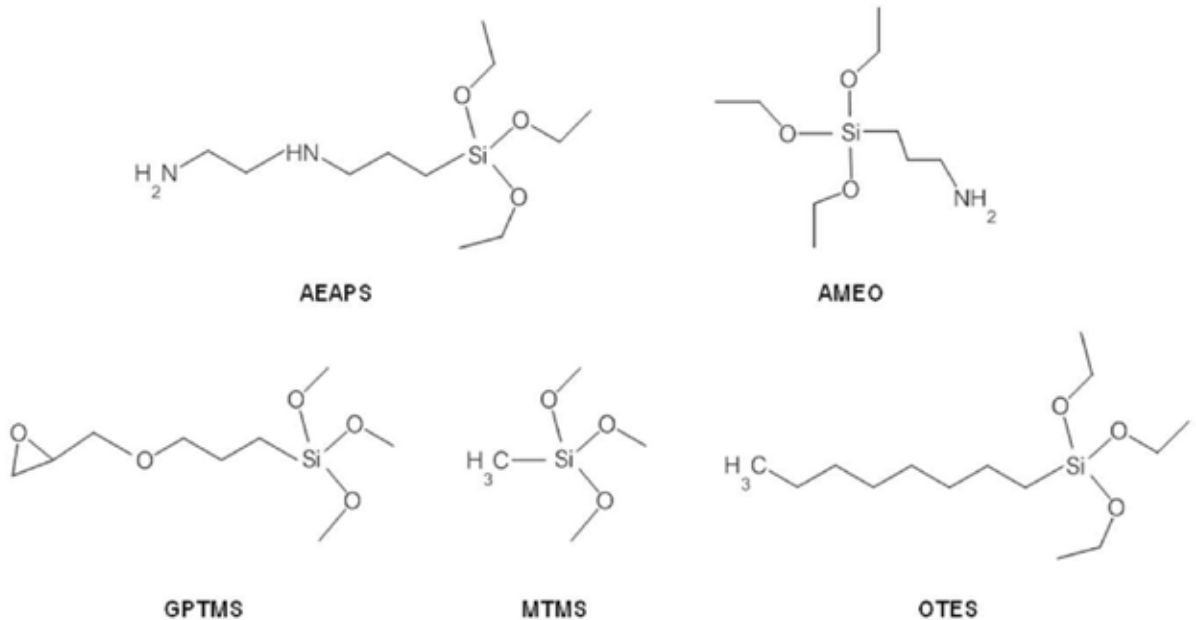
1. บทนำ (Introduction)

อะลูมิเนียมอัลลอยเกรด A5083 นิยมนำมาใช้ในหลายอุตสาหกรรมโดยเฉพาะอุตสาหกรรมทางทะเล เช่น โครงสร้างของเรือ ถึงอัตราความดัน ถึงเก็บ LNG งานเชื่อม หัวชุดเจาะ เป็นต้น เนื่องจากมีราคาถูก น้ำหนักเบา มีความแข็งแรงสูง [1] สามารถทนทานต่อการกัดกร่อนได้ดีเนื่องจากอะลูมิเนียมอัลลอยสามารถสร้างฟิล์มออกไซด์ขึ้นมาปกป้องตัวเองจากการถูกกัดกร่อนได้ [2] อย่างไรก็ตามภายใต้สภาวะที่มีคลอไรด์ไอออน โดยเฉพาะการใช้งานที่ต้องสัมผัสกับน้ำทะเล ฟิล์มออกไซด์จะสึกกร่อนเป็นเหตุให้ฟิล์มแตกและอะลูมิเนียมอัลลอยถูกกัดกร่อนในที่สุด [1]

โดยทั่วไปแล้ว การเคลือบผิวของอะลูมิเนียมอัลลอยด้วยฟิล์มอินทรีย์สามารถป้องกันการกัดกร่อนได้แต่ยังมีข้อจำกัดคือฟิล์มที่เคลือบต้องมีความหนามากกว่า 1 ไมโครเมตร แต่ฟิล์มที่ได้มีความเปราะแตกง่ายและต้องเตรียมที่อุณหภูมิสูงถึง 400-800°C [3] การเคลือบผิววัสดุด้วยฟิล์มชนิดอนินทรีย์/อินทรีย์ สามารถเตรียมฟิล์มให้มีความหนาตลอดถึงระดับไมโครเมตร ใช้อุณหภูมิในการผลิตฟิล์ม (Curing) ต่ำกว่า 100°C [3] ฟิล์มที่ได้มีความยืดหยุ่นตัว ไม่เปราะแตกหักง่าย ช่วยเพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อนของโลหะได้ดี ฟิล์มยึดติดกับโลหะได้ดีเยี่ยม มีความเชื่อมต่อกับสารเคมี สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายและโซล-เจล ที่เตรียมสามารถนำไปใช้เพื่อการเคลือบผิววัสดุได้ที่อุณหภูมิห้อง [2] ปัจจุบันมีเทคโนโลยีที่หลากหลายเพื่อใช้ในการเคลือบผิววัสดุ เช่น การเคลือบด้วยวิธีสเปรย์ การเคลือบด้วยวิธีปั่นเหวี่ยง การเคลือบด้วยวิธีการจุ่ม การเคลือบด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี แต่วิธีการโซล-เจลเป็นวิธีที่ง่ายและสะดวก รวมถึงมีค่าใช้จ่ายต่ำ สามารถนำมาใช้ในการผลิตเคลือบผิวแบบเป็นผลึกหรือไม่เป็นผลึกออกไซด์ การเคลือบผิวด้วยโซล-เจลมีหลายเทคนิค เช่น การเคลือบโซล-เจลลงบนผิวอะลูมิเนียมอัลลอย ทำได้โดยวิธี การจุ่ม (Dip coating) การสเปรย์ (Spray coating) การไหลผ่าน (Flow coating) การใช้แรงเหวี่ยง (Spin coating) การกลิ้ง (Roll coating) การพิมพ์ (Printing technique) โดยวิธีการจุ่มนิยมนำมาใช้ในการเคลือบผิว เนื่องจากสามารถควบคุมความหนาของฟิล์มได้ง่ายและฟิล์มที่ได้มีความหนาสม่ำเสมอ

การเตรียมฟิล์มเคลือบอะลูมิเนียมอัลลอยด้วยกระบวนการโซล-เจลของสารประกอบอนินทรีย์/อินทรีย์ โดยทั่วไปใช้ Tetraethyl orthosilicate ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) หรือ TEOS เป็นสารตั้งต้นของฟิล์มอนินทรีย์ SiO_2 เนื่องจากสามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายและมีราคาถูก ในกระบวนการโซล-เจล TEOS เป็นสารที่ทำให้เกิดร่างแหซิลิกาสามมิติ มีการเติมสารอินทรีย์ลงไปเพื่อแทรกและเชื่อมระหว่างโครงสร้างร่างแหของซิลิกา การเตรียมฟิล์มทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยให้ฟิล์มที่มีความเหนียวเพิ่มขึ้น มีความยืดหยุ่นตัวมากขึ้น [4] สารอินทรีย์ที่ใช้ในการเตรียมโซล-เจลของสารประกอบอนินทรีย์/อินทรีย์มีหลายชนิด แต่สารในกลุ่มอัลคอกซีไซเลน (Alkoxysilanes) เป็นสารที่ได้รับความสนใจเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรงและเกิดในสภาวะที่ไม่รุนแรง เช่น AEAPS (3-(2-Aminoethyl)aminopropyl trimethoxysilane) GPTMS (3-Glycidoxypopyl trimethoxysilane) MTMS (Methyl trimethoxysilane) [3] อย่างไรก็ตาม ความทนทานต่อการกัดกร่อนของฟิล์มอนินทรีย์/อินทรีย์ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น อัตราส่วนของสารอนินทรีย์ต่ออินทรีย์ ปริมาณน้ำในขณะเตรียมโซล ชนิดของสารอินทรีย์ เป็นต้น การศึกษาพบว่า อัตราส่วนของ TEOS ต่อสารประกอบอินทรีย์ (GPTMS) ที่ 70:30 มีความทนทานต่อการกัดกร่อน (R_{corr}) สูงสุด 17 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ เมื่อปริมาณ GPTMS เพิ่มขึ้น 50-82% (โดยปริมาณน้ำของสารละลายโซล-เจลที่เพิ่มขึ้นแปรผันตรงกับปริมาณ GPTMS ที่เติมลงไป) ความทนทานต่อการกัดกร่อนลดลง 2-9 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ และมีสมบัติความชอบน้ำเพิ่มขึ้นส่งผลต่อความทนทานต่อการกัดกร่อนที่ลดลง [2] และมีการศึกษาชนิดของสารอินทรีย์ที่มีผลต่อความทนทานต่อสมบัติความไม่ชอบน้ำพบว่า ฟิล์มที่เตรียมด้วย TEOS ผสม OTES มีความไม่ชอบน้ำมากกว่าฟิล์ม TEOS ผสม VTES (Vinyltriethoxysilane) > iTES (Isobutyltriethoxysilane) > MTES (Methyltriethoxysilane) วัดค่ามุมสัมผัสได้ $97\pm 0.6^\circ$ เนื่องจากความยาวโมเลกุลของโครงสร้างของสารอินทรีย์ที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้นทำให้ผิววัสดุที่ถูกเคลือบด้วยฟิล์มชนิดนี้มีความไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้น [5]

มีงานวิจัยจำนวนมากได้ศึกษาความทนทานต่อการกัดกร่อนของอะลูมิเนียมอัลลอย A5083 ที่ถูกเคลือบด้วยฟิล์มซิลิกา/สารอินทรีย์ด้วยวิธีโซล-เจล อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีงานวิจัยใดที่ทำการศึกษเปรียบเทียบผลของปริมาณและชนิดของสารอินทรีย์ รวมถึงจำนวนโมเลกุลของน้ำที่ส่งผลต่อความทนทานต่อการกัดกร่อนของอะลูมิเนียมอัลลอย A5083 เนื่องจากเป็นปัจจัยหลักมีผลต่อความทนทานต่อการกัดกร่อนของอะลูมิเนียมอัลลอย ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จะเตรียมฟิล์มอนินทรีย์/อินทรีย์เคลือบอะลูมิเนียมอัลลอย A5083 ด้วยวิธีการโซล-เจล โดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นโครงสร้างร่างแหซิลิกา และผสมกับสารอินทรีย์ ได้แก่ AEAPS AMEO GPTMS MTMS และ OTES ซึ่งมีสูตรโครงสร้างที่แตกต่างกันในรูปที่ 1 มาศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของ TEOS ต่อสารอินทรีย์ข้างต้นที่มีผลต่อมุมสัมผัสและความทนทานต่อการกัดกร่อนของฟิล์มอนินทรีย์/อินทรีย์เคลือบอะลูมิเนียมอัลลอย โดยใช้ อัตราส่วนของ TEOS ต่อสารอินทรีย์ร้อยละ 10 ถึงร้อยละ 40 รวมถึงศึกษาอัตราส่วนของ TEOS ต่อ น้ำ ในอัตราส่วน 1-8 โดยโมล



รูปที่ 1 โครงสร้างสารอินทรีย์ AEAPS AMEO GPTMS MTMS และ OTES

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 การเตรียมตัวอย่าง

การทดลองนี้ใช้แผ่นอะลูมิเนียมอัลลอย A5083 เกรดอุตสาหกรรม หนา 2 มิลลิเมตร นำมาตัดให้มีขนาด 2 x 4 เซนติเมตร ขัดด้วยกระดาษทรายเป็ยกเบอร์ 600 800 และ 1,000 ตามลำดับ ล้างทำความสะอาดด้วยน้ำสบู่และอะซิโตนโดยแช่ในเครื่องล้างอัลตราโซนิก 30 นาที จากนั้นล้างด้วยน้ำ DI แล้วอบให้แห้ง

2.2 ศึกษาชนิดและสัดส่วนของสารประกอบอินทรีย์ต่อสาร TEOS (Tetraethyl orthosilicate, T)

ในการทดลองนี้ใช้สารอินทรีย์ TEOS (Tetraethyl orthosilicate ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98 ยี่ห้อ Acros Organics) เป็นองค์ประกอบหลักของฟิล์มที่ใช้เคลือบอะลูมิเนียมอัลลอยและผสมสารอินทรีย์ (HR) ชนิดต่าง ๆ จำนวน 5 ชนิด คือ

- 1) AEAPS (3-(2-Aminoethyl)aminopropyl trimethoxysilane) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ยี่ห้อ Acros Organics
- 2) AMEO (3-Aminopropyl triethoxysilane) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ยี่ห้อ Acros Organics
- 3) GPTMS (3-Glycidyloxypropyl trimethoxysilane) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ยี่ห้อ Acros Organics
- 4) MTMS (Methyl trimethoxysilane) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ยี่ห้อ Acros Organics
- 5) OTES (Octyltriethoxysilane) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ยี่ห้อ Acros Organics

การเตรียมฟิล์มจาก TEOS (100T) ใช้ TEOS 4.70 มิลลิลิตร บันที่ความเร็ว 400 รอบต่อนาที เติมน้ำ 1.5 มิลลิลิตร ปรับค่า pH ให้เท่ากับ 2 ด้วยกรดไนตริก ความเข้มข้นร้อยละ 65 และกวนสารละลายต่อเป็นเวลา 15 นาที เติมโพพานอล 47 มิลลิลิตร และกวนสารละลายต่อเป็นเวลา 3 ชั่วโมง 30 นาที จากนั้นทิ้งสารละลายที่เตรียมไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วัน นำแผ่นอะลูมิเนียมอัลลอยมาจุ่มในสารละลายที่เตรียมด้วยวิธีจุ่มเคลือบ (Dip coating) ด้วยอัตราเร็ว 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 นาที ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องและอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และอบที่อุณหภูมิ 130°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารละลายที่เคลือบบนผิวยึดติดกับผิววัสดุ

การเตรียมฟิล์มอินทรีย์/อินทรีย์ ใช้ TEOS ผสมกับสารอินทรีย์ (T:HR) ในอัตราส่วน 90:10 80:20 70:30 และ 60:40 โดยปริมาตร ใช้ TEOS 4.70 มิลลิลิตร และเติมสารอินทรีย์ 0.5 1.2 2 และ 3.13 มิลลิลิตร ตามลำดับ ชื่อตัวอย่างแสดงตามตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สัดส่วนของสารอนินทรีย์ TEOS (T) ต่อสารอินทรีย์ AEAPS, AMEO, GPTMS, MTMS และ OTES (HR)

อัตราส่วน (โดยปริมาตร)		ชื่อตัวอย่าง				
T	HR	TEOS + AEAPS	TEOS + AMEO	TEOS + GPTMS	TEOS + MTMS	TEOS + OTES
90	10	904TAE	904TAM	904TGP	904TMT	904TOT
80	20	804TAE	804TAM	804TGP	804TMT	804TOT
70	30	704TAE	704TAM	704TGP	704TMT	704TOT
60	40	604TAE	604TAM	604TGP	604TMT	604TOT

2.3 ศึกษาอัตราส่วนของ TEOS ต่อ น้ำ

ศึกษาอิทธิพลของปริมาณน้ำที่ใช้สังเคราะห์ฟิล์มอนินทรีย์/อินทรีย์ โดยปรับอัตราส่วนโดยโมลของ TEOS ต่อ น้ำที่ 1:1 1:2 1:3 1:4 1:5 1:6 1:7 และ 1:8 โดยเลือกสูตรสารละลายผสมระหว่าง TEOS กับสารอินทรีย์ที่ให้มุมสัมผัสมากที่สุดจากการทดสอบในข้อ 2.2 (804TOT) ทำการเตรียมสารละลายเช่นเดียวกับในข้อ 2 และเติมน้ำในอัตราส่วนต่าง ๆ ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 อัตราส่วนของน้ำ: TEOS (T) โดยโมล

ชื่อตัวอย่าง	อัตราส่วน TEOS:น้ำ (โดยโมล)	TEOS (มิลลิลิตร)	Water (มิลลิลิตร)
801TOT	1:1	4.70	0.4
802TOT	1:2	4.70	0.8
803TOT	1:3	4.70	1.2
804TOT	1:4	4.70	1.5
805TOT	1:5	4.70	2
806TOT	1:6	4.70	2.3
807TOT	7	4.70	2.7
808TOT	8	4.70	3

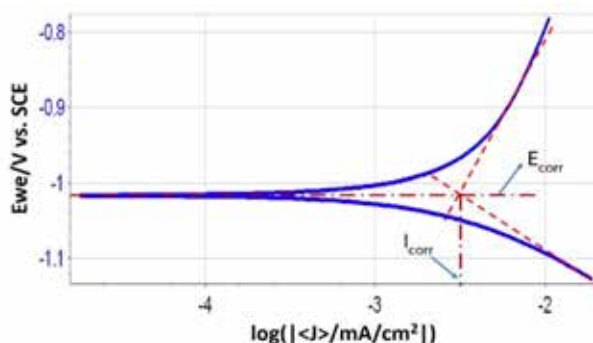
2.4 การทดสอบตัวอย่าง

ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, Scanning Electron Microscopy) และองค์ประกอบทางเคมีด้วย Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6610LV เทคนิค Atomic Force Microscope (AFM) ยี่ห้อ Nanosurf NaioAFM และวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำด้วยเครื่อง Contact angle meter ยี่ห้อ Data Physics รุ่น OCA 20LHT

ทดสอบการกัดกร่อนของโลหะด้วยเครื่องวัดอัตราการกัดกร่อนทางไฟฟ้าเคมี (Potentiodynamic test) ยี่ห้อ Biological science instruments โดยทดสอบตัวอย่างในสารละลาย NaCl ความเข้มข้น 3.5 wt% ใช้ขั้วมาตรฐานอ้างอิง SCE (Saturated calomel electrode) เป็นขั้วแคโทด (Cathode) และตัวอย่างเป็นขั้วแอโนด การหาค่าศักย์ไฟฟ้า การกัดกร่อน (E_{corr}) คำนวณจากสมการที่ 1 [6] ความหนาแน่นกระแส (i_{corr}) ได้จากจุดตัดของกราฟโพลาริเซชันที่ได้จากการทดสอบ แสดงในรูปที่ 2

$$CR = K \frac{i_{\text{corr}}}{p} EW \quad (1)$$

CR = อัตราการกัดกร่อน (mm/year)
K = ค่าคงที่ 3.27×10^{-3}
 i_{corr} = กระแสไฟฟ้า ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
EW = ค่ามวลสมมูลของอะลูมิเนียม A5083 (9.09)
p = ความหนาแน่นของอะลูมิเนียม A5083 ($2.66 \text{ g}/\text{cm}^3$) [7]



รูปที่ 2 การหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (E_{corr}) และ กระแส (i_{corr}) จากกราฟโพลาไรเซชัน

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

อะลูมิเนียมอัลลอย A5083 เกรดอุตสาหกรรม ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง EDX มีองค์ประกอบทางเคมีร้อยละโดยน้ำหนัก ดังนี้ Al ร้อยละ 89.52 Mg ร้อยละ 4.11 C ร้อยละ 5.01 และ O ร้อยละ 1.33 แสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 องค์ประกอบทางเคมีของอะลูมิเนียมอัลลอย A5083 ที่ใช้ในงานวิจัย

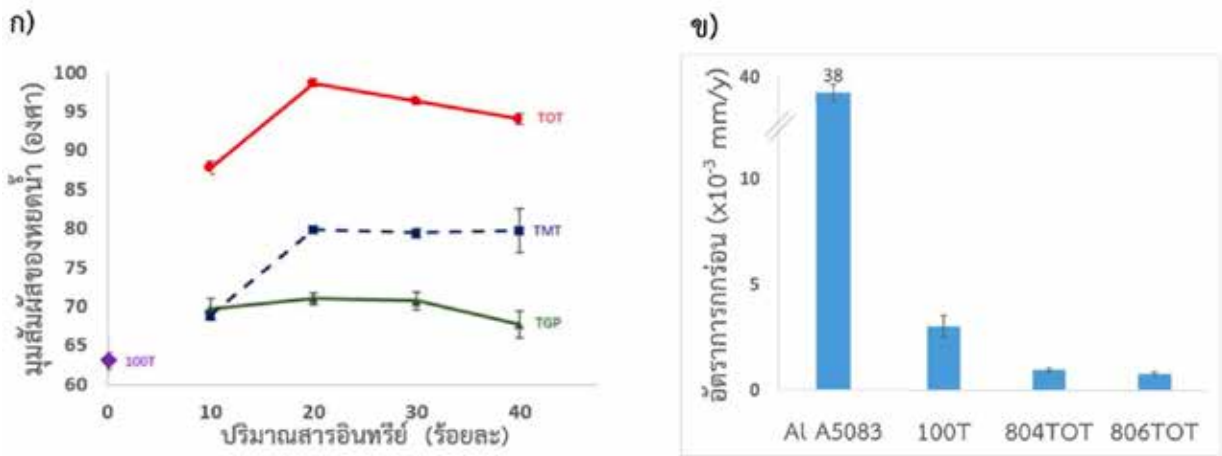
Element	Weight%	Atomic%
C K	5.04	10.53
O K	1.33	2.09
Mg K	4.11	4.23
Al K	89.52	83.15
Totals	100	

3.1 ศึกษาชนิดและสัดส่วนของสารประกอบอินทรีย์ต่อ TEOS

แผ่นอะลูมิเนียมอัลลอยหลังเคลือบด้วยฟิล์มผสมของ TEOS และสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ พบว่า ฟิล์ม TAE (ฟิล์มผสมของ TEOS และ AEAPS) TAM (ฟิล์มผสมของ TEOS และ AMEO) ฟิล์มมีลักษณะไม่สม่ำเสมอ ในขณะที่ฟิล์ม TGP (ฟิล์มผสมของ TEOS และ GPTMS) TMT (ฟิล์มผสมของ TEOS และ MTMS) และ TOT (ฟิล์มผสมของ TEOS และ OTES) ฟิล์มมีลักษณะเรียบสม่ำเสมอ ดังนั้น ฟิล์มสูตร TGP TMT และ TOT มีความเหมาะสมที่จะนำไปศึกษาและพัฒนาเป็นฟิล์มเคลือบอะลูมิเนียมอัลลอยที่มีสมบัติทนทานต่อการกัดกร่อน

Al A5083 มีมุมสัมผัสของหยดน้ำบนผิว เท่ากับ $72.7 \pm 0.76^\circ$ ส่วนมุมสัมผัสของหยดน้ำบนฟิล์มเคลือบอะลูมิเนียมอัลลอยสูตร 100T และฟิล์มแบบผสมของ TEOS กับสารประกอบอินทรีย์ในอัตราส่วนต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 3 ก) ตัวอย่าง 100T มีมุมสัมผัสประมาณ $63.67 \pm 0.98^\circ$ ซึ่งมุมสัมผัสนี้ต่ำกว่า Al A5083 ขณะที่ฟิล์มผสมของ TEOS และ GPTMS (TGP) มีมุมสัมผัสน้อยกว่า Al A5083 ในทุกอัตราส่วนของการเตรียมฟิล์ม ตัวอย่างฟิล์มเคลือบสูตร TMT มีมุมสัมผัสมากกว่า Al A5083 และฟิล์มสูตร TGP โดยหลังจากการเพิ่มสัดส่วนของ MTMS มากกว่า 20% ค่ามุมสัมผัสของฟิล์มสูตรนี้ไม่เพิ่มขึ้น ค่ามุมสัมผัสที่ได้ประมาณ 80° ฟิล์มเคลือบสูตร TOT ให้ค่ามุมสัมผัสสูงที่สุดในทุกอัตราส่วน โดยอัตราส่วนของ TEOS ต่อ OTES ที่ 80:20 (804TOT) ให้มุมสัมผัสมากที่สุดคือ $98.66 \pm 0.40^\circ$ การเพิ่มปริมาณของ OTES มากกว่า 20% ทำให้ค่ามุมสัมผัสลดลง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทดสอบ

ความทนทานต่อการกัดกร่อนในฟิล์มผสมอนินทรีย์และอินทรีย์ที่อัตราส่วน 80:20 เนื่องจากมุมสัมผัสที่เพิ่มขึ้นแสดงถึงผิวของวัสดุมีสมบัติความไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้น ส่งผลต่อสมบัติต้านทานการกัดกร่อนของวัสดุ P. Bi และคณะ [8]

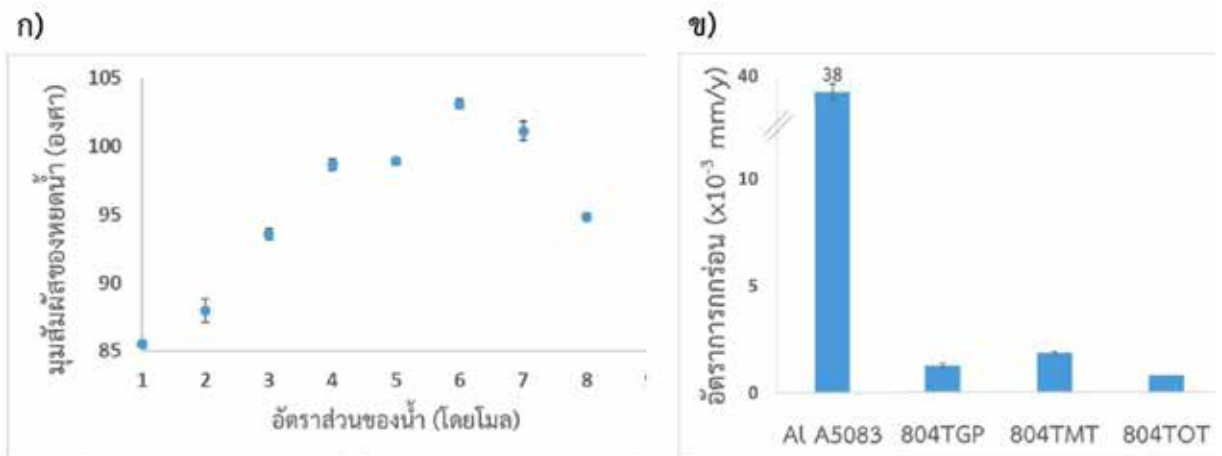


รูปที่ 3 ก) มุมสัมผัสของหยดน้ำบนฟิล์มเคลือบอะลูมิเนียมอัลลอยที่ใช้สารประกอบอินทรีย์ (HR) ต่างชนิด ที่อัตราส่วนต่าง ๆ และ ข) ความทนทานต่อการกัดกร่อนของฟิล์มสูตร 804TGP 804TMT และ 804TOT

รูปที่ 3 ข) แสดงค่าอัตราการกัดกร่อนของตัวอย่างด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมีในสารละลาย NaCl ความเข้มข้น 3.5 wt% ตัวอย่าง Al A5083 100T 804TGP 804TMT และ 804TOT โดยแผ่นอะลูมิเนียมอัลลอยที่ไม่ผ่านการเคลือบฟิล์ม (Al A5083) มีความทนทานต่อการกัดกร่อนน้อยที่สุด คือมีอัตราการกัดกร่อนเท่ากับ 0.038 มิลลิเมตรต่อปี อะลูมิเนียมอัลลอยที่เคลือบด้วยฟิล์ม TEOS (100T) ซึ่งมีอัตราการกัดกร่อน เท่ากับ 3.034×10^{-3} มิลลิเมตรต่อปี ขณะที่ฟิล์มผสมของ 804TOT มีอัตราการกัดกร่อนของฟิล์มดีที่สุดคือ 0.973×10^{-3} มิลลิเมตรต่อปี จากการศึกษานี้ ฟิล์มเคลือบอะลูมิเนียมอัลลอย 804TOT ได้นำไปศึกษาผลของปริมาณน้ำที่มีผลต่อการกัดกร่อน

3.2 ศึกษาปริมาณของอัตราส่วนของ TEOS ต่อ น้ำ

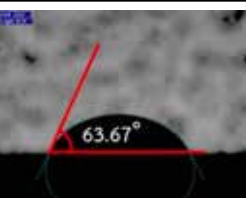
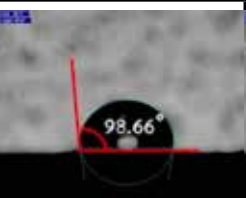
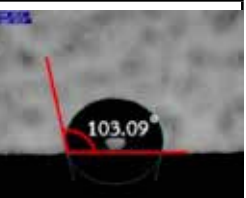
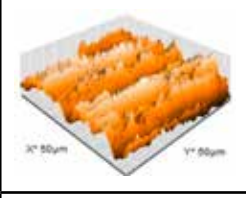
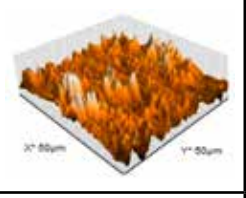
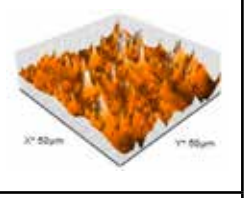
จากผลการวิจัยในข้อ 3.1 ใช้ฟิล์มสูตร 804TOT มาศึกษาผลของปริมาณน้ำต่อค่ามุมสัมผัสและความทนทานต่อการกัดกร่อน เนื่องจากฟิล์มสูตรนี้มีความทนทานต่อการกัดกร่อนมากที่สุด โดย 804TOT มีอัตราส่วนโดยโมลของ TEOS ต่อ น้ำ เท่ากับ 4 ทำการการปรับอัตราส่วนของน้ำในฟิล์มสูตร 804TOT พบว่า อัตราส่วนโดยโมลของ TEOS ต่อ น้ำ เพิ่มขึ้นในช่วง 1 ถึง 4 ทำให้ค่ามุมสัมผัสของฟิล์มผสม TEOS/OTES เพิ่มขึ้น จาก $85.5 \pm 0.31^\circ$ (สูตร 801TOT) เป็น $98.7 \pm 0.40^\circ$ (804TOT) โดยมุมสัมผัสสูงสุดคือ $103.09 \pm 0.35^\circ$ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของ TEOS ต่อ น้ำ เท่ากับ 6 และเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของน้ำเพิ่มขึ้น ค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำจะลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4 ก)



รูปที่ 4 มุมสัมผัสของหยดน้ำบนฟิล์ม 804TOT เมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของ TEOS ต่อ น้ำ

รูปที่ 4 ข) แสดงค่าอัตราการกัดกร่อนของตัวอย่าง AI A5083 100T 804TOT และ 806TOT อะลูมิเนียมอัลลอยที่ไม่ผ่านการเคลือบฟิล์มและอะลูมิเนียมอัลลอยที่เคลือบด้วยฟิล์ม 100T มีความทนทานต่อการกัดกร่อนภายใต้สภาวะแวดล้อมที่มีคลอไรด์ไอออนได้น้อยกว่าอะลูมิเนียมอัลลอยที่เคลือบด้วยฟิล์มผสมของ TEOS/OTES โดยฟิล์มสูตร 806TOT มีอัตราการกัดกร่อนน้อยที่สุดคือ 0.782×10^{-3} มิลลิเมตรต่อปี หรือกล่าวได้ว่า 806TOT มีความทนทานต่อการกัดกร่อนดีที่สุด

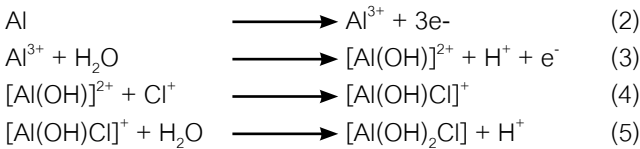
รูปที่ 5 แสดงลักษณะของหยดน้ำบนผิวอะลูมิเนียมอัลลอย ตัวอย่างที่เคลือบด้วยฟิล์ม TEOS และตัวอย่างที่เคลือบด้วยฟิล์ม TEOS/OTES ที่มีปริมาณน้ำในการเตรียม 4 และ 6 โมล หยดน้ำบนผิว AI A5083 มีลักษณะครึ่งวงกลม มีมุมสัมผัส 72.7° เช่นเดียวกับตัวอย่าง 100T ในขณะที่ตัวอย่าง 804TOT และ 806TOT มีลักษณะหยดน้ำบนผิวตัวอย่างค่อนข้างกลมส่งผลให้มุมสัมผัสเพิ่มขึ้นเป็น 98.66° และ 103.09° ตามลำดับ การที่ฟิล์ม TEOS/OTES ให้มุมสัมผัสที่สูงที่สุด เนื่องจากฟิล์มลูกผสมนี้ประกอบด้วย OTES ที่มีสายโซ่คาร์บอนที่ยาวและมีพลังงานพื้นผิวต่ำกว่าสารอินทรีย์ตัวอื่นที่ใช้ทดลอง [5] จากการศึกษาโครงสร้างของผิวฟิล์มด้วยเครื่อง AFM แสดงให้เห็นว่า AI A5083 และ 100T มีลักษณะผิวขรุขระเป็นแนวยาวขนานไปด้วยกัน ส่วน 804TOT และ 806TOT ผิวของฟิล์มมีความขรุขระมากกว่าและกระจายไปทั่ว โดยที่ฟิล์ม 806TOT มีความขรุขระมากกว่า 804TOT เนื่องจากปริมาณน้ำที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มเพิ่มขึ้นส่งผลต่อค่ามุมสัมผัสที่เพิ่มขึ้น และมีค่ามากที่สุดเมื่อปริมาณโมลของ TEOS ต่อ น้ำ เท่ากับ 1:6 ซึ่งเป็นไปในแนวทางเดียวกับงานวิจัยของ J. Musgo และคณะ [9] ซึ่งพวกเขาอธิบายว่า ที่อัตราส่วนของ TEOS ต่อ น้ำ เท่ากับ 1:6 เกิดการไฮโดรไลซิสของ TEOS โดยสมบูรณ์ ดังนั้นโครงสร้างของฟิล์มจะเกิดร่างแหของอนุภาคนาโนซิลิกาที่ต่อเนื่องกันทำให้ผิวของเคลือบมีความขรุขระเพิ่มขึ้น อีกทั้งกระบวนการไฮโดรไลซิสที่เพิ่มขึ้นนี้ทำให้ผิวของโครงร่างซิลิกามีตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว -OH เพิ่มขึ้นและถูกแทนที่ด้วยหมู่อัลคิล ($-C_2H_5$) ของ OTES ซึ่งมีพลังงานพื้นผิวต่ำ [10-11] ความขรุขระของผิววัสดุส่งผลต่อมุมสัมผัสของน้ำ โดยความขรุขระของผิวฟิล์มลดลงมีผลให้ค่ามุมสัมผัสลดลง ทั้งนี้อธิบายได้ว่าการเกิดช่องว่างระหว่างจุดสัมผัสของน้ำและผิวฟิล์มน้อยทำให้สมบัติความไม่ชอบน้ำของวัสดุลดลง สมบัติความไม่ชอบน้ำของวัสดุได้ถูกอธิบายไว้ว่า เมื่อมุมสัมผัสของหยดน้ำมากกว่า 90° วัสดุมีสมบัติไม่ชอบน้ำ และวัสดุจะมีสมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (Superhydrophobic) เมื่อมุมสัมผัสมากกว่า $130^\circ C$ เนื่องจากหยดน้ำและผิวของวัสดุเข้าสู่สภาวะ Cassie-Baxter-State หรือการที่หยดน้ำถูกผิวที่ขรุขระพุงไว้โดยพื้นผิวไม่เปียกน้ำซึ่งช่องว่างนี้จะมียากาอากาศแทนที่ [12]

ชื่อตัวอย่าง	AI A5083	100T	804TOT	806TOT
Contact angle				
AFM				
	R_a 31.950 nm R_q 45.604 nm	R_a 20.806 nm R_q 30.880 nm	R_a 41.615 nm R_q 48.328 nm	R_a 46.315 nm R_q 57.672 nm

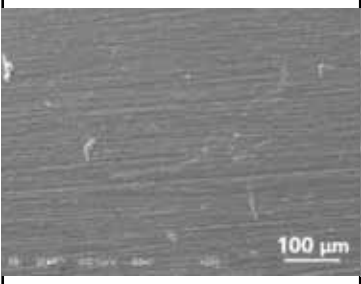
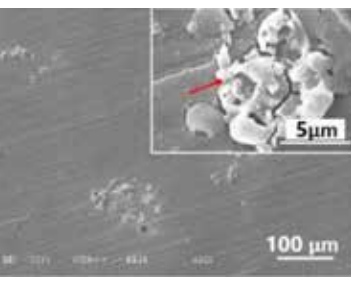
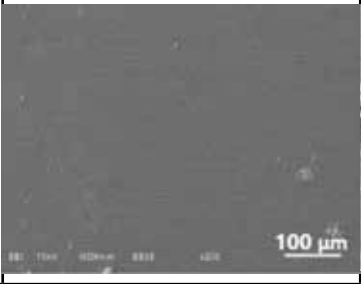
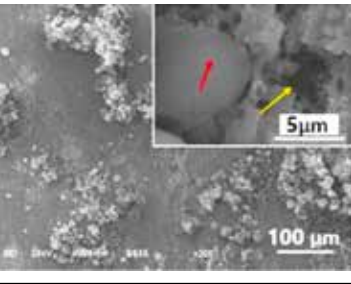
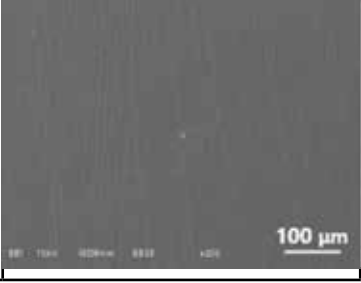
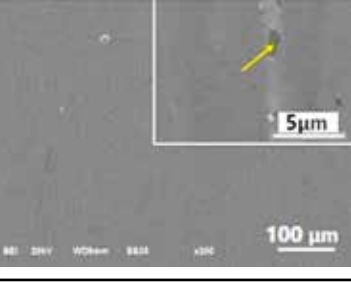
รูปที่ 5 ลักษณะหยดน้ำบนพื้นผิวอะลูมิเนียมอัลลอย AI A5083 และ อะลูมิเนียมอัลลอยที่เคลือบด้วยฟิล์มเคลือบด้วยฟิล์ม TEOS (100T) ด้วยเครื่อง Contact angle และเคลือบด้วยฟิล์มแบบผสม TEOS : OTES (804TOT และ 806TOT)

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผิวอะลูมิเนียมอัลลอยที่ไม่เคลือบฟิล์ม (AI A5083) และอะลูมิเนียมอัลลอยที่เคลือบฟิล์ม 100T 804TOT 806TOT ด้วย SEM ในรูปที่ 6 พบว่าลักษณะผิวของตัวอย่างก่อนการทดสอบการกัดกร่อนด้วยวิธีไฟฟ้าเคมีของตัวอย่าง AI A5083 มีผิวเรียบเนื่องจากการขัดผิวของอะลูมิเนียมอัลลอย ขณะที่ตัวอย่าง 100T 804TOT 806TOT มีผิวเรียบเนื่องจากถูกเคลือบด้วยฟิล์มของ TEOS และ TEOS/OTES ตามลำดับ หลังการทดสอบการกัดกร่อนในสารละลาย NaCl 3.5 wt% ตัวอย่าง AI A5083 มีผิวขรุขระสูงขึ้นเป็นกลุ่ม ๆ กระจายบนผิวของอะลูมิเนียมอัลลอย การศึกษาด้วยเทคนิค EDX พบว่า

บริเวณที่มีผิวเรียบมีธาตุองค์ประกอบของ Al A5083 คือ Al และ Mg พบธาตุ O ที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์มออกไซด์ที่อะลูมิเนียมอัลลอยสร้างขึ้น ขณะที่ผิวบริเวณที่ขรุขระพบ Al Mg Si O และ Cl เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาของอะลูมิเนียมอัลลอยกับน้ำและคลอไรด์ไอออนเกิดเป็น Aluminum chloride hydroxide (Al(OH)₂Cl) ดังสมการ (2)–(5) [13] เกาะกันบนผิวของอะลูมิเนียมอัลลอย (ลูกศรสีแดง)



ตัวอย่าง 100T หลังการทดสอบการกัดกร่อน ผิวของอะลูมิเนียมอัลลอยมีลักษณะขรุขระมากกว่าตัวอย่าง Al A5083 ลูกศรสีแดงชี้ตำแหน่งการเกิด pit และลูกศรสีแดงชี้ตำแหน่งของ Al(OH)₂Cl ในขณะที่ 806TOT พบเฉพาะการเกิด pit (ลูกศรสีแดง) การเกิด pit เป็นการกัดกร่อนเฉพาะที่เกิดในสภาวะแวดล้อมที่มีไอออนของคลอไรด์เป็นองค์ประกอบ โดย ร่อง หลุม (Pits) จะเริ่มเกิดขึ้นบริเวณที่มีความอ่อนแอของฟิล์มของออกไซด์โดยการกัดเซาะทำลายของคลอไรน์ pit จะเกิดขึ้นและขยายตัวตามปฏิกิริยา (2)–(4)

ชื่อตัวอย่าง	ก่อนทดสอบการกัดกร่อน	หลังทดสอบการกัดกร่อน																											
Al A5083		 <table> <tr> <th>Element</th><th>Weight%</th><th>Atomic%</th></tr> <tr> <td>C K</td><td>8.51</td><td>15.43</td></tr> <tr> <td>O K</td><td>18.67</td><td>25.44</td></tr> <tr> <td>Na K</td><td>0.51</td><td>0.48</td></tr> <tr> <td>Mg K</td><td>5.27</td><td>4.73</td></tr> <tr> <td>Al K</td><td>63.81</td><td>51.54</td></tr> <tr> <td>Si K</td><td>2.50</td><td>1.94</td></tr> <tr> <td>Cl K</td><td>0.73</td><td>0.45</td></tr> <tr> <td>Totals</td><td>100</td><td></td></tr> </table>	Element	Weight%	Atomic%	C K	8.51	15.43	O K	18.67	25.44	Na K	0.51	0.48	Mg K	5.27	4.73	Al K	63.81	51.54	Si K	2.50	1.94	Cl K	0.73	0.45	Totals	100	
Element	Weight%	Atomic%																											
C K	8.51	15.43																											
O K	18.67	25.44																											
Na K	0.51	0.48																											
Mg K	5.27	4.73																											
Al K	63.81	51.54																											
Si K	2.50	1.94																											
Cl K	0.73	0.45																											
Totals	100																												
100T		 <table> <tr> <th>Element</th><th>Weight%</th><th>Atomic%</th></tr> <tr> <td>O K</td><td>13.42</td><td>20.74</td></tr> <tr> <td>Na K</td><td>0.93</td><td>1.01</td></tr> <tr> <td>Mg K</td><td>3.43</td><td>3.50</td></tr> <tr> <td>Al K</td><td>74.88</td><td>68.61</td></tr> <tr> <td>Si K</td><td>5.63</td><td>4.96</td></tr> <tr> <td>Cl K</td><td>1.71</td><td>1.19</td></tr> <tr> <td>Totals</td><td>100</td><td></td></tr> </table>	Element	Weight%	Atomic%	O K	13.42	20.74	Na K	0.93	1.01	Mg K	3.43	3.50	Al K	74.88	68.61	Si K	5.63	4.96	Cl K	1.71	1.19	Totals	100				
Element	Weight%	Atomic%																											
O K	13.42	20.74																											
Na K	0.93	1.01																											
Mg K	3.43	3.50																											
Al K	74.88	68.61																											
Si K	5.63	4.96																											
Cl K	1.71	1.19																											
Totals	100																												
806TOT		 <table> <tr> <th>Element</th><th>Weight%</th><th>Atomic%</th></tr> <tr> <td>C K</td><td>18.72</td><td>32.19</td></tr> <tr> <td>O K</td><td>10.45</td><td>13.48</td></tr> <tr> <td>Mg K</td><td>3.17</td><td>2.69</td></tr> <tr> <td>Al K</td><td>63.20</td><td>48.37</td></tr> <tr> <td>Si K</td><td>4.46</td><td>3.27</td></tr> <tr> <td>Totals</td><td>100</td><td></td></tr> </table>	Element	Weight%	Atomic%	C K	18.72	32.19	O K	10.45	13.48	Mg K	3.17	2.69	Al K	63.20	48.37	Si K	4.46	3.27	Totals	100							
Element	Weight%	Atomic%																											
C K	18.72	32.19																											
O K	10.45	13.48																											
Mg K	3.17	2.69																											
Al K	63.20	48.37																											
Si K	4.46	3.27																											
Totals	100																												

รูปที่ 6 ภาพ SEM แสดงลักษณะพื้นผิวบนแผ่นอะลูมิเนียมอัลลอยทั้งที่ไม่เคลือบและเคลือบฟิล์มสูตรต่าง ๆ ก่อนและหลังทำการทดสอบการกัดกร่อนด้วยเครื่อง และองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDX

4. สรุป (Conclusion)

งานวิจัยนี้สามารถพัฒนาฟิล์มเคลือบผิวอะลูมิเนียมอัลลอยชนิดผสมของสารอินทรีย์/อนินทรีย์ที่สามารถทนทานต่อการกัดกร่อนภายใต้สภาวะที่มีคลอไรด์ไอออนเพิ่มขึ้น โดยฟิล์มผสมเตรียมจากเทคนิคโซล-เจล และอบที่ 130°C พบว่าชนิดและปริมาณของสารอินทรีย์และปริมาณน้ำมีผลต่อสมบัติความไม่ชอบน้ำของวัสดุรวมถึงความทนทาน ต่อการกัดกร่อน ฟิล์มผสมของ TEOS กับ OTES มีความทนทานต่อการกัดกร่อนสูงกว่าฟิล์มผสมของ GPTMS และ MTMS อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณสารอินทรีย์ในฟิล์มผสมไม่มีผลต่อการเพิ่มมุมสัมผัสผิวกาใช้ปริมาณสารอินทรีย์มากกว่า 20% และมุมสัมผัสที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อความทนทานต่อการกัดกร่อนที่เพิ่มขึ้น กล่าวคือสารอินทรีย์ทำให้มุมสัมผัสของฟิล์มผสมเพิ่มขึ้นจากน้อยไปมากได้แก่ $GPTMS < MTMS < OTES$ ขณะที่ความทนทานต่อการกัดกร่อนของฟิล์มที่มีส่วนผสมของ $MTMS < GPTMS < OTES$ นอกจากนี้ทั้งนี้ GPTMS มีความทนทานต่อการกัดกร่อนสูงกว่า MTMS อาจเนื่องมาจากโครงสร้างทางเคมี ปริมาณน้ำที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อมุมสัมผัสและความทนทานต่อการกัดกร่อน โดยมุมสัมผัส เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำที่ใช้ระหว่าง TEOS ต่อ น้ำ 1:6 โดยโมล ที่ส่วนผสมของ TEOS:OTES ร้อยละ 80:20 (806TOT)

ฟิล์มสูตร 806TOT เหมาะสมในการใช้เคลือบผิวอะลูมิเนียมอัลลอย เพราะมีอัตราการกัดกร่อนต่ำที่สุด เท่ากับ 0.782×10^{-3} มิลลิเมตรต่อปี ซึ่งหมายความว่าฟิล์ม 806TOT มีความสามารถทนทานต่อการกัดกร่อนสูงภายใต้สภาวะที่มีคลอไรด์ไอออนและสูงกว่าอะลูมิเนียมอัลลอยที่ไม่เคลือบผิวถึง 50 เท่า ดังนั้นฟิล์มเคลือบผิวอะลูมิเนียมสูตรนี้สามารถประยุกต์ใช้เคลือบผิวอะลูมิเนียมอัลลอยและใช้งานในอุตสาหกรรมทางทะเล เช่น โครงสร้างเรือ เป็นต้น

5. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] YUE, J. and Y. CAO. Corrosion prevention by applied coatings on aluminium alloys in corrosive environments. *International Journal of Electrochemical Science*. 2015, **10**, 5222–5237.
- [2] NAJAFABADI, A. H., R. MOZAFFARINIA, H RAHIMI, R. S. RAZAVI and E. PAIMOZD. Mechanical property evaluation of corrosion protection sol-gel nanocomposite coatings. *Journal Surface Engineering*. 2013, **29** (4), 249-254.
- [3] WANG, D. and G. P. BIERWAGEN. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection, progress in organic coatings. *Progress in Organic coatings*. 2009, **64**, 327-338.
- [4] SANTANA, I., A. PEPE, E. JIMENEZ-PIQUE, S. PELLICE and S. CERÉ. Silica-based hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel. Part I: Effect of pretreatment with phosphoric acid. *Surface and Coatings Technology*. 2013, **236**, 476-484.
- [5] PURCAR, V., O. L. CINTEZA, M. GHIUREA, A. BALAN, S. CAPRARESCU and D. DONESCU. Influence of hydrophobic characteristic of organo-modified precursor on wettability of silica film. *Bulletin of Materials Science*. 2014, **37**(1), 107-115.
- [6] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G102-89. *Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements*. 1989.
- [7] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G1. *Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*.
- [8] BI, P., H. LI, G. ZHAO, M. RAN, L. CAO, H. GUO and Y. XUE. Robust super-hydrophobic coating prepared by electrochemical surface engineering for corrosion protection. *Coatings*, 2019, **9**, 452.
- [9] MUSGO, J., J. C. ECHEVERRÍA, J. ESTELLA, M. LAGUNA and J. J. GARRIDO. Ammonia-catalyzed silica xerogels: Simultaneous effects of pH, synthesis temperature, and ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios on textural and structural properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **118**(1–3), 280-287.
- [10] WIDATI, A. A., N. NURYONO and I. KARTINI. Water-repellent glass coated with SiO₂-TiO₂-methyltrimethoxysilane through sol-gel coating. *AIMS Materials Science*. 2019, **6**(1), 10-24.
- [11] WANG, S. and S. LUO, Fabrication of transparent superhydrophobic silica-based film on a glass substrate. *Applied Surface Science*. 2012, **258**, 5443–5450.

- [12] GEILS, J., G. PATZELT and A. KESEL. The larger the contact angle, the lower the adhesion?. *Conference: Bionik: Patente aus der Natur. Innovationspotenziale für Technologieanwendungen* 9. Bremer Bionik-Kongress, Bremen, Germany, January 2019.
- [13] SUROWSKA, B., M. OSTAPIUK, P. JAKUBCZAK and M. DROŹDZIEL. The durability of an organic–inorganic sol–gel interlayer in Al-GFRP-CFRP laminates in a saline environment. *Materials (Basel)*. 2019, **12**(15), 2362.

ไนโตรซามีนในถุงมือยางที่ใช้ในงานด้านอาหาร

Nitrosamines in rubber gloves used for food contact applications

อรวรรณ ปิ่นประยูร^{1*}, อรสา อ่อนจันทร์¹, ภณชิตา ภูมิระเบียบ¹
 Orawan Pinprayoon^{1*}, Orasa Onjun¹, Pantila Bhumirabeab¹

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของสารที่ใช้ในการสกัดต่อปริมาณไนโตรซามีนที่เคลื่อนย้ายออกมาจากถุงมือยางมาสัมผัสผู้สวมหรือปนเปื้อนลงในอาหารที่ถูกสัมผัส โดยการวิเคราะห์ไนโตรซามีน 12 ชนิด คือ NDMA, NDEA, NDPA, NDIBA, NDBA, NPIP, NPYR, NMOR, NEPhA, NMPhA, NDiNA, และ NDBzA ในถุงมือยางทางการแพทย์หรือถุงมือยางสำหรับงานบ้านทั่วไปทั้งที่ผลิตจากยางธรรมชาติหรือยางสังเคราะห์ไนไตรล์เพื่อใช้ในงานด้านอาหาร โดยการสกัดด้วยสารละลายน้ำลายเทียม เหงื่อเทียม และสารตัวแทนอาหารที่มีสมบัติเป็นกรดและอัลกอลอฮอล์ โดยใช้เทคนิค GC-TEA ผลการศึกษาพบว่าเมื่อใช้สารสกัดต่างชนิดกัน ปริมาณไนโตรซามีนที่เคลื่อนย้ายออกจากถุงมือมีปริมาณต่างกัน ซึ่งส่งผลถึงการพิจารณาว่าถุงมือยางมีปริมาณไนโตรซามีนเป็นไปตามเกณฑ์ที่กำหนดด้านความปลอดภัยของสหภาพยุโรปหรือไม่ และเมื่อสกัดถุงมือในสภาวะจำลองที่คาดว่าไนโตรซามีนจะเคลื่อนย้ายออกมาได้มากที่สุดพบว่ามีความเสี่ยงต่อการปนเปื้อนของไนโตรซามีนลงในอาหาร ในขณะที่ผู้สวมถุงมือก็มีโอกาสได้รับไนโตรซามีนเข้าสู่ร่างกายในปริมาณที่อาจเป็นอันตราย ดังนั้นการใช้ถุงมือยางในงานด้านอาหารควรเลือกใช้ถุงมือชนิดที่ได้รับการทดสอบคุณภาพว่าปลอดภัยสำหรับใช้งานด้านอาหารแล้วเท่านั้น

Abstract

Rubber gloves are used daily in various applications including for food handling purposes. In order to assess possible exposure of the wearers to N-nitrosamines as well as possible release of N-nitrosamines to foods being contacted to these gloves, effects of extraction media are investigated. Artificial saliva, artificial sweats, and some food simulants are used for the extractions and twelve N-nitrosamines including NDMA, NDEA, NDPA, NDIBA, NDBA, NPIP, NPYR, NMOR, NEPhA, NMPhA, NDiNA, and NDBzA are analysed using GC-TEA. By using different extraction media, the levels of the released N-nitrosamines and N-nitrosatable substances are different leading to the differences in the judgement for the EU Directive compliance. By comparing with data of daily intake of N-nitrosamines from foods, the intake of N-nitrosamines migrated from gloves used for food handling under the most unfavourable circumstances could lead to an exceeding of dietary intake. It is suggested that only rubber gloves certified for selected purpose should be used for food contact application.

คำสำคัญ: ไนโตรซามีน, ถุงมือยาง, ยางสัมผัสอาหาร

Keywords: Nitrosamine, Rubber glove, Food contact rubber

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author e-mail address: porawan@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

ประเทศไทยเป็นแหล่งผลิตยางธรรมชาติและผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติที่สำคัญ มีผลิตภัณฑ์ยางทั้งที่ส่งออกไปจำหน่ายต่างประเทศและเพื่อบริโภคภายในประเทศหลายชนิด เช่น ถุงมือยาง ถุงยางอนามัย จุกนมยาง และของเล่นจากยางธรรมชาติ เป็นต้น ซึ่งกระบวนการผลิตในขั้นตอนการทำให้ยางคงรูป มีการใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เป็นสารประกอบที่มีหมู่เอมีนทุติยภูมิอยู่ในโครงสร้าง เช่น ซัลฟีนามิด ไดไทโอคาร์บาเมต และไทูแรม เป็นต้น สารเหล่านี้สามารถทำให้เกิดสารไนโตรซามีนปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์ยางได้ ซึ่งไนโตรซามีนถูกจัดเป็นสารก่อมะเร็ง (Carcinogen) โดย International Agency for Research on Cancer (IARC) [1-3] ในปัจจุบันนอกจากผลิตภัณฑ์จะต้องมีสมบัติทางกายภาพเป็นไปตามที่มาตรฐานกำหนดแล้ว ผู้บริโภคยังให้ความสำคัญเรื่องความปลอดภัยในการใช้งาน รวมถึงสารปนเปื้อนที่อาจเป็นอันตรายด้วย หลายประเทศโดยเฉพาะสหภาพยุโรปได้มีการออกกฎระเบียบ เพื่อเป็นการป้องกันอันตรายจากการปลดปล่อยไนโตรซามีนจากผลิตภัณฑ์ยางสู่ผู้บริโภค โดยได้กำหนดระดับของสารไนโตรซามีนไม่ให้เกิน 0.01 mg ต่อยาง 1 kg และสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ไม่ให้เกิน 0.1 mg ต่อยาง 1 kg โดยต้องวิเคราะห์ตามมาตรฐานที่กำหนด [4] เช่น EN 12868:2017 Child use and care articles - Methods for determining the release of N-nitrosamine and N-nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers [5], ISO 29941: 2010 Condoms- Determination of nitrosamines migrating from natural rubber latex condoms [6] และ EN 71-12 :2013 Safety of toys Part 12 : N-nitrosamines and N-nitrosatable substances [7]

มาตรฐานวิธีวิเคราะห์ไนโตรซามีนในผลิตภัณฑ์ยางที่ใช้ในปัจจุบันยังไม่ครอบคลุมผลิตภัณฑ์ยางที่สัมผัสอาหาร เช่น EN 12868 เป็นมาตรฐานวิธีวิเคราะห์ไนโตรซามีนสำหรับผลิตภัณฑ์จุกนมยาง ในขั้นตอนการสกัดจะใช้ น้ำลายเทียมเป็นตัวสกัดไนโตรซามีนที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ส่วน EN 71-12 เป็นมาตรฐานวิธีวิเคราะห์ไนโตรซามีนสำหรับผลิตภัณฑ์ของเล่น ใช้ น้ำลายเทียมเป็นตัวทำละลายเช่นเดียวกันที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทั้งสองผลิตภัณฑ์นี้มีลักษณะการใช้งานที่ต้องนำเข้าปาก การสกัดด้วยน้ำลายเทียมและเวลาที่ใช้สกัดจึงน่าจะเหมาะสมกับผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตาม ผลิตภัณฑ์ยางอื่น ๆ มีการใช้งานหลากหลาย เช่น ถุงมือยางทางการแพทย์ ถุงมือยางที่ใช้ในงานด้านอาหาร ยางรัดของที่สัมผัสอาหาร ปะเก็นยาง สายพานลำเลียง การวิเคราะห์ปริมาณไนโตรซามีนจึงควรปรับให้เหมาะสมกับการใช้งานของแต่ละผลิตภัณฑ์

การวิจัยนี้ศึกษาผลของสารละลายที่ใช้สกัดกับปริมาณไนโตรซามีนที่เคลื่อนที่ออกมาได้จากถุงมือยางที่ใช้ในงานด้านอาหาร ด้วยสารตัวแทนอาหาร (Food simulant) เช่น อัลกอฮอล์ และ กรดอะซิติก รวมทั้งการสกัดด้วยเหงื่อเทียมทั้งเหงื่อชนิดที่เป็นกรดและเหงื่อที่เป็นด่างเพื่อประเมินความเสี่ยงต่อการได้รับไนโตรซามีนจากการนำถุงมือยางทางการแพทย์และถุงมือยางที่ใช้ในงานบ้านมาใช้งานด้านอาหาร

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 ถุงมือตัวอย่าง สารเคมี และอุปกรณ์

2.1.1 ถุงมือตัวอย่าง

ถุงมือยางจำนวน 4 ตัวอย่าง ประกอบด้วย ถุงมือยางสำหรับตรวจโรค (Rubber examination glove) ชนิดไม่มีแป้ง (Powder-free) ทำจากยางธรรมชาติ จำนวน 1 ตัวอย่าง (NR1) ถุงมือชนิดหนาแบบผิวด้านในไม่ปูเส้นใย (Non-flock lining) ใช้สำหรับงานบ้านทั่วไป จำนวน 1 ตัวอย่าง (NR2) และถุงมือยางสำหรับตรวจโรคทำจากยางสังเคราะห์ไนไตรล์ จำนวน 2 ตัวอย่าง (NT1 และ NT2) รายละเอียดและรหัสตัวอย่างดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 รายละเอียดและรหัสตัวอย่างถุงมือยาง

ตัวอย่างที่	รหัสตัวอย่าง	ชนิด/วัสดุ	น้ำหนักเฉลี่ยถุงมือต่อข้าง (g)
1	NR1	ถุงมือยางสำหรับตรวจโรค/ยางธรรมชาติ	5.1
2	NR2	ถุงมือยางสำหรับใช้ในบ้าน/ยางธรรมชาติ	36.4
3	NT1	ถุงมือยางสำหรับตรวจโรค/ยางสังเคราะห์ไนไตรล์	4.8
4	NT2	ถุงมือยางสำหรับตรวจโรค/ยางสังเคราะห์ไนไตรล์	2.8

2.1.2 สารมาตรฐานไนโตรซามีน (N-nitrosamine standards)

สารมาตรฐาน เอ็น-ไนโตรซามีน 12 ชนิด ได้แก่ N-Nitrosodimethylamine (NDMA, CAS No. 62-75-9), N-Nitrosodiethylamine (NDEA, CAS No. 55-18-5), N-Nitrosodipropylamine (NDPA, CAS No. 621-64-7), N-Nitrosodiisobutylamine (NDiBA, CAS No. 997-95-5), N-Nitrosodibutylamine (NDBA, CAS No. 924-16-3), N-Nitrosopiperidine (NPIP, CAS No. 100-75-4), N-Nitrosopyrrolidine (NPYR, CAS No. 930-55-2), N-Nitrosomorpholine (NMOR, CAS No. 59-89-2), N-nitroso N-ethyl N-phenylamine (NEPhA, CAS No. 612-64-6), N-nitroso N-methyl N-phenylamine (NMPPhA, CAS No. 614-00-6), N-nitroso-N,N-di(3,5,5-trimethylhexyl)amine (NDiNA, CAS No. 1207995-62-7) และ N-Nitrosodibenzylamine (NDBZA, CAS No. 533-53-8) ใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อสร้างกราฟของสารละลายมาตรฐาน โดยเตรียมเป็นสารละลายมาตรฐานผสม (Mixed nitrosamine standard solution) ในเอทานอลความเข้มข้นช่วง 2 ng/ml ถึง 500 ng/ml และใช้ N-Nitrosodiisopropylamine (NDiPA, CAS No. 601-77-4) เป็นสารมาตรฐานภายใน (Internal standard) โดยกำหนดมีความเข้มข้นของ NDiPA เท่ากับ 100 ng/ml ในสารละลายมาตรฐานผสม

2.1.3 สารละลายที่ใช้สกัดไนโตรซามีน (Extraction media)

สารที่ใช้สกัดไนโตรซามีนจากตัวอย่างถุงมือ คือ (1) สารละลายน้ำลายเทียม (Artificial saliva) เตรียมโดยใช้วิธีตามมาตรฐาน EN 12868:2017 [5] (2) สารละลายเหงื่อเทียม (Artificial sweats) ทั้งชนิดเหงื่อกรดและเหงื่อด่าง เตรียมโดยใช้วิธีตามมาตรฐาน ISO 105-E04:2013 [8] (3) สารละลายเอทานอลความเข้มข้นร้อยละ 10 และ (4) สารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 3

2.1.4 ชุดกรอง Solid phase extraction (SPE Cartridge)

ชุดกรองสำเร็จรูปแบบใช้ครั้งเดียว คือ HyperSep SLE pH 9 และ HyperSep SLE pH 7 จาก Thermo-Scientific ใช้สำหรับทำความสะอาดสารที่สกัดได้จากถุงมือก่อนการฉีดเข้าเครื่อง GC-TEA

2.2 การสกัดไนโตรซามีนจากถุงมือยาง

ตัดชิ้นถุงมือยางบริเวณฝ่ามือและหลังมือเป็นชิ้นเล็ก ๆ ขนาดประมาณ 2 cm x 2 cm ใช้ขึ้นทดสอบนี้ 5 g จำนวนตัวอย่างละ 2 ชุด (Duplicate) แล้วนำไปสกัดด้วยสารละลายต่าง ๆ (2.1.3) เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 40 °C ตามวิธีใน EN 12868:2017 ยกเว้นขั้นตอนการต้มก่อนการสกัด เมื่อครบเวลาให้นำสารที่สกัดได้มาทำความสะอาดโดยการกรองผ่านชุดกรอง SPE แล้วทำให้สารสกัดเข้มข้นขึ้นโดยการระเหยบนอ่างควบคุมอุณหภูมิจนเหลือปริมาตรประมาณ 5 ml จากนั้นฉีดกลั่นผนังภาชนะใส่สารสกัดด้วยเอทานอลเข้มข้นปริมาตร 1 ml แล้วทำให้เข้มข้นขึ้นอีกด้วยการเป่าพ่นผิวหน้าสารสกัดด้วยแก๊สไนโตรเจนจนเหลือปริมาตรสุดท้ายของสาร 1 ml ก่อนถ่ายใส่ขวดแก้ว (GC vial) สำหรับฉีดเข้าเครื่อง GC

2.3 การวิเคราะห์สารไนโตรซามีน

วิเคราะห์ปริมาณไนโตรซามีนและสารที่เปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ 12 ชนิด ที่ได้ในสารที่สกัดได้จากถุงมือยาง (2.2) ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีต่อพ่วงด้วยเครื่องตรวจวัดพลังงานความร้อน (Gas Chromatography-Thermal Energy Analyser, GC-TEA) หน่วย ไมโครกรัมต่อน้ำหนักตัวอย่าง 1 กิโลกรัม ($\mu\text{g/kg}$) และตรวจเช็คคุณภาพด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีต่อพ่วงด้วยเครื่องตรวจวัดมวล (Gas Chromatography-Mass Spectroscopy, GC-MS/MS)

GC-TEA ที่ใช้คือ Gas Chromatography ยี่ห้อ Thermo-Scientific รุ่น Trace 1300 ต่อพ่วงกับ TEA ยี่ห้อ Ellutia รุ่น 800 ใช้คอลัมน์ชนิด TR-FFAP เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 μm ความยาว 30 m ความหนาของฟิล์มเคลือบ 0.25 μm ส่วน GC-MS/MS ที่ใช้คือ Gas Chromatography ยี่ห้อ Thermo-Scientific รุ่น Trace 1300 ต่อพ่วงกับ Thermo-Scientific TSQ 8000 Evo Triple Quadrupole Mass Spectrometer ใช้คอลัมน์ชนิด TG-WAXMS เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 μm ความยาว 30 m ความหนาของฟิล์มเคลือบ 0.5 μm

2.4 การรายงานผล

การรายงานปริมาณไนโตรซามีนและสารที่เปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ใช้วิธีคำนวณตามวิธีในมาตรฐาน EN 12868:2017 Annex C เป็นการรายงานค่าเฉลี่ยจากการทำซ้ำ (2.2) โดยการพิจารณาผลต่างของการทำซ้ำว่ามีค่าน้อยกว่า repeatability limit (r) ของการทดสอบหรือไม่ หากผลต่างมีค่าน้อยกว่าค่า (r) จึงจะรายงานค่าเฉลี่ยนั้น แต่หากผลต่างมีค่ามากกว่าค่า (r) ต้องทำการทดสอบชุดนั้นใหม่

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

3.1 ปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้จากถุงมือยาง

ผลของปริมาณสารเอ็น-ไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ที่เคลื่อนย้ายจากถุงมือยางออกมาในสารละลายต่าง ๆ เมื่อถูกสกัดที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง วิเคราะห์ด้วย GC-TEA แสดงดังตารางที่ 2 จากตารางที่ 2 พบว่า มี NDBA และสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDBA ในทุกตัวอย่างถุงมือยางในปริมาณที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลายที่ใช้สกัด พบ NDMA และ NDEA ในสารละลายเนื้อเยื่อเทียมชนิดต่าง ๆ ที่ได้รับการสกัดตัวอย่างถุงมือ NT1 และ NR1 นอกจากนี้ยังพบ NMOR ในสารละลายน้ำลายเทียมที่ได้จากการสกัดตัวอย่างถุงมือ NT2 และไม่พบว่ามีเอ็น-ไนโตรซามีนชนิดอื่น ๆ ที่เป็นเป้าหมายในการวิเคราะห์ คือ NDPA, NDIBA, NPIP, NPYR, NEPhA, NMPhA, NDINA และ NDBZA ในสารละลายที่สกัดจากถุงมือยางทั้ง 4 ตัวอย่าง

ตารางที่ 2 ปริมาณสารเอ็น-ไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ที่เคลื่อนย้ายจากถุงมือยางออกมาในสารละลายต่าง ๆ เมื่อถูกสกัดที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

Sample	N-nitrosamine Amount released, $\mu\text{g/kg}$	Extraction medium				
		Saliva ¹	Alk- sweat ²	Ac-sweat ³	10% Ethanol	3% Acetic acid
NT1	Total N-nitrosamines	2.3	11.2	325	2.8	3.8
	- NDBA	2.3	11.2	7.4	2.8	3.8
	- NDMA	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ	4.0	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
	- NDEA	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ	314	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
	Total N-nitrosatable substances	13.6	1.0	12.6	3.4	0.4
	- NDBA	13.6	1.0	12.6	3.4	0.4
NT2	Total N-nitrosamines	12.3	16.8	12.7	9.2	6.1
	- NDBA	5.1	16.8	12.7	9.2	6.1
	- NMOR	7.2	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
	Total N-nitrosatable substances	59.0	1.6	77.4	2.4	0.3
	- NDBA	59.0	1.6	77.4	2.4	0.3

Sample	N-nitrosamine Amount released, µg/kg	Extraction medium				
		Saliva ¹	Alk- sweat ²	Ac-sweat ³	10% Ethanol	3% Acetic acid
NR1	Total N-nitrosamines	20.7	41.0	266	40.9	24.3
	- NDBA	20.7	41.0	30.1	40.9	24.3
	- NDMA	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ	9.3	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
	- NDEA	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ	227	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
	Total N-nitrosatable substances	3697	52.2	164	55.9	0
	- NDBA	3697	52.2	164	55.9	ตรวจไม่พบ
NR2	Total N-nitrosamines	11.2	21.6	25.3	40.8	11.3
	- NDBA	11.2	21.6	25.3	40.8	11.3
	Total N-nitrosatable substances	25.0	0	5.7	0	2.6
	- NDBA	25.0	ตรวจไม่พบ	5.7	ตรวจไม่พบ	2.6

¹ น้ำลายเทียม, ² เหงื่อเทียมชนิดต่าง, ³ เหงื่อเทียมชนิดกรด

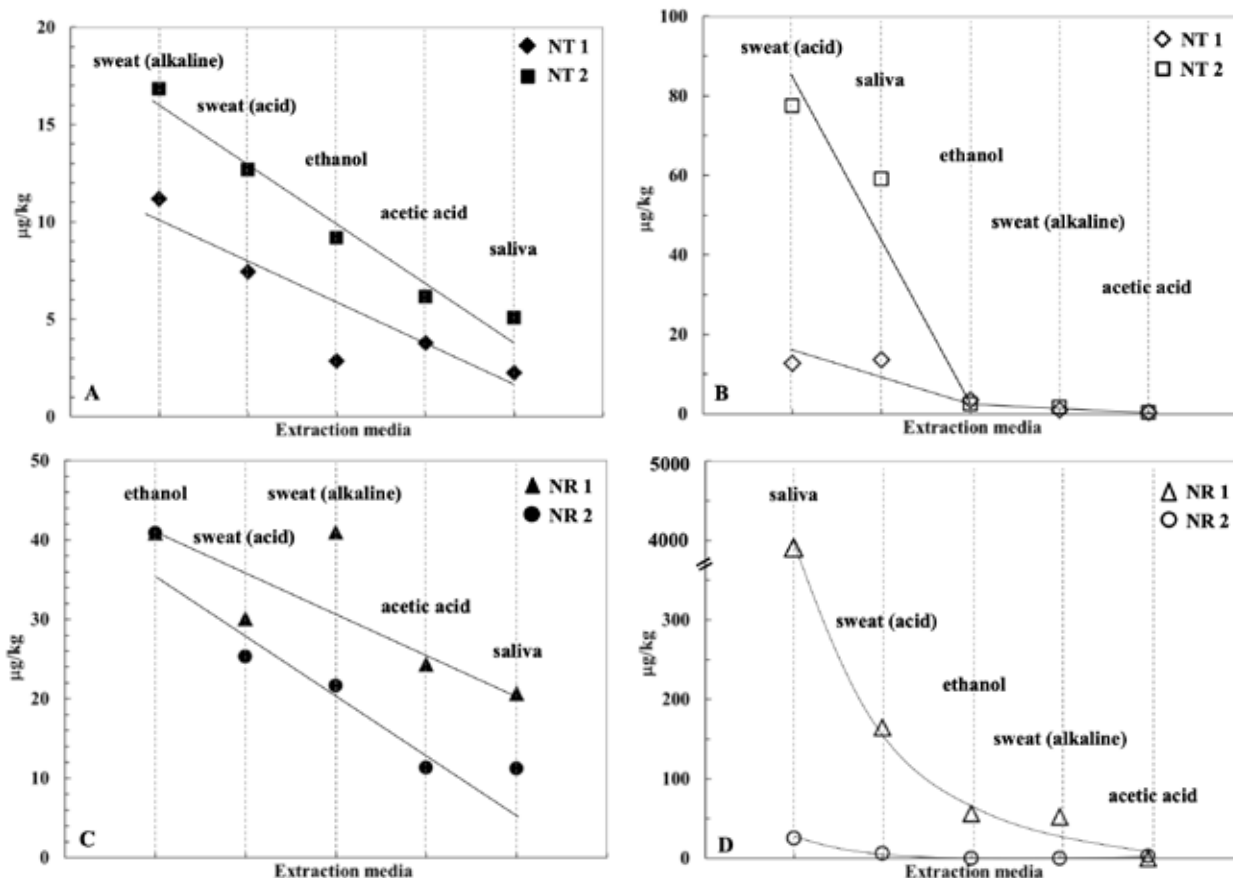
จากผลการวิเคราะห์จึงเป็นไปได้ว่าไนโตรซามีนที่ตรวจพบคือ NDBA, NDEA, NDMA และ NMOR อาจมีแหล่งที่มาจากปฏิกิริยาระหว่าง Nitrosating agents กับเอมีนทุติยภูมิ (Secondary amines) ระหว่างกระบวนการวัลคาไนซ์เซชันในกระบวนการผลิตยางมียาง ตัวอย่างสารกระตุ้นสารเร่งที่เป็นแหล่งของเอมีนทุติยภูมิแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 สารกระตุ้นสารเร่งที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยางมียางกับชนิดของเอ็น-ไนโตรซามีนที่เกิดขึ้น

Accelerator	Secondary amine	N-nitrosamine
TMTD, TMTM, ZDMC	Dimethylamine	NDMA
ZDEC, TETD	Diethylamine	NDEA
ZDBC	Dibutylamine	NDBA
MBS	Morpholine	NMOR

3.2 ผลของสารละลายที่ใช้สกัดต่อการปลดปล่อยไนโตรซามีนออกจากยางมือ

ทำการวิเคราะห์ผลของสารละลายที่ใช้สกัดต่อการปลดปล่อยไนโตรซามีนออกจากยางมือจากปริมาณ NDBA และสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDBA ได้ พบว่าที่อุณหภูมิการสกัด 40 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พลังหรือความสามารถในการปลดปล่อยไนโตรซามีนออกจากยางมือจะเป็นไปตามแนวโน้มในรูปที่ 1 กล่าวคือ สำหรับยางมียางสังเคราะห์ในไตรล์ (รูปที่ 1-A) สารสกัดที่มีความสามารถในการปลดปล่อย NDBA ออกมามากที่สุดคือ เหงื่อเทียมชนิดต่าง รองลงมาคือ เหงื่อเทียมชนิดกรด เอธานอล กรดอะซิติก และ น้ำลายเทียม ตามลำดับ ในขณะที่ความสามารถในการปลดปล่อยสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDBA ได้ (รูปที่ 1-B) คือ เหงื่อเทียมชนิดกรด น้ำลายเทียม เอธานอล เหงื่อเทียมชนิดต่าง และ กรดอะซิติก ตามลำดับ



รูปที่ 1 ปริมาณ NDDBA และสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDDBA ได้จากการสกัดด้วยสารละลายชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (A) NDDBA และ (B) สารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDDBA ได้จากถุงมือยางสังเคราะห์ไนไตรล์ ; (C) NDDBA และ (D) สารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDDBA ได้จากถุงมือยางธรรมชาติ

สำหรับถุงมือยางธรรมชาติ (รูปที่ 1-A) สารสกัดที่มีความสามารถในการปลดปล่อย NDDBA ออกมามากที่สุดคือ เอทานอล เหนือเทียมชนิดกรด เหนือเทียมชนิดด่าง กรดอะซิติก และ น้ำลายเทียม ตามลำดับ ในขณะที่ความสามารถในการปลดปล่อยสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDDBA ได้ (รูปที่ 1-B) คือ น้ำลายเทียม เหนือเทียมชนิดกรด เอทานอล เหนือเทียมชนิดด่าง และ กรดอะซิติก ตามลำดับ

3.3 ปริมาณไนโตรซามีนกับความเป็นไปตามเกณฑ์กำหนด

ปัจจุบันมีข้อกำหนดบังคับทางกฎหมายฉบับเดียวที่จำกัดปริมาณไนโตรซามีนในผลิตภัณฑ์ยาง นั่นคือ เกณฑ์กำหนดของสหภาพยุโรปเลขที่ 93/11/EEC (EU Directive 93/11/EEC) [4] ซึ่งกำหนดว่าในจุกนมยางและจุกกัดเล่นสำหรับเด็ก (Baby teats and baby soothers) ต้องพบเอ็น-ไนโตรซามีนได้ไม่เกิน 0.01 mg ต่อน้ำหนักยาง 1 kg (หรือ 10 µg/kg) และไม่พบสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้เกิน 0.1 mg ต่อน้ำหนักยาง 1 kg (หรือ 100 µg/kg) ในขณะที่ความกังวลต่อปริมาณไนโตรซามีนในผลิตภัณฑ์ยางเพิ่มขึ้นประกอบกับข้อกำหนดทางการค้าที่เข้มงวด เกณฑ์กำหนดนี้จึงถูกนำไปใช้กับผลิตภัณฑ์ยางอื่น ๆ ด้วย โดยได้อ้างอิงการทดสอบตามมาตรฐาน EN 12868 ทั้งนี้สภาวะการทดสอบอาจเปลี่ยนได้เพื่อให้สอดคล้องกับการใช้งานผลิตภัณฑ์นั้น ๆ เช่น ปริมาณไนโตรซามีนในลูกโป่ง ยอมรับผลการทดสอบที่ใช้วิธีตามมาตรฐาน EN 12868 ซึ่งสกัดตัวอย่างด้วยน้ำลายเทียม ที่อุณหภูมิ 40 °C แต่ให้ปรับสภาวะการสกัดจาก 24 ชั่วโมงเหลือ 1 ชั่วโมง สำหรับงานวิจัยนี้ได้ใช้สภาวะการสกัดโดยใช้ น้ำลายเทียมเป็นสารสกัดควบคุม และเปรียบเทียบกับสารสกัดด้วยสารอื่นที่ถุงมือยางสำหรับงานด้านอาหารต้องสัมผัส นั่นคือ ถุงมือด้านในจะสัมผัสผิวซึ่งเหงื่อของผู้สวมถุงมืออาจเป็นไปได้ทั้งเหงื่อชนิดกรดหรือด่าง ส่วนภายนอกสัมผัสกับอาหารซึ่งงานวิจัยนี้ใช้สารตัวแทนอาหาร (Food simulant) 2 ชนิดคือ สารละลายเอทานอลความเข้มข้นร้อยละ 10 แทนอาหารและเครื่องดื่มที่มีอัลกอฮอล์เป็นส่วนประกอบ และใช้สารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 3 แทนอาหารที่มีความเป็นกรด โดยทำการสกัดที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิของร่างกาย และใช้เวลาสกัด 4 ชั่วโมงซึ่งเป็นประมาณการระยะเวลาสูงสุดที่ผู้ใช้ทั่วไปหรือในอุตสาหกรรมอาหารใช้เมื่อสวมถุงมือทำงาน

จากข้อมูลในตารางที่ 2 และใช้เกณฑ์กำหนดตาม EU Directive 93/11/EEC สามารถประเมินความเป็นไปตามเกณฑ์กำหนดของถุงมือยางทั้ง 4 ตัวอย่างว่ามีปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ ผ่านเกณฑ์กำหนดหรือไม่ เมื่อใช้สารสกัดต่างชนิดกัน ผลการประเมินแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ที่เคลื่อนที่จากถุงมือยางโดยสกัดด้วยสารสกัดต่างชนิดและการประเมินความเป็นไปตามเกณฑ์กำหนดของสหภาพยุโรป EU Directive 93/11/EEC

Sample	N-nitrosamine Amount released, µg/kg	Extraction medium				
		Saliva	Alk- sweat	Ac-sweat	10% Ethanol	3% Acetic acid
NT1	Total N-nitrosamines	2.3	11.2	325	2.8	3.8
	Compliance to EU Directive	ผ่าน	ไม่ผ่าน	ไม่ผ่าน	ผ่าน	ผ่าน
	Total N-nitrosatable substances	13.6	1.0	12.6	3.4	0.4
	Compliance to EU Directive	ผ่าน	ผ่าน	ผ่าน	ผ่าน	ผ่าน
NT2	Total N-nitrosamines	12.3	16.8	12.7	9.2	6.1
	Compliance to EU Directive	ไม่ผ่าน	ไม่ผ่าน	ไม่ผ่าน	ผ่าน	ผ่าน
	Total N-nitrosatable substances	59.0	1.6	77.4	2.4	0.3
	Compliance to EU Directive	ไม่ผ่าน	ผ่าน	ไม่ผ่าน	ผ่าน	ผ่าน
NR1	Total N-nitrosamines	20.7	41.0	266	40.9	24.3
	Compliance to EU Directive	ไม่ผ่าน	ไม่ผ่าน	ไม่ผ่าน	ไม่ผ่าน	ไม่ผ่าน
	Total N-nitrosatable substances	3697	52.2	164	55.9	0
	Compliance to EU Directive	ไม่ผ่าน	ไม่ผ่าน	ไม่ผ่าน	ไม่ผ่าน	ผ่าน
NR2	Total N-nitrosamines	11.2	21.6	25.3	40.8	11.3
	Compliance to EU Directive	ไม่ผ่าน	ไม่ผ่าน	ไม่ผ่าน	ไม่ผ่าน	ไม่ผ่าน
	Total N-nitrosatable substances	25.0	0	5.7	0	2.6
	Compliance to EU Directive	ไม่ผ่าน	ผ่าน	ผ่าน	ผ่าน	ผ่าน

จากตารางจะเห็นว่าเมื่อใช้สารละลายที่สกัดเพื่อทำให้ไนโตรซามีนเคลื่อนย้ายออกมาจากถุงมือต่างกันจะส่งผลถึงการตัดสินใจความเป็นไปตามเกณฑ์กำหนดด้านความปลอดภัยของสหภาพยุโรป เช่น ตัวอย่างถุงมือยางสังเคราะห์ไนไตรล์ NT1 จะมีปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ ผ่านเกณฑ์กำหนดเมื่อสกัดด้วย น้ำลายเทียม เอทานอล และกรดอะซิติก ขณะที่ตัวอย่าง NT2 จะผ่านเกณฑ์กำหนดเมื่อสกัดด้วย เอทานอล และกรดอะซิติก เท่านั้น ส่วนตัวอย่างถุงมือยางธรรมชาติ ทั้ง 2 ตัวอย่าง พบว่าหากนำถุงมือยางมาใช้ผิดประเภท โอกาสที่จะพบปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้เกินเกณฑ์กำหนดในทุกสารละลายที่ใช้สกัด

3.4 ความเสี่ยงต่อการได้รับไนโตรซามีนเมื่อใช้ถุงมือยางในงานด้านอาหาร

การประเมินความเสี่ยงต่อการได้รับไนโตรซามีนเมื่อใช้ถุงมือยางในงานด้านอาหาร สำหรับงานวิจัยนี้แบ่งความเสี่ยงจากการที่ผู้สวมถุงมือจะได้รับไนโตรซามีนผ่านการสัมผัสทางผิวหนังโดยมีเหงื่อเป็นสารชะไนโตรซามีนออกจากถุงมือ และความเสี่ยงที่ผู้บริโภคอาหารจะได้รับจากการที่ถุงมือยางสัมผัสกับอาหารโดยตรงแล้วมีไนโตรซามีนหลุดออกมาปนเปื้อนกับอาหารนั้น

การประเมินความเสี่ยงจะใช้ข้อมูลปริมาณไนโตรซามีนที่คนบริโภคต่อวัน (Dietary intake) จากสถาบันโภชนาการของเยอรมัน (German Nutrition Society) คือ มีการบริโภคไนโตรซามีน 0.2 µg/วัน (ประชากรหญิง) และ 0.3 µg/วัน (ประชากรชาย) หากได้รับปริมาณเกินกว่านี้จะถือได้ว่ามีความเสี่ยง [9]

เพื่อการประเมินความเสี่ยง จึงได้นำข้อมูลปริมาณไนโตรซามีนในตารางที่ 2 และข้อมูลน้ำหนักถุงมือในตารางที่ 1 มาคำนวณเป็นปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ต่อถุงมือ 1 ข้าง ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 5 และกำหนดว่าถุงมือยางถูกใช้งานเป็นเวลา 4 ชั่วโมงต่อเนื่องกันโดยผู้ใช้จะใส่ถุงมือ 1 คู่ และสมมุติว่าไนโตรซามีนทั้งหมดจะเคลื่อนย้ายออกจากถุงมือ โดยผู้สวมถุงมือจะได้รับไนโตรซามีนในปริมาณครึ่งหนึ่งของปริมาณทั้งหมด (ไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้) ส่วนอีกครึ่งหนึ่งจะถูกชะไปปนเปื้อนกับอาหาร

ตัวอย่างเช่นเมื่อใช้ถุงมือยางธรรมชาติ NR1 สำหรับผู้ใช้ขายที่เหงื่อมีฤทธิ์เป็นด่าง จะมีโอกาสได้รับไนโตรซามีนรวมกันสูงสุดถึง 473 µg/วัน (ถุงมือ 1 ข้างมีไนโตรซามีน 208 µg และสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ 265 µg เมื่อสวมถุงมือทั้งสองข้างจะได้รับไนโตรซามีนผ่านการสัมผัสผิวเป็นครึ่งหนึ่งของปริมาณไนโตรซามีนทั้งหมดจากถุงมือทั้งสองข้างรวมกัน) สำหรับผู้ที่เหงื่อมีฤทธิ์เป็นกรดจะมีโอกาสได้รับไนโตรซามีนรวมกันสูงสุดถึง 2182 µg/วัน จึงถือว่าปริมาณที่ได้รับสูงกว่าปริมาณไนโตรซามีนที่คนบริโภคต่อวันมากถึง 1577–7273 เท่า ถือได้ว่ามีความเสี่ยงสูงต่อการได้รับไนโตรซามีนเกินปริมาณที่ยอมรับว่าไม่เป็นอันตราย ส่วนความเสี่ยงต่อการได้รับไนโตรซามีนปนเปื้อนมากับอาหารโดยใช้ถุงมือยางธรรมชาติ NR1 กับอาหารหรือเครื่องดื่มประเภทอัลกอฮอล์และอาหารหรือผลไม้รสเปรี้ยวที่มีฤทธิ์เป็นกรดคาดว่าจะน้อยกว่าความเสี่ยงที่ผู้สวมถุงมือได้รับเนื่องจากธรรมชาติการใช้ถุงมือในงานด้านอาหารนั้นส่วนใหญ่เป็นลักษณะจับแล้วปล่อย (Dynamic contact)

ตารางที่ 5 ปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ต่อถุงมือ 1 ข้าง

Sample	N-nitrosamine Amount released, µg/kg	Extraction medium				
		Saliva	Alk- sweat	Ac-sweat	10% Ethanol	3% Acetic acid
NT1	Total N-nitrosamines	11	53	1548	13	18
	Total N-nitrosatable substances	65	5	60	16	2
NT2	Total N-nitrosamines	448	612	462	335	222
	Total N-nitrosatable substances	2148	58	2818	87	11
NR1	Total N-nitrosamines	105	208	1350	208	123
	Total N-nitrosatable substances	18766	265	832	284	-
NR2	Total N-nitrosamines	408	786	921	1485	411
		910	-	208	-	95

4. สรุป (Conclusion)

จากการศึกษาปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ในถุงมือยางทางการแพทย์และถุงมือยางสำหรับงานบ้านทั่วไปที่ผลิตจากยางธรรมชาติ จำนวน 2 ตัวอย่าง และถุงมือยางทางการแพทย์ที่ผลิตจากยางสังเคราะห์ไนไตรล์จำนวน 2 ตัวอย่าง ในสภาวะการใช้งานด้านอาหาร โดยทำการสกัดที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยสารสกัดต่างกัน 4

ชนิด คือ น้ำลายเทียม เหงื่อเทียม เอทานอล 10 % และ กรดอะซิติก 3 % พบว่าถุงมือยางทั้ง 4 ตัวอย่าง มีไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนชนิด NDBA ในปริมาณที่ต่างกันขึ้นอยู่กับสารที่ใช้สกัด พบว่ามี NDMA, NDEA, และ NMOR เล็กน้อยในถุงมือยางตัวอย่าง และไม่พบว่ามี NDPA, NDIBA, NPIP, NPYR, NEPhA, NMPPhA, NDiNA, NDBZA ในตัวอย่างใด ๆ

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเคลื่อนย้าย NDBA ออกจากถุงมือยางพบว่า ในการสกัดถุงมือยางสังเคราะห์ไนไตรล์ สารที่มีความสามารถในการพา NDBA ออกมามากที่สุดตามลำดับ คือ เหงื่อเทียมชนิดกรด > เหงื่อเทียมชนิดด่าง > เอทานอล > กรดอะซิติก > น้ำลายเทียม ส่วนสารที่มีความสามารถในการพาสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDBA ได้ พบว่า เหงื่อเทียมชนิดกรดมีความสามารถ > น้ำลายเทียม > เอทานอล > เหงื่อเทียมชนิดด่าง สำหรับการสกัดถุงมือยางธรรมชาติ สารที่มีความสามารถในการพา NDBA ออกมามากที่สุดคือ เอทานอล > เหงื่อเทียมชนิดกรด ≈ เหงื่อเทียมชนิดด่าง > กรดอะซิติก > น้ำลายเทียม ส่วนสารที่มีความสามารถในการพาสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนชนิด NDBA ได้ พบว่า น้ำลายเทียม มีความสามารถ > เหงื่อเทียมชนิดกรด > เอทานอล > เหงื่อเทียมชนิดด่าง และการใช้สารสกัดที่แตกต่างกันนี้ส่งผลถึงการประเมินความเป็นไปตามเกณฑ์กำหนดด้านความปลอดภัยของสหภาพยุโรป (EU Directive 93/11/EEC)

จากการประเมินความเสี่ยงโดยใช้เกณฑ์ปริมาณไนโตรซามีนที่คนได้รับจากอาหารต่อวันของสถาบันโภชนาการเยอรมนี พบว่า ถ้าใช้ถุงมือยางทางการแพทย์หรือถุงมือยางสำหรับงานบ้านทั่วไปทั้งที่ผลิตจากยางธรรมชาติหรือยางสังเคราะห์ไนไตรล์เพื่อใช้ในงานด้านอาหาร ผู้สวมถุงมือยางมีโอกาสได้รับไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ในปริมาณเกินกว่าระดับปกติ ดังนั้น การใช้ถุงมือยางในงานด้านอาหารควรเลือกใช้ถุงมือชนิดที่ได้รับการทดสอบคุณภาพว่าปลอดภัยสำหรับใช้งานด้านอาหารแล้วเท่านั้น

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอบคุณกองวัสดุวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ ในการสนับสนุนงบประมาณในการทำกิจกรรมวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] FENG, DI, et al. Detection and toxicity assessment of nitrosamines migration from latex gloves in the Chinese market. *Int. J. Hyg. Environ. Health*. 2009, **212**, 533-540.
- [2] FENG, DI, et al. Evaluation of simulant migration of volatile nitrosamines from latex gloves and balloons by HS-SPME-GC-MS. *J. Chromatogr. Sci.* 2012, **50**, 733-738.
- [3] FIDDLER W, J.W. PENSABENE and W.I. KIMOTO. Investigation of volatile nitrosamines in disposable protective gloves. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1985, **46**(8), 463-465.
- [4] *Commission Directive 93/11/EEC* [online]. March, 1993. [viewed 4 March 2020]. Available from: <https://eurlex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A31993L0011>
- [5] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. *EN 12868:2017. Child use and care articles-Methods for determining the release of N-nitrosamines and N-nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers*. 2017.
- [6] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 29941:2010. Condoms-Determination of nitrosamines migrating from natural rubber latex condoms*. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization (ISO). 2010.
- [7] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. *EN 71-12:2013. Safety of toys Part 12 : N-nitrosamines and N-nitrosatable substances*. 2013.
- [8] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 105-E04:2013. Textiles - Tests for colour fastness-Part E04 Colour fastness to perspiration*. Geneva, Switzerland : International Organization for Standardization (ISO). 2013.
- [9] *Risk assessment of N-nitrosamines in balloon* [online]. April, 2002. [viewed 4 March 2020]. Available from: https://mobil.bfr.bund.de/cm/349/risk_assessment_of_n_nitrosamines_in_balloons.pdf

ระดับความปลอดภัยและการประเมินความเสี่ยงของการเคลื่อนย้าย สารเมลามีนจากวัสดุสัมผัสอาหาร

Safety level and risk assessment of melamine migration from food contact materials

6

จุฑาทิพย์ ลาภวิบูลย์สุข^{1**}, สมภพ ลาภวิบูลย์สุข^{1*}
Jutathip Lapviboonsuk^{1**}, Sompop Lapviboonsuk^{1*}

บทคัดย่อ

การตกค้างของสารเมลามีนจากวัสดุสัมผัสอาหารสามารถปนเปื้อนในอาหารได้ สหภาพยุโรปจึงได้ออกกฎระเบียบหมายเลข 1282/2011 เพื่อคุ้มครองสุขภาพของผู้บริโภค ว่าด้วยเรื่องเกณฑ์กำหนดของการไม่เกรนซ์ของสารเมลามีนหรือ Specific migration limit (SML) ที่ 2.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ดังนั้น งานวิจัยนี้ศึกษาการไม่เกรนซ์ของสารเมลามีนจากวัสดุสัมผัสอาหาร ซึ่งเก็บจากท้องตลาดของประเทศไทยใน 4 ภาคดังนี้ ภาคกลาง ภาคตะวันออกเฉียงเหนือ ภาคเหนือและภาคใต้ โดยใช้กรดอะซิติก ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนักต่อปริมาตรและเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนลิดคิวดโครมาโทกราฟี (HPLC) ด้วยวิธีการสกัดดำเนินการที่ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง การทดสอบปริมาณเมลามีนในตัวอย่างเพื่อประเมินการรับสัมผัสจากการบริโภค พบว่า ค่าเฉลี่ยปริมาณเมลามีนของวัสดุสัมผัสอาหารทุกชนิด คือ 13.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม โดยผลการทดสอบได้นำมาประเมินความเสี่ยงของการรับสัมผัสของสารเมลามีน พบว่าอาหารหลายชนิดมีความเสี่ยงสูง เช่น ข้าว นมสด เครื่องดื่มและน้ำดื่ม โดยขึ้นอยู่กับชนิดของอาหาร อายุ การบริโภค และบรรจุภัณฑ์ที่นำมาใช้อีกด้วย ความเสี่ยงสูงสุดพบในนมสดสำหรับอายุ 0-3 ปี และน้ำดื่มสำหรับอายุมากกว่า 3 ปี ที่เปอร์เซ็นต์ไทล์ 97.5 เฉพาะผู้บริโภค ดังนั้น ชนิดอาหารที่มีการบริโภคสูงต้องคำนึงถึงว่าอาจมีความเสี่ยงสูงเช่นกัน และควรหลีกเลี่ยงการใช้งานที่ไม่เหมาะสมกับบรรจุภัณฑ์เมลามีนเพื่อป้องกันอันตรายต่อสุขภาพ

Abstract

The residuals of melamine from food contact materials (FCMs) can contaminate into foods. To protect consumer health, the European Union has issued Commission Regulation (EU) No 1282/2011 about specific migration limit (SML) of melamine at 2.5 mg/kg. Therefore, this research was to study the migration of melamine from FCMs which were collected from local markets in 4 regions including Central, Northeast, North and South by using 3% (w/v) acetic acid and high performance - liquid chromatography (HPLC). The extraction method was performed at 70 °C for 2 hours. The amounts of melamine in samples were tested to estimate dietary exposure. The average of melamine content was found at 13.5 mg kg⁻¹ for all types of FCMs. This result had been evaluated for the exposure assessment of melamine and found that various kinds of foods such as rice, fresh milk, beverage and water have high risk depending on food type, age, intake and food packaging used. The highest risk was found in fresh milk for aged 0-3 years and drinking water for aged more than 3 years at 97.5 percentile and eater only. Therefore, the food types with high consumption may have been concerned high risk and avoid misuse of melamine containers in order to prevent a health hazard.

คำสำคัญ: การประเมินความเสี่ยง เมลามีน ไมเกรนซ์ วัสดุสัมผัสอาหาร

Keywords: Risk assessment, Melamine, Migration, Food contact material

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*e-mail address: sompop@dss.go.th

**Corresponding author e-mail address: jutathip@dss.go.th

1. Introduction

Melamine or the chemical name as 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine is used in the plastic industry to produce melamine wares which is very popular due to its beautiful material, light weight, durable and low price. The melamine wares are produced from the reaction of formaldehyde and melamine resin. Therefore, the release of formaldehyde and melamine is important to consumer health. During the past decade, most of people are focused on the harmfulness of formaldehyde [1-3]. However, melamine is also dangerous when reacts with cyanuric acid and forms melamine cyanurate known as melamine-cyanuric acid adduct or melamine-cyanuric acid complex. This substance is an insoluble crystal which can clog the kidney tube and cause of kidney stones and bladder cancer. The death was reported from acute renal failure [4-5]. The World Health Organization (WHO) has established a tolerable daily intake (TDI) of $0.20 \text{ mg kg}^{-1} \text{ b.w. (Body weight) day}^{-1}$ [6]. The United States and European Union has issued the TDIs at a higher limits of $0.63 \text{ mg kg}^{-1} \text{ b.w. day}^{-1}$ by the US FDA for food and food ingredients and $0.50 \text{ mg kg}^{-1} \text{ b.w. day}^{-1}$ by the EU for food contact materials [7-8]. The Commission Regulation (EU) No 1282/2011 on 28 November 2011 was disclosed with lower a specific migration limit (SML) of melamine of 2.5 mg kg^{-1} [9]. The melamine contamination in FCMs may receive less concern; hence to solve this issue, the risk assessment of melamine could contribute significant level for consumer protection in Thailand. Nowadays, Thailand has not issued the regulation of melamine migration in the FCMs, until 2019 the compulsory standards no. TIS 2921-2562 has been issued by the Thai Industrial Standards Institute (TISI) in safety requirement only [10]. The analytical methods are also a crucial step to provide precise requirement of regulations and standards. Due to small and polar compound of melamine, high performance liquid chromatography (HPLC) was considered suitable for melamine determination in FCMs and foods [11-14]. Many literatures were reported the developing methods of melamine measurement by using various techniques i.e. liquid chromatography - tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The LC-MS/MS could provide a good identification and low detection limit. Recently, the European Committee for Standardization (CEN) has performed interlaboratory validation of LC-MS/MS method for melamine and cyanuric acid in animal feed [15]. Either FCMs or foods have been concerned in the safety of melamine [16-17]. The LC-MS/MS was useful to study melamine metabolites e.g. ammelide, ammeline and cyanuric acid [18]. Other techniques such as Fourier transform infrared (FT-IR), FT-Raman, and near-infrared (NIR) spectroscopy were adopted to evaluate the melamine contamination in gelatin [19]. Although there are many techniques applied to determine the melamine concentration, the HPLC gains more advantages such as low detection level and matrix effect. Additionally the HPLC technique with food simulant has been published by British Standards Institution according to standard number: DD CEN/TS 13130-27:2005. To obtain the reliable results, the standard method was used to evaluate the quantity of melamine in FCMs. Since the food safety is important issue for consumer protection, the risk assessment is one tool to evaluate the harm to human health including safety monitoring and standard setup. Normally, the researches of risk assessment were focused on contamination levels in food. Therefore, the risk assessment of FCM was still limited and ignored in the points of source of food contamination. Moreover, the distribution of melamine was found in hen tissue such as kidney, breast muscle, liver and thigh muscle. The melamine aggregation in liver and kidney tissues exhibited a biotransformation of melamine into cyanuric acid. Although the cyanuric acid was eliminated through urine, the lower eggshell strength, lower corpuscular hemoglobin and higher red blood cell presented with intake melamine in laying hen [20]. In dairy cows, melamine levels were also found in milk and kidney tissue with fed melamine [21]. Therefore, the dietary intake of contaminated food may cause the health effect. The aim of this research was to conduct risk assessment of melamine in foods as the result of FCM migration. It is assumed that free/residual melamine in FCMs was fully transferred into foods and drinks. The melamine exposure was estimated and the percentage of risk was obtained with different kinds of foods.

2. Experimental methods

2.1 Samples and sampling sites

The various Samples of FCMs were collected from local markets in 4 regions of Thailand: Central, Northeastern,

Northern and Southern. The Central regions included six provinces as following: Bangkok, Pathum Thani, Nakhon Sawan, Sing Buri, Saraburi and Lop Buri provinces, while the four provinces of Northeastern were Nong Khai, Mukdahan, Ubon Ratchathani and Nakhon Ratchasima. Chiang Rai and Phitsanulok represented Northern and a province represented Southern was Songkhla. The different types of FCMs were analyzed. They were dish, bowl, cup, spoon and ladle with different shape, size and color as shown in Figure 1. The 89 of FCM samples were collected during January 2013 to September 2019.

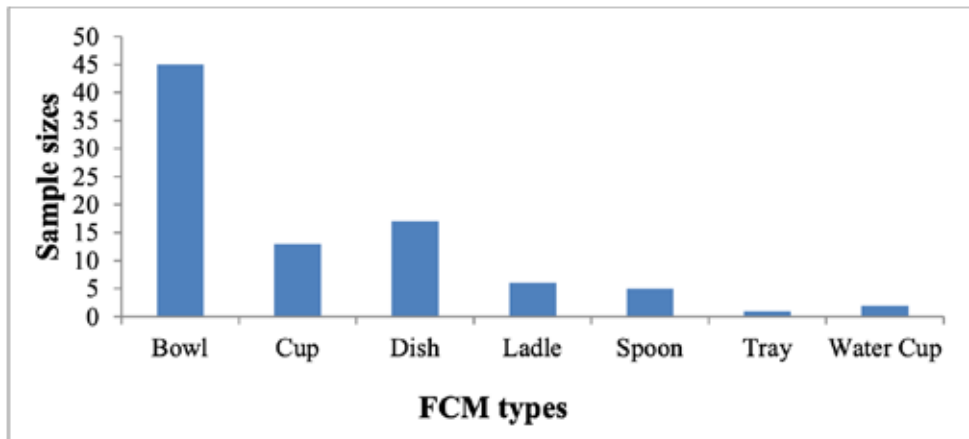


Figure 1. A number of samples sampling from local markets in Thailand

2.2 Reagents and chemicals

All solvents and chemicals were purchased from Merck with analytical grade i.e. glacial acetic acid, sodium dihydrogen phosphate monohydrate, sodium hydroxide. Except for acetonitrile was supplied by Merck with liquid chromatography grade. Ultrapure deionized water with the quality of $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ was applied as dilution and solvent preparation. Standard solution was prepared from melamine, purity > 99 %.

2.3 Instruments and materials

All experiments were performed by using high performance liquid chromatograph (HPLC) with an automatic injector and photodiode array detector (PDA). The chromatographic device was Alliance e2695 and 2998 detector (Waters Corporation, Massachusetts, United States). The stainless steel column was Spherisorb NH_2 (250 mm x 4.6 mm i.d.) with a Spherisorb NH_2 guard column (10 mm x 4.6 mm i.d.) and all packings were 5 μm particle size. The extract condition was operated by thermostatically controlled oven (Binder Inc., Tuttlingen, Germany) after food simulant was pretreated in water bath (GFL Gesellschaft für Labortechnik mbH, Burgwedel, Germany). Balance (Mettler-Toledo LLC, Columbus, Ohio, United States) and micropipette (Rainin, Mettler-Toledo LLC) were utilized for standard and sample preparation including syringe filters PTFE (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, California, United States). A pH-meter (Orion, Thermo Scientific, Mansfield, Texas, United States) was applied to control the pH range of mobile phase. All glasswares were class A in Pyrex brand (Tewksbury, Massachusetts, United States).

2.4 Sample preparation

The test specimens were prepared as described in EN 13130-1. In summary, the sample was cleaned with water; otherwise, the article was wiped with a lint-free cloth or brushed with a soft brush to remove dust. The 3% (w v^{-1}) acetic acid was used as food simulant and then the sample was warmed to 70°C using water bath. Then, the test sample was filled with enough volume of 3% (w v^{-1}) acetic acid at 70°C and placed in the oven for 2 hours. The volume of food simulant was filled the full capacity of test article which was below 0.5 cm of the top. For ladle and spoon, the samples were immersed in the warmed food simulant at 70°C for 2 hours with the surface area ratio of

100 cm² to food simulant 1 dm³. In case of repeat used article, the experiment was performed three times with the food simulant and kept the third time for analysis.

2.5 HPLC measurements

The measurement was a modified and validated method of DD CEN/TS 13130-27:2005. This HPLC was equipped with the Spherisorb NH₂ and guard column which temperature was set at 25 °C. The mobile phase was performed with acetonitrile and 5 mM phosphate buffer at pH 6.5 (75: 25). The isocratic elution was run at a flow rate of 1 mL min⁻¹. The injection volume was 20 µL. The photodiode array detector was set at 230 nm.

2.6 Method performances

The validation parameters were investigated such as linearity, range, relative standard deviation (RSD) and recovery at 3 concentration levels. Their details were published in the Department of Science Service: Bulletin of Applied Sciences [22]. The method validation was complied with EUR 24105 EN: 2009. All experiments provided linearity with correlation coefficient (r) of greater than 0.995. The excellent accuracy and precision were obtained in range of %recovery of 83.1 to 107.9 and %RSD of less than 10, respectively. The limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) were 0.20 and 0.50 mg kg⁻¹, respectively. To accomplish the reliable results, the FAPAS sample was performed by PT program: Aqueous acetic acid 3% (w/v) test materials. Furthermore the LC-MS/MS technique was compared for the melamine measurement and provided non-significant differences at p > 0.05, two tailed t-test.

2.7 Internal quality controls

All samples were performed with triplicate and the relative standard deviation was also obtained in acceptable range as calculating by the Horwitz Equation. The spiked samples were also performed per 10 samples and recoveries were calculated. The recovery acceptance ranged from 80-110% (EUR 24105 EN - 1st ed. 2009). The standard check was injected at least per 10 samples to check the performance of HPLC instrument.

2.8 Statistical analysis

All statistical calculations for these experiments were completed by using Microsoft excel version 2010.

2.9 Types of plastic

Analysis of plastic types was carried out by using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) with Tensor 27 model by Bruker Biospin AG, Thailand. The sample was scratched on the contact side by silicon carbide sandpaper or carborundum paper and determined at wavelengths: 4,000 - 400 cm⁻¹. The spectrum of sample was compared to that of standard and interpreted the types of FCMs.

3. Results and discussion

3.1 Migration from FCMs

The migration of melamine wares were performed with various kinds of food contact materials such as dishes, bowls, cups, ladles, spoons, tray and water cup. The total of FCMs were 89 samples from 12 provinces and kept during the period of January 2013 to September 2019 which some provinces have limited sample availability due to the sampling with different shape, size, and color. The details of sampling sites and melamine migrations were shown in Table 1. All samples were manufactured in Thailand and imported from other countries, for examples, China, Vietnam and non-identification.

Table 1. Survey of melamine migration using food simulant (3% (w v⁻¹) acetic acid)

Regions	Provinces	Sample sizes	Average of Melamine Migration (mg kg ⁻¹ food simulant ± SD)	Melamine Migration (mg kg ⁻¹ food simulant)	
				Max.	Min.
Central	Bangkok	39	4.98 ± 5.06	15.3	not detected
	Pathum Thani	1	26.9 ± 6.27	-	-
	Nakhon Sawan	9	12.9 ± 9.23	23.4	not detected
	Sing Buri	2	136.1±138.5	266.0	6.10
	Saraburi	2	235.2 ± 92.9	455.8	14.5
	Lop Buri	1	8.80 ± 2.62	-	-
Northeastern	Nong Khai	9	10.1 ± 3.32	13.8	3.20
	Mukdahan	10	8.51 ± 12.1	31.2	not detected
	Ubon Ratchathani	4	18.8 ± 7.55	18.8	not detected
	Nakhon Ratchasima	5	2.60 ± 1.37	4.30	1.00
Northern	Chiang Rai	3	10.0 ± 6.01	16.6	4.80
	Phitsanulok	1	not detected	-	-
Southern	Songkhla	3	2.57 ± 2.56	5.50	0.80

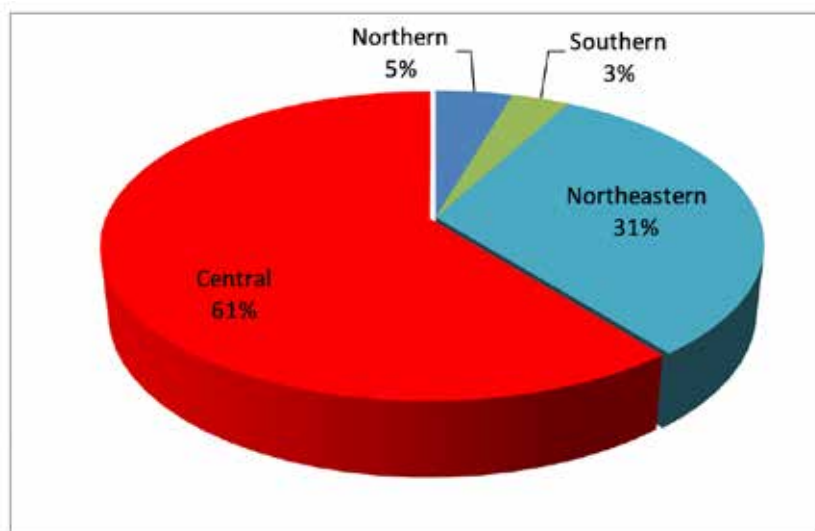


Figure 2. Sampling proportion

Figure 2 displayed the proportion of sampling sites which was related to regions. The predominant migration came from the central area which was found the highest content in Saraburi province and the lowest in Bangkok. Most samples of Bangkok were not detected from 34 of 39 samples (87%). In the Northeastern, the bowl sampling from Mukdahan provided highest concentration comparing to other provinces in this region. The ladles and spoons had provided the trend of the higher melamine content because the cut edge of test article would release the contaminant during extraction time. Each sample was varied melamine contents with large SD which was not depending on the source of sampling site and manufacturing. Even frontier areas which had high volume of sample transfer from other countries were not significant higher amount of melamine i.e. Ubon Ratchathani and Chiang Rai. The 47 samples out of 89 were complied with the specific migration limit of 2.5 mg kg^{-1} as stated by the Commission Regulation (EU) No 1282/2011.

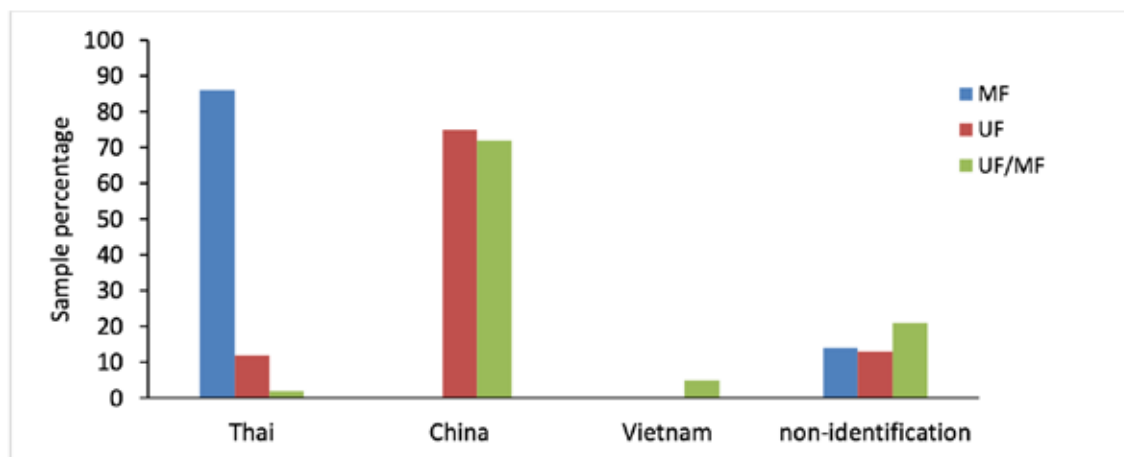


Figure 3. The sample ratio with manufacturing materials and sources

Figure 3 represented the manufacturing of materials and sources. The majority of samples were produced by melamine-formaldehyde (MF). The other materials were urea-formaldehyde (UF) and UF/MF. The UF/MF was composed of two materials: urea-formaldehyde and coating with melamine-formaldehyde. Generally, the type of melamine-formaldehyde (MF) was applied as the contact area to food due to safety issue. However, the plastic type did not provide the relationship with migration amount of melamine as shown in Figure 4. The ladles provided the highest melamine migration as previous mentioned in the range of 266.0 to 455.8 mg kg^{-1} .

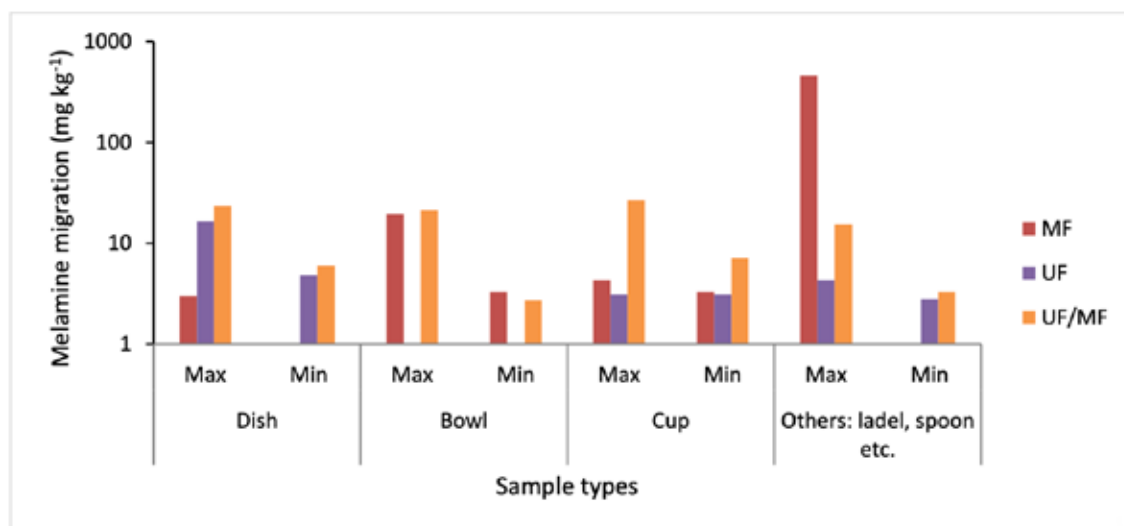


Figure 4. Melamine migrations related to sample types and materials

In another plastic type: UF melamine may be added as additive to make the material properties as similar to MF; hence, UF types were also detected in table wares at 16.6 mg kg⁻¹ food simulant. In this study, the average of melamine migration was 13.5 mg kg⁻¹ food simulant for all sampling regions in Thailand since the non-detectable (ND) and non-quantifiable (NQ) results of all samples were assumed to be LOD/2 for the ND and NQ proportion at ≤60% [23].

3.2 Food contamination

This study was focused on the effect of melamine migration from FCMs; therefore, the melamine contamination in food was assumed to be 100%. This assumption was the worst case scenario from FCM migration. Thus, the average amount of melamine was 13.5 mg kg⁻¹ in food. This value was applied to calculate dietary exposure for all food categories.

3.3 Dietary intake and exposure

The database consumption of the National Bureau of Agricultural Commodity and Food Standards [24] was applied to estimate risk assessment using the entire data of consumption gathered during 2013-2015. The exposure assessment was calculated with the equation:

$$\text{Exp} = \frac{\text{Conc (mg kg}^{-1}\text{)} \times \text{FC (kg person}^{-1}\text{ day}^{-1}\text{)}}{\text{BW (kg)}} \quad (1)$$

Where Exp is dietary exposure (mg kg⁻¹ person⁻¹ day⁻¹); Conc is amount of contamination in food (mg kg⁻¹); FC is food consumption (kg person⁻¹ day⁻¹) and BW is body weight (kg).

3.4 Risk assessment

The risk assessment was performed by using tolerable daily intake (TDI): 0.20 mg kg⁻¹ b.w. day⁻¹ (6) as following

$$\% \text{Risk} = \frac{\text{Exposure}}{\text{TDI}} \times 100 \quad (2)$$

The criteria of risk interpretation were considered by:

- %Risk < 100 (or exposure < TDI): safety for consumption.
- %Risk > 100 (or exposure > TDI): risk for consumption.

The food categories had been estimated on the risk assessment (Table 2 and 3) depending on the database consumption. The estimation based on two groups: age of 0-3 years and more than 3 years old.

Table 2. Food categories and risk estimation for age of 0-3 years

Food categories	Details	Foods with highest risk	Foods with high risk (%Risk > 100)			
			per capita		eater only	
			Average	percentile at 97.5	Average	percentile at 97.5
Cereal and product	- rice, powder and product (steamed white rice, brown rice, sticky rice, rice congee, mush, thai rice noodle, yellow noodle, macaroni and vermicelli) - bakery and snack (steamed bun and bread)	steamed white rice	-	steamed white rice, rice congee, mush	-	steamed white rice, rice congee, mush
Milk and product	modified milk, milk powder, fresh milk, sweet fresh milk and fermented milk	fresh milk	-	modified milk, milk powder, fresh milk, sweet fresh milk	fresh milk	all types
Ice cream	milk, coconut	ice cream with milk	-	-	-	
Drink and beverage	soft drink, juice, soy milk, green tea, instant coffee and energy drink	soy milk	-	soft drink, soy milk	soy milk	juice, soft drink, soy milk
Seasoning	fish sauce, soy sauce, pickled fish, ketchup	Ketchup	-	-	-	-
Regular water	drinking water	drinking water	drinking water	drinking water	drinking water	drinking water

Note: The “-“ displayed none high risk foods or %risk < 100.

Table 3. Food categories and risk estimation for more than 3 years old

Food categories	Details	Foods with highest risk	Foods with high risk (%Risk > 100)			
			per capita		eater only	
			Average	percentile at 97.5	Average	percentile at 97.5
Cereal and product	- rice, corn, powder and product (steamed white rice, brown rice, sticky rice, rice congee, mush, Thai rice noodle, yellow noodle, macaroni, spaghetti, vermicelli, white bread and whole wheat bread) - bakery and snack (steamed bun, sweet bun, salted egg bun, donut, cake, éclair, crepes and deep-fried dough stick) - fast food (burger, hot dog, sandwich, french-fry, pizza and mashed potato)	steamed white rice	steamed white rice	steamed white rice, brown rice, sticky rice	steamed white rice, brown rice, sticky rice, rice congee, mush, Thai rice noodle	steamed white rice, brown rice, sticky rice, rice congee, mush, Thai rice noodle, yellow noodle, macaroni, spaghetti, crepes, burger, pizza
Fish and product	canned food (such as mackerel and sardine), canned tuna and canned fish with chili	canned food (mackerel and sardine)	-	-	-	-
Milk and product	fresh milk, sweet fresh milk, condensed milk, fermented milk and yogurt	fresh milk	-	resh milk, fermented milk	fresh milk, fermented milk	fresh milk, sweet fresh milk, fermented milk and yogurt
Ice cream	milk and coconut ice cream	coconut ice cream	-	-	-	-
Drink and beverage	cocoa 3 in 1, cereal drink, soft drink, juice, soy milk, green tea, tea, instant coffee, electrolyte drink and energy drink	soft drink (cola)	-	soy milk, soft drink, green tea, coffee, electrolyte drink	-	soy milk, soft drink, green tea, coffee, electrolyte drink
Thai dessert	- deep fried banana, fried taro and fried potato - fruit in syrup (such as banana, pumpkin, taro and potato)	fried potato	-	-	-	-
Seasoning	fish sauce, soy sauce, pickled fish, ketchup, chicken sauce and vinegar	pickled fish	-	-	-	-

Food categories	Details	Foods with highest risk	Foods with high risk (%Risk > 100)			
			per capita		eater only	
			Average	percentile at 97.5	Average	percentile at 97.5
Curry paste	Da Daeng chili paste and crispy catfish chili paste	Da Daeng chili paste	-	-	-	-
Regular water	drinking water	drinking water	drinking water	drinking water	drinking water	drinking water

Note: The “-“ displayed none high risk foods or %risk < 100.

For aged 0-3 years, there were the limitation of food types for consumption and among the all categories fresh milk provided the highest risk at 97.5 percentile for eater only. Only ice cream and seasoning were safe to the health risk in all groups of populations. Due to the high risk of drinking water, it has to concern with contact to melamine tableware especially low quality of FCMs. Moreover the cereals, milks, drinks and beverages were provided high risk for more than 3 years of age at 97.5 percentile for both per capita and eater only.

When investigating by eater only for 0-3 years old, almost all of foods and drinks have to beware to release melamine from FCMs due to their sensitive illness. Furthermore, there are limited kinds of foods and drinks including the large consumption of milks and waters in the infants aged 0-3 years; the FCMs for them are required to be clean and safe. In case of serious situation had been occurred from the intentional addition of melamine into milk powder [25] which would be one of serious issues to manage and control. Normally, FCMs is ignored to beware; this risk would reveal a health hazard which should be managed and avoided in the usage of improper FCMs.

The highest risk of each food category was plotted as shown in Figure 5 and 6. Figure 5 showed the risk assessment of foods and drinks in each category and the higher risk was obtained by using average and percentile at 97.5 consumption for eater only. The risk percentages of whole population were represented in Figure 6 for more than 3 years which was separated into per capita and eater only. All foods and drinks were estimated on the contact use of melamine FCMs. Therefore the more contact time was applied; the more migration of melamine was detected in food.

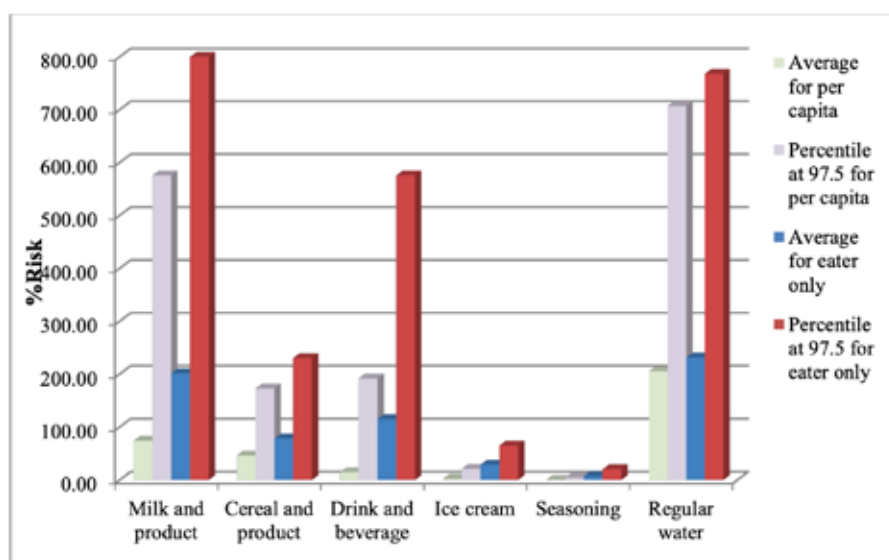


Figure 5. The estimated risk of foods and drinks for aged 0-3 years from the assumption of melamine contaminant in FCMs

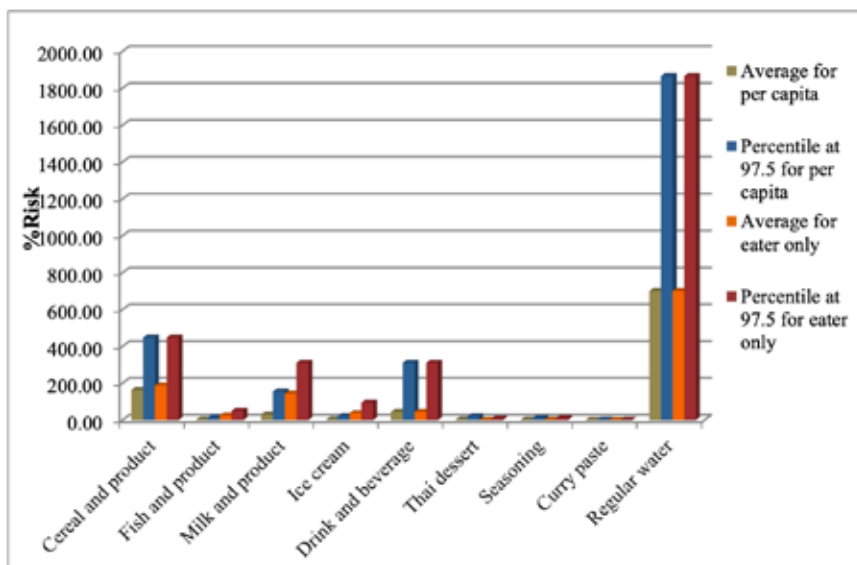


Figure 6. The risk assessment of foods and drinks for aged more than 3 years when the application of melamine wares.

Although various food types provided relatively high risk, generally the melamine compound represents low toxicity. When it presents with cyanuric acid, the melamine cyanurate complex will form and give highly insoluble property. The urinary tract would irritate and obstruct, therefore, kidney function has degenerated and occurred renal failure [26]. Therefore, the awareness is required by manufacturer and consumer for health care protection.

4. Conclusion

The highest melamine migration of 455.8 mg kg^{-1} was found in ladle sample collected from Saraburi province. The average of melamine content was 13.5 mg kg^{-1} for all types of FCMs. The risk assessment was found relatively high risk in various kinds of food due to large amount of consumption. For aged 0-3 years, the highest risk was found in fresh milk at 97.5 percentile and eater only, while ice cream and seasoning were safe for consumption. For more than 3 years old, the regular water obtained the highest risk at 97.5 percentile and eater only as well as cereals, milks, drinks and beverages. Therefore, the FCM applications are required to beware for the quality selection and manufacturer. The low quality of kitchenware is the one source of melamine contamination and the consumer should follow instruction manual strictly for the use of FCMs. The food types with high consumption have been concerned high risk and avoid the food contact with melamine containers in order to prevent a health hazard.

5. Acknowledgement

This study was sponsored by the National Research Council of Thailand and the Department of Science Service, Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation. The authors wish to thank Center for ASEAN Food Contact Materials Testing, Department of Science Service for technical supporting.

6. References

- [1] An M-K. Monitoring on the migration of formaldehyde in melamine utensils and containers. *Journal of Chromatography & Separation Techniques*. 2012, 3(6),73.
- [2] BELDÌ G, N. JAKUBOWSKA, M. DERDA and C. SIMONEAU. Report of the interlaboratory comparison organised by the european reference laboratory for food contact material ILC01 2011- formaldehyde in food contact migration solution. *JRC Scientific and Technical Reports*. 2011, 1-38.
- [3] NIELSEN, EE, MM. EGEBJERG, GA. PEDERSEN, A. SHARMA, P. OLESEN and M. HANSEN. Risk assessment of formaldehyde present in food and drinking water. *Toxicology Letters*. 2018, 295, S176.
- [4] WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Toxicological and Health Aspects of Melamine and Cyanuric Acid*. [online]. 2009. [viewed 20 March 2020]. Available from: https://www.who.int/foodsafety/publications/chem/Melamine_report09.pdf.
- [5] LAM, C-W, L. LAN, X. CHE, S. TAM, SS-Y, WONG, Y. CHEN, et al. Diagnosis and spectrum of melamine-related renal disease: Plausible mechanism of stone formation in humans. *Clinica Chimica Acta*. 2009, 402(1-2),150-155.
- [6] WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Experts set tolerable level for melamine intake* [online]. 2008. [viewed 20 March 2020]. Available from: <https://www.who.int/mediacentre/news/releases/2008/pr48/en/>.
- [7] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. *Food safety and quality: melamine* [online]. 2008. [viewed 5 February 2020]. Available from: <http://www.fao.org/food/food-safety-quality/a-z-index/melamine/en/>.
- [8] EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Scientific opinion on melamine in food and feed. *EFSA Journal*. 2010. [online]. [viewed 5 February 2020]. Available from: <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/1573>.
- [9] THE EUROPEAN COMMISSION. *Commission Regulation (EU) No 1282/2011 of 28 November 2011 amending and correcting Commission Regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food (L 328/22-27)* [online]. 2011. [viewed 20 May 2020]. Available from: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:32011R0010>
- [10] THAI INDUSTRIAL STANDARD INSTITUTE. TIS 2921-2562. *Royal Thai Government Gazette: notification of the ministry of industry no. 5385 (กำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ภาชนะและเครื่องใช้เมลามีน - พอร์เมลลิตไฮด์ ยูเรีย-พอร์เมลลิตไฮด์ และเมลามีน-ยูเรีย-พอร์เมลลิตไฮด์สำหรับอาหาร : เฉพาะด้านความปลอดภัย)* [online]. 2019. [viewed 30 July 2020]. Available from: http://www.ratchakitcha.soc.go.th/DATA/PDF/2562/E/185/T_0072.PDF
- [11] EHLING, S., S. TEFERA and IP. HO. High-performance liquid chromatographic method for the simultaneous detection of the adulteration of cereal flours with melamine and related triazine by-products ammeline, ammelide, and cyanuric acid. *Food Additives & Contaminants*. 2007, 24(12),1319-1325.
- [12] TITTELMIER, SA. Methods for the analysis of melamine and related compounds in foods: a review. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2010, 27(2),129-145.
- [13] KIM, B., LB. PERKINS, RJ. BUSHWAY, S. NESBIT, T. FAN, R. SHERIDAN, et al. Determination of melamine in pet food by enzyme immunoassay, high-performance liquid chromatography with diode array detection, and ultra-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC International*. 2008, 91(2),408-413.
- [14] LU, J., J. XIAO, D-J. YANG, Z-T. WANG, D-G. JIANG, C-R. FANG, et al. Study on migration of melamine from food packaging materials on markets. *Biomedical and Environmental Sciences*. 2009, 22(2),104-108.
- [15] FRY, H., K. MIETLE, E. MÄHNERT, S. ZINKE, M. SCHWIETERS, E. PYDDE, et al. Interlaboratory validation of an LC-MS/MS method for the determination of melamine and cyanuric acid in animal feed. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2017, 34(8),1320-1332.

- [16] TITTELMIER, SA., BPY. LAU, C. MÉNARD, C. CORRIGAN, M. SPARLING, D. GAERTNER, et al. Melamine in infant formula sold in canada: occurrence and risk assessment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2009, **57**(12), 5340-5344.
- [17] CHIK, Z., DEM. HARON, ED. AHMAD, H. TAHA and AM. MUSTAFA. Analysis of melamine migration from melamine food contact articles. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2011, **28**(7), 967-973.
- [18] LIU, Y., EED. TODD, Q. ZHANG, J-R. SHI and X-J. LIU. Recent developments in the detection of melamine. *Journal Zhejiang University Science B*. 2012, **13**(7), 525-532.
- [19] CANTOR, SL., A. GUPTA and MA. KHAN. Analytical methods for the evaluation of melamine contamination. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2014, **103**(2), 539-544.
- [20] SUCHÝ, P., P. NOVÁK, D. ZAPLETAL and E. STRAKOVÁ. Effect of melamine-contaminated diet on tissue distribution of melamine and cyanuric acid, blood variables, and egg quality in laying hens. *British Poultry Science*. 2014, **55**(3), 375-379.
- [21] SUN, P., JQ. WANG, JS. SHEN and HY. WEI. Residues of melamine and cyanuric acid in milk and tissues of dairy cows fed different doses of melamine. *Journal of Dairy Science*. 2011, **94**(7), 3575-3582.
- [22] LAPVIBOONSUK, J. and S. LAPVIBOONSUK. Quantitative analysis of melamine in food contact materials by using high-performance liquid chromatography. *Bulletin of Applied Sciences*. 2015, **4**(4), 53-59.
- [23] WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Second workshop on reliable evaluation of low-level contamination of food. Report on a workshop in the frame of GEMS/Food-EURO*. Kulmbach, Germany : WHO. 1995.
- [24] ACFS. *Food consumption data of Thailand 2016*. [online]. [viewed 14 January 2020]. Available from: http://www.acfs.go.th/document/download_document/FCDT.pdf.
- [25] WEN, JG., XJ. LIU, ZM. WANG, TF. LI and ML. WAHLQVIST. Melamine-contaminated milk formula and its impact on children. *Asia Pac. J. Clin. Nutr.* 2016, **25**(4), 697-705.
- [26] BUKA, I., A. OSORNIO-VARGAS and C. KARR. Melamine food contamination: relevance to Canadian children. *Paediatr Child Health*. 2009, **14**(4), 222-224.

การตรวจสอบความใช้ได้วิธีทดสอบการแพร่กระจายโลหะหนักจากวัสดุสัมผัสอาหารประเภทพลาสติกเพื่อสนับสนุนการส่งออกของไทย

Method validation for migration testing of metals from plastic food contact materials to support Thai export



นิชชาอร ปากว้ตชัย¹, ชินวัฒน์ ทองชัย¹
Nitchaon Pakawatchai¹, Chinawat Tongchat¹

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบการแพร่กระจายของโลหะจากพลาสติกที่ใช้เป็นวัสดุสัมผัสอาหารในสารละลายกรดอะซิติกร้อยละ 3 โดยมวลต่อปริมาตรตามกฎหมายระเบียบวัสดุสัมผัสอาหารประเภทพลาสติกของสหภาพยุโรป โดยวิเคราะห์ปริมาณโลหะ 9 ชนิดได้แก่ อะลูมิเนียม (Al) แบเรียม (Ba) โคบอลต์ (Co) ทองแดง (Cu) เหล็ก (Fe) ลิเทียม (Li) แมงกานีส (Mn) นิกเกิล (Ni) และ สังกะสี (Zn) ด้วยเทคนิคอินดักทีฟลี คอปเปิลพลาสมา-ออปติคอลลิมิตชัน สเปกโตรเมทรี (ICP-OES) จากการศึกษพบว่าช่วงความเป็นเส้นตรง (Linear range) ของการทดสอบอะลูมิเนียม แบเรียม ทองแดง เหล็ก ลิเทียม แมงกานีส และ สังกะสี เท่ากับ 0.0-1.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม สำหรับโคบอลต์และนิกเกิลมีช่วงความเป็นเส้นตรงการทดสอบเท่ากับ 0-0.5 และ 0-0.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมตามลำดับ ค่าขีดจำกัดการตรวจหา (LOD) ของ อะลูมิเนียม แบเรียม โคบอลต์ ทองแดง เหล็ก ลิเทียม แมงกานีส นิกเกิล และ สังกะสี เท่ากับ 0.027, 0.026, 0.014, 0.024, 0.025, 0.024, 0.035, 0.004 และ 0.022 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมตามลำดับ ค่าขีดจำกัดการวัดเชิงปริมาณ (LOQ) ของอะลูมิเนียม แบเรียม ทองแดง เหล็ก ลิเทียม แมงกานีส และ สังกะสี เท่ากับ 0.05 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม สำหรับโคบอลต์และนิกเกิลมีค่า LOQ เท่ากับ 0.02 และ 0.01 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ มีความแม่นยำ (Accuracy) และ ความเที่ยง (Precision) ที่ระดับความเข้มข้น LOQ อยู่ในเกณฑ์การยอมรับโดยมีค่าร้อยละของปริมาณกลับคืน (% recovery) และค่าร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD) ของโลหะทั้ง 9 ชนิดอยู่ในช่วงร้อยละ 97.0-103 และร้อยละ 1.57-7.73 ตามลำดับ

Abstract

This research aimed to validate test method for specific migration of metals into 3% (w/v) acetic acid from plastics intended to come into contact with food according to EU regulations on plastic food contact materials. The test method was developed using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) to analyze the quantity of nine metals, i.e., aluminium (Al), barium (Ba), cobalt (Co), copper (Cu), iron (Fe), lithium (Li), manganese (Mn), nickel (Ni), and zinc (Zn) The results showed that the linear ranges of Al, Ba, Cu, Fe, Li, Mn, and Zn were 0-1.0 mg/kg while Co and Ni were 0-0.5 mg/kg and 0-0.1 mg/kg, respectively. The limits of detection (LOD) of Al, Ba, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, and Zn were 0.027, 0.026, 0.014, 0.024, 0.025, 0.024, 0.035, 0.004 and 0.022 mg/kg, respectively. The limits of quantification (LOQ) of Al, Ba, Cu, Fe, Li, Mn, and Zn were 0.05 mg/kg while Co and Ni were 0.02 and 0.01 mg/kg, respectively. The accuracy and precision at LOQ concentrations were acceptable corresponding with satisfactory percentage recovery (% recovery) and relative standard deviation (% RSD) of all elements in ranges of between 97.0-103% and 1.57-7.73%, respectively.

คำสำคัญ: การแพร่กระจายจำเพาะ วัสดุสัมผัสอาหาร อินดักทีฟลีคอปเปิลพลาสมา-ออปติคอลลิมิตชันสเปกโตรเมทรี

Keywords: Specific migration, Food contact materials (FCM), Commission regulation (EU) No.10/2011, Inductively coupled plasma-optical emission spectrophotometer (ICP-OES)

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

^{*}Corresponding author e-mail address: nitchaon@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

บรรจุภัณฑ์อาหารมีบทบาทสำคัญต่ออุตสาหกรรมผลิตอาหารแปรรูปและส่งออก เนื่องจากทำหน้าที่ป้องกันอาหารจากการปนเปื้อนและเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ การออกแบบบรรจุภัณฑ์ที่ดีสามารถดึงดูดความสนใจของผู้บริโภคให้เลือกซื้อผลิตภัณฑ์อาหารนั้น ๆ ได้ บรรจุภัณฑ์จึงเป็นกลยุทธ์ที่ผู้ประกอบการสินค้ามักใช้สร้างความแตกต่างหรือเพิ่มคุณค่าให้กับสินค้า ปัจจุบันบรรจุภัณฑ์อาหารสำเร็จรูปส่วนใหญ่ทำมาจากพลาสติก เนื่องจากสามารถปรับแต่งสมบัติต่าง ๆ ของพลาสติกให้เหมาะสมกับการใช้งานได้ง่ายโดยการใส่สารเติมแต่งต่าง ๆ (Additives) ทำให้สามารถตอบสนองรูปแบบการใช้ชีวิตของผู้บริโภคในยุคนี้ที่เน้นความสะดวกสบายและรวดเร็ว ดังจะเห็นได้จากการซื้ออาหารพร้อมรับประทาน (Ready to eat) ตามร้านสะดวกซื้อต่าง ๆ ที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งผลิตภัณฑ์อาหารเหล่านี้ส่วนใหญ่บรรจุในกล่องพลาสติกแบบ Take away box รวมทั้งการใช้แก้วพลาสติกสำหรับเครื่องดื่มประเภทต่าง ๆ อย่างไรก็ตาม เมื่อบรรจุภัณฑ์เหล่านี้สัมผัสอาหารจะเกิดการเคลื่อนย้ายของสารที่เป็นองค์ประกอบของพลาสติกซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อความปลอดภัยของผู้บริโภคได้ ดังนั้น หน่วยงานภาครัฐที่เกี่ยวข้องในแต่ละประเทศจึงออกกฎระเบียบและกำหนดปริมาณการแพร่กระจายของสารต่าง ๆ เพื่อคุ้มครองความปลอดภัยให้แก่ผู้บริโภค สหภาพยุโรปถือเป็นกลุ่มประเทศที่มีกฎระเบียบด้านความปลอดภัยของวัสดุสัมผัสเป็นที่ยอมรับในระดับสากล และเพื่อป้องกันอันตรายจากการบริโภคอาหารที่มีการแพร่กระจายของโลหะต่าง ๆ จากวัสดุสัมผัสอาหารประเภทพลาสติกจึงได้กำหนดเกณฑ์ปริมาณการแพร่กระจาย (Specific migration limited; SML) ของโลหะ 9 ชนิดไว้ในกฎระเบียบ Commission regulation (EU) No. 10/2011 และฉบับแก้ไขเพิ่มเติม Commission regulation (EU) 2016/1416 และ 2017/752 ดังข้อมูลตามตารางที่ 1 [1-3]

ตารางที่ 1 เกณฑ์กำหนดปริมาณการแพร่กระจายจำเพาะของโลหะ 9 ชนิด จากวัสดุสัมผัสอาหารประเภทพลาสติกตามกฎระเบียบของสหภาพยุโรป

ธาตุ	เกณฑ์กำหนดการแพร่กระจายจำเพาะ (SML) (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมอาหารหรือสารละลายจำลองแทนอาหาร)
แบเรียม (Ba)	1
โคบอลต์ (Co)	0.05
ทองแดง (Cu)	5
เหล็ก (Fe)	48
ลิเทียม (Li)	0.6
แมงกานีส (Mn)	0.6
สังกะสี (Zn)	5
อะลูมิเนียม (Al)	1
นิกเกิล (Ni)	0.02

ปัจจุบันมีหลายเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ปริมาณโลหะได้ เช่น ICP, AAS, ICP-MS, ICP-OES และ XRF ซึ่งเทคนิคเหล่านี้เป็นที่รู้จักและใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยแต่ละเทคนิคมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน ขึ้นกับความสะดวกและความต้องการของผู้ทำการวิเคราะห์ เทคนิค ICP-OES เป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์โลหะหนักได้รวดเร็ว แม่นยำ และสามารถวิเคราะห์ธาตุได้พร้อมกันหลายธาตุจึงเป็นที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย ตัวอย่างการใช้เทคนิค ICP-OES ในการทดสอบปริมาณโลหะที่ละลายจากวัสดุสัมผัสอาหารเช่น Feng He และคณะ [4] ศึกษาการแพร่กระจายของโลหะ 7 ชนิด ได้แก่ อะลูมิเนียม แบเรียม แคลเซียม เหล็ก แมงกานีส โพแทสเซียม และสังกะสี จากงานพลาสติกชนิด Polylactic acid (PLA) สกัดโดยใช้สารละลายจำลองแทนอาหารเป็นสารละลายกรดอะซิติกร้อยละ 3 ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 วัน และ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำสารละลายไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเครื่อง ICP-OES พบการแพร่กระจายของโลหะทั้ง 7 ชนิดจากงานพลาสติก PLA แต่ไม่เกินเกณฑ์กำหนดปริมาณที่สามารถบริโภคได้ต่อวัน (Estimated daily intake, EDI)

เพื่อช่วยผู้ประกอบการผลิตวัสดุสัมผัสอาหารของไทยตรวจสอบ ควบคุมคุณภาพสินค้าก่อนส่งออกไปขายยังประเทศในกลุ่มสหภาพยุโรป ศูนย์ทดสอบวัสดุสัมผัสอาหารของอาเซียน กรมวิทยาศาสตร์บริการ ซึ่งเป็นห้องปฏิบัติการที่มีหน้าที่รับผิดชอบให้บริการทดสอบวัสดุสัมผัสอาหารตามกฎระเบียบ มาตรฐานภายในประเทศและของประเทศคู่ค้า จึงได้พัฒนาวิธีทดสอบการแพร่กระจายของโลหะทั้ง 9 ชนิดจากพลาสติกด้วยเทคนิค ICP-OES [5-7] และดำเนินการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบดัง

กล่าว เพื่อให้ผลการทดสอบที่ได้มีความถูกต้อง น่าเชื่อถือ เป็นที่ยอมรับของนานาชาติประเทศ รวมทั้งเพิ่มขีดความสามารถของห้องปฏิบัติการด้านการทดสอบความปลอดภัยของวัสดุสัมผัสอาหาร

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 ตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ เป็นแผ่นฟิล์มพลาสติกสำหรับสัมผัสอาหารชนิดพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene) ทำความสะอาดผิวโดยการเช็ดเบา ๆ ด้วยผ้าไร้ขน (Lint free cloth) แล้วนำไปตัดให้ได้ขนาด กว้าง x ยาว เท่ากับ 6 x 10 เซนติเมตร จำนวน 40 ตัวอย่าง [8]

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

2.2.1 เครื่อง Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES) บริษัท Perkin Elmer รุ่น OPTIMA 8300

RF Power	1500 W
Plasma/Auxiliary/Nebulizer Flow	8 / 0.2 / 0.7 L/min
Plasma Viewing	Axial view
nebulizer	Concentric

2.2.2 ตู้อบไฟฟ้า

2.2.3 ไม้บรรทัด ความละเอียด 0.1 มิลลิเมตร บริษัท Binder รุ่น FP 115

2.2.4 ปีเปตต์ขนาด 1, 2, 3, 5 และ 10 มิลลิเมตร ชั้นคุณภาพ A

2.2.5 กระบอกตวงขนาด 100 มิลลิเมตร ชั้นคุณภาพ A

2.2.6 ขวดวัดปริมาตร ขนาด 100 มิลลิเมตร ชั้นคุณภาพ A

2.2.7 หลอดทดลองพร้อมฝาปิด ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง x สูง ประมาณ 2.5 x 25 เซนติเมตร

2.3 สารเคมี

2.3.1 สารละลายมาตรฐานโลหะระดับอ้างอิง (Reference solution) 9 ธาตุ ได้แก่

1) สารละลายมาตรฐานอะลูมิเนียม 2) สารละลายมาตรฐานแบเรียม 3) สารละลายมาตรฐานโคบอลต์ 4) สารละลายมาตรฐานทองแดง 5) สารละลายมาตรฐานเหล็ก 6) สารละลายมาตรฐานลิเทียม 7) สารละลายมาตรฐานแมงกานีส 8) สารละลายมาตรฐานนิกเกิล และ 9) สารละลายมาตรฐานสังกะสี ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร บริษัท Perkin Elmer

2.3.2 สารละลายมาตรฐานโลหะระดับอ้างอิง 9 ธาตุ ตามข้อ 2.3.1 ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร บริษัท SPC Science

2.3.3 กรดอะซิติกเข้มข้น ชนิดคุณภาพวิเคราะห์ (AR grade) ความเข้มข้นร้อยละ 100 บริษัท Merck

2.3.4 น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

2.3.5 แก๊สอาร์กอน ชนิด High purity (HP) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.995

2.3.6 แก๊สไนโตรเจน ชนิด Ultra high purity (UHP) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.999

2.4 วิธีดำเนินงาน

2.4.1 การหาค่าความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (Linearity)

การศึกษานี้จะประเมินจากช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานระหว่างค่าความเข้มแสง (Intensity) กับค่าความเข้มข้นของโลหะแต่ละชนิดตามวิธีการใช้งานของเครื่อง พิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation coefficient, R^2) ของกราฟมาตรฐาน โดยค่า R^2 ต้องไม่น้อยกว่า 0.995 โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานโลหะดังตารางที่ 2 โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิเมตร ที่ผ่านการทำความสะอาด และแช่สารละลายกรดไนตริกร้อยละ 10 และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน

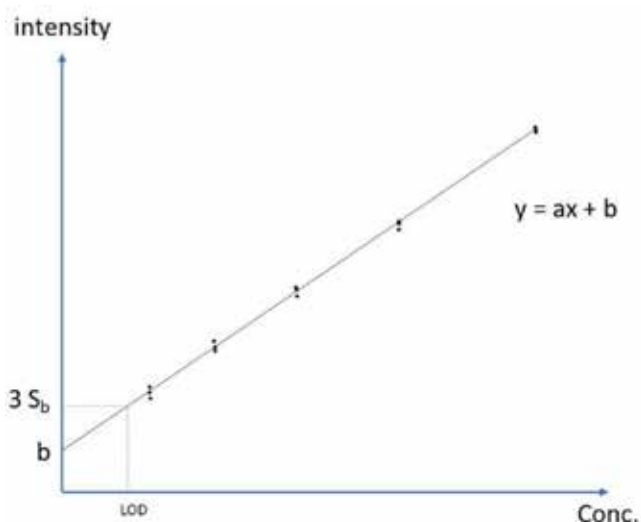
2.4.2 การหาค่าขีดจำกัดการตรวจหาและขีดจำกัดการวัดปริมาณ

การหาค่าขีดจำกัดการตรวจหา (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดการวัดปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ) ด้วยกราฟมาตรฐานตาม Technical guideline ของ EU [9] ทำได้โดยสร้างกราฟมาตรฐาน (รูปที่ 1) ด้วย Spiked sample

blank ที่ครอบคลุมช่วงการใช้งาน 5 ระดับ (ตามตารางที่ 2) ระดับความเข้มข้นละ 3 ซ้ำ คำนวณจุดตัดแกน (Intercept) จากสมการ $y = ax + b$ แล้วนำค่า b มาคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S_b)

ตารางที่ 2 ความเข้มข้นของสารมาตรฐานโลหะที่ใช้เตรียมกราฟมาตรฐาน

ขวดที่	ระดับความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)		
	อะลูมิเนียม แบเรียม ทองแดง เหล็ก ลิเทียม และสังกะสี	โคบอลต์	นิกเกิล
สารละลายแบลงค์ (สารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 3 มวลต่อปริมาตร)	-	-	-
สารละลายมาตรฐานโลหะขวดที่ 1	0.05	0.02	0.01
สารละลายมาตรฐานโลหะขวดที่ 2	0.10	0.03	0.02
สารละลายมาตรฐานโลหะขวดที่ 3	0.30	0.05	0.03
สารละลายมาตรฐานโลหะขวดที่ 4	0.50	0.10	0.05
สารละลายมาตรฐานโลหะขวดที่ 5	1.00	0.50	0.10



รูปที่ 1 การหาขีดจำกัดการตรวจหาโดยใช้กราฟมาตรฐาน

ขีดจำกัดการตรวจหาคำนวณจากสูตร

$$LOD = \text{ความเข้มข้น เมื่อ } Y = 3 S_b$$

เมื่อ S_b = Standard deviation ของ b

b = Intercept = Intensity บนแกน Y เมื่อ $X = 0$

ขีดจำกัดการวัดปริมาณ คำนวณจาก LOD ตาม Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials ของ EU [9] จากสูตร

$$LOQ = 2 LOD$$

2.4.3 การหาค่าความเที่ยงและความแม่นยำของวิธีทดสอบที่ขีดจำกัดการวัดปริมาณของวิธีทดสอบ

พิสูจน์ความเที่ยงและความแม่นยำที่ขีดจำกัดการวัดปริมาณของการทดสอบ (LOQ) จากร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD) และร้อยละการคืนกลับ (% recovery) ตามลำดับ โดยคำนวณจากสูตร

$$\%RSD = \frac{SD}{Mean} \times 100$$

$$\text{และ } \% \text{ recovery} = \frac{C_1 - C_0}{C_{\text{spike}}}$$

เมื่อ C_1 = ความเข้มข้นที่ทดสอบได้ของ spiked sample

C_0 = ความเข้มข้นของตัวอย่างเริ่มต้น

C_{spike} = ความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติม

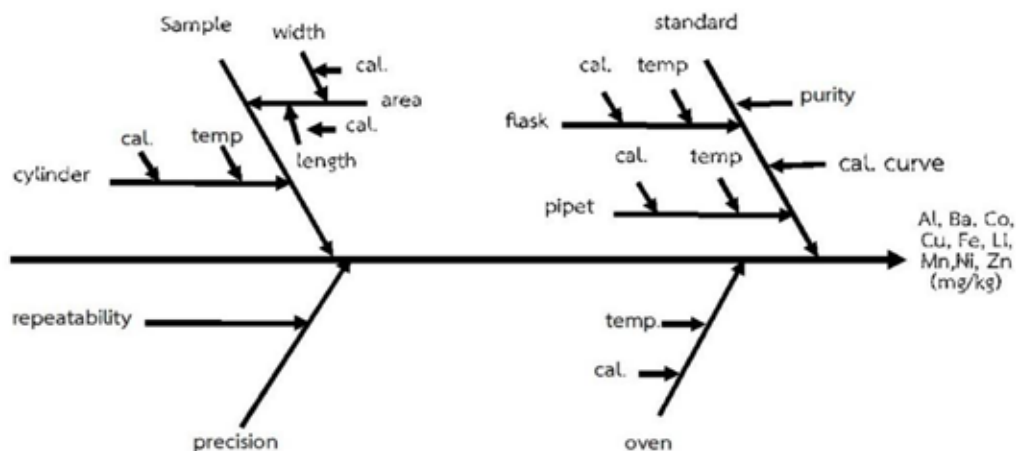
2.4.4 การหาค่าความความเที่ยงและความแม่นยำของช่วงการใช้งาน (Working range)

เตรียมสารละลายมาตรฐานโลหะจำนวน 3 ระดับคือ ต่ำ กลาง และสูงของช่วงการใช้งาน ตามสารละลายมาตรฐานขวดที่ 1 ขวดที่ 3 ขวดที่ 5 ของตารางที่ 2 ระดับความเข้มข้นละ 10 ซีซี (ได้สารละลายมาตรฐานโลหะจำนวนทั้งหมด 30 ขวด) เติมสารละลายมาตรฐานโลหะแต่ละขวดลงในหลอดทดลองที่มีตัวอย่างพลาสติก ขนาด 6 x 10 เซนติเมตร จนครบจำนวน 30 หลอด นำไปบ่มที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 วัน แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะชนิดต่าง ๆ ด้วยเครื่อง ICP-OES

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-OES สามารถแปลงหน่วยจากมิลลิกรัมต่อลิตรเป็นมิลลิกรัมต่อกิโลกรัม สารละลายตัวแทนอาหารได้ตามวิธีมาตรฐาน EN 13130-1 [8] โดยคำนวณจากค่าความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity) ของกรดอะซิติกร้อยละ 3 เท่ากับ 1 ดังนั้น 1 ลิตร จึงเท่ากับ 1 กิโลกรัมสารละลายตัวแทนอาหาร

2.4.5 การประมาณค่าความไม่แน่นอน

การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดสอบการแพร่กระจายของโลหะทั้ง 9 ชนิด จากวัสดุสัมผัสอาหารประเภทพลาสติกด้วย ICP-OES ใช้วิธี Bottom-up approach ตาม GUM [10] โดยรวบรวมแหล่งที่มาของความไม่แน่นอนแสดงด้วยแผนภูมิแก๊งปลา ดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 แหล่งที่มาของความไม่แน่นอน

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

3.1 ผลการหาค่าความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

ผลการทดสอบความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของอะลูมิเนียม แบเรียม ทองแดง เหล็ก ลิเทียม แมงกานีส และ สังกะสี ในช่วงความเข้มข้น 0-1.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม โดยเตรียมสารมาตรฐานผสมของอะลูมิเนียม แบเรียม ทองแดง เหล็ก ลิเทียม แมงกานีส และ สังกะสี ให้มีปริมาณ 0, 0.05, 0.10, 0.30, 0.50 และ 1.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เตรียมสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ ในช่วงความเข้มข้น 0-0.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม มีปริมาณ 0, 0.02, 0.03, 0.10 และ 0.50 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และเตรียมสารละลายมาตรฐานนิกเกิล ในช่วงความเข้มข้น 0-0.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม มีปริมาณ 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05 และ 0.10 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม แล้วนำไปสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นกับความเข้มแสงกับปริมาณโลหะพบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของทุกธาตุอยู่ในช่วง 0.9994-1.0000 ซึ่งมากกว่า 0.995 จึงสามารถเลือกช่วงการใช้งานที่ความเข้มข้นของแต่ละธาตุ ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ช่วงความเข้มข้นและช่วงการใช้งาน

ธาตุ	ช่วงความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	ช่วงความเข้มข้นการใช้งาน (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R ²)
อะลูมิเนียม	0-1.0	0.05-1.0	0.9999
แบเรียม	0-1.0	0.05-1.0	1.0000
โคบอลต์	0-0.5	0.02-0.5	1.0000
ทองแดง	0-1.0	0.05-1.0	0.9998
เหล็ก	0-1.0	0.05-1.0	0.9998
ลิเทียม	0-1.0	0.05-1.0	0.9994
แมงกานีส	0-1.0	0.05-1.0	0.9997
นิกเกิล	0-0.1	0.01-0.1	0.9998
สังกะสี	0-1.0	0.05-1.0	0.9996

3.2 ผลการหาขีดจำกัดการตรวจหาและขีดจำกัดการวัดปริมาณ

จากการสร้างกราฟมาตรฐานด้วย Spiked sample blank ที่ครอบคลุมช่วงการใช้งาน 5 ระดับ ตามตารางที่ 2 ระดับความเข้มข้นละ 3 ซ้ำ สามารถสรุปค่า LOD และค่า LOQ จากการคำนวณได้ดังตารางที่ 4 โดยค่า LOD ของโลหะทั้ง 9 ชนิดอยู่ในช่วง 0.004-0.035 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และค่า LOQ อยู่ในช่วง 0.008-0.070 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

ตารางที่ 4 ผลการทดสอบหาขีดจำกัดการตรวจหา (LOD) และขีดจำกัดการวัดปริมาณ (LOQ) ที่ได้จากการคำนวณ

ธาตุ	LOD (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	LOQ (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)
อะลูมิเนียม	0.027	0.054
แบเรียม	0.026	0.052
โคบอลต์	0.014	0.028
ทองแดง	0.024	0.048
เหล็ก	0.025	0.050
ลิเทียม	0.024	0.048
แมงกานีส	0.035	0.070
นิกเกิล	0.004	0.008
สังกะสี	0.022	0.044

อย่างไรก็ตาม ค่า LOQ ที่คำนวณได้ไม่เหมาะสมกับการปฏิบัติงานจริง จึงกำหนดค่า LOQ ใหม่เพื่อให้สะดวกในการเตรียมสารละลายมาตรฐานโลหะชนิดต่าง ๆ (Metal standard solution) และการเลือกขนาดปิเปตต์ (Volumetric pipet) ที่ระดับความเข้มข้นตามตารางที่ 5 และทำการพิสูจน์ความเที่ยงและความแม่นยำที่ความเข้มข้นดังกล่าว โดยที่ระดับความเข้มข้น 1 มิลลิกรัม/กิโลกรัม (1 ppm) กำหนดให้ค่า % recovery อยู่ในช่วงร้อยละ 80-110 และ % RSD ไม่เกินร้อยละ 11 [11] หากพิสูจน์แล้วพบว่าค่า LOQ ที่กำหนดดังกล่าวยังไม่มีความเที่ยงและความแม่นยำจึงเพิ่มระดับความเข้มข้นเพื่อหาขีดจำกัดการวัดปริมาณที่ถูกต้องต่อไป และทำการพิสูจน์ใหม่จนกว่าจะได้ค่าที่เหมาะสมและอยู่ในเกณฑ์ยอมรับ

ตารางที่ 5 ขีดจำกัดการตรวจหา (LOD) และขีดจำกัดการวัดปริมาณ (LOQ) ที่กำหนดใหม่

ธาตุ	LOD (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	LOQ (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)
อะลูมิเนียม	0.027	0.05
แบเรียม	0.026	0.05
โคบอลต์	0.014	0.02
ทองแดง	0.024	0.05
เหล็ก	0.025	0.05
ลิเทียม	0.024	0.05
แมงกานีส	0.035	0.05
นิกเกิล	0.004	0.01
สังกะสี	0.022	0.05

3.3 ผลการหาค่าความเที่ยงและความแม่นยำของวิธีทดสอบที่ขีดจำกัดการวัดปริมาณของวิธีทดสอบ (LOQ)

จากค่า LOQ ที่ปรับใหม่ในตารางที่ 5 ทำการพิสูจน์ความเที่ยงและความแม่นยำของวิธีโดยการทดสอบ Spike sample ที่มีค่าความเข้มข้นเท่ากับ LOQ จำนวน 10 ซ้ำ พบว่าวิธีทดสอบโลหะ 9 ชนิดได้แก่ อะลูมิเนียม แบริยม โคบอลต์ ทองแดง เหล็ก ลิเทียม แมงกานีส นิกเกิล และสังกะสี มี %RSD เป็นร้อยละ 3.4, 3.7, 1.6, 2.7, 2.6, 7.5, 6.1, 7.7 และ 5.9 ตามลำดับ ซึ่งไม่มากกว่าร้อยละ 11 ตามเกณฑ์การยอมรับ และค่าเฉลี่ยร้อยละปริมาณกลับคืนโลหะทั้ง 9 ชนิดอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้คือร้อยละ 80-110 ดังแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ร้อยละปริมาณกลับคืนโลหะของการทดสอบ Spike Sample ที่ระดับ LOQ

ครั้งที่	ร้อยละของปริมาณกลับคืนของโลหะ								
	Al	Ba	Co	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Zn
1	102.0	100.0	100.0	106.0	108.0	102.0	96.0	110.0	98.0
2	106.0	96.0	100.0	104.0	104.0	110.0	94.0	100.0	98.0
3	98.0	96.0	105.0	104.0	104.0	110.0	92.0	90.0	94.0
4	98.0	94.0	100.0	102.0	102.0	110.0	104.0	100.0	90.0
5	98.0	96.0	100.0	104.0	104.0	110.0	90.0	100.0	94.0
6	104.0	96.0	100.0	102.0	104.0	94.0	106.0	110.0	108.0
7	102.0	94.0	100.0	98.0	102.0	94.0	102.0	110.0	94.0
8	96.0	104.0	100.0	100.0	98.0	96.0	102.0	110.0	106.0
9	104.0	102.0	100.0	98.0	100.0	96.0	104.0	90.0	94.0
10	98.0	94.0	100.0	100.0	104.0	94.0	106.0	100.0	94.0
Mean $\pm$ SD	100.6 $\pm$ 3.41	97.2 $\pm$ 3.55	100.5 $\pm$ 0.10	101.8 $\pm$ 2.74	103.0 $\pm$ 2.71	101.6 $\pm$ 7.59	99.6 $\pm$ 6.02	102.0 $\pm$ 7.89	97.0 $\pm$ 5.75

3.4 ผลการหาค่าความความเที่ยงและความแม่นยำของช่วงการใช้งาน

การศึกษาความจำเพาะของวิธีการทดสอบโลหะในตัวอย่างพลาสติก โดยเติมสารละลายมาตรฐานโลหะ ได้แก่ อะลูมิเนียม แบริยม โคบอลต์ ทองแดง เหล็ก ลิเทียม แมงกานีส นิกเกิล และสังกะสี จำนวน 3 ระดับความเข้มข้นในตัวอย่างพลาสติก คือ ระดับต่ำ ระดับกลาง ระดับสูง ของช่วงการใช้งานกราฟมาตรฐาน พบว่า ปริมาณที่คืนกลับของโลหะทั้ง 9 ชนิด ทั้ง 3 ระดับที่เติมในตัวอย่างพลาสติก มีค่าอยู่ในเกณฑ์ยอมรับ คืออยู่ในช่วงร้อยละ 80-110 [11] โดยสามารถสรุป ดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 สรุปร้อยละปริมาณที่คืนกลับ (% recovery) ของโลหะที่เติมในตัวอย่างที่ระดับต่ำ (Spike 1) ระดับกลาง (Spike 2) และระดับสูง (Spike 3)

สารละลายมาตรฐานโลหะ	Spike 1		Spike 2		Spike 3	
	ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	% recovery $\pm$ SD	ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	% recovery $\pm$ SD	ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	% recovery $\pm$ SD
อะลูมิเนียม	0.050	100.6 $\pm$ 3.41	0.300	100.6 $\pm$ 3.17	1.00	99.8 $\pm$ 0.73
แบริยม	0.050	97.2 $\pm$ 3.55	0.300	100.8 $\pm$ 0.36	1.00	99.4 $\pm$ 0.55
โคบอลต์	0.020	100.5 $\pm$ 1.58	0.100	99.8 $\pm$ 0.42	0.50	99.3 $\pm$ 0.71

สารละลาย มาตรฐานโลหะ	Spike 1		Spike 2		Spike 3	
	ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม)	% recovery $\pm$ SD	ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม)	% recovery $\pm$ SD	ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม)	% recovery $\pm$ SD
ทองแดง	0.050	101.8 $\pm$ 2.74	0.300	98.9 $\pm$ 0.85	1.00	102.9 $\pm$ 0.75
เหล็ก	0.050	103.0 $\pm$ 2.71	0.300	98.2 $\pm$ 1.10	1.00	100.7 $\pm$ 0.83
ลิเทียม	0.050	101.6 $\pm$ 7.59	0.300	97.8 $\pm$ 2.78	1.00	100.9 $\pm$ 0.73
แมงกานีส	0.050	99.6 $\pm$ 6.02	0.300	98.5 $\pm$ 0.96	1.00	101.2 $\pm$ 0.75
นิกเกิล	0.010	102.0 $\pm$ 7.89	0.030	100.3 $\pm$ 2.92	0.10	100.9 $\pm$ 1.20
สังกะสี	0.050	97.0 $\pm$ 5.75	0.300	101.9 $\pm$ 1.63	1.00	101.1 $\pm$ 0.80

3.5 การประมาณค่าความไม่แน่นอน

จากผลการทดลองสามารถประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดสอบการแพร่กระจายของโลหะ อะลูมิเนียม แบเรียม โคบอลต์ ทองแดง เหล็ก ลิเทียม แมงกานีส นิกเกิล และสังกะสี ในสารละลายกรดอะซิติกร้อยละ 3 โดยมวลต่อปริมาตร ด้วยเครื่องอินดักทีฟ คัปเปิลพลาสมา-ออปติคอล อิมิสชัน สเปกโตรมิเตอร์ มีค่าความไม่แน่นอนขยายที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($k=2$) ได้ดังตารางที่ 7

ตารางที่ 7 ค่าความไม่แน่นอนของการทดสอบหาการแพร่กระจายของอะลูมิเนียม แบเรียม โคบอลต์ ทองแดง เหล็ก ลิเทียม แมงกานีส นิกเกิล และสังกะสี ในสารละลายกรดอะซิติกร้อยละ 3 (w/v)

ธาตุ	u_c (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	U_{expand} (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	ค่าความไม่แน่นอนของการ ทดสอบ (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)
อะลูมิเนียม	0.0044	0.0088	0.01
แบเรียม	0.0025	0.0050	0.01
โคบอลต์	0.0014	0.0028	0.005
ทองแดง	0.0031	0.0062	0.01
เหล็ก	0.0030	0.0060	0.01
ลิเทียม	0.0048	0.0096	0.01
แมงกานีส	0.0034	0.0068	0.01
นิกเกิล	0.0009	0.0018	0.005
สังกะสี	0.0040	0.0080	0.01

4. สรุป (Conclusion)

จากการศึกษาความใช้ได้ของวิธีทดสอบการแพร่กระจายของโลหะในสารละลายกรดอะซิติก ร้อยละ 3 โดยมวลต่อปริมาตร ด้วยเครื่องอินดักทีฟ คัปเปิลพลาสมา-ออปติคอล อิมิสชัน สเปกโตรมิเตอร์ โดยตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะที่แสดงสมบัติของวิธีทดสอบ ได้แก่ ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง ค่าขีดจำกัดการตรวจหาและขีดจำกัดการวัดปริมาณ การหาค่าความความเที่ยงและความแม่นยำของช่วงการใช้งาน พบว่าเป็นไปตามเกณฑ์กำหนด มีความเที่ยงและความแม่นยำตลอดช่วงการใช้งาน และมีค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบของแต่ละธาตุไม่เกินร้อยละ 20 [12] วิธีการทดสอบนี้ผ่านการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี มีความเหมาะสมต่อการนำไปปฏิบัติงาน ดังนั้น ห้องปฏิบัติการสามารถนำวิธีดังกล่าวมาใช้ทดสอบหาการแพร่กระจายของโลหะในสารละลายกรดอะซิติก ร้อยละ 3 โดยมวลต่อปริมาตรได้

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณผู้บังคับบัญชาและบุคลากรศูนย์ทดสอบวัสดุสัมผัสอาหารของอาเซียน กรมวิทยาศาสตร์บริการ ที่คอยสนับสนุนและให้คำแนะนำ ทำให้การดำเนินงานในครั้งนี้สำเร็จตามวัตถุประสงค์

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] COMMISSION REGULATION (EU) NO. 10/2011 OF 14 JANUARY 2011. *Plastic material and articles intended to come into contact with food* [online]. Official Journal of the European Union. 2011. [viewed 14 June 2019]. Available from: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32011R0010>.
- [2] COMMISSION REGULATION (EU) 2016/1416 OF 24 AUGUST 2016. *Amending and correcting Regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food* [online]. Official Journal of the European Union. 2016. [viewed 14 June 2019]. Available from: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32016R1416>.
- [3] COMMISSION REGULATION (EU) 2017/752 OF 28 APRIL 2017. *Amending and correcting Regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food* [online]. Official Journal of the European Union. 2017. [viewed 14 June 2019]. Available from: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32017R0752>.
- [4] HE, JIN-FENG, XIN-GUANG LV, QIN-BAO LIN, ZHONG LI, JIA LIAO, CAI-YUN XU and WEN-JUN ZHONG. Migration of metal elements from polylactic acid dinner plate into acidic food simulant and its safety evaluation. *Food Packaging and Shelf Life*. 2019, **22**, 100381.
- [5] MARTIN, T.D., BROCKHOFF, C.A., CREED, J.T. and EMMC METHODS WORK GROUP. *Method 200.7: Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry* [online]. U.S. EPA., Revision 4.4, Cincinnati, OH, 1994. [viewed 14 June 2019]. Available from: http://www.epa.gov/waterscience/methods/method/files/200_7.pdf.
- [6] MARTIN, T.D. *Method 200.5. Determination of trace elements in drinking water by axially viewed inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry* [online]. U.S. EPA., Washington, DC. 2003. [viewed 14 June 2019]. Available from: https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NERL&dirEntryId=103916&simpleSearch=1&searchAll=200.5.
- [7] SAROJAM, P. *Application note: ICP-Optical emission spectroscopy, analysis of wastewater for metals using ICP-OES* [online]. PerkinElmer, USA. [viewed 21 February 2020]. Available from: https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_MetalsinWastewater.pdf.
- [8] BRITISH STANDARDS. *BS EN 13130-1:2004. Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics substances subject to limitation - Part 1: Guide to test methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food simulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food simulants*. Brussel: European committee for Standardization. 2004.
- [9] BRATINOVA S., B. RAFFAEL and C. SIMONEAU. *Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials*. Publication office of the European Union. 2009.
- [10] R. BETTENCOURT DA SILVA, and A. WILLIAMS. *EURACHEM/CITAC Guide: Setting and using target uncertainty in chemical measurement* [online]. 2015. [viewed 14 June 2019]. Available from: www.eurachem.org.
- [11] AOAC. *Appendix F: Guidelines for standard method performance requirements* [online]. AOAC international. 2016. [viewed 15 November 2018]. Available from: http://www.eoma.aoac.org/app_f.pdf.
- [12] ดวงกมล เชาวนศรีหมุด, จิตวิไล เวฬุวนารักษ์, จิรพรรณ โรมา และนุชรินทร์ พลหงส์. การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบปริมาณ แคดเมียม โคโรเนียม ตะกั่ว โมลิบดีนัมและนิกเกิลที่ละลายจากภาชนะหุงต้ม เหล็กกล้าไร้สนิม. *Bulletin of Applied Sciences*. 2561, 7(7), 18-23.

การพัฒนาเครื่องปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ

Development of automatic meniscus adjustment instrument

8

วีระชัย วาริยาตร์^{1*}, อัจฉราวรรณ วัฒนหัตถกรรม¹, ศักดิ์สิทธิ์ ดีอ่ำ¹

Weerachai Variyart^{1*}, Acharawan Wattanahuttakum¹, Saksit Deeum¹

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาเครื่องปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ โดยได้ทำการออกแบบโครงสร้างของชุดควบคุมการปรับระดับ เมนิสคัสแบบอัตโนมัติและโปรแกรมซอฟต์แวร์คอมพิวเตอร์สำหรับควบคุมการทำงาน โครงสร้างของเครื่องประกอบด้วยชุดอุปกรณ์ 3 ส่วนหลัก คือ ชุดจับปิเปตที่ได้รับการออกแบบมาสำหรับการจับปิเปตขนาดต่าง ๆ ตั้งแต่ 1 มิลลิลิตร ถึง 100 มิลลิลิตร สามารถควบคุมการปรับระดับขึ้น-ลงและอัตราเร็วได้ด้วยมอเตอร์ชุดดูดและปล่อยของเหลวให้เข้าออกปิเปตด้วยมอเตอร์ (Water pump) ที่เชื่อมต่อกับโปรแกรมการประมวลผลภาพแบบ Real time และชุดจับปิเปตถูกขยายภาพแบบดิจิทัลไมโครสโคปที่เคลื่อนที่ได้ทั้งแนวแกน x, y และ z

ส่วนโปรแกรมซอฟต์แวร์คอมพิวเตอร์สำหรับควบคุมการทำงานของเครื่องปรับระดับเมนิสคัสที่นักวิจัยได้ออกแบบและพัฒนาขึ้นมาเองภายใต้ชื่อ DSS Pipette calibration สามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพทั้งในส่วนของการควบคุมตำแหน่งของปิเปตด้วยมอเตอร์ การควบคุมการดูดปล่อยของเหลวด้วยปั๊ม การแสดงภาพบนจอคอมพิวเตอร์แบบ Real time เพื่อใช้ตรวจสอบระดับของของเหลว และการควบคุมของเหลวที่ตำแหน่ง Meniscus ให้เป็นแบบอัตโนมัติ เพื่อให้ผู้ปฏิบัติงานสามารถปรับระดับ Meniscus ให้อยู่ตำแหน่งที่ถูกต้อง

ผลการทดสอบประสิทธิภาพของการใช้เครื่องปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้วิธีการตวงวัดแบบเดิมที่ไม่เป็นระบบอัตโนมัติ พบว่าการใช้เครื่องมือที่พัฒนาขึ้นมาทำให้ผลการวัดปริมาตรของเครื่องแก้วชนิดปิเปตที่มีความแม่นยำและความเที่ยงของการวัดมากขึ้น (Accuracy and precision) อีกทั้งยังช่วยลดความผิดพลาดที่เกิดจากทักษะความเชี่ยวชาญของผู้ปฏิบัติงาน (Human error) ในการปรับระดับเมนิสคัสให้อยู่บนระดับขีดบอกปริมาตร (Meniscus setting) ที่ผู้ปฏิบัติงานไม่สามารถปรับระดับเมนิสคัสให้อยู่ตำแหน่งขีดบอกปริมาตรได้

Abstract

This research is aimed to develop an automatic meniscus adjustment instrument. Its structure and computer software for system controlling are designed and constructed. This designed instrument is equipped with three main parts. Firstly, a pipet holder set is designed for holding the pipette with nominal capacities in the range of 1 ml to 100 ml. The speed and the movement in up-down direction are controlled by motor. Secondly, the set of the liquid suction and release system is the part controlled by the water pump connected to the computer programme and linked to the digital image processing system in real time. Thirdly, the microscope holder set is for holding the digital microscope device, which can move in x y and z axis directions. Our computer software, named as DSS Pipette calibration, is also specially developed to control the entire system of the automatic meniscus adjustment instrument. It efficiently works for operating activities such as the motorized adjustment of the pipette position, the pump controller for suction and release system, the presence of the real-time image processing on the computer screen to view the meniscus, and the meniscus adjustment at the graduation line.

The performance of the automatic meniscus adjustment instrument can be examined by the actual volume determination of pipettes. The results obtained from using the developed device show the better measurement accuracy and precision when compared with the result obtained from using the conventional method. This tool also plays an important role in reducing the human error from meniscus setting at the graduation line.

คำสำคัญ: การปรับระดับเมนิสคัส ความแม่นยำการวัด ความเที่ยงการวัด

Keywords: Meniscus setting, Measurement accuracy, Measurement precision

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author e-mail address: acharawan@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

การปฏิบัติงานด้านการวัดและการสอบเทียบนั้นจำเป็นต้องคำนึงถึงความถูกต้องแม่นยำเพื่อให้ได้ผลการวัดที่ยอมรับและน่าเชื่อถือ การสอบเทียบด้านปริมาตรเป็นหนึ่งในสาขาการสอบเทียบที่เกี่ยวข้องกับการตรวจวัดเพื่อให้ได้ปริมาตรที่ถูกต้อง ซึ่งการตรวจวัดให้ได้ปริมาตรที่ถูกต้องนั้นนอกจากผู้ใช้งานต้องเลือกเครื่องมือให้เหมาะสมแล้ว การตรวจให้ถูกวิธีตามหลักการหรือตามมาตรฐานก็เป็นสิ่งที่จะต้องกระทำด้วย การตรวจปริมาตรของเหลวหรือเตรียมสารละลายในงานวิเคราะห์ / ตรวจสอบ / ทดสอบภายในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ทดสอบด้านต่าง ๆ เช่น เคมี ชีวภาพ สิ่งแวดล้อม อาหารและยา ถือเป็นขั้นตอนแรกสำหรับงานวิเคราะห์ทดสอบทางเคมี หากขั้นตอนการตรวจวัดปริมาตรซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญไม่ได้อัตราส่วนที่ถูกต้องตั้งแต่แรกแล้ว ผลการทดสอบก็ผิดพลาด และท้ายสุดก็ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ได้มาตรฐาน ดังนั้น เราควรให้ความสำคัญกับเครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้วัด วิธีการวัด และผู้ปฏิบัติงาน การวัดปริมาตรให้ถูกต้องจึงจำเป็นต้องเลือกใช้เครื่องมือแก้ววัดปริมาตรให้เหมาะสมด้วยเช่นกัน ปิเปตต์เป็นหนึ่งในเครื่องมือแก้ววัดปริมาตรที่มีความถูกต้องสูงและใช้มากในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ทดสอบ โดยเฉพาะในส่วนของภาคอุตสาหกรรมนั้นที่อาจจะเกี่ยวข้องในเรื่องของการประกันคุณภาพ การควบคุมคุณภาพของสินค้าและผลิตภัณฑ์ให้เป็นไปตามมาตรฐานที่กำหนดไว้ เพื่อสร้างความเชื่อมั่นและความน่าเชื่อถือให้แก่ทั้งผู้ผลิตและผู้บริโภคสินค้า ยกตัวอย่าง การใช้เครื่องมือแก้วปิเปตต์ในงานวิเคราะห์ทดสอบต่าง ๆ เช่น การตรวจสอบการปนเปื้อนของโลหะหนัก (สารหนู ตะกั่ว และแคดเมียม) ในยาสมุนไพร [1-3] การวิเคราะห์หาโปรตีนในผลิตภัณฑ์ปรุงรสอาหารในกลุ่มอุตสาหกรรมอาหาร [4-5] และการวิเคราะห์หาสารเคมีอันตรายที่ปนเปื้อนมาจากภาชนะบรรจุภัณฑ์พลาสติก [6-9] หากเตรียมตัวอย่างผิดก็กระทบต่อผลการทดสอบ สินค้าที่ผลิตออกมานั้นก็จะไม่ได้คุณภาพ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในกลุ่มอุตสาหกรรมด้านยาที่ต้องควบคุม หากยาที่ผลิตนั้นไม่สอดคล้องตามเกณฑ์มาตรฐานการผลิตยาอันเนื่องมาจากการผสมยาในปริมาณที่ไม่ถูกต้อง เมื่อนำผลิตภัณฑ์ออกจำหน่ายสู่ท้องตลาด ก็จะทำให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพผู้บริโภคจนถึงขั้นเสียชีวิตได้ เช่นเดียวกับกลุ่มอุตสาหกรรมอาหาร หากเราต้องส่งสินค้าและผลิตภัณฑ์ที่วิเคราะห์แล้วไม่ผ่านเกณฑ์มาตรฐานนี้ออกสู่ตลาดต่างประเทศ อาจถูกประเทศคู่ค้าสั่งห้ามนำเข้าสินค้านั้น จนกว่าสินค้านั้นจะได้รับการผลิตและทดสอบว่าได้เป็นไปตามมาตรฐานสากลหรือตามกฎหมายที่ประเทศคู่ค้ากำหนดไว้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ถือเป็นการสร้างความเสียหายทางเศรษฐกิจนับเป็นมูลค่ามหาศาล [10-11]

โรงงานอุตสาหกรรมที่ผลิตสินค้าให้ได้ตามมาตรฐานนั้นจะมีห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ทดสอบเพื่อดำเนินการทดสอบคุณภาพของสินค้า การวิเคราะห์จะทำโดยเจ้าหน้าที่ที่มีทักษะความรู้ความสามารถ มีความชำนาญในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ รวมถึงเครื่องมือแก้ววัดปริมาตร ต้องเลือกใช้เครื่องมือแก้วที่เหมาะสมและอ่านปริมาตรเครื่องมือแก้วอย่างถูกวิธี การอ่านหรือวัดปริมาตรของเหลวต้องมองในระดับสายตา แล้วปรับระดับให้ห้องน้ำหรือส่วนโค้งล่างสุดของเมนิสคัส (Meniscus) อยู่บนขีดบอกปริมาตรของปิเปตต์ [12-13] หากผู้ปฏิบัติงานปรับระดับเมนิสคัสอยู่ตำแหน่งบนหรือล่างของขีดบอกระดับ ก็จะทำให้ปริมาตรของของเหลวมากหรือน้อยกว่าที่ต้องการ และจากผลการทดสอบความชำนาญสาขาการสอบเทียบปิเปตต์ในปี พ.ศ. 2562 ที่จัดโดยกรมวิทยาศาสตร์บริการ มีห้องปฏิบัติการจำนวนมากจากหน่วยงานทั้งภาครัฐ (ร้อยละ 23) และเอกชน (ร้อยละ 77) ที่เข้าร่วมกิจกรรมครั้งนี้ ผลการประเมินทางสถิติพบว่า มีจำนวนห้องปฏิบัติการมากถึงร้อยละ 50 ที่รายงานผลการวัดค่าปริมาตรปิเปตต์แตกต่างจากค่าปริมาตรอ้างอิง ซึ่งหนึ่งในสาเหตุสำคัญของความผิดพลาดในการวัดก็มาจากผู้ปฏิบัติงานที่ขาดทักษะการใช้เครื่องมือแก้วและอ่านค่าปริมาตรไม่ถูกต้อง [14] และส่วนใหญ่ก็มาจากห้องปฏิบัติการของภาคเอกชนที่รวมถึงผู้ประกอบการ โรงงาน และภาคอุตสาหกรรม หากห้องปฏิบัติการทดสอบในภาคอุตสาหกรรมไม่สามารถวัดค่าได้ถูกต้องแม่นยำแล้ว สินค้าที่ผลิตออกมานั้นย่อมจะมีคุณภาพไม่ได้ตามมาตรฐานที่กำหนดไว้

ความต้องการที่จะลดความผิดพลาดที่เกิดจากการวัดของผู้ปฏิบัติงาน ทำให้ห้องปฏิบัติการสอบเทียบด้านปริมาตรของกรมวิทยาศาสตร์บริการ มีแนวคิดที่จะพัฒนาเครื่องปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ พร้อมทั้งพัฒนาโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อควบคุมระบบขับเคลื่อนมอเตอร์ ระบบการควบคุมการดูดและปล่อยของเหลว รวมทั้งโปรแกรมสำหรับการปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ โดยการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีการประมวลผลภาพแบบ Real time ด้วย Digital image processing ซึ่งจะมีกล้องสำหรับขยายและบันทึกภาพ Meniscus ทำให้ผู้ปฏิบัติงานมองผ่านจอรับภาพที่ขยายภาพ Meniscus ให้เห็นชัดเจน ช่วยป้องกันมิให้ผู้ปฏิบัติงานมีปัญหาด้านสายตาที่เกิดจากการเพ่งมองเป็นระยะเวลานาน และผู้ปฏิบัติงานสามารถปรับระดับได้ตรงตำแหน่งเดิมหรือใกล้เคียงกับตำแหน่งเดิม ทำให้ได้ผลการการวัดถูกต้องน่าเชื่อถือ

งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาชุดควบคุมการปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติสำหรับเครื่องมือแก้วชนิดปิเปตต์ เพื่อใช้ในงานวิเคราะห์ทดสอบและสอบเทียบที่ต้องการความถูกต้องแม่นยำสูง

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

การพัฒนาเครื่องปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติจะดำเนินงานใน 2 ส่วน หลัก คือ

2.1 การสร้างชุดควบคุมการปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ

2.1.1 การออกแบบโครงสร้างของชุดควบคุมการปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ

2.1.2 การออกแบบและเขียนโปรแกรมควบคุมเชื่อมต่อกับฮาร์ดแวร์ผ่านไมโครคอนโทรลเลอร์สำหรับควบคุมระบบการจ่ายของเหลวในปิเปตต์และการปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ

2.2 การทดสอบประสิทธิภาพของชุดควบคุมการปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ

2.2.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี

2.2.1.1 เครื่องแก้วปริมาตรชนิดปิเปตต์แบบ Volumetric pipette ขนาดความจุ 1-100 มิลลิลิตร จำนวน 7 ตัวอย่าง และปิเปตต์แบบ Graduated pipette ขนาด 1 - 25 มิลลิลิตร จำนวน 5 ตัวอย่าง ที่ระดับชั้นความถูกต้อง Class AS ซึ่งถูกผลิตตามมาตรฐาน ISO 648 : 2008 [15] และ ISO 835 : 2007 [16] ตามลำดับ ซึ่งมีค่าอ้างอิงมาตรฐานตามใบรับรองผลการสอบเทียบจากหน่วยงานที่ได้รับการรับรองจากสถาบัน Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH (DAkkS) จากประเทศสาธารณรัฐเยอรมนี

2.2.1.2 เครื่องชั่งอิเล็กทรอนิกส์ยี่ห้อ Sartorius

- Model : ME 215S, Readability : 0.00001 g, Capacity : 210 g

- Model : ME 414S, Readability : 0.0001 g, Capacity : 410 g

2.2.1.3 น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

2.2.1.4 ขวดชั่งสาร

2.2.2 วิธีการสอบเทียบ

หลักการสอบเทียบปิเปตต์คือการชั่งน้ำหนักของน้ำที่ถูกปล่อยออกจากปิเปตต์ภายใต้สภาวะแรงเนื่องจากอัตราเร่งความโน้มถ่วงของโลก (Gravimetric force) แล้วนำค่าน้ำหนักที่ได้มาคำนวณหาปริมาตรที่ถูกต้อง ณ อุณหภูมิอ้างอิงที่ 20 องศาเซลเซียส (Volume at the reference temperature of 20°C) ตามมาตรฐาน BS EN ISO 4787:2011 [12] หรือ ASTM E 542-01 (Reapproved 2012) [13] ห้องปฏิบัติการได้ดำเนินการสอบเทียบปิเปตต์ขนาดต่าง ๆ ทั้งแบบวิธีปกติที่ไม่ใช้ชุดเครื่องมือ และใช้เครื่องปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติที่พัฒนานั้นมาสอบเทียบเครื่องแก้ว แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานอ้างอิงของปิเปตต์ที่มีใบรับรองผลการสอบเทียบจาก DAkkS ซึ่งวิธีการสอบเทียบปกตินั้นจะดำเนินการโดยเริ่มจากดูน้ำเข้าไปในปิเปตต์จนระดับน้ำอยู่เหนือขีดปริมาตร จากนั้นปรับระดับ Meniscus ณ ขีดปริมาตรและปล่อยน้ำสู่ภาชนะรองรับแล้วนำไปชั่ง ส่วนการสอบเทียบโดยใช้เครื่องปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัตินั้น จะเป็นแบบอัตโนมัติตั้งแต่การเริ่มการควบคุมการดูน้ำเข้าปิเปตต์จนถึงขั้นตอนการปรับระดับ Meniscus ณ ขีดบอกริมาตร

2.2.3 การคำนวณค่าปริมาตรของปิเปตต์ ณ อุณหภูมิอ้างอิงที่ 20 องศาเซลเซียส จะคำนวณโดยใช้สมการที่ (1)

$$V_{20} = (I_L - I_E) \left[\frac{1}{(\rho_w - \rho_A)} \right] \left[1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right] [1 - \alpha(t_w - 20)] \quad (1)$$

แทนค่า $m = I_L - I_E$ จะได้

$$V_{20} = m \left[\frac{1}{(\rho_w - \rho_A)} \right] \left[1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right] [1 - \alpha(t_w - 20)] \quad (2)$$

เมื่อ V_{20} ปริมาตรของเครื่องแก้วที่อุณหภูมิอ้างอิงที่ 20 °C (cm³ หรือ ml)

I_L = น้ำหนักของภาชนะที่มีน้ำกลั่นบรรจุอยู่ (g)

I_E = น้ำหนักของภาชนะเปล่า (g)

P_W = ความหนาแน่นของน้ำ (g/cm³)

P_A = ความหนาแน่นของอากาศขณะสอบเทียบ (g/cm³)

P_B = ความหนาแน่นของมวลมาตรฐานในเครื่องชั่ง (กำหนดให้มีค่าเท่ากับ 8.0 g/cm³)

α = สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงปริมาตรเนื่องจากความร้อนสำหรับวัสดุที่ใช้ทำเครื่องแก้ว ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)

t_w = อุณหภูมิของน้ำขณะสอบเทียบ ($^{\circ}\text{C}$)

2.2.4 การคำนวณค่าความไม่แน่นอนของผลการวัดปริมาตรเป็นค่าความไม่แน่นอนขยาย [17-18] ที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่ (3)

$$U = k \times u_c \quad (3)$$

เมื่อ k = Coverage factor ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

u_c = ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานรวม

และ

$$u_c(V_{20}) = \sqrt{c_A^2 u_A^2 + c_m^2 u_{B1}^2 + c_m^2 u_{B2}^2 + c_m^2 u_{L1}^2 + c_m^2 u_{L2}^2 + c_m^2 u_{Rep1}^2 + c_m^2 u_{Rep2}^2 + c_m^2 u_{R1}^2 + c_m^2 u_{R2}^2 + c_m^2 u_{tw}^2 + c_m^2 u_{ta}^2 + c_p^2 u_p^2 + c_h^2 u_h^2 + c_\alpha^2 u_\alpha^2 + c_{mc}^2 u_{mc}^2}$$

เมื่อ U_A = ค่าความไม่แน่นอนที่เกิดจากการวัดซ้ำ

U_{B1} = ค่าความไม่แน่นอนของเครื่องชั่ง (ภาชนะเปล่า)

U_{B2} = ค่าความไม่แน่นอนของเครื่องชั่ง (ภาชนะที่บรรจุน้ำ)

U_{L1} = ค่าความไม่แน่นอนจาก linearity ของเครื่องชั่ง (ภาชนะเปล่า)

U_{L2} = ค่าความไม่แน่นอนจาก linearity ของเครื่องชั่ง (ภาชนะที่บรรจุน้ำ)

U_{Rep1} = ค่าความไม่แน่นอนจาก reproducibility ของเครื่องชั่ง (ภาชนะเปล่า)

U_{Rep2} = ค่าความไม่แน่นอนจาก reproducibility ของเครื่องชั่ง (ภาชนะที่บรรจุน้ำ)

U_{R1} = ค่าความไม่แน่นอนจาก readability ของเครื่องชั่ง (ภาชนะเปล่า)

U_{R2} = ค่าความไม่แน่นอนจาก readability ของเครื่องชั่ง (ภาชนะที่บรรจุน้ำ)

U_{tw} = ค่าความไม่แน่นอนจากอุณหภูมิของน้ำ

U_{ta} = ค่าความไม่แน่นอนจากอุณหภูมิของห้อง

U_p = ค่าความไม่แน่นอนจากความดันบรรยากาศ

U_h = ค่าความไม่แน่นอนจากความชื้นสัมพัทธ์

U_α = ค่าความไม่แน่นอนจากสัมประสิทธิ์การขยายตัวของเครื่องแก้ว

U_{mc} = ค่าความไม่แน่นอนจากการปรับปริมาตรหรือปรับระดับ Meniscus ณ ขีดบอกปริมาตร

และค่า c เป็น Sensitivity coefficient ซึ่งคำนวณโดยใช้ Partial derivatives ของสมการ (2) จะได้

$$c_m = \frac{\partial V_{20}}{\partial m}, c_{t_w} = \frac{\partial V_{20}}{\partial t_w}, c_{t_a} = \frac{\partial V_{20}}{\partial t_a}, c_p = \frac{\partial V_{20}}{\partial P}, c_h = \frac{\partial V_{20}}{\partial h}, c_\alpha = \frac{\partial V_{20}}{\partial \alpha}, c_A = 1 \text{ และ } c_{mc} = 1$$

3 ผลและวิจารณ์ (Result and discussion)

3.1 ผลการออกแบบโครงสร้างของชุดควบคุมการปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ

ส่วนประกอบของชุดควบคุมการปรับระดับเมนิสคัสนั้นประกอบด้วย 3 ส่วนหลัก ดังนี้

3.1.1 ส่วนอุปกรณ์สำหรับจับปีเปตต์ที่สามารถควบคุมการปรับระดับขึ้น-ลงได้ด้วยระบบไฟฟ้าที่สามารถปรับความเร็วได้ตามต้องการ อีกทั้งยังสามารถควบคุมได้จากโปรแกรมคอมพิวเตอร์หรือจากแผงควบคุมหน้าเครื่องปรับระดับ ประกอบด้วยอุปกรณ์ย่อย ดังนี้

3.1.1.1 รางเคลื่อนที่ (Linear guide) สำหรับเลื่อนปีเปตต์ขึ้น-ลง ซึ่งด้านบนของรางนั้นมีท่อนแลสสำหรับใส่ท่อหยดเพื่อต่อเข้ากับปลายด้านบนของปีเปตต์

3.1.1.2 ตัวจับปิเปตต์ (Pipette holder) เพื่อจับยึดปิเปตต์ที่มีความจุตั้งแต่ 1-100 มิลลิลิตร

3.1.1.3 แท่นวางเครื่องปรับระดับเมนิสคัสที่ทำจากวัสดุอลูมิเนียมสีดำ ขนาดประมาณ 550 x 500 x 20 มิลลิเมตร พร้อมขาปรับระดับ แท่นวางนี้ใช้สำหรับยึดอุปกรณ์ ข้อ 1.1 และ 1.2 ให้ตั้งอยู่ในแนวฉาก

3.1.1.4 Pipette Adapter ด้านหนึ่งต่อกับท่อสำหรับระบบดูดและปล่อยของเหลว ส่วนอีกด้านหนึ่งต่อกับปลายบนของปิเปตต์ ซึ่งใช้กับปิเปตต์ที่มีความจุตั้งแต่ 1-100 มิลลิลิตร

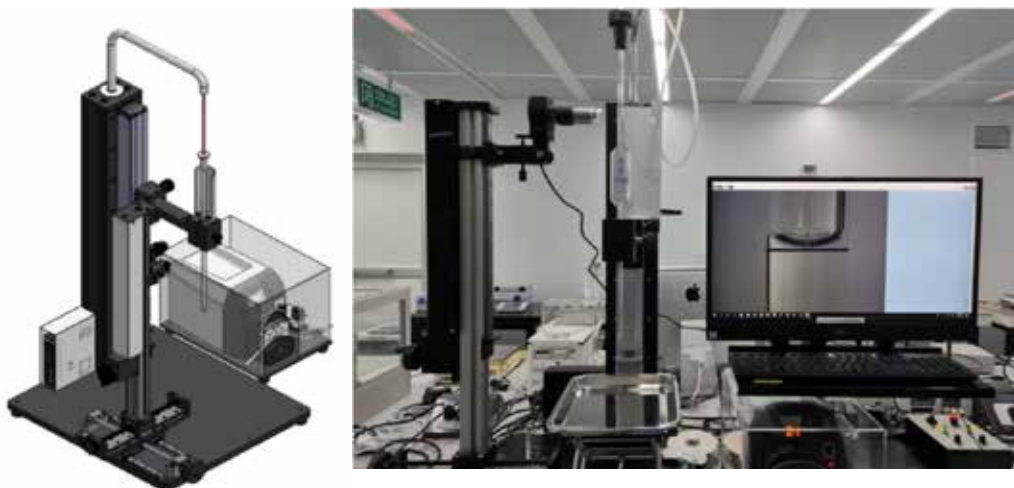
3.1.2 ส่วนอุปกรณ์สำหรับการดูดและปล่อยของเหลวให้เข้าออกปิเปตต์ด้วยมอเตอร์ (Water pump) ที่จะเชื่อมต่อกับโปรแกรมการประมวลผลภาพแบบ Real time ด้วย Digital image processing เพื่อให้การทำงานของชุดควบคุมการปรับระดับเมนิสคัสเป็นแบบอัตโนมัติ อีกทั้งยังควบคุมการทำงานระบบวาล์ว เพื่อปล่อยน้ำจากปิเปตต์ลงในภาชนะรองรับที่เตรียมไว้

3.1.3 ส่วนอุปกรณ์สำหรับจับกล้องดิจิทัลไมโครสโคปที่สามารถปรับเลื่อนด้วยมือเพื่อให้เคลื่อนที่ได้ทั้งแนวแกน x, y และ z ซึ่งในส่วนนี้นักวิจัยได้ทำการปรับแผนและออกแบบให้อุปกรณ์ส่วนนี้ถูกขับเคลื่อนด้วยมือแทนการขับเคลื่อนแบบอัตโนมัติเนื่องจากงบประมาณที่มีจำกัด อุปกรณ์ย่อยของส่วนนี้มี ดังนี้

- ตัวจับกล้องดิจิทัลไมโครสโคป (Digital microscope holder) และกล้องขยายที่ใช้เพื่อรับและบันทึกภาพขณะปรับระดับ Meniscus และขยายภาพ Meniscus ให้เห็นชัดโดยผ่านจอรับภาพ มีกำลังขยายจากตัวเลนส์ปรับได้ตั้งแต่ 10-200 เท่า มีเลนส์ตัดแสงสะท้อน Polarizer เพื่อใช้ลดแสงสะท้อนจากผิวแก้วของปิเปตต์ และสามารถเชื่อมต่อผ่านช่อง USB ของคอมพิวเตอร์ และมีโปรแกรมสำหรับบันทึกภาพ

- รางเคลื่อนที่ (Linear guide) สำหรับเลื่อนกล้องขึ้น-ลง (แกน z) ด้วยการใช้มือหมุนจากแกนราง
- รางเคลื่อนที่ (Linear guide) สำหรับเลื่อนกล้องในแนวซ้าย-ขวา หน้า-หลัง (แกน x, y) ด้วยการใช้มือหมุนจากแกนราง

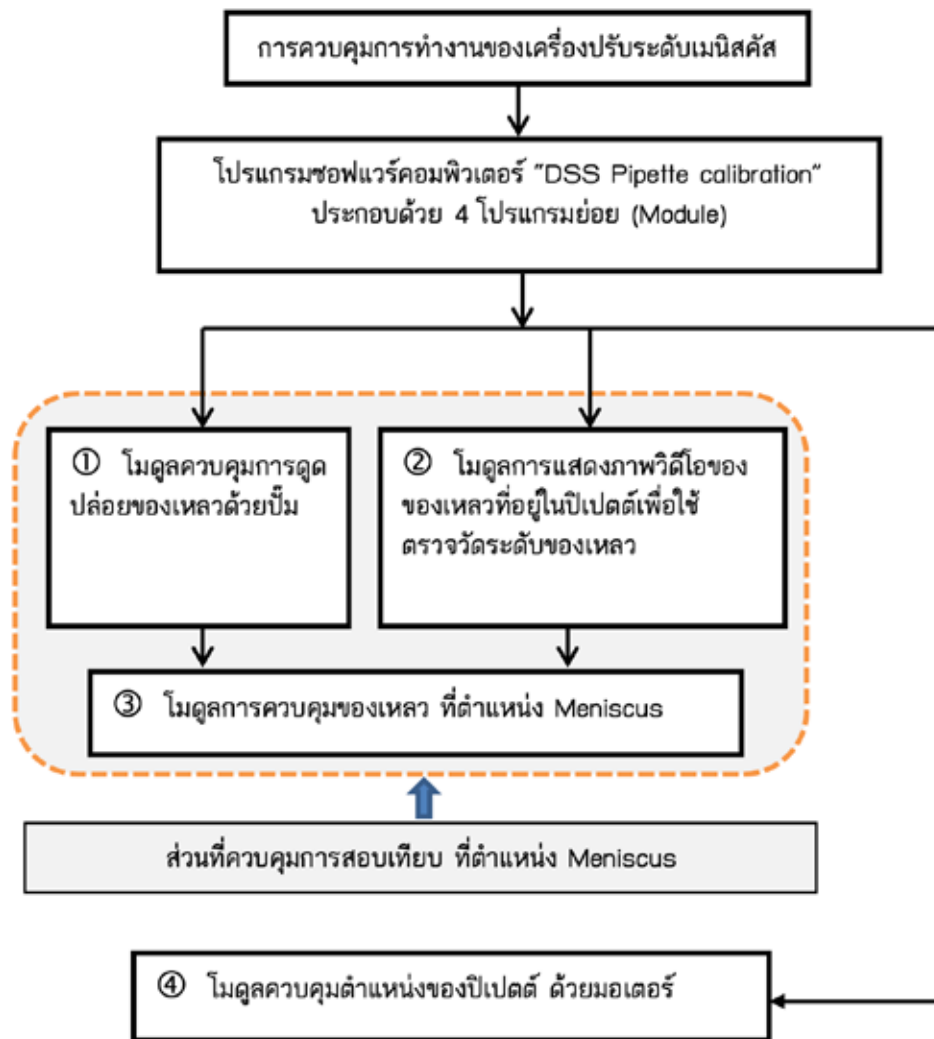
ภาพการออกแบบและตัวเครื่องปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติที่ได้รับการประกอบแล้วเสร็จนั้นเป็นไปตามรูปที่ 1



รูปที่ 1 โครงสร้างที่ได้ออกแบบ (ซ้าย) เครื่องปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติที่ประกอบและติดตั้ง (ขวา)

3.2 การออกแบบและเขียนโปรแกรมควบคุมการทำงานของชุดปรับระดับเมนิสคัสด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์

นักวิจัยได้พัฒนาและออกแบบโปรแกรมคอมพิวเตอร์ด้วย Visual basic version 2005 เพื่อควบคุมการทำงานของชุดปรับระดับเมนิสคัส ตั้งชื่อว่า “DSS Pipette calibration” ประกอบด้วยโปรแกรมย่อยหรือที่เรียกว่าโมดูล (Module) ทั้งหมด 4 โมดูล ตามผังที่แสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ผังโปรแกรมการควบคุมการทำงานของเครื่องปรับระดับเมนิสคัส

รายละเอียดแต่ละโมดูลเป็น ดังนี้

3.2.1 โมดูลการควบคุมการดูดปล่อยของเหลวด้วยปั๊ม

การใช้ชุดควบคุมการปรับระดับเมนิสคัสที่แบบเป็นอัตโนมัตินั้น จะต้องดำเนินการออกแบบวงจรและเขียนโปรแกรมควบคุมการเชื่อมต่อกับส่วนฮาร์ดแวร์ผ่านไมโครคอนโทรลเลอร์ เพื่อควบคุมระบบการดูดจ่ายของเหลวในปิเปตต์ ประกอบด้วย 3 โปรแกรมย่อย ดังนี้

3.2.1.1 วงจรที่ทำงานร่วมกับส่วน Servo motor สำหรับสั่งการมอเตอร์ควบคุมการเคลื่อนที่ของรางเคลื่อนที่ (Linear guide) ที่ติดอยู่กับตัวจับปิเปตต์ (Pipette holder) ให้เลื่อนปิเปตต์ขึ้น-ลง ในแนวแกน z ช่วยให้ผู้ปฏิบัติงานสามารถบังคับการเคลื่อนที่ของรางได้จากปุ่มควบคุมที่อยู่ติดกับแท่นวางเครื่อง

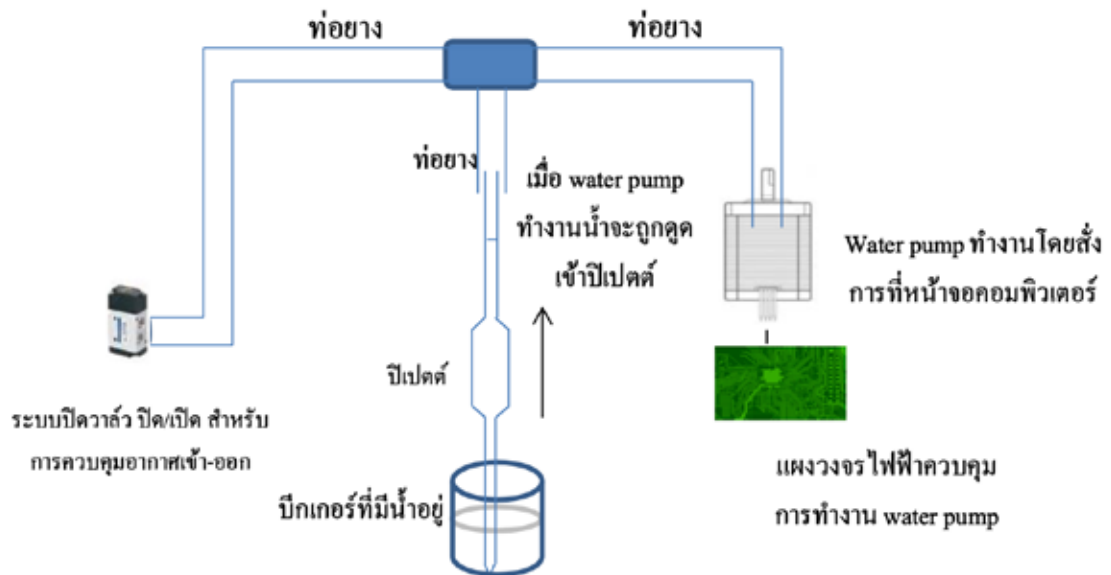
3.2.1.2 โปรแกรมสำหรับทำงานร่วมกับชุดควบคุมการทำงานของ Servo motor (Servo motor controller) เพื่อควบคุมการเคลื่อนที่ของรางเคลื่อนที่ (Linear guide) ที่ติดอยู่กับตัวจับปิเปตต์ (Pipette holder) ให้เลื่อนปิเปตต์ขึ้น-ลงในแนวแกน z โดยผู้ปฏิบัติงานสั่งการผ่านหน้าจอคอมพิวเตอร์ได้ ซึ่งโปรแกรมนี้นักวิจัยได้พัฒนาและออกแบบโปรแกรมเอง

3.2.1.3 โปรแกรมการเชื่อมต่ออุปกรณ์สำหรับการดูด-ปล่อยของเหลวเข้าสู่ปิเปตต์ด้วยมอเตอร์ (Water pump) สามารถควบคุมผ่านคอมพิวเตอร์โดยสั่งให้มอเตอร์หมุนในทิศทางที่ดูดของเหลวเข้า และหมุนในทิศทางตรงข้ามเพื่อปล่อยของเหลวออก

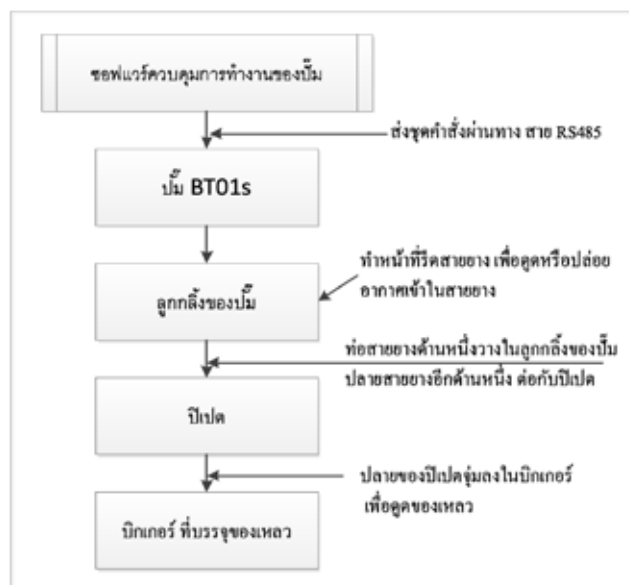
โปรแกรมดังกล่าวยังสามารถเชื่อมต่อกับโปรแกรมการประมวลผลภาพแบบ Real time ด้วย Digital image processing เพื่อให้การทำงานของชุดควบคุมการปรับระดับเมนิสคัสเป็นแบบอัตโนมัติ อีกทั้งยังควบคุมการทำงานของระบบวาล์วให้เปิดหรือปิดโดยหากเปิดวาล์วก็เพื่อปล่อยน้ำจากปีเปตต์ลงในภาชนะรองรับที่เตรียมไว้ หากปิดวาล์วก็จะใช้เมื่อต้องการดูดน้ำเข้าปีเปตต์

นอกจากนี้ ยังควบคุมการทำงานของปั๊ม BT101S ผ่านทางการเชื่อมต่อด้วย RS485 ด้วยรูปแบบการสื่อสารชนิด Modbus สามารถควบคุมความเร็วและทิศทางการดูดหรือปล่อยของเหลวของปีเปตต์ได้

ระบบการดูดปล่อยของเหลวในรูปที่ 3 โดยปลายของสายยางด้านหนึ่งอยู่ในปั๊ม ขณะที่อีกปลายหนึ่งของท่อสายยางต่อกับปีเปตต์ เมื่อปั๊มหมุนในทิศทางทวนเข็มนาฬิกา ลูกกลิ้งของปั๊มจะรีดอากาศออกจากสายยาง ซึ่งเป็นการดูดอากาศออกทำให้ของเหลวถูกดูดเข้าไปปีเปตต์ และเมื่อปั๊มหมุนในทิศทางตามเข็มนาฬิกา จะทำงานตรงกันข้าม ทำให้ของเหลวถูกปล่อยออกจากปีเปตต์ ทิศทางและความเร็วการหมุนของปั๊มจะถูกสั่งผ่านทางโปรแกรมน้อยตามรูปที่ 4 (รูปโปรแกรมเฉพาะส่วนการควบคุมการทำงานของปั๊ม)



รูปที่ 3 ระบบการดูดปล่อยของเหลวเข้าสู่ปีเปตต์ด้วยระบบควบคุมการทำงานของปั๊ม



รูปที่ 4 ผังสรุปโมดูลสำหรับการควบคุมการดูดปล่อยของเหลวด้วยปั๊ม

3.2.2 โมดูลการแสดงผลภาพวิดีโอของของเหลวที่อยู่ในปิเปตต์เพื่อใช้ตรวจวัดระดับของเหลว

ทำหน้าที่ควบคุมการทำงานของกล้องดิจิทัลไมโครสโคปที่แสดงผลภาพแบบ Real-time ซึ่งเป็นอุปกรณ์หลักที่สำคัญในงานวิจัยนี้ เพื่อให้ขยายภาพขีดบอกปริมาตรของปิเปตต์ และคุณสมบัติที่สำคัญ 2 ประการ คือ

- มีอัตราการขยายภาพสูงถึง 200 เท่า บางรุ่นสามารถขยายได้ถึง 1,000 เท่า อย่างไรก็ตาม ในการวิจัยนี้ใช้ประมาณ 20 เท่า ซึ่งเพียงพอกับความต้องการ

- เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ได้ง่าย ทำให้สามารถเขียนโปรแกรมรองรับ และแสดงผลภาพแบบ Real-time

ถึงแม้ว่ากล้องนี้จะมีโปรแกรมสำหรับการแสดงผลภาพแบบสำเร็จรูป แต่นักวิจัยได้พัฒนาโปรแกรมน้อยขึ้นมาเพื่อใช้แสดงผลภาพแบบ Real-time ที่ทำงานเช่นเดียวกับโปรแกรมสำเร็จรูปของบริษัท โปรแกรมน้อยนี้รวมอยู่ในชุดคำสั่งในโปรแกรม DSS Pipette calibration เพื่อควบคุมการทำงานของชุดเครื่องมือที่นักวิจัยได้ออกแบบไว้ให้สามารถปรับระดับให้เป็นแบบอัตโนมัติ (Fully automatic system) โดยใช้เทคนิค Image processing จากภาพที่เป็นแบบ Real-time

3.2.3 โมดูลควบคุมของเหลว ที่ตำแหน่ง Meniscus

เป็นโปรแกรมที่นำโมดูลการควบคุมการดูดปล่อยของเหลวด้วยปั๊ม และโมดูลการแสดงผลภาพวิดีโอของของเหลวที่อยู่ในปิเปตต์เพื่อใช้ตรวจวัดระดับของเหลวมารวมในการทำงาน ก่อนใช้โปรแกรมน้อยนี้ ต้องเริ่มจากสั่งให้ปั๊มดูดของเหลวจนอยู่เหนือเส้นขีดบอกปริมาตรที่ต้องการสอบเทียบ แล้วให้โปรแกรมน้อยเริ่มทำงาน มีขั้นตอนของการทำงาน ตามแผนภาพในรูปที่ 5 ดังนี้

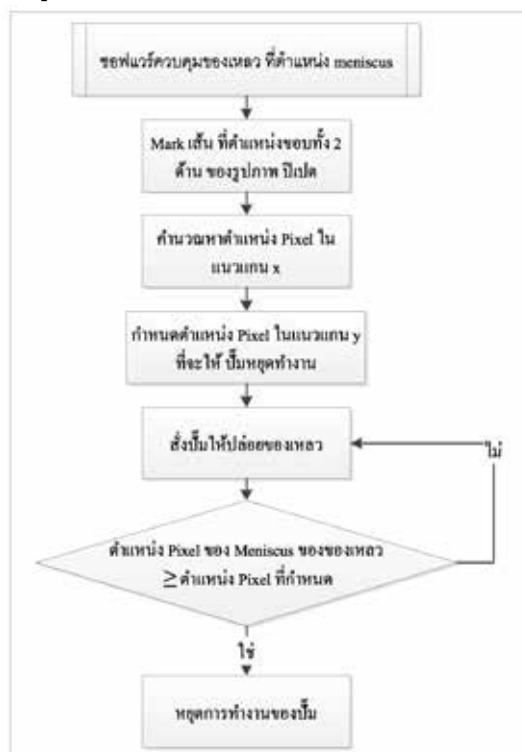
1. ตรวจสอบรูปภาพที่กล้องวิดีโอจับภาพได้ ให้วางเส้นตรงในแนวนอง ที่ขอบทั้ง 2 ด้านของปิเปตต์

2. คำนวณหาตำแหน่ง Pixel ในแนวนอน x โดยเฉลี่ยจาก Pixel ของเส้นตรงที่ขอบทั้ง 2 ด้านของปิเปตต์ ที่ได้ทำเครื่องหมายไว้

3. กำหนดตำแหน่ง Pixel ในแนวนอน y ซึ่งเป็นตำแหน่งของระดับปริมาตรที่ต้องการสอบเทียบ โดยวางเส้นตรงในแนวระนาบที่รูปภาพปิเปตต์

4. เมื่อกดปุ่มให้เริ่มทำงาน จะส่งคำสั่งให้ปั๊มปล่อยของเหลวออกจากปิเปตต์

5. ตรวจสอบรูปภาพจากกล้องวิดีโอ โดยวิเคราะห์ตำแหน่ง Pixel ของ Meniscus ทั้งในแนวนอน x และ y โดย Pixel ในแนวนอน x จะยึดถือค่าเดียวกับที่ได้คำนวณในข้อ 2 ส่วนค่า Pixel ในแนวนอน y จะนำมาเปรียบเทียบกับ ค่า Pixel ที่ได้กำหนดไว้ในข้อ 3 เมื่อมีค่าน้อยกว่า ปั๊มจะยังคงทำงานเพื่อปล่อยของเหลวต่อไป แต่เมื่อมีค่าเท่ากันหรือมากกว่า โปรแกรมจะสั่งให้ปั๊มหยุดทำงาน พร้อมกับบันทึกรูปภาพของปิเปตต์ที่ตำแหน่งนี้



รูปที่ 5 ผังแสดงการควบคุมของเหลวที่ตำแหน่ง Meniscus

3.2.4 โมดูลการควบคุมตำแหน่งของปิเปตต์ด้วยมอเตอร์

ทำหน้าที่ควบคุมเซอร์โวมอเตอร์ขนาด 100 องศา ที่ติดตั้งมาพร้อมกับแกนกล เมื่อมอเตอร์หมุนจะควบคุมให้แกนกลเลื่อนขึ้นหรือลงได้ การทำงานของโปรแกรมย่อยนี้เป็นไปตามรูปที่ 6 โดยโปรแกรมจะส่งคำสั่งการควบคุมมอเตอร์ผ่านทางสาย RS232 โดยส่งไปที่การ์ด Arduino Uno ซึ่งจะแปลงคำสั่งส่งต่อไปที่วงจรอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้ควบคุมมอเตอร์ โดยใช้สัญญาณพัลส์ขับมอเตอร์ และส่งต่อไปให้กับเซอร์โวมอเตอร์ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ขับมอเตอร์โดยตรง



รูปที่ 6 แสดงการควบคุมตำแหน่งของปิเปตต์ด้วยมอเตอร์

3.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพของชุดควบคุมการปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ

การทดสอบประสิทธิภาพของเครื่องปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ ทำโดยการนำเครื่องมือดังกล่าวมาใช้ในการบวกลบเทียบเครื่องแก้ว เพื่อหาค่าปริมาตรที่คำนวณหาค่าปริมาตรที่ถูกต้อง ณ อุณหภูมิอ้างอิงที่ 20 องศาเซลเซียส (Volume at the reference temperature of 20°C) ตามวิธีมาตรฐาน

ตารางที่ 1 และ 2 แสดงค่าผลการวัดปริมาตร (จากการวัดซ้ำ 5 ครั้ง) และค่าความไม่แน่นอนของการวัดจากการสอบเทียบของเครื่องแก้วปิเปตต์แบบ Volumetric pipette และ Graduated pipette โดยใช้วิธีการสอบเทียบแบบปกติและการใช้เครื่องปรับระดับเมนิสคัส ซึ่งตารางที่ 1 และ 2 นั้นจะเปรียบเทียบกับค่าอ้างอิงมาตรฐานจากหน่วยงานที่ได้รับการรับรองจาก DAkkS

ตารางที่ 1 ผลการวัด volumetric pipette โดยใช้วิธีแบบปกติและการใช้เครื่องปรับระดับเมนิสคัส เปรียบเทียบกับค่าอ้างอิงมาตรฐานจากหน่วยงานที่ได้รับการรับรองจาก DAkkS

ขนาดความจุ (มิลลิลิตร)	ค่าจากหน่วยงานที่ได้รับการรับรอง จาก DAkkS		ผลการสอบเทียบโดยวิธีปกติ		ผลการสอบเทียบโดยโดยใช้เครื่อง ปรับระดับ	
	ปริมาตร (มิลลิลิตร)	±ค่าความไม่ แน่นอน (มิลลิลิตร)	ปริมาตร (มิลลิลิตร)	±ค่าความไม่ แน่นอน (มิลลิลิตร)	ปริมาตร (มิลลิลิตร)	±ค่าความไม่ แน่นอน (มิลลิลิตร)
1	0.9975	0.0015	0.9991	0.0020	0.9963	0.0020
2	2.0025	0.0025	2.0031	0.0020	2.0021	0.0020
5	4.9980	0.0021	4.9989	0.0024	5.0000	0.0024
10	9.9992	0.0031	9.9969	0.0030	10.0029	0.0030
25	25.005	0.009	24.9968	0.0050	25.0127	0.0050

ขนาดความจุ (มิลลิลิตร)	ค่าจากหน่วยงานที่ได้รับการรับรอง จาก DAkKS		ผลการสอบเทียบโดยวิธีปกติ		ผลการสอบเทียบโดยโดยใช้เครื่อง ปรับระดับ	
	ปริมาตร (มิลลิลิตร)	±ค่าความไม่ แน่นอน (มิลลิลิตร)	ปริมาตร (มิลลิลิตร)	±ค่าความไม่ แน่นอน (มิลลิลิตร)	ปริมาตร (มิลลิลิตร)	±ค่าความไม่ แน่นอน (มิลลิลิตร)
50	49.999	0.010	50.0204	0.010	49.9872	0.010
100	100.014	0.014	100.0501	0.015	99.9948	0.015

ตารางที่ 2 ผลการวัด Graduated pipette โดยใช้วิธีแบบปกติและการใช้เครื่องปรับระดับเมนิสคัส เปรียบเทียบกับค่าอ้างอิงมาตรฐานจากหน่วยงานที่ได้รับการรับรองจาก DAkKS

ขนาดความจุ (มิลลิลิตร)	ค่าจากหน่วยงานที่ได้รับการรับรอง จาก DAkKS		ผลการสอบเทียบโดยวิธีปกติ		ผลการสอบเทียบโดยโดยใช้เครื่อง ปรับระดับ	
	ปริมาตร (มิลลิลิตร)	±ค่าความไม่ แน่นอน (มิลลิลิตร)	ปริมาตร (มิลลิลิตร)	±ค่าความไม่ แน่นอน (มิลลิลิตร)	ปริมาตร (มิลลิลิตร)	±ค่าความไม่ แน่นอน (มิลลิลิตร)
1	1.0003	0.0012	1.002	0.0040	1.00025	0.0040
2	1.9999	0.0017	2.0023	0.0040	2.0021	0.0040
5	4.994	0.005	5.0028	0.0060	5.0010	0.0060
10	10.021	0.009	10.0331	0.0060	10.0282	0.0060
25	25.012	0.016	25.0373	0.012	25.0316	0.012

3.4 วิเคราะห์ผลการทดสอบ

การประเมินผลการสอบเทียบปิเปตต์ระหว่างการใช่วิธีแบบปกติและวิธีการใช้เครื่องปรับระดับเมนิสคัสอัตโนมัติ เปรียบเทียบผลการวัดกับค่าอ้างอิงมาตรฐานจากหน่วยงานที่ได้รับการรับรองจาก DAkKS (ตารางที่ 1 และ 2) ห้องปฏิบัติการใช้วิธีการประเมินผลโดยเลือกใช้ E_n number [19] ที่คำนวณจากผลต่างระหว่างผลการวัดของห้องปฏิบัติการกับค่าอ้างอิง หารด้วยรากที่สองของผลรวมกำลังสองของค่าความไม่แน่นอนที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ของห้องปฏิบัติการและค่าอ้างอิง ดังแสดงในสมการด้านล่างนี้

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

เมื่อ x คือ ผลการวัดของห้องปฏิบัติการ

X คือ ค่าอ้างอิง (Assigned value) จากห้องปฏิบัติการอ้างอิง

U_{lab} คือ ค่าความไม่แน่นอนของห้องปฏิบัติการที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

U_{ref} คือ ค่าความไม่แน่นอนของค่าอ้างอิงที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

สำหรับเกณฑ์การประเมิน E_n number เป็นดังนี้

ถ้า $|E_n| \leq 1$ แสดงว่าผลการสอบเทียบอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ (Satisfactory)

ถ้า $|E_n| > 1$ แสดงว่าผลการสอบเทียบไม่อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ (Unsatisfactory)

ผลการประเมิน E_n number จากตารางที่ 3 และตารางที่ 4 พบว่า ผลการวัดปิเปตต์ บางตัวอย่างได้ค่า $|E_n| > 1$ เมื่อใช้วิธีปกติสอบเทียบ ซึ่งไม่อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ แต่เมื่อทำการสอบเทียบตัวอย่างเดียวกันโดยใช้เครื่องปรับระดับอัตโนมัติ พบว่าค่า $|E_n| \leq 1$ แสดงว่าผลการสอบเทียบเป็นที่น่าพอใจอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

ตารางที่ 3 ค่า E_n number ของตัวอย่าง Volumetric pipette จากตารางที่ 1 จากการสอบเทียบโดยใช้วิธีแบบปกติและใช้เครื่องปรับระดับอัตโนมัติ เปรียบเทียบกับค่าอ้างอิงมาตรฐานจากหน่วยงานที่ได้รับการรับรองจาก DAkkS

ขนาดความจุ (มิลลิลิตร)	E_n number ($ E_n $)	
	โดยวิธีปกติ	โดยใช้เครื่องปรับระดับ
1	0.64	0.48
2	0.19	0.12
5	0.28	0.63
10	0.53	0.86
25	0.8	0.75
50	1.51*	0.83
100	1.76*	0.94
หมายเหตุ * หมายถึง ค่า $ E_n > 1$		

ตารางที่ 4 ค่า E_n number ของตัวอย่าง Graduated pipette จากตารางที่ 2 จากการสอบเทียบโดยใช้วิธีแบบปกติและใช้เครื่องปรับระดับอัตโนมัติ เปรียบเทียบกับค่าอ้างอิงมาตรฐานจากหน่วยงานที่ได้รับการรับรองจาก DAkkS

ขนาดความจุ (มิลลิลิตร)	E_n number ($ E_n $)	
	โดยวิธีปกติ	โดยใช้เครื่องปรับระดับ
1	0.41	0.01
2	0.55	0.51
5	1.13*	0.90
10	1.12*	0.67
25	1.26*	0.98
หมายเหตุ * หมายถึง ค่า $ E_n > 1$		

สาเหตุที่ทำให้ได้ค่า E_n number อยู่ในเกณฑ์ที่ไม่ยอมรับนั้นอาจเกิดจากความผิดพลาดจากการปรับระดับตำแหน่ง Meniscus ณ ขีดบอกปริมาตร การสอบเทียบแบบเดิมนั้นอาจทำให้ผู้ปฏิบัติงานปรับระดับท้องน้ำสูงหรือต่ำกว่าขีดบอกปริมาตร มีผลทำให้การวัดปริมาตรของปิเปตต์ผิดพลาด แต่การใช้ชุดปรับระดับอัตโนมัติจะมีกล้องขยายช่วยให้ผู้ปฏิบัติงานเห็นภาพท้องน้ำชัดเจนยิ่งขึ้น อ่านขีดปริมาตรได้ง่าย ลดความคลาดเคลื่อนจากการวัดซ้ำหลาย ๆ ครั้ง ทำให้เกิดความเที่ยงในการวัดมากยิ่งขึ้น ซึ่งยืนยันได้จากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation, SD) ของผลการวัดในตารางที่ 5 และ 6 ที่แสดงให้เห็นว่า ผลการใช้ชุดปรับระดับอัตโนมัติให้ค่าการวัดซ้ำที่ดีกว่าการสอบเทียบโดยวิธีปกติ จากตารางดังกล่าวพบว่า ค่า SD ที่ใช้ชุดเครื่อง

ปรับระดับเพียง 1 ค่าเท่านั้นที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับการใช้วิธีสอบเทียบปกติ คือตัวอย่างปิเปตต์ที่มีความจุ 2 มิลลิลิตร แต่มีค่าสูงกว่าเพียงเล็กน้อย ส่วนตัวอย่างปิเปตต์อื่น ๆ ที่มีขนาดความจุน้อยกว่า 10 มิลลิลิตร ล้วนมีค่า SD ที่ต่ำกว่าเมื่อใช้วิธีการสอบเทียบปกติ ซึ่งอาจเนื่องมาจากการควบคุมการปรับระดับ ณ ตำแหน่งเมนิสคัสสำหรับปิเปตต์ที่มีปริมาตรน้อย ๆ ที่ระบบ Hardware บางตัวอาจยังไม่มีประสิทธิภาพมากพอในการควบคุมการปล่อยของเหลวซึ่งจะต้องปรับเปลี่ยนอุปกรณ์บางตัวเพื่อความเหมาะสม

ตารางที่ 5 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลการวัดของตัวอย่าง Volumetric pipette จากตารางที่ 1 จากการสอบเทียบโดยใช้วิธีแบบปกติและใช้เครื่องปรับระดับอัตโนมัติ

ขนาดความจุ (มิลลิลิตร)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	
	โดยวิธีปกติ	โดยใช้เครื่องปรับระดับ
1	0.0005	0.0001
2	0.0006	0.0008
5	0.0006	0.0005
10	0.0007	0.0006
25	0.003	0.001
50	0.001	0.001
100	0.001	0.001

ตารางที่ 6 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลการวัดของตัวอย่าง Graduated pipette จากตารางที่ 2 จากการสอบเทียบโดยใช้วิธีแบบปกติและใช้เครื่องปรับระดับอัตโนมัติ

ขนาดความจุ (มิลลิลิตร)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	
	โดยวิธีปกติ	โดยใช้เครื่องปรับระดับ
1	0.0007	0.0005
2	0.001	0.0005
5	0.001	0.001
10	0.001	0.0005
25	0.006	0.001

4. สรุป (Conclusion)

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยที่เกิดจากแนวคิดที่จะพัฒนาเทคโนโลยีนวัตกรรมและซอฟต์แวร์เพื่อใช้สำหรับปรับระดับเมนิสคัสให้เป็นแบบอัตโนมัติ โดยการพัฒนาเครื่องปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติดำเนินงานใน 2 ส่วน คือ การสร้างชุดควบคุมการปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ และการทดสอบประสิทธิภาพของชุดควบคุมการปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติ

ชุดควบคุมการปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัตินั้น ประกอบด้วยเครื่องปรับระดับเมนิสคัสและโปรแกรมคอมพิวเตอร์ควบคุมการทำงาน โครงสร้างของชุดควบคุมที่เป็น Hardware ประกอบด้วย

- ส่วนอุปกรณ์จับปิเปตต์ที่ควบคุมการปรับระดับขึ้น-ลงด้วยระบบไฟฟ้าสามารถปรับความเร็วได้ตามต้องการ
- ส่วนอุปกรณ์การดูดจ่ายน้ำเข้าสู่ปิเปตต์ด้วยมอเตอร์ ที่เชื่อมต่อกับโปรแกรมการประมวลผลภาพแบบ Real time
- ส่วนอุปกรณ์จับกล้องดิจิทัลไมโครสโคปที่ปรับเลื่อนได้ด้วยมือเพื่อให้เคลื่อนที่ได้ทั้งแนวแกน x, y และ z

โปรแกรมควบคุมการทำงานของเครื่องปรับระดับเมนิสคัสชื่อว่า DSS Pipette calibration สามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทั้งในส่วนของการควบคุมตำแหน่งของปิเปตต์ด้วยมอเตอร์ การควบคุมการดูดปล่อยของเหลวด้วยปั๊ม การแสดงภาพบนจอคอมพิวเตอร์แบบ Real time เพื่อใช้ตรวจสอบระดับของของเหลวและการควบคุมของเหลวที่ตำแหน่ง Meniscus ให้เป็นแบบอัตโนมัติ เพื่อให้ผู้ปฏิบัติงานสามารถปรับระดับ Meniscus ให้อยู่ตำแหน่งที่ถูกต้อง

การทดสอบประสิทธิภาพของชุดควบคุมการปรับระดับเมนิสคัสแบบอัตโนมัติเพื่อใช้สอบเทียบเครื่องแก้วประเภทปิเปตต์ทั้งแบบ Volumetric pipette และแบบ Graduated pipette นั้นได้ผล ดังนี้

- ผลการวัดมีความถูกต้องแม่นยำสูง (High accuracy and precision) ลดความผิดพลาดที่เกิดจากทักษะความเชี่ยวชาญของผู้ปฏิบัติงาน (Human error) ทำให้ลดความคลาดเคลื่อนจากการวัดซ้ำหลาย ๆ ครั้ง
- ผู้ปฏิบัติงานสามารถปรับระดับ Meniscus ได้ตรงตำแหน่งขีดบอกปริมาตรโดยการมองผ่านจอร์ับภาพที่ขยายภาพให้เห็นชัดเจน ช่วยป้องกันมิให้ผู้ปฏิบัติงานมีปัญหาด้านสายตาที่เกิดจากการเพ่งมองเป็นระยะเวลานาน

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณคณะผู้บริหารของกรมวิทยาศาสตร์บริการทุกท่านเป็นอย่างสูงที่ได้ให้การสนับสนุนการดำเนินงานวิจัยนี้ และช่วยผลักดันให้โครงการสำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ นอกจากนี้ ยังให้คำปรึกษา คำแนะนำ รวมถึงข้อคิดเห็นอันเป็นประโยชน์ต่อการวิจัยและพัฒนางานด้านการวัดและการสอบเทียบให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา. ประกาศสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา เรื่อง หลักเกณฑ์การพิจารณาขึ้นทะเบียนตำรับยาแผนโบราณเกี่ยวกับมาตรฐานการปนเปื้อนเชื้อจุลินทรีย์ และโลหะหนัก. *ราชกิจจานุเบกษา*. 21 เมษายน 2547, เล่มที่ 121 ตอนพิเศษที่ 43ง, 40-42.
- [2] สุภาณี ดวงธีรปรีชา จิราหนู แจ่มทวีกุล ประภาพรรณ สุขพรรณ และปรัชญาพร อินทองแก้ว. การพัฒนาและตรวจสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์สารหนู ตะกั่ว และแคดเมียมในยาสมุนไพร. *วารสารกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์*. 2558, ฉบับพิเศษ, 1 กรกฎาคม-กันยายน, 20-33.
- [3] จิตรา ชัยวัฒน์ จิราหนู แจ่มทวีกุล สันติพงศ์ วงศ์เพ็ญทักษ์ และปรัชญาพร อินทองแก้ว. ความปลอดภัยของยาจากสมุนไพรในบัญชียาหลักแห่งชาติ. *วารสารกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์*. 2557, กรกฎาคม-กันยายน, 56(3), 123-124.
- [4] กระทรวงสาธารณสุข. ประกาศกระทรวงสาธารณสุข เรื่องผลิตภัณฑ์ปรุงรสที่ได้จากการย่อยโปรตีน ของถั่วเหลือง. *ราชกิจจานุเบกษา*. 14 มิถุนายน 2553, เล่มที่ 127 ตอนพิเศษที่ 74 ง, 46-48.
- [5] นิภาภรณ์ ลักษณะสมยา และจินตนา กิจเจริญวงศ์. การประเมินความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์โปรตีนในผลิตภัณฑ์ปรุงรสที่ได้จากการย่อยโปรตีนของถั่วเหลืองโดยการเปรียบเทียบกับผลระหว่างห้องปฏิบัติการที่มีความเชี่ยวชาญ. *วารสารกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์*. 2558, ฉบับพิเศษ 1 กรกฎาคม-กันยายน, 54-71.
- [6] กระทรวงสาธารณสุข. ประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 295 (พ.ศ. 2548) เรื่อง กำหนดคุณภาพ หรือมาตรฐานของภาชนะบรรจุจากพลาสติก. *ราชกิจจานุเบกษา*. 6 มกราคม 2549, เล่มที่ 123 ตอนพิเศษ 1 ง, 10-11, เอกสารแนบท้าย 1-3.
- [7] GOETZ, GRETCHEN. *BPA Banned from Baby Bottles, Sippy Cups* [online]. Food Safety News, 18 July 2012. [viewed 11 June 2016]. Available from: <http://www.foodsafetynews.com/2012/07/bpa-banned-from-baby-bottles-sippy-cups/#.V2DPctJ97cs>.

- [8] อูมา บริบูรณ์, ศศิธร หอมดำรงวงศ์ และภัสสะริน สายสุวรรณ. การศึกษาปริมาณ บิสฟีนอล เอ ฟีนอล และ พี-ที-บิวทิลฟีนอล ที่แพร่อกจากขวดนมและภาชนะบรรจุอาหารสำหรับเด็กชนิดพอลิคาร์บอเนตที่สภาวะต่างๆ. *วารสารกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์*. 2558, กรกฎาคม-กันยายน, 57(3), 205-218.
- [9] บริษัทตรวจสอบมาตรฐานและความปลอดภัยของสินค้าและบริการ. *วารสารข่าววิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจากบริษัทเชลล์ [ออนไลน์]*. ๕.5, พฤษภาคม 2557. [อ้างถึงวันที่ 12 มิถุนายน 2559]. เข้าถึงจาก : http://ostc.thaiembdc.org/13th/wp-content/uploads/2014/06/05-May-2014-newsletter_final.pdf
- [10] กองพัฒนาระบบและรับรองมาตรฐานสินค้าพืช กรมวิชาการเกษตร. *สิงคโปร์แจ้งเตือนปัญหาสารตกค้างในพืชผักส่งออกจากไทย* [ออนไลน์]. 5 กุมภาพันธ์ 2558. [อ้างถึงวันที่ 13 มิถุนายน 2559]. เข้าถึงจาก : <http://www.doa.go.th/psco/index.php?option=comcontent&view=article&id=234:2015-02-05-13-31-43&catid=42:2010-08-06-04-08-08&Itemid=71>.
- [11] ผู้จัดการออนไลน์. พบยาฆ่าแมลง-สารเคมีปนเปื้อนสินค้ากว่า 200 รายการ มะกัน-อียูตีกลับ. ผู้จัดการ 360° รายสัปดาห์ [ออนไลน์]. 5 ตุลาคม 2549. [อ้างถึงวันที่ 13 มิถุนายน 2559]. เข้าถึงจาก: <http://www2.manager.co.th/iBizChannel/ViewNews.aspx?NewsID=9490000124378>
- [12] BRITISH STANDARD INSTITUTE and EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION AND INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *BS EN ISO 4787:2011. Laboratory glassware–volumetric instruments–methods for testing of capacity and for use*. 2011.
- [13] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM E542-01 (Reapproved 2012). Standard practice for calibration of laboratory volumetric apparatus*. 2016.
- [14] DEPARTMENT OF SCIENCE SERVICE. CENTER FOR LABORATORY PROFICIENCY TESTING. *Final Report 2018 : Calibration of volumetric pipette*. 2018.
- [15] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 648:2008. Laboratory glassware–Single-volume pipettes*. 2008.
- [16] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 835:2007. Laboratory glassware–Graduated pipettes*. 2007.
- [17] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Technical report ISO/TR 20461:2000. Determination of uncertainty for volume measurements made using the gravimetric method*. 2000.
- [18] JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY. *JCGM 100:2008. Evaluation of measurement Data–Guide to the expression of uncertainty in measurement*. 2008.
- [19] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION/INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. *ISO/IEC 17043:2010. Conformity assessment general requirements for proficiency testing*. 2010.

การพัฒนาระบบปรับตั้งภายในแบบอัตโนมัติพร้อมหน่วยความจำ สำหรับเครื่องชั่งน้ำหนักอิเล็กทรอนิกส์

The development of automatic internal adjustment system with memory for electronic balances

9

จิตตกานต์ อินเทียง^{1*}, สมโภชน์ บุญสนธิ^{1**}, วิชิต ศิริโชค^{2**}
Jittakant Intiang^{1*}, Sompote Boonsanit^{2**}, Wichit Sirichote^{2**}

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะปรับปรุงระบบปรับตั้งภายในแบบอัตโนมัติ (Automatic internal adjustment system) ของเครื่องชั่งที่ได้พัฒนาขึ้นมาก่อนหน้านี้ให้มีหน่วยความจำที่บันทึกข้อมูลประวัติการปรับตั้ง ได้แก่ เวลา อุณหภูมิ ความชื้น ความดัน และจำนวนครั้งที่ทำการปรับตั้ง โดยข้อมูลเหล่านี้จะถูกบันทึกไว้ในหน่วยความจำ SD card ในงานวิจัยนี้จะทำการประกอบระบบตรวจวัด (Sensor) ที่ใช้วัดค่าอุณหภูมิ ความชื้น ความดันบรรยากาศ และเวลา เข้ากับระบบควบคุมการทำงาน (Microcontroller) ที่มีส่วนสำหรับเก็บข้อมูลในรูปแบบ SD card โดยมีการเขียนโปรแกรมควบคุมการปรับตั้งเครื่องชั่งน้ำหนักด้วยภาษา C ผ่านการเชื่อมต่อแบบ RS232 และโปรแกรมบันทึกข้อมูลการปรับตั้งลงในหน่วยความจำ SD card เมื่ออุณหภูมิหรือเวลาเปลี่ยนแปลงระบบปรับตั้งจะทำงานและบันทึกสถานะการปรับตั้งลงในหน่วยความจำ SD card จากผลการทดลองพบว่าเครื่องชั่งน้ำหนักที่ใช้ในงานวิจัยได้รับการปรับตั้งเมื่ออุณหภูมิหรือเวลาเปลี่ยนแปลงไป พร้อมทั้งสามารถบันทึกข้อมูลสถานะของการปรับตั้งไว้ในหน่วยความจำ SD card ได้

Abstract

This research is aimed to improve the previous developed automatic internal adjustment system to be included with the memory unit for recording condition (time, temperature, humidity, atmospheric pressure) and number of the adjustment activated. The information is recorded in SD memory card. The sensor system (time, temperature, humidity, atmospheric pressure) and the microcontroller system with SD memory card slot will be assembled together. The C language program is used to control the adjustment system via RS232 port and also command the recording of the condition of automatic adjustment system into the memory unit. When the setting parameters are changed (temperature or time), the adjustment system will be activated and then record the information into the SD memory card. The experiment shows that the electronic balance used in this research is adjusted automatically when temperature or time is changed and also recording the information into the SD memory card.

คำสำคัญ: ระบบปรับตั้งภายใน อัตโนมัติ เครื่องชั่งน้ำหนักอิเล็กทรอนิกส์ หน่วยความจำ

Keywords: Internal adjustment, Automatic, Electronic balance, Memory

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

²สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

* e-mail address: jittakant@dss.go.th

**Corresponding author e-mail address: snboonsanit@yahoo.com, wichit.sirichote@gmail.com

1. บทนำ (Introduction)

เครื่องชั่งน้ำหนักเป็นเครื่องมือวัดที่สำคัญและใช้งานกันอย่างแพร่หลายในภาคอุตสาหกรรมหลายด้าน และมีความต้องการค่าน้ำหนักที่มีความถูกต้องแม่นยำ โดยค่าความถูกต้องของเครื่องชั่งขึ้นอยู่กับสภาวะแวดล้อม ได้แก่ อุณหภูมิ ความชื้นสัมพัทธ์ และความดันบรรยากาศ ดังนั้นผู้ผลิตจึงได้พัฒนาระบบปรับตั้งขึ้นมาเพื่อทำหน้าที่ปรับค่าความถูกต้องของเครื่องชั่งให้เหมาะสมสอดคล้องกับสภาวะแวดล้อมที่เครื่องชั่งใช้งานอยู่ ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 2 วิธี ดังนี้

- 1) การปรับตั้งภายใน (Internal adjustment) เป็นการปรับตั้งโดยใช้ตุ้มน้ำหนักมาตรฐานที่อยู่ภายในเครื่องชั่งหรือที่เรียกว่า built-in adjustment weight [1]
- 2) การปรับตั้งภายนอก (External adjustment) เป็นการปรับตั้งโดยใช้ตุ้มน้ำหนักมาตรฐานจากภายนอกมาทำการวางบนเครื่องชั่งเพื่อให้เครื่องชั่งจำค่าน้ำหนักแล้วทำการปรับตั้ง ตามปกติจะมีค่าใกล้เคียงกับค่าความสามารถสูงสุดในการชั่งของเครื่องชั่ง [2]

สำหรับการปรับตั้งภายในนั้นจะถูกกระตุ้นให้ทำงานได้ 2 รูปแบบ ได้แก่ แบบที่ผู้ใช้งานกระตุ้นคำสั่งปรับตั้งเอง และแบบอัตโนมัติที่เริ่มทำงานเมื่ออุณหภูมิมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามที่ผู้ผลิตกำหนด เช่น เปลี่ยนแปลงไป 1°C หรือครบกำหนดระยะเวลาตามที่ผู้ผลิตกำหนด [3] ซึ่งเป็นฟังก์ชันการทำงานที่มีเฉพาะเครื่องชั่งรุ่นที่มีการปรับตั้งภายในเท่านั้น

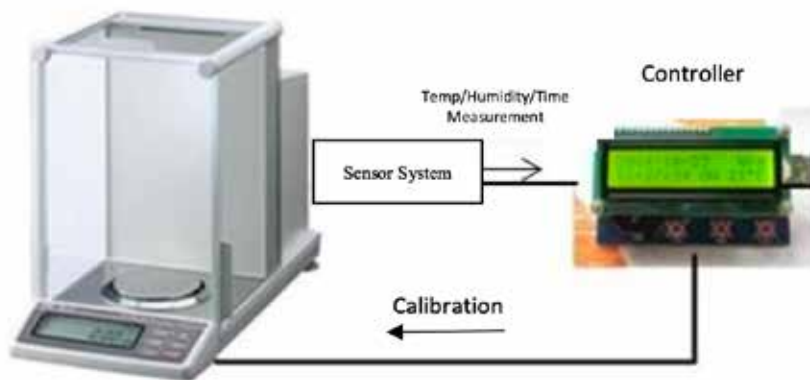
สำหรับกรณีที่ผู้ใช้งานกระตุ้นคำสั่งเองนั้นผู้ใช้งานจะต้องสามารถตัดสินใจได้ว่าเมื่อใดควรทำการปรับตั้งเครื่องชั่ง ซึ่งในทางปฏิบัติผู้ใช้งานเครื่องชั่งส่วนใหญ่ไม่มีการเก็บรวบรวมข้อมูลสภาวะแวดล้อมไว้ทำให้ผู้ใช้งานบางรายจึงตัดสินใจทำการปรับตั้งเครื่องชั่งก่อนการใช้งานทุกครั้งเพื่อป้องกันผลกระทบที่จะเกิดขึ้น ซึ่งบางครั้งอาจไม่มีความจำเป็นต้องทำการปรับตั้งเครื่องชั่งก็ได้ การปรับตั้งเครื่องชั่งบ่อยเกินความจำเป็นส่งผลให้กลไกปรับตั้งภายในเกิดการสึกหรองง่ายขึ้น ส่งผลให้อายุการใช้งานของเครื่องชั่งลดลง ดังนั้นผู้ผลิตเครื่องชั่งจึงได้ทำการพัฒนาระบบปรับตั้งแบบอัตโนมัติขึ้นมาเพื่อลดปัญหาความยุ่งยากที่เกิดขึ้นต่อผู้ใช้งาน แต่เครื่องชั่งที่มีระบบปรับตั้งแบบอัตโนมัติมีราคาสูงขึ้นทำให้ผู้ใช้งานมีต้นทุนสูงขึ้นจากการซื้อเครื่องชั่งดังกล่าว

งานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ทำการพัฒนาระบบปรับตั้งภายในแบบอัตโนมัติ (Automatic internal adjustment system) [4] เพื่อนำมาใช้ร่วมกับเครื่องชั่งที่มีระบบปรับตั้งแบบที่ผู้ใช้งานต้องกระตุ้นคำสั่งเองให้กลายเป็นเครื่องชั่งที่มีระบบปรับตั้งภายในแบบอัตโนมัติ โดยสามารถกำหนดค่าการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและเวลาที่ต้องการจะใช้เป็นเงื่อนไขในการกระตุ้นระบบปรับตั้งภายในของเครื่องชั่งได้ผ่านแป้นพิมพ์ ทำให้ผู้ใช้งานสามารถทดแทนการซื้อเครื่องชั่งแบบอัตโนมัติเครื่องใหม่ที่มีราคาสูงกว่าและยังสามารถใช้เครื่องชั่งที่มีอยู่แต่มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าระบบควบคุมการปรับตั้งเครื่องชั่งอัตโนมัติที่พัฒนาขึ้นมานั้นสามารถทำงานได้เมื่อเงื่อนไขที่ตั้งไว้มีการเปลี่ยนแปลง

สำหรับงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะเพิ่มเติมฟังก์ชันของระบบปรับตั้งภายในแบบอัตโนมัติ (Automatic internal adjustment system) ของเครื่องชั่งที่ได้พัฒนาขึ้นมาก่อนหน้านี้ให้มีหน่วยความจำที่สามารถใช้บันทึกข้อมูลประวัติการปรับตั้ง ได้แก่ เวลา อุณหภูมิ ความชื้น ความดัน และจำนวนครั้งที่ทำการปรับตั้ง โดยข้อมูลเหล่านี้จะถูกบันทึกไว้ในหน่วยความจำ SD card ซึ่งระบบปรับตั้งแบบอัตโนมัติของเครื่องชั่งรุ่นใหม่ ๆ ในปัจจุบันจะสามารถเก็บข้อมูลประวัติการปรับตั้งดังกล่าวได้ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อให้ผู้ใช้งานได้ทราบถึงสภาวะแวดล้อมของห้องที่เครื่องชั่งติดตั้งอยู่ว่ามีความแปรปรวนมากน้อยเพียงใด และยังมีข้อมูลระบุว่าระบบปรับตั้งถูกใช้งานบ่อยเพียงใด เพื่อเป็นข้อมูลประกอบเกี่ยวกับการสึกหรอของเครื่องชั่งที่อาจเกิดขึ้น

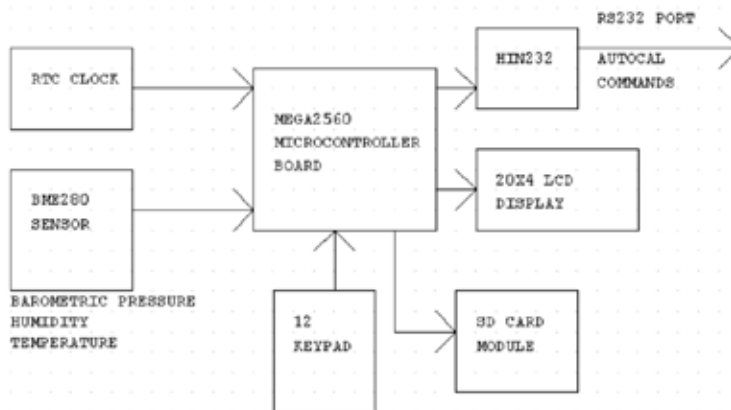
2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

การทำงานของระบบปรับตั้งอัตโนมัติพร้อมหน่วยความจำที่พัฒนาขึ้นมามีหลักการแสดงในรูปแบบที่ 1 โดยตัวเซ็นเซอร์จะทำการตรวจวัดค่าอุณหภูมิ ความชื้น ความดันบรรยากาศ และระยะเวลาว่าเกินขอบเขตเงื่อนไขที่กำหนดไว้หรือไม่ ถ้าค่าที่วัดได้เกินขอบเขตที่กำหนดไว้ ตัว microcontroller จะทำการส่งสัญญาณไปที่ตัวเครื่องชั่งผ่านช่องเชื่อมต่อสัญญาณเพื่อทำการกระตุ้นฟังก์ชันการปรับตั้งภายในที่มีอยู่ของเครื่องชั่ง จากนั้นทำการบันทึกข้อมูล Sample number, วัน เดือน ปี เวลาปรับตั้ง ความดันบรรยากาศ ความชื้น อุณหภูมิ และ CAL number ลงใน SD card



รูปที่ 1 การทำงานของระบบปรับตั้งเครื่องชั่งแบบอัตโนมัติ

ส่วนประกอบหลักของระบบประกอบด้วย 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนฮาร์ดแวร์ และส่วนเฟิร์มแวร์ ในส่วนฮาร์ดแวร์ประกอบด้วย เซ็นเซอร์ BME280, บอร์ด MEGA2560 ไมโครคอนโทรลเลอร์, นาฬิกา RTC, วงจรแปลงระดับ HIN232 RS232, โมดูลจอแสดงผล LCD 20x4 , แผงปุ่มกดเมทริกซ์ 12 ตัวเลือก และโมดูลอินเตอร์เฟซการ์ดหน่วยความจำ พารามิเตอร์ที่ทำการวัดด้วย เซ็นเซอร์ BME280 ได้แก่ ความดันบรรยากาศ, ความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิห้อง นาฬิกา RTC ใช้แสดงนาฬิกาตามเวลาจริง ชิพ HIN232 ทำการแปลงระดับ TTL เป็นระดับ RS232 สำหรับเชื่อมต่อกับเครื่องชั่ง จอแสดงผล LCD ใช้แสดงพารามิเตอร์สภาวะแวดล้อมแบบเรียลไทม์ ส่วนไมโครคอนโทรลเลอร์จะทำการอ่านค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวทุก ๆ 2 วินาที ภายใต้เงื่อนไขการตั้งค่า หากพบว่าพารามิเตอร์ที่ตรวจพบมีค่าสูงกว่า ไมโครคอนโทรลเลอร์จะส่งคำสั่งปรับตั้ง (AUTO CAL) ผ่านพอร์ต RS232 และบันทึกจำนวนครั้งของการส่งคำสั่งลงในการ์ดหน่วยความจำ โดยมีไดอะแกรมของระบบปรับตั้ง แสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ไดอะแกรมของระบบปรับตั้งเครื่องชั่งอัตโนมัติพร้อมหน่วยความจำ

รายละเอียดของแพ็คเกจคำสั่งปรับตั้งประกอบด้วยอักขระ ASCII ที่มีตัวอักษรพิมพ์เล็ก และคำสั่งจะต้องปิดท้ายด้วยรหัสขีดเส้นใต้ (ASCII = 95) รหัส CR และ LF ใช้สำหรับสิ้นสุดแพ็คเกจ ดังแสดงในรูปที่ 3 โดยไมโครคอนโทรลเลอร์กำหนดรูปแบบการเชื่อมต่อเป็นแบบอะซิงโครนัสฟูลดูเพล็กซ์ อัตราการส่งข้อมูล 9600 พาริตี คี่ ASCII 7 บิตและสตอปบิต หนึ่งบิต รูปแบบข้อมูลอ้างอิงถึงคู่มือการใช้งานของผู้ผลิตเครื่องชั่ง

ESC	F	1	_	CR	LF
-----	---	---	---	----	----

รูปที่ 3 แพ็คเกจคำสั่งสอบเทียบ

รายละเอียดส่วนฮาร์ดแวร์

BME280 เซ็นเซอร์วัดสภาวะแวดล้อม (รูปที่ 4) ยี่ห้อ BOSCH เป็นวงจรรวมที่ออกแบบมาสำหรับการวัดความดันบรรยากาศ ความชื้นสัมพัทธ์ และอุณหภูมิ ชิพนี้บรรจุในกล่องโลหะ LGA 8 ขา $2.5 \times 2.5 \times 0.93$ mm ถูกออกแบบมาเพื่อการใช้พลังงานต่ำ ($3.6 \mu\text{A} @ 1\text{Hz}$) มีความเชื่อถือได้ในระยะยาวและความทนทานต่อ EMC สูง ช่วงการทำงานสำหรับการวัดความดันคือ $300 \dots 1,100$ hPa และอุณหภูมิ -4°C ถึง 85°C ช่วงความชื้นอยู่ที่ 20%-80% แหล่งจ่ายไฟ $+3.3\text{ V}$ ไมโครคอนโทรลเลอร์เชื่อมต่อเซ็นเซอร์ BME280 กับ I2C บัส ตัวชิพให้ SCL และ SDA สำหรับสัญญาณนาฬิกาและการเชื่อมต่อข้อมูล



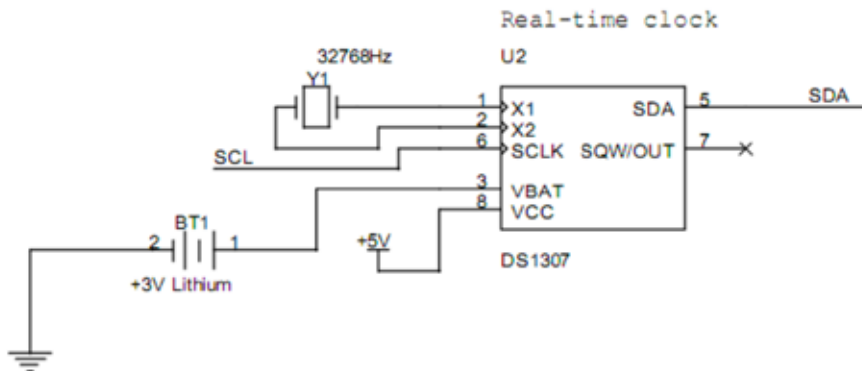
รูปที่ 4 เซ็นเซอร์ BME280 เชื่อมต่อกับบัส I2C

MEGA2560 Microcontroller Board (รูปที่ 5) เป็นบอร์ดควบคุมหลัก มีหน่วยความจำแฟลช 256kB, 8kB SRAM และ 4kB EEPROM บอร์ดนี้มีพอร์ตอินพุต เอาท์พุต 54 บิต เซ็นเซอร์ BME280 เชื่อมต่อกับขาดิจิตอล 20, SDA และขา 21, SCL



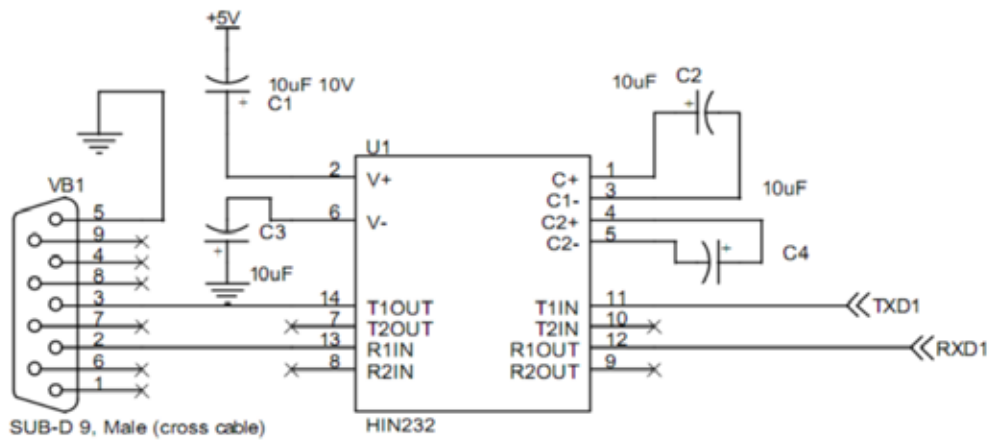
รูปที่ 5 MEGA2560 Microcontroller Board

นาฬิกาเรียลไทม์ DS1307 (รูปที่ 6) สร้างด้วยชิพ DS1307 พร้อมแบตเตอรี่สำรองลิเทียม $+3\text{V}$ ชิพนี้ทำงานด้วย XTAL พลังงานต่ำ ความถี่ 32768Hz ชิพเชื่อมต่อกับ MEGA2560 MCU โดยพอร์ต I2C ด้วยสัญญาณนาฬิกา SDA และ SCL ชิพนาฬิกาใช้เพื่อแสดงวันที่และเวลาปัจจุบัน



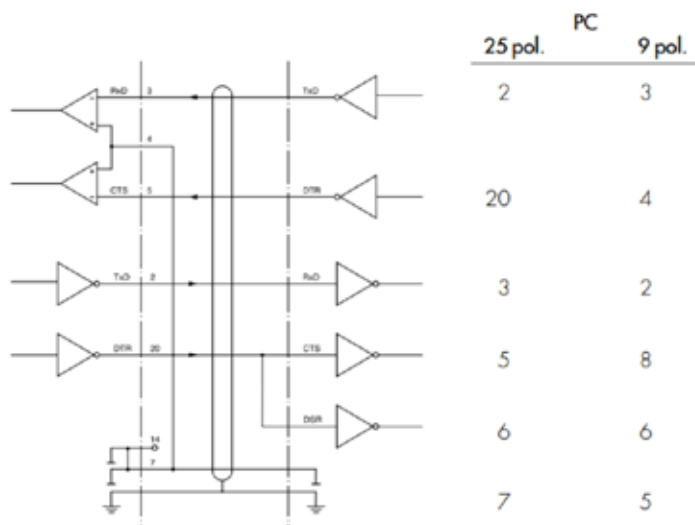
รูปที่ 6 วงจรนาฬิกาเรียลไทม์ สร้างด้วยชิพ DS1307

วงจรแปลงระดับ RS232 (รูปที่ 7) ทำหน้าที่แปลงคำสั่งที่ส่งจาก MEGA2560 ไปยังเครื่องซึ่งเนื่องจากเครื่องซึ่งมีอินเตอร์เฟซ RS232 แบบอนุกรม ตัวแปลงระดับ RS232 นี้แปลงพอร์ตอนุกรม TTL ที่ขา TXD1 และ RXD2 เป็นระดับ RS232 มาตรฐาน วงจรสร้างด้วยชิพ HIN232 ทำหน้าที่เพิ่มแรงดันและตัวแปลงกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ระดับ RS232 VB1 เป็นตัวเชื่อมต่อ DB9 ปลายอีกด้านคือ DB25



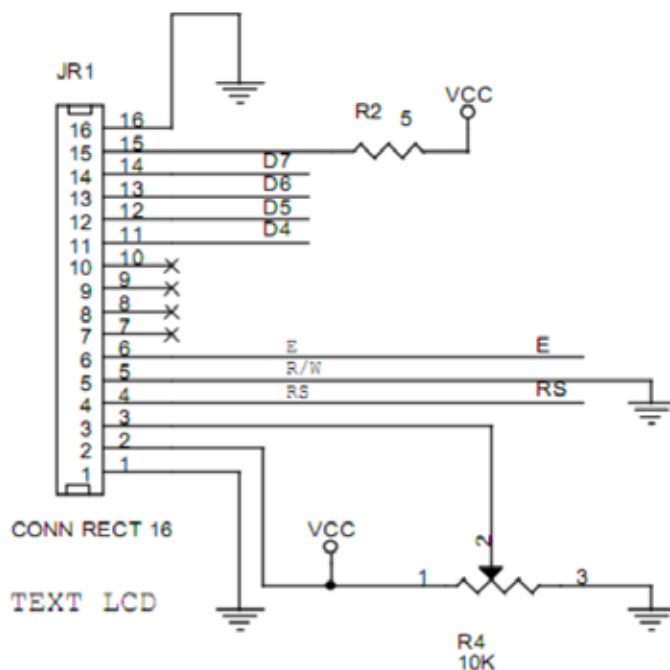
รูปที่ 7 วงจรแปลงระดับเป็น RS232

รายละเอียดการเดินสายสำหรับเคเบิล RS232 ระหว่าง DB9 และ DB25 แสดงในรูปที่ 8



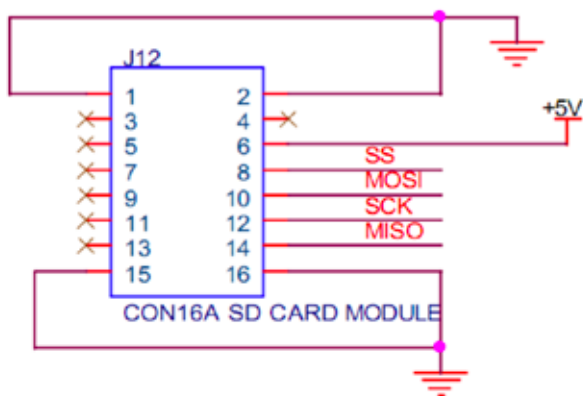
รูปที่ 8 ไดอะแกรมการเดินสายระหว่าง DB9 และ DB25

เครื่องควบคุมมีจอแสดงผล LCD ในตัว (รูปที่ 9) แสดงข้อความขนาด 20x4 ได้แก่ ค่าความดันบรรยากาศ, ความชื้น, อุณหภูมิ และเวลา ซึ่งจะแสดงบนจอ LCD ตามเวลาจริง วงจรอินเทอร์เฟซเป็นแบบบัส 4 บิตโดยใช้พอด D4-D7 R4 ใช้สำหรับปรับความคมชัด



รูปที่ 9 วงจรจอแสดงผล LCD

โมดูลการ์ดหน่วยความจำ (รูปที่ 10) เป็นวงจรอินเทอร์เฟซระหว่างการ์ด SD และบอร์ดคอนโทรลเลอร์ MEGA2560 ใช้สัญญาณอนุกรม SPI: MOSI (Master Out Slave In), MISO (Master In Slave Out), SCK, SS. แหล่งจ่ายไฟ +5V ป้อนที่ขา 6 พอร์แมตที่ใช้บันทึกข้อมูลเป็นแบบ FAT32 ขนาดความจุของการ์ดหน่วยความจำสามารถใช้ได้ถึง 4GB



รูปที่ 10 โมดูลการ์ดหน่วยความจำ

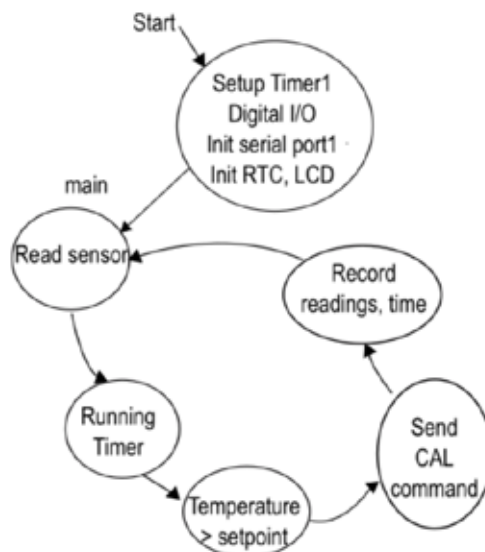
รูปที่ 11 แสดงระบบปรับตั้งอัตโนมัติพร้อมหน่วยความจำที่พัฒนาขึ้นมา ส่วนการออกแบบโปรแกรมควบคุมการทำงานการเชื่อมต่อระหว่างระบบควบคุมการทำงานกับเครื่องชั่งน้ำหนักอิเล็กทรอนิกส์จะอธิบายรายละเอียดในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 11 ชุดประกอบระบบปรับตั้งอัตโนมัติพร้อมหน่วยความจำ

รายละเอียดส่วนโปรแกรม

โปรแกรมได้รับการพัฒนาด้วยรหัส C ++ โดยใช้ Arduino IDE 1.8.9 โปรแกรมควบคุมจะเริ่มต้นทำงานด้วยการตั้งค่า Timer1 กำหนดค่าตั้งต้นจอแสดงผล Serial PORT1, RTC และ LCD โปรแกรมหลักจะวนซ้ำทุก ๆ 2 วินาที จะอ่านข้อมูลจากเซ็นเซอร์ BME280 และเรียกใช้ตัวจับเวลา เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าค่าที่ตั้งไว้คอนโทรลเลอร์จะส่งคำสั่ง AURO CAL ไปยังเครื่องชั่งและบันทึกเวลาปัจจุบันและค่าที่อ่านได้จากเซ็นเซอร์ลงในการ์ดความจำ โดยมีรายละเอียดการทำงานดังแสดงในรูปที่ 12



รูปที่ 12 การทำงานของระบบปรับตั้งเครื่องชั่งแบบอัตโนมัติ

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

จากการเชื่อมต่อระบบควบคุมการทำงานเข้ากับเครื่องชั่งน้ำหนักอิเล็กทรอนิกส์ดังแสดงในรูปที่ 13 โดยทำการตั้งค่าการเชื่อมต่อที่เครื่องชั่งน้ำหนักอิเล็กทรอนิกส์เพื่อสื่อสารกับระบบควบคุมการทำงาน โดยตั้งค่า Baud rate, Parity และ Stop bit ให้สอดคล้องกับค่าที่โปรแกรมไว้ในระบบควบคุมการทำงาน

และทดลองตั้งค่าเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ เช่น

Temp = 1°C หรือค่าเวลา เช่น Time = 60 (หน่วยเป็นนาที) ที่แป้นสำหรับตั้งค่า เพื่อไปกระตุ้นคำสั่งระบบปรับตั้งภายใน



รูปที่ 13 การเชื่อมต่อระบบควบคุมการทำงานเข้ากับเครื่องชั่งและการตั้งค่าเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและเวลา

จากผลการทดลองเบื้องต้นพบว่าเมื่ออุณหภูมิหรือเวลามีการเปลี่ยนแปลง ระบบปรับตั้งภายในของเครื่องชั่งถูกกระตุ้นให้ทำงานได้เองโดยอัตโนมัติ โดยปรากฏสัญลักษณ์ C บนหน้าจอแสดงผล ซึ่งเป็นการแสดงการทำงานของระบบปรับตั้งเครื่องชั่ง ดังแสดงในรูปที่ 14



รูปที่ 14 การแสดงการทำงานของระบบปรับตั้งภายในของเครื่องชั่ง

ข้อมูลในตารางที่ 1 เป็นตัวอย่างข้อมูลที่บันทึกใน SD memory card โดยมีการตั้งเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ Temp = 2°C และค่าเวลา Time = 120 ข้อมูลประกอบด้วย Sample number, วันที่, เดือน, ปี, HH:MM, ค่าความดันบรรยากาศ, ค่าความชื้นสัมพัทธ์, ค่าอุณหภูมิ และ CAL number โดยข้อมูลนี้จะถูกบันทึกในรูปแบบ CSV file ซึ่งสามารถส่งผ่านค่าไปยังโปรแกรม spreadsheet เช่น Microsoft Excel ได้โดยตรง

ตารางที่ 1 ตัวอย่างข้อมูลการบันทึกข้อมูลประวัติการปรับตั้งเครื่องชั่งน้ำหนักใน SD memory card

1, 10/2/2020, 12:11, 990.8, 48.9, 27.1, 1	42, 10/2/2020, 12:52, 989.9, 46.0, 28.8, 1	83, 10/2/2020, 13:34, 989.0, 45.3, 28.9, 2
2, 10/2/2020, 12:12, 990.7, 48.7, 27.2, 1	43, 10/2/2020, 12:53, 989.9, 46.8, 28.9, 1	84, 10/2/2020, 13:35, 988.9, 45.3, 28.9, 2
3, 10/2/2020, 12:13, 990.7, 48.5, 27.2, 1	44, 10/2/2020, 12:54, 989.9, 46.1, 29.1, 1	85, 10/2/2020, 13:36, 988.9, 45.3, 28.9, 2
4, 10/2/2020, 12:14, 990.7, 48.3, 27.3, 1	45, 10/2/2020, 12:55, 989.9, 45.1, 29.1, 1	86, 10/2/2020, 13:37, 988.9, 45.2, 28.9, 2
5, 10/2/2020, 12:15, 990.6, 48.1, 27.4, 1	46, 10/2/2020, 12:56, 989.8, 44.9, 28.9, 1	87, 10/2/2020, 13:38, 988.8, 45.1, 28.9, 2
6, 10/2/2020, 12:16, 990.6, 48.0, 27.4, 1	47, 10/2/2020, 12:57, 989.8, 45.3, 28.9, 1	88, 10/2/2020, 13:39, 988.8, 45.3, 28.8, 2
7, 10/2/2020, 12:17, 990.6, 48.3, 27.5, 1	48, 10/2/2020, 12:59, 989.9, 45.2, 29.3, 1	89, 10/2/2020, 13:40, 988.8, 45.2, 28.9, 2
8, 10/2/2020, 12:18, 990.6, 49.2, 27.6, 1	49, 10/2/2020, 13:00, 989.8, 45.0, 29.0, 1	90, 10/2/2020, 13:41, 988.8, 45.1, 28.9, 2
9, 10/2/2020, 12:19, 990.6, 48.1, 27.6, 1	50, 10/2/2020, 13:01, 989.8, 45.0, 28.9, 1	91, 10/2/2020, 13:42, 988.8, 45.1, 28.9, 2
10, 10/2/2020, 12:20, 990.6, 47.7, 27.8, 1	51, 10/2/2020, 13:02, 989.8, 44.9, 29.0, 1	92, 10/2/2020, 13:43, 988.8, 45.1, 28.9, 2
11, 10/2/2020, 12:21, 990.6, 47.7, 27.8, 1	52, 10/2/2020, 13:03, 989.8, 47.5, 29.0, 1	93, 10/2/2020, 13:44, 988.8, 45.2, 28.9, 2
12, 10/2/2020, 12:22, 990.5, 47.4, 27.9, 1	53, 10/2/2020, 13:04, 989.7, 45.6, 29.1, 1	94, 10/2/2020, 13:45, 988.7, 45.1, 28.9, 2
13, 10/2/2020, 12:23, 990.5, 47.7, 27.9, 1	54, 10/2/2020, 13:05, 989.7, 46.2, 29.2, 1	95, 10/2/2020, 13:46, 988.7, 44.9, 29.0, 2
14, 10/2/2020, 12:24, 990.5, 47.6, 28.1, 1	55, 10/2/2020, 13:06, 989.7, 46.4, 29.0, 1	96, 10/2/2020, 13:47, 988.7, 45.0, 28.9, 2
15, 10/2/2020, 12:25, 990.5, 47.3, 28.0, 1	56, 10/2/2020, 13:07, 989.7, 45.4, 29.0, 1	97, 10/2/2020, 13:48, 988.7, 45.1, 28.9, 2
16, 10/2/2020, 12:26, 990.4, 47.3, 28.0, 1	57, 10/2/2020, 13:08, 989.6, 45.0, 28.9, 1	98, 10/2/2020, 13:49, 988.7, 45.1, 28.9, 2
17, 10/2/2020, 12:27, 990.5, 47.5, 28.1, 1	58, 10/2/2020, 13:09, 989.6, 45.0, 29.0, 1	99, 10/2/2020, 13:50, 988.6, 45.0, 28.9, 2
18, 10/2/2020, 12:28, 990.4, 49.1, 28.2, 1	59, 10/2/2020, 13:10, 989.5, 45.1, 27.0, 2	100, 10/2/2020, 13:51, 988.6, 45.0, 28.9, 2
19, 10/2/2020, 12:29, 990.5, 47.2, 28.2, 1	60, 10/2/2020, 13:11, 989.5, 45.3, 29.1, 2	101, 10/2/2020, 13:52, 988.6, 45.0, 28.9, 2
20, 10/2/2020, 12:30, 990.4, 47.2, 28.3, 1	61, 10/2/2020, 13:12, 989.5, 45.3, 29.2, 2	102, 10/2/2020, 13:53, 988.6, 45.1, 28.8, 2
21, 10/2/2020, 12:31, 990.4, 46.8, 28.4, 1	62, 10/2/2020, 13:13, 989.6, 45.7, 29.1, 2	103, 10/2/2020, 13:54, 988.6, 45.0, 28.9, 2
22, 10/2/2020, 12:32, 990.3, 46.6, 28.4, 1	63, 10/2/2020, 13:14, 989.5, 46.1, 29.1, 2	104, 10/2/2020, 13:55, 988.5, 45.1, 28.9, 2
23, 10/2/2020, 12:33, 990.3, 46.3, 28.6, 1	64, 10/2/2020, 13:15, 989.5, 45.2, 28.9, 2	105, 10/2/2020, 13:56, 988.5, 44.9, 28.9, 2
24, 10/2/2020, 12:34, 990.2, 46.1, 28.6, 1	65, 10/2/2020, 13:16, 989.5, 44.9, 29.0, 2	106, 10/2/2020, 13:57, 988.5, 44.9, 28.9, 2
25, 10/2/2020, 12:35, 990.3, 47.6, 28.7, 1	66, 10/2/2020, 13:17, 989.4, 44.7, 29.1, 2	107, 10/2/2020, 13:58, 988.5, 44.9, 29.0, 2
26, 10/2/2020, 12:36, 990.2, 46.2, 28.6, 1	67, 10/2/2020, 13:18, 989.3, 45.8, 29.2, 2	108, 10/2/2020, 13:59, 988.4, 44.9, 28.9, 2
27, 10/2/2020, 12:37, 990.2, 46.3, 28.4, 1	68, 10/2/2020, 13:19, 989.3, 45.7, 29.1, 2	109, 10/2/2020, 14:00, 988.4, 44.9, 28.9, 2
28, 10/2/2020, 12:38, 990.2, 46.8, 28.6, 1	69, 10/2/2020, 13:20, 989.3, 45.9, 29.1, 2	110, 10/2/2020, 14:01, 988.4, 44.9, 28.9, 2
29, 10/2/2020, 12:39, 990.3, 46.4, 28.5, 1	70, 10/2/2020, 13:21, 989.3, 46.5, 29.2, 2	111, 10/2/2020, 14:02, 988.4, 44.9, 28.9, 2
30, 10/2/2020, 12:40, 990.3, 46.2, 28.5, 1	71, 10/2/2020, 13:22, 989.2, 45.9, 29.2, 2	112, 10/2/2020, 14:03, 988.4, 45.0, 28.8, 2
31, 10/2/2020, 12:41, 990.3, 46.7, 28.5, 1	72, 10/2/2020, 13:23, 989.2, 46.3, 29.2, 2	113, 10/2/2020, 14:04, 988.4, 44.9, 28.9, 2
32, 10/2/2020, 12:42, 990.2, 47.1, 28.6, 1	73, 10/2/2020, 13:24, 989.2, 45.3, 29.4, 2	114, 10/2/2020, 14:05, 988.3, 45.0, 28.8, 2
33, 10/2/2020, 12:43, 990.2, 46.2, 28.6, 1	74, 10/2/2020, 13:25, 989.2, 44.4, 29.3, 2	115, 10/2/2020, 14:06, 988.3, 45.2, 28.8, 2
34, 10/2/2020, 12:44, 990.1, 46.5, 28.7, 1	75, 10/2/2020, 13:26, 989.2, 44.9, 28.9, 2	116, 10/2/2020, 14:07, 988.3, 45.0, 28.9, 2
35, 10/2/2020, 12:45, 990.1, 47.0, 28.7, 1	76, 10/2/2020, 13:27, 989.2, 45.3, 28.8, 2	117, 10/2/2020, 14:08, 988.2, 44.8, 29.0, 2
36, 10/2/2020, 12:46, 990.1, 45.9, 28.5, 1	77, 10/2/2020, 13:28, 989.1, 45.2, 28.9, 2	118, 10/2/2020, 14:09, 988.2, 44.8, 29.0, 2
37, 10/2/2020, 12:47, 990.0, 46.2, 28.7, 1	78, 10/2/2020, 13:29, 989.1, 45.1, 29.0, 2	119, 10/2/2020, 14:10, 988.3, 44.8, 29.0, 2
38, 10/2/2020, 12:48, 990.0, 46.0, 28.8, 1	79, 10/2/2020, 13:30, 989.1, 45.1, 29.1, 2	120, 10/2/2020, 14:11, 988.2, 44.8, 29.0, 3
39, 10/2/2020, 12:49, 990.0, 45.8, 28.8, 1	80, 10/2/2020, 13:31, 989.1, 45.1, 28.9, 2	121, 10/2/2020, 14:12, 988.2, 44.7, 29.0, 3
40, 10/2/2020, 12:50, 989.9, 46.0, 28.8, 1	81, 10/2/2020, 13:32, 989.1, 45.0, 29.0, 2	122, 10/2/2020, 14:13, 988.2, 44.8, 28.9, 3
41, 10/2/2020, 12:51, 990.0, 45.7, 28.7, 1	82, 10/2/2020, 13:33, 989.1, 45.3, 28.8, 2	

จากข้อมูลในตารางที่ 1 พบว่าเครื่องชั่งได้รับการกระตุ้นให้เกิดการปรับตั้งที่ Sample number 59 เนื่องจากค่า CAL number มีค่าเปลี่ยนแปลงจาก 1 เป็น 2 เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลระหว่าง Sample number 58 และ Sample number 59 พบว่าสาเหตุมาจากค่าอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงไป 2°C และที่ Sample number 120 เวลา 14:11 เครื่องชั่งได้รับการกระตุ้นให้เกิดการปรับตั้งอีกครั้งเนื่องจาก CAL number มีค่าเปลี่ยนแปลงเป็น 3 สาเหตุเนื่องจากระยะเวลาผ่านไปเป็นเวลา 2 ชั่วโมง (120 นาที) เมื่อเปรียบเทียบกับเวลา 12:11 ที่ Sample number เป็น 1 ซึ่งจากข้อมูลทั้งสองพบว่าการทำงานของระบบปรับตั้งเครื่องชั่งน้ำหนักแบบอัตโนมัติมีความสอดคล้องเป็นไปตามเงื่อนไขที่กำหนดไว้

4. สรุป (Conclusion)

จากผลการทดลองนี้พบว่าระบบปรับตั้งอัตโนมัติพร้อมหน่วยความจำที่พัฒนาขึ้นมานี้ ประกอบด้วยระบบตรวจวัดที่สามารถวัดค่าอุณหภูมิ ความชื้น ความดันบรรยากาศและเวลา ระบบควบคุมการทำงานที่มีการเขียนโปรแกรมควบคุมการทำงานการเชื่อมต่อสื่อสารกับเครื่องชั่งเพื่อใช้ในการกระตุ้นระบบปรับตั้งภายในของเครื่องชั่งได้โดยอัตโนมัติ และหน่วยความจำในรูปแบบ SD memory card สำหรับเก็บข้อมูลผลการปรับตั้ง ระบบนี้สามารถกำหนดค่าการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและเวลาที่ต้องการจะใช้เป็นเงื่อนไขในการกระตุ้นระบบปรับตั้งภายในของเครื่องชั่งได้ผ่านแป้นพิมพ์ และเก็บข้อมูลประวัติการปรับตั้งไว้ใน SD memory card โดยผู้ใช้งานเครื่องชั่งสามารถนำระบบที่พัฒนาขึ้นมานี้ไปเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งที่มีระบบปรับตั้งภายในแบบ manual เพื่อเปลี่ยนให้เครื่องชั่งสามารถทำการปรับตั้งเครื่องชั่งได้เองแบบอัตโนมัติ ทำให้ผู้ใช้งานเครื่องชั่งไม่ต้องซื้อเครื่องชั่งที่มีระบบปรับตั้งแบบอัตโนมัติซึ่งมีราคาสูงกว่าเป็นการประหยัดงบประมาณ และยังเพิ่มความถูกต้องแม่นยำให้กับผลการชั่งน้ำหนักอีกด้วย

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการที่ให้การสนับสนุนงบประมาณในการดำเนินงานวิจัย คุณสมโภชน์ บุญสนิท ข้าราชการบำนาญ อดีตหัวหน้ากลุ่มสอบเทียบเครื่องมือวัดวิเคราะห์ทดสอบ กรมวิทยาศาสตร์บริการ ที่ให้คำปรึกษา และสำนักพัฒนาศักยภาพนักวิทยาศาสตร์ห้องปฏิบัติการ (พศ.) ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องชั่งสำหรับการดำเนินงานวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] จิตตกานต์ อินเทียง. การปรับตั้งเครื่องชั่งอิเล็กทรอนิกส์ (ตอนที่ 1). *UP DATE สมท.สาร.* 2549, 11(1) มกราคม-มีนาคม, 13-16.
- [2] จิตตกานต์ อินเทียง. การปรับตั้งเครื่องชั่งอิเล็กทรอนิกส์ (ตอนที่ 2). *UP DATE สมท.สาร.* 2549, 11(3) กรกฎาคม-กันยายน, 8-10.
- [3] SCORER, T., M. PERKIN and M. BUCKLEY. *Measurement good practice guide no.70 : Weighing in the pharmaceutical industry.* Middlesex : NPL, 2004. pp. 15-16.
- [4] INTIANG J., W. SIRICHOTE and S. BOONSANIT. Development of automatic calibration system for electronic balances. *Bulletin of Applied Sciences.* 2019, 8(8), 40-47.

การสังเคราะห์สีผงเซรามิกสีน้ำตาล สะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

The synthesis of near-infrared reflective brown ceramic pigment of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

10

พัฒนารักความสุข^{1*} สิทธิสุนทร สุโพธิณะ² ลดา พันธุ์สุขุมธนา³ ธีรศักดิ์ ตั้งกิตติมงคล¹
Pattana Rakkwamsuk^{1*}, Sitthisuntorn Supothina², Lada Pansukhumthana³,
Teerasak Tangkittimasak¹

บทคัดย่อ

บทความนี้นำเสนอผลการสังเคราะห์สีผงเซรามิกสีน้ำตาลด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) จากซิงค์เฟอร์ไรต์ (Zinc ferrite) ที่เจือด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesium oxide) เพื่อเกิดเป็นผงสีสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อน (Complex inorganic compound pigment, CICP) $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ให้สีน้ำตาลและมีความสามารถในการสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรดใกล้ (Near infrared) ผงสีที่สังเคราะห์ได้สามารถประกอบเป็นผลิตภัณฑ์สีทาอาคารเพื่อสะท้อนรังสีอาทิตย์และลดปริมาณความร้อนที่สะสมบนแผ่นหลังคา ส่งผลต่อการประหยัดพลังงานของระบบปรับอากาศ และช่วยเพิ่มสภาพสบายเชิงอุณหภูมิ (Thermal comfort) ภายในอาคาร

การสังเคราะห์สีทำโดยการบดผสม ZnO , Fe_2O_3 และ MgO ที่สัดส่วนต่าง ๆ เพื่อเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อน $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยมีการแปรค่า x ระหว่าง 0 ถึง 1 และถูกเผาที่อุณหภูมิ 1,000, 1,100 และ 1,200 องศาเซลเซียส แล้วนำมาล้าง อบ และบดจนได้เป็นผงสีเซรามิกสีน้ำตาล สีของผงสีซึ่งคำนวณจากระบบ $\text{CIE L}^* a^* b^*$ ไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่ออุณหภูมิเผาเปลี่ยนแปลง แต่แปรเปลี่ยนมากตามค่า x หรือ ตามปริมาณ MgO ที่เจือ และพบว่า สีจะเปลี่ยนจากสีน้ำตาลเป็นสีน้ำตาลแดง เมื่อ x มีค่าเพิ่มขึ้น

เมื่อทำการวิเคราะห์ค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ พบว่าผงสีเซรามิกสีน้ำตาลที่มีสูตรสารประกอบ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ มีความสามารถในการสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรดใกล้ได้ดี โดยค่าการสะท้อนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ x มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจากชุดตัวอย่างทั้งหมดพบว่า $\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1,000 °C จะได้ผงสีน้ำตาลที่มีค่าการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้สูงสุด เท่ากับ 72.9 %

Abstract

This paper presents the research and development of brown ceramic pigment synthesized by solid-state reaction of Zinc Ferrite doped with Magnesium oxide that formed complex inorganic compound pigment (CICP) of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. The pigment offered shades of brown and high reflectivity in the near-infrared (NIR) region. The pigment can be used as a vehicle for a high solar reflective coating that reduces heat absorbed by building structures, promotes energy conservation in an air-conditioning system, and enhance human thermal comfort in the building.

The synthesis was performed by ball-milling raw materials composed of ZnO , Fe_2O_3 and MgO at various compositions to reactively form $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ in the calcination process at 1,000, 1,100 and 1,200 °C, where x was varied between 0 and 1. The calcined compound was then washed, oven-dried and ground, that yielded powdered pigment with the shade of brown. The color of pigment, measured and computed in compliance with $\text{CIE L}^* a^* b^*$, did not alter as the calcining temperature changed but varied significantly with x . As x increased, the color changed from brown to red brown.

The brown pigment possessed high solar reflectance in the NIR region. Its reflectance increased with x . It was found that the pigment synthesized with $x = 0.8$, $\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, and calcined at 1,000 °C offered the highest NIR reflectance at 72.9 %

คำสำคัญ: ผงสีน้ำตาล ผงสีสะท้อนรังสีอาทิตย์ ผงสีสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ สารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อน

Keywords: Brown pigment, Solar reflective pigment, Near-infrared reflective pigment, Complex inorganic compound pigment (CICP)

¹คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

²ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

³กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*e-mail address: pattana.rak@kmutt.ac.th

*Corresponding author e-mail address: pattana.rak@kmutt.ac.th

1. บทนำ (Introduction)

ในภูมิประเทศที่มีความเข้มรังสีอาทิตย์สูง เช่นประเทศที่อยู่ใกล้เส้นศูนย์สูตร อาคารและที่พักอาศัยต่าง ๆ จะสิ้นเปลืองพลังงานไปกับการปรับอากาศซึ่งอาจมีสัดส่วนสูงถึงร้อยละ 50 -60 ของพลังงานที่ใช้ทั้งหมดในอาคาร [1] แนวทางการลดการใช้พลังงานอาจทำได้หลายวิธี แต่การใช้วัสดุเปลือกอาคารที่มีความสามารถในการสะท้อนรังสีอาทิตย์ได้รับการพิสูจน์ว่าเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูง เพราะลดการสะสมความร้อนภายในโครงสร้างอาคาร ส่งผลโดยตรงต่อการลดการใช้พลังงานกับการปรับอากาศ [2 - 4] เป็นประโยชน์โดยตรงต่อการอนุรักษ์พลังงาน และลดปัญหาการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกที่เป็นสาเหตุสำคัญของปัญหามลภาวะของโลกเปลี่ยนแปลง

จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า เปลือกอาคารที่เคลือบด้วยสีที่มีค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ (Solar reflectance) ได้ถึง 94% สามารถลดการใช้พลังงานลงได้ไม่น้อยกว่า 20% [5] สีดังกล่าวส่วนใหญ่เป็นสีในกลุ่มโทนสีอ่อน ซึ่งอาจจะไม่ตอบสนองความพึงพอใจของเจ้าของอาคาร อย่างไรก็ตาม การใช้สีโทนเข้มทั่วไปจะมีค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์น้อยกว่าหรือมีการดูดกลืนรังสีอาทิตย์ในปริมาณมากกว่า [6] ดังนั้นโจทย์สำคัญของสีสะท้อนรังสีอาทิตย์จึงได้แก่ การที่สียังคงให้สีสันในโทนสีต่าง ๆ ได้ แต่ยังคงมีความสามารถในการสะท้อนรังสีอาทิตย์ในย่านรังสีอินฟราเรดใกล้ (Near infrared) ได้ดี

บทความนี้นำเสนอผลงานวิจัยและพัฒนาผงสีสีน้ำตาลที่สามารถสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรดใกล้ (NIR) ได้ดี งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการพัฒนาผงสีเซรามิกสีน้ำตาลจากออกไซด์ต่าง ๆ โดยใช้สูตรสารประกอบต่าง ๆ [7-9] อาทิเช่น $Yb_6Mo_{2-x}M_xO_{15-5x}$, $Cr_xSb_xTi_{1-2x}O_2$ เป็นต้น ผงสีสีน้ำตาลที่ผลิตได้ก็มีค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ที่แตกต่างกันออกไปตามสัดส่วนและอุณหภูมิในการเผา

สำหรับงานวิจัยนี้จะเป็นการสังเคราะห์สีผงเซรามิกสีน้ำตาลด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) จาก ซิงค์เฟอร์ไรท์ แต่จะมีการเจือด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesium oxide) เพื่อเกิดเป็นสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อน (Complex inorganic compound pigment, CICP) $Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ที่ให้สีน้ำตาลและมีความสามารถในการสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรดใกล้

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 ขั้นตอนการเตรียมผงสีสีน้ำตาล

การสังเคราะห์ผงสีสีน้ำตาลในงานวิจัยนี้ ทำโดยการบดผสม Zinc oxide (99.9%, Sigma-Aldrich) และ iron(III) oxide (99%, Fluka) เพื่อเป็นวัตถุดิบฐาน (Based raw material) และมีการลดปริมาณ Zinc oxide ด้วยการแทนที่ด้วย Magnesium oxide (98%, Fluka) ในปริมาณต่าง ๆ กัน เพื่อทำให้เกิดสารประกอบ $Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ตามแผนการเตรียมตัวอย่างแสดงดังตารางที่ 1 แล้วจึงนำสารประกอบแต่ละสูตรผสมทำการเผาที่อุณหภูมิ 1,000 1,100 และ 1,200 องศาเซลเซียส ด้วยเตาเผา (Modu Temp รุ่น SC96BV-N) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ใช้อัตราเพิ่มอุณหภูมิเตาเผาที่ 5 °C/นาที จากนั้นนำไปบดละเอียด ด้วยเครื่อง Planetary Ball Mill (Retsch รุ่น PM200) ด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำผงสีไปล้างด้วยน้ำ และอบแห้งด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งเมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการ จะได้ตัวอย่าง 18 ตัวอย่าง แบ่งเป็น กลุ่มที่ 1 ตัวอย่าง B1-B6 เผาที่ 1,000 °C กลุ่มที่ 2 ตัวอย่าง B7-B12 เผาที่ 1,100 °C และกลุ่มที่ 3 ตัวอย่าง B13-B18 เผาที่ 1,200 °C ซึ่งจะถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ต่อไป

ตารางที่ 1 ชื่อตัวอย่างมีอัตราส่วนผสมสูตรสารประกอบ $Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ และ อุณหภูมิเผาต่าง ๆ

x	สูตรสารประกอบ	ชื่อตัวอย่าง		
		อุณหภูมิเผา (°C)		
		1,200	1,300	1,400
0	$ZnFe_2O_4$	B1	B7	B13
0.2	$Zn_{0.8}Mg_{0.2}Fe_2O_4$	B2	B8	B14
0.4	$Zn_{0.6}Mg_{0.4}Fe_2O_4$	B3	B9	B15

x	สูตรสารประกอบ	ชื่อตัวอย่าง		
		อุณหภูมิเผา(°C)		
		1,200	1,300	1,400
0.6	$\text{Zn}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	B4	B10	B16
0.8	$\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	B5	B11	B17
1.0	MgFe_2O_4	B6	B12	B18

2.2 การวัดและคำนวณค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ของผงสีสีน้ำตาลและค่าฟักตสี

การวิเคราะห์การสะท้อนรังสีอาทิตย์ของผงสีที่สังเคราะห์ได้ ทำด้วยการวัดค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ ด้วยเครื่อง UV-VIS-NIR spectrophotometer (Shimadzu UV-VIS-NIR 3100) และนำค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ที่ความยาวคลื่น 780 ถึง 2,500 นาโนเมตร มาคำนวณค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรดใกล้ ตามมาตรฐาน ASTM E903 และทำการวิเคราะห์ค่าฟักตสี ด้วยโปรแกรมวิเคราะห์สีที่อ้างอิงระบบฟักต CIE $L^* a^* b^*$

2.3 การศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึก

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกทำด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ด้วยรังสี Cu $K\alpha$, 40 kV, 20 mA ในช่วงมุม 2θ ระหว่าง 20–80 องศา จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ชนิดโครงสร้างผลึก โดยเปรียบเทียบกับสัญญาณ (Peak matching) มุมที่เกิดขึ้นกับโครงสร้างมาตรฐานในฐานข้อมูล

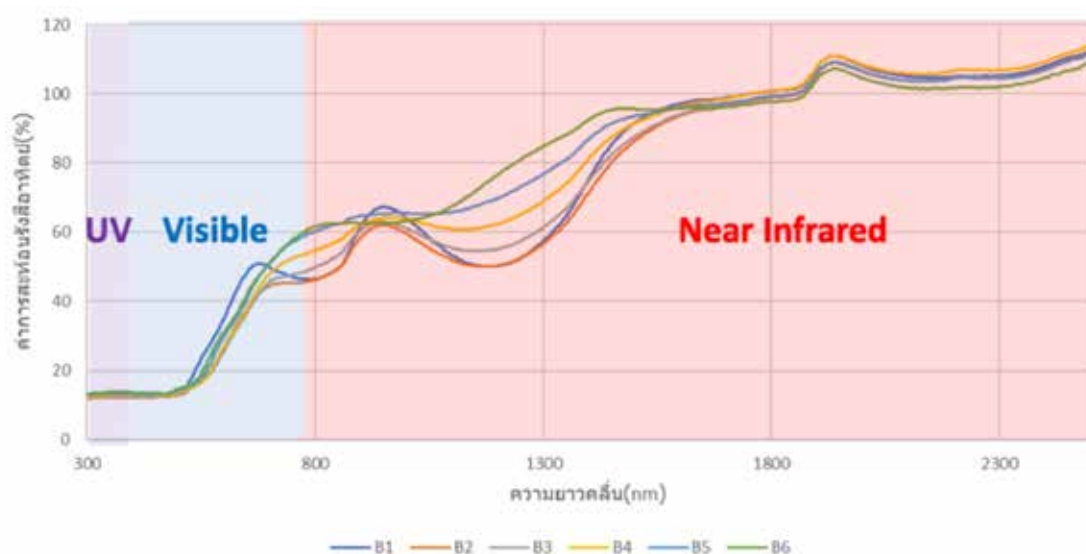
2.4 การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคและองค์ประกอบของธาตุ

วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคและองค์ประกอบของธาตุที่เกิดขึ้น ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ที่มีโหมด Energy Dispersive Spectrometer (EDS)

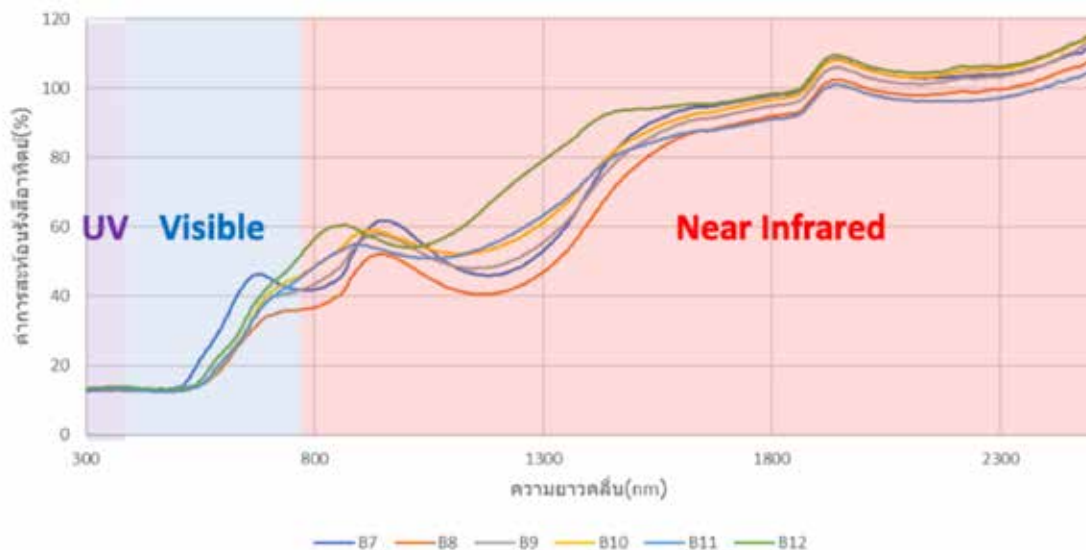
3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 ค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ของผงสีสีน้ำตาลและค่าฟักตสี

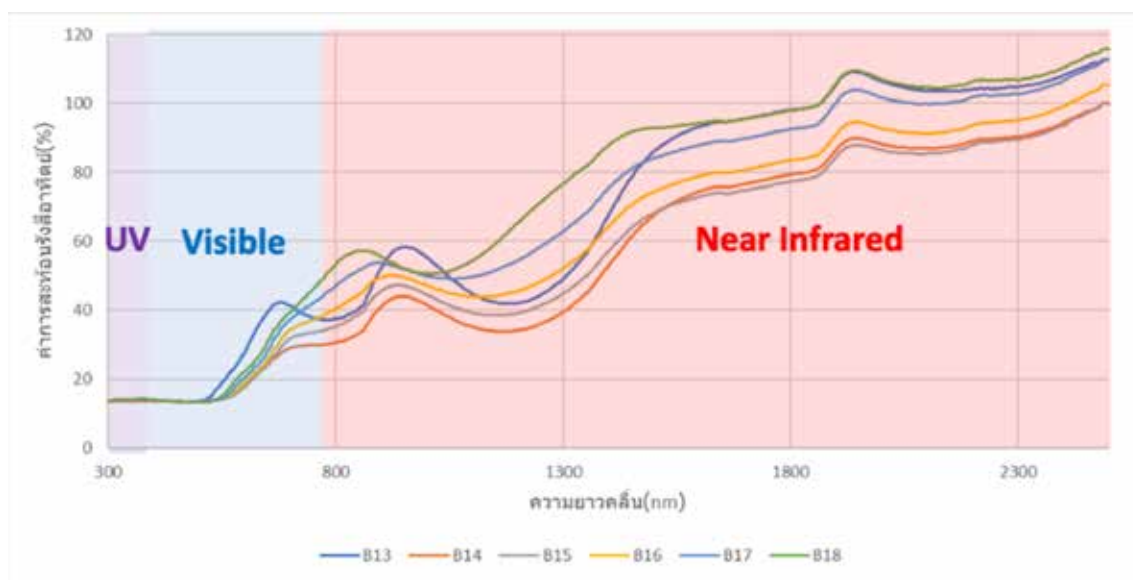
ค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 2,500 นาโนเมตรของตัวอย่างผงสีสีน้ำตาล B1–B24 ที่วัดได้จากเครื่อง spectrophotometer แสดงในรูปที่ 1-3 และเมื่อนำมาคำนวณค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรดใกล้ ตามมาตรฐาน ASTM E903 และค่าวิเคราะห์สี ตามหลัก CIE $L^* a^* b^*$ จะได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2 และรูปที่ 4



รูปที่ 1 การสะท้อนรังสีอาทิตย์ที่ความยาวคลื่น 300 ถึง 2,500 นาโนเมตร ของตัวอย่าง B1–B6 (อุณหภูมิเผา 1,000 °C)



รูปที่ 2 การสะท้อนรังสีอาทิตย์ที่ความยาวคลื่น 300 ถึง 2,500 นาโนเมตร ของตัวอย่าง B7-B12 (อุณหภูมิเผา 1,100 °C)

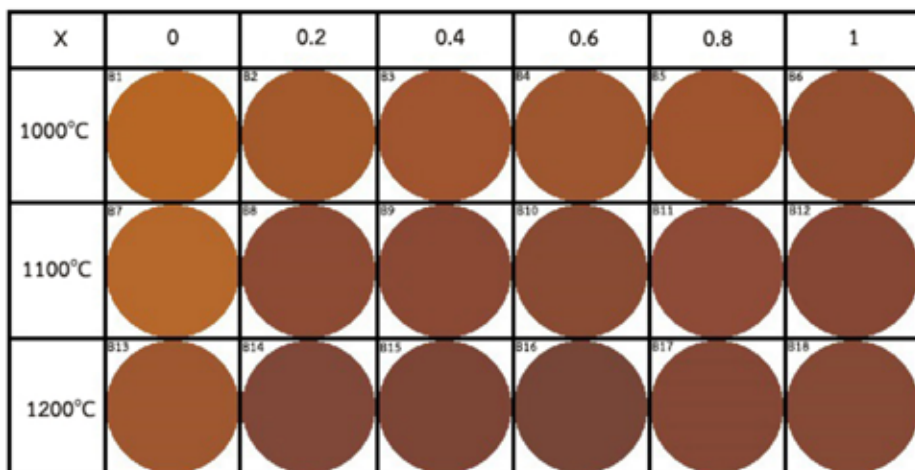


รูปที่ 3 การสะท้อนรังสีอาทิตย์ที่ความยาวคลื่น 300 ถึง 2,500 นาโนเมตร ของตัวอย่าง B13-B18 (อุณหภูมิเผา 1,200 °C)

ตารางที่ 2 ค่าพิกัดสีที่คำนวณได้ตามระบบ CIE L* a* b* และ ค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ในช่วงอินฟราเรดใกล้ (R_{NIR}) ของผงสีสีน้ำตาลที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่างผงสีสีน้ำตาลที่สูตรโครงสร้างต่าง ๆ	1,000 °C				1,100 °C				1,200 °C			
	L*	a*	b*	R_{NIR} (%)	L*	a*	b*	R_{NIR} (%)	L*	a*	b*	R_{NIR} (%)
ZnFe ₂ O	51.65	28.08	47.63	66.2	51.81	27.1	45.59	60.5	44.94	26.62	33.51	53.4
Zn _{0.8} Mg _{0.2} Fe ₂ O ₄	46.17	27.53	38.31	66.0	39.69	26.35	26.1	56.4	36.99	22.38	19.27	46.8
Zn _{0.6} Mg _{0.4} Fe ₂ O ₄	44.64	27.25	36.18	68.8	38.52	25.56	23.16	59.0	35.76	22.13	18.61	45.0
Zn _{0.4} Mg _{0.6} Fe ₂ O ₄	44.67	26.51	33.92	68.3	39.36	24.81	24.21	65.2	35.18	20.94	16.35	53.1

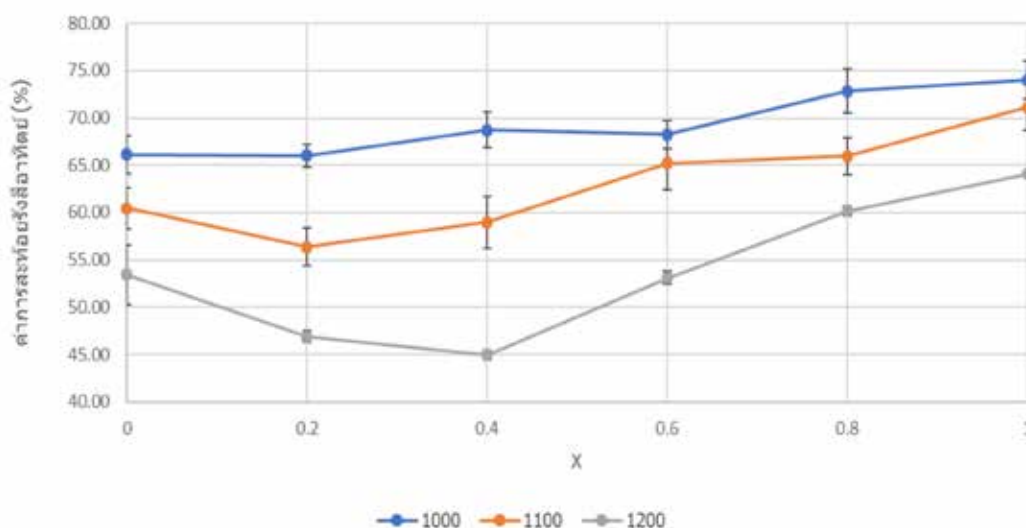
ตัวอย่างผงสี น้ำตาลที่สูตร โครงสร้างต่าง ๆ	1,000 °C				1,100 °C				1,200 °C			
	L*	a*	b*	R _{NIR} (%)	L*	a*	b*	R _{NIR} (%)	L*	a*	b*	R _{NIR} (%)
Zn _{0.2} Mg _{0.8} Fe ₂ O ₄	44.19	28.33	34.49	72.9	39.98	26.31	24.28	66.0	37.88	24.31	21.57	60.2
MgFe ₂ O ₄	41.47	26.29	29.71	74.1	97.48	-0.26	-0.48	71.1	96.76	-0.28	0.34	64.1



รูปที่ 4 ลักษณะสีของตัวอย่าง B1-B18

จากรูปที่ 4 ที่อุณหภูมิเผา 1,000 °C ตัวอย่างที่ B1 ที่ $x=0$ มีสูตรโครงสร้าง ZnFe_2O_4 ซึ่งผงสีมีสีน้ำตาล และเมื่อลดปริมาณ Zinc oxide ลง ด้วยการแทนที่ด้วย Magnesium oxide ซึ่งเป็นการเพิ่มค่า x จะเห็นได้ว่าสีของผงสีเริ่มเปลี่ยนจากน้ำตาลเป็นสีน้ำตาลแดง สำหรับตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิเผา 1,100 °C และ 1,200 °C ก็ให้ผลการวิเคราะห์เป็นไปในแนวทางเดียวกัน

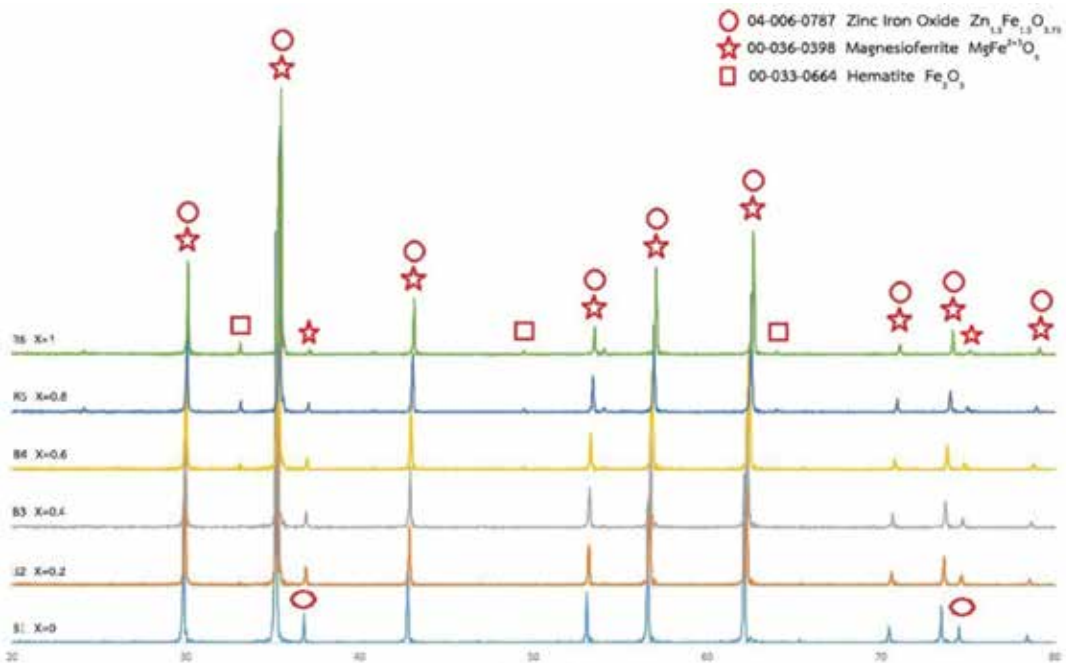
สำหรับค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ในช่วงอินฟราเรดใกล้ ที่แสดงในตารางที่ 2 เมื่อนำผลมาแสดงเป็นกราฟ จะได้ผลดังแสดงได้ในรูปที่ 5 ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ของผงสีที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อ x มีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามหากเป้าหมายคือการสังเคราะห์ให้ได้ผงสีน้ำตาลและมีค่าการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้สูง ๆ ค่า x ควรมีค่าอยู่ระหว่าง 0.6–0.8



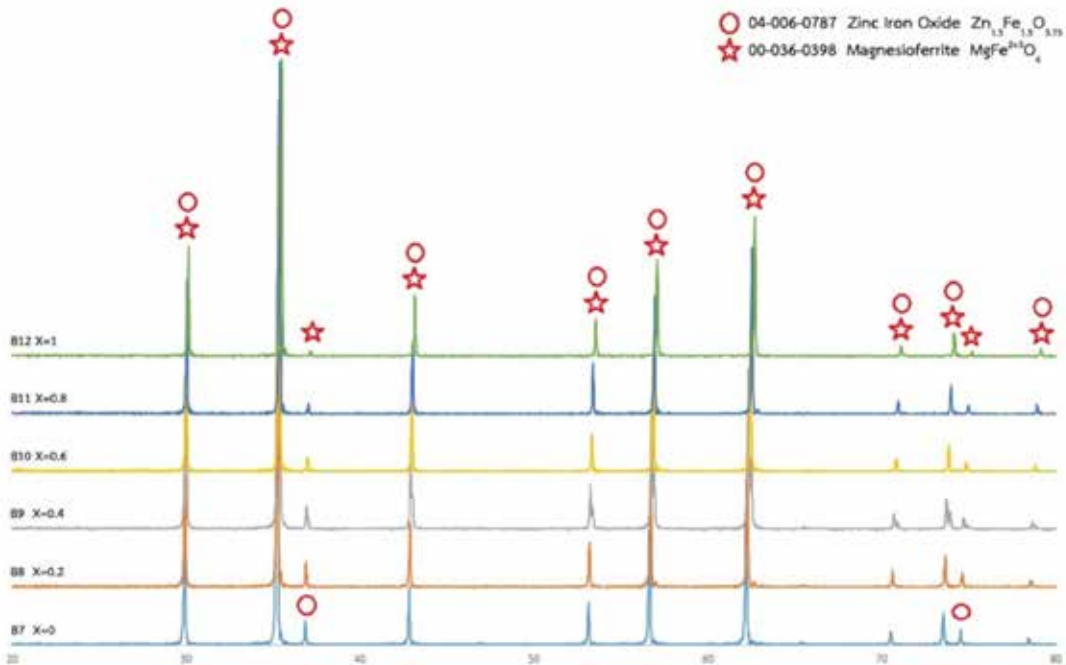
รูปที่ 5 ค่าการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ที่มีสัดส่วน (x) ของ MgO ระหว่าง 0 ถึง 1 ที่อุณหภูมิเผา 1,000 1,100 และ 1,200 °C

3.2 ลักษณะโครงสร้างผลึก

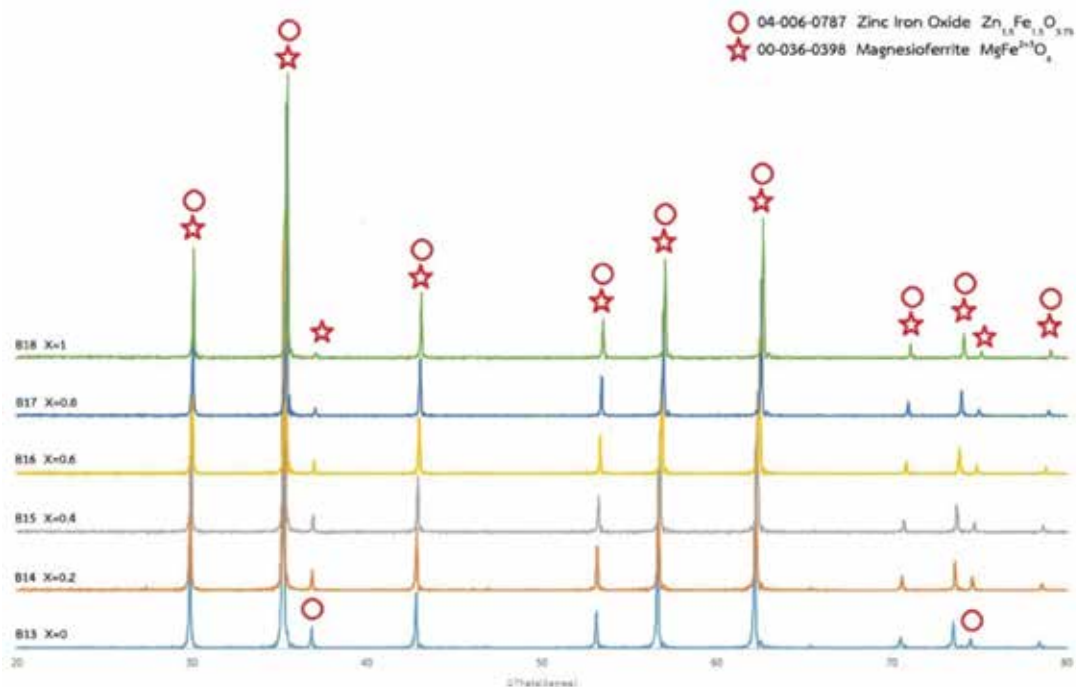
กราฟเปรียบเทียบผล XRD ของผงสีน้ำตาลที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิเผา 1,000 1,100 และ 1,200 °C แสดงดังรูปที่ 6-8 ตามลำดับ ซึ่งจะพบว่า ที่ $x = 0$ จะพบโครงสร้างของ zinc iron oxide (04-006-0787) เมื่อทำการเพิ่ม x โครงสร้างจะเปลี่ยนเป็น Magnesioferrite (00-036-0398) แต่ทั้ง 2 โครงสร้างมีตำแหน่งที่เกิดพีค (Peak) ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 6 เปรียบเทียบผล XRD ของตัวอย่าง B1-B6



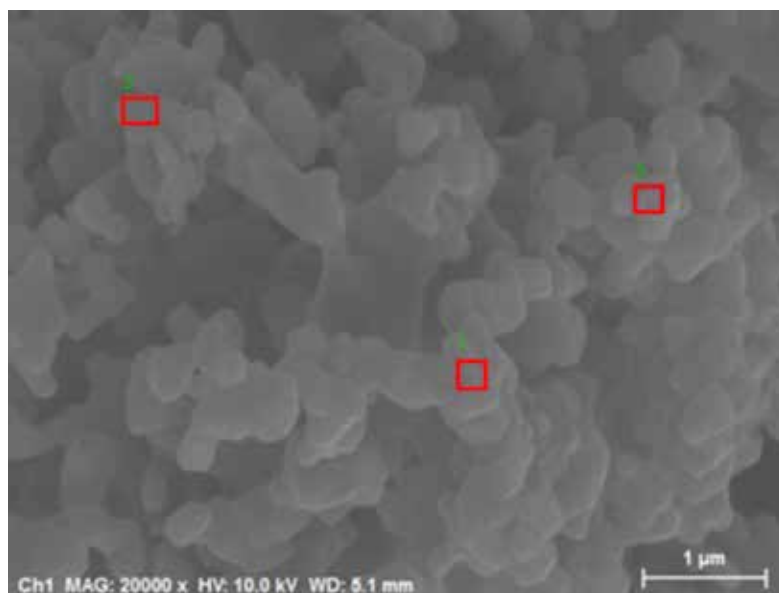
รูปที่ 7 เปรียบเทียบผล XRD ของตัวอย่าง B7-B12



รูปที่ 8 เปรียบเทียบผล XRD ของตัวอย่าง B13–B18

3.3 โครงสร้างทางจุลภาคและองค์ประกอบของธาตุ

เมื่อนำตัวอย่าง B5 สูตรโครงสร้าง $\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่เผาที่อุณหภูมิ $1,000^\circ\text{C}$ ภาพสัณฐานของผงสีที่ผ่านการบดมีลักษณะดังรูปที่ 9 และเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย EDS โดยกำหนดให้ทำการวิเคราะห์ 3 ตำแหน่ง (กรอบสีแดงในรูปที่ 9) แล้วหาค่าเฉลี่ย จะได้ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุแบบเฉลี่ยแสดงในตารางที่ 3



รูปที่ 9 โครงสร้างทางจุลภาคของ $\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เผาที่ $1,000^\circ\text{C}$ ที่ผ่านการบดละเอียด

ตารางที่ 3 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ ของตัวอย่าง $Zn_{0.2}Mg_{0.8}Fe_2O_4$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 1,000 °C

ตัวอย่าง	ส่วนผสม(อัตราส่วน)			สูตรสารประกอบ	อุณหภูมิเผา (°C)	องค์ประกอบของธาตุ (%)			
	Zn	Mg	Fe			Zn	Mg	Fe	O
B5	0.2	0.8	2	$Zn_{0.2}Mg_{0.8}Fe_2O_4$	1,000	9.60	9.37	50.44	30.60

4. สรุป (Conclusion)

ผงสีเซรามิกของสารประกอบอนินทรีย์ $Zn_{0.2}Mg_{0.8}Fe_2O_4$ สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยปฏิกิริยาของเซรามิกจากความร้อน (Solid state reaction) ของซิงค์เฟอร์ไรท์ (Zinc Ferrite) ที่เจือด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesium oxide) เกิดปฏิกิริยาเป็นผงสีเซรามิกสีน้ำตาลที่สามารถสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ สีของผงสีซึ่งคำนวณจากระบบ CIE L* a* b* ไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่ออุณหภูมิเผาเปลี่ยนแปลง แต่แปรเปลี่ยนมากตามค่า x หรือ ตามปริมาณ MgO ที่เจือ และพบว่า สีจะเปลี่ยนจากสีน้ำตาลเป็นสีน้ำตาลแดง เมื่อ x มีค่าเพิ่มขึ้น และผงสีเซรามิกสีน้ำตาลที่สังเคราะห์ได้ มีความสามารถในการสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรดใกล้ โดยค่าการสะท้อนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ x มีค่าเพิ่มขึ้น ผงสีสีน้ำตาลที่ X = 0.8 ($Co_{0.2}Mg_{0.8}Al_2O_4$) และเผาที่อุณหภูมิ 1,000 °C จะให้โทนสีน้ำตาล และมีค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรดใกล้สูงที่สุดเท่ากับ 72.9%

5. เอกสารอ้างอิง (References)

[1] PEREZ-LOMBARD, LUIS, JOSE ORTIZ and ISMAEL R. MAESTRE. The map of energy flow in HVAC system. *Applied Energy*. 2011, **88**, 5020–5031.

[2] SYNNEFA, A., M. SANTAMOURIS and K. APOSTOLAKIS. On the development, optical properties and thermal performance of cool colored coatings for the urban environment. *Solar Energy*. 2007, **81**, 488-497.

[3] TAKEBAYASHI, H. and M.MORIYAMA. Surface heat budget on green roof and high reflection roof for mitigation of urban heat island. *Build Environ*. 2007, **42**, 2971-2979.

[4] LEVINSON, R., H.AKBARI and JC. REILLY. Cooler tile-roofed buildings with near-infrared-reflective non-white coatings. *Build Environ*. 2007, **42**, 2591-2605.

[5] GANGUL, ARNA, DEBASHISH CHOWDHURY and SUBHASIS NEOGI. Performance of building roofs on energy efficiency- a Review. *Energy Procedia*. 2016, **90**, 200–208.

[6] LEVINSON, RONNEN, PAUL BERDAHL and HASHEM AKBARI. Solar spectral optical properties of pigments—part II: survey of common colorants. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2005, **89**, 351–389.

[7] BENDIGANAVAL, ASHWINI and VINOD MALSHE. Infrared Reflective Inorganic Pigments. *Recent Patents on Chemical Engineering*. 2008,1(1), 67-79.

[8] WILLIAM, A., T. KENNETH, O. ANDRÉ and P. ROBERT. Color roofs with complex inorganic color pigments. *Residential buildings: technologies, design, performance analysis, and building industry trends.*, 2002. pp.1.195-1.206.

[9] LLUSAR, M., E. GARCÍA, M.T. GARCÍA, C. GARGORI, J.A. BADENES and G. MONRÓS. Synthesis, stability and coloring properties of yellow–orange pigments based on Ni-doped karoosite (Ni,Mg)Ti₂O₅. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, **35**, 357–376.

[10] SCHILDHAMMER, D., G. FUHRMANN, L. PETSCHNIG, N. WEINBERGER, H. SCHOTTENBERGER and H. HUPPERTZ. Synthesis and characterization of a new high NIR reflective ytterbium molybdenum oxide and related doped pigments. *Dyes and Pigments*. 2017, **138**, 90-99.

[11] SCHILDHAMMER, D., G. FUHRMANN, L. PETSCHNIG, H. SCHOTTENBERGER and H. HUPPERTZ. Synthesis and optical properties of new high NIR reflective inorganic pigments RE₆Mo₂O₁₅ (RE = Tb, Dy, Ho, Er). *Dyes and Pigments* [online]. 2017, **140**, DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.01.021. [viewed 19 April 2018]. Available from: <https://www.researchgate.net/>

คำแนะนำในการส่งต้นฉบับ

วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

Bulletin of Applied Sciences

บทความที่ส่งตีพิมพ์จะต้องไม่เคยตีพิมพ์หรืออยู่ในระหว่างการรอพิจารณาเพื่อตีพิมพ์ในวารสารอื่น บทความที่เสนอมาเพื่อตีพิมพ์อาจเขียนเป็นภาษาไทยหรือภาษาอังกฤษก็ได้ แต่บทความต้องมีทั้งสองภาษา ทั้งนี้บทความทุกเรื่องจะได้รับการพิจารณาตรวจแก้จากผู้ทรงคุณวุฒิในสาขาที่เกี่ยวข้อง และกองบรรณาธิการขอสงวนสิทธิ์ในการตรวจแก้ไขต้นฉบับและพิจารณาตีพิมพ์ตามลำดับก่อนหลัง

ความรับผิดชอบ

บทความที่ตีพิมพ์ในวารสารผลงานวิชาการกรมวิทยาศาสตร์บริการ ถือเป็นผลงานทางวิชาการ และเป็นความเห็นส่วนตัวของผู้เขียน ไม่ใช่ความเห็นของกรมวิทยาศาสตร์บริการ หรือกองบรรณาธิการ ผู้เขียนต้องรับผิดชอบต่อบทความของตน และบทความที่ตีพิมพ์ในเล่มนี้ไม่เคยพิมพ์ในวารสารใดมาก่อน และจะไม่นำไปเพื่อพิจารณาตีพิมพ์ในวารสารอื่นภายใน 60 วัน

การเตรียมต้นฉบับและการส่งต้นฉบับ

○ **ชื่อเรื่อง:** ชื่อเรื่องต้องมีทั้งภาษาไทยและภาษาอังกฤษ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 18 ตัวหนา จัดวางข้อความชื่อเรื่องตรงกึ่งกลางหน้ากระดาษ โดยชื่อเรื่องภาษาอังกฤษเฉพาะคำขึ้นต้น ให้พิมพ์ตัวใหญ่

○ **ชื่อผู้วิจัย ผู้วิจัยร่วม:** ชื่อผู้วิจัย ผู้วิจัยร่วม ต้องมีทั้งภาษาไทยและภาษาอังกฤษ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 12 ตัวปกติ จัดวางข้อความชื่อผู้วิจัย ผู้วิจัยร่วมกึ่งกลางหน้ากระดาษ ให้อยู่เลข 1.2.3....โดยยกกำลังแสดงตรงชื่อ และเป็นเลขเดียวกันเพื่อแสดงที่อยู่ และ e-mail address.

ตัวอย่าง

จิตตกานต์ อินเทียน^{1*}, วิชิต ศิริโชค^{2**}
Jittakant Intiang^{1*}, Wichit Sirichote^{2**}

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

²สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

* e-mail address: jittakant@dss.go.th

** Corresponding author. e-mail address: wichit.sirichote@gmail.com

○ **บทคัดย่อ (Abstract):** บทคัดย่อต้องมีทั้งภาษาไทยและภาษาอังกฤษ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวปกติ เนื้อหาในคัดย่อ ควรระบุวัตถุประสงค์ ผลการวิจัย และบทสรุปโดยย่อ

○ **คำสำคัญ (Keywords):** คำสำคัญต้องมีทั้งภาษาไทยและภาษาอังกฤษ ระบุคำสำคัญหรือวลีสั้น ๆ จำนวน 3-5 คำ คำที่ 1, คำที่ 2, คำที่ 3 ตัวอักษร Cordia New ขนาด 12 ตัวปกติ

○ **เนื้อเรื่อง** แบ่งเป็นส่วนต่าง ๆ ดังนี้

1. **บทนำ (Introduction):** หัวข้อบทนำ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย หัวข้อย่อย ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวหนา เนื้อหา ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวปกติ

2. **วิธีการวิจัย (Experimental methods):** หัวข้อวิธีการวิจัย ตัวอักษร Cordia New ขนาด 16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย หัวข้อย่อย ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวหนา เนื้อหา ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวปกติ

3. **ผลและวิจารณ์ (Results and discussion):** หัวข้อผลและวิจารณ์ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย หัวข้อย่อย ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวหนา เนื้อหา ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวปกติ

4. **สรุป (Conclusion):** หัวข้อสรุป ตัวอักษร Cordia New ขนาด16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย เนื้อหา ตัวอักษร Cordia New ขนาด14 ตัวปกติ
5. **กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement):** หัวข้อกิตติกรรมประกาศ ตัวอักษร Cordia New ขนาด16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย เนื้อหา ตัวอักษร Cordia New ขนาด14 ตัวปกติ
6. **เอกสารอ้างอิง (References):** การอ้างอิงเอกสารให้ใช้ระบบเรียงตามตัวเลข ใส่หมายเลขในวงเล็บเหลี่ยม [] เรียงตามลำดับการอ้างอิงในเรื่อง เอกสารอ้างอิงทุกฉบับจะต้องมีการอ้างอิงหรือกล่าวถึงในบทความ

ตัวอย่าง (อ้างอิงตาม ISO 690)

- [1] AKGUL, M. and A. TOZLUOGLU. Alkaline-ethanol pulping of cotton stalks. Scientific Research and Essays. 2010, 5(10), 1068-1074.
- [2] STADELMAN, W. J. and O. J. COTTERILL. Egg Science and Technology. 4th ed. New York : Food Produce Press, 1990, 591 p.
- [3] TECHNICAL DIVISION ON REFERENCE MATERIALS OF AOAC INTERNATIONAL. Standard format and guidance for AOAC standard method performance requirement documents [online]. 2011. [viewed 26 January 201]. Available from: http://stakeholder.aoac.org/SPIFAN/SMPR_Guidelines_v13.pdf

○ **ตาราง (Table) และรูป (Figure) :** ตัวอักษร Cordia New ขนาด 12 ตัวปกติ

- ตาราง : ให้ระบุลำดับที่ของตาราง หัวตารางให้จัดชิดขอบด้านซ้าย ชื่อตารางให้อยู่ด้านบนของตาราง
- รูป : ให้ระบุลำดับที่ของรูป คำบรรยายรูปภาพให้อยู่ใต้รูปภาพ และจัดกึ่งกลางคอลัมน์

ดรรชนีคำสำคัญ
วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ
ปีที่ 9 ฉบับที่ 9 สิงหาคม 2563

ก		ผ	
การกัดกร่อน	38	ผงสีสะท้อนรังสีอาทิตย์	105
การต้านอนุมูลอิสระ	21	ผงสีสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้	105
การประเมินความเสี่ยง	58	ผงสีสีน้ำตาล	105
การปรับระดับเมนิสคัส	81	ผิวเคลือบอัจฉริยะ	38
การปรับสภาพทางเคมี	31	ม	
การแพร่กระจายจำเพาะ	71	เมลามีน	58
การสกัด	21	ไมเกรชั่น	58
ข		ย	
ของเหลวไอออนิก	11	ยางสัมผัสอาหาร	49
ค		ร	
ความเที่ยงการวัด	81	ระบบปรับตั้งภายใน	95
ความแม่นยำการวัด	81	ว	
เครื่องชั่งน้ำหนักอิเล็กทรอนิกส์	95	วัสดุดูดซับน้ำมัน	11
ช		วัสดุสัมผัสอาหาร	58, 71
ชานอ้อย	31	ส	
ซ		สารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อน	105
เซลล์สุริยะ	31	เส้นใยไบโสปีรอล	11
ด		ห	
ถุงมือยาง	49	หน่วยความจำ	95
น		อ	
ไนโตรซามีน	49	อะลูมิเนียมอัลลอย	38
บ		อัดโนมิติ	95
โบรมีน	21	อินดักทีฟลีคอปเปิลพลาสมาออปติคอลมิส-	71
ป		ชันสเปกโตรเมทรี	
ปฏิกิริยาอะเซทิลเลชัน	11	ฮ	
โปรตีนขาวไหม	21	ไฮบริดซิล-เจล	38

Keyword Index

Bulletin of Applied Sciences

Vol. 9 No. 9 August 2020

A		M	
Acetylation reaction	11	Measurement accuracy	81
Aluminium	39	Measurement precision	81
Antioxidant	21	Melamine	58
Automatic	95	Memory	95
B		Meniscus setting	81
Bromelain	21	Migration	58
Brown pigment	105	N	
C		Near-infrared reflective pigment	105
Cellulose	31	Nitrosamine	49
Chemical treatment	31	O	
Commission regulation (EU) No.10/2011	71	Oil sorbent	11
Complex inorganic compound pigment (CICP)	105	P	
Corrosion	39	Pineapple leaf fiber	11
E		R	
Electronic balance	95	Risk assessment	58
Extraction	21	Rubber glove	49
F		S	
Food contact materials (FCM)	58, 71	Sericin	21
Food contact rubber	49	Smart coating	39
H		Solar reflective pigment	105
Hybrid sol-gel	39	Specific migration	71
I		Sugarcane bagasse	31
Inductively coupled plasma - optical emission spectrophotometer (ICP-OES)	71		
Internal adjustment	95		
Ionic liquid	11		

ดรรชนีผู้แต่ง

วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

ปีที่ 9 ฉบับที่ 9 สิงหาคม 2563

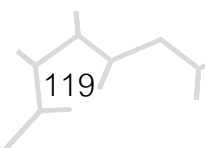
ก		ว	
กนิษฐ ตะปะสา	38	วัชร คตินนท์กุล	11
กรองทิพย์ เต็มเกาะ	31	วิชุด ศิริโชติ	95
กิตติยา ปลื้มใจ	31	วิษณุ เพชรภา	31
		วีระชัย วาริยาตร์	81
จ		ศ	
จิตตกานต์ อินเทียง	95	ศักดิ์สิทธิ์ ดีอ่ำ	81
จุฑาทิพย์ ลาภวิบูลย์สุข	58		
ช		ส	
ชินวัฒน์ ทองซัซ	71	สมภพ ลาภวิบูลย์สุข	58
		สมโภชน์ บุญสนิท	95
ณ		สิทธิสุนทร สุโพธิณะ	105
เนชชาอร ภควัตชัย	71	สุบงกช ทรัพย์แดง	21
		สุวรรณี แทนธานี	21
ด		อ	
ธนวรรณ ไวจนปิติกุล	21	อรรณพ ปิ่นประยูร	49
ธีรศักดิ์ ตั้งกิตติมงคล	105	อรสา อ่อนจันทร์	11, 49
ป		อัครวารณ วัฒนหัตถกรรม	81
ปัทมาพร จิตปรีดา	21	อิสริย์ ยังถิ่น	38
พ		อุสุมา นาคนิคม	38
พัฒนะ รักความสุข	105	เอกรัฐ มีชูวาศ	31
ภ			
ภักขิลา ภูมิระเปียบ	49		
ล			
ลดดา พันธุ์สุขุมธนา	105		

Author Index

Bulletin of Applied Sciences

Vol. 9 No. 9 August 2020

A		P	
Acharawan Wattanahuttakum	81	Pantila Bhumirabeab	49
C		Pattamaporn Jitpreeda	21
Chinawat Tongchat	71	Pattana Rakkwamsuk	105
E		S	
Ekarat Meechowas	31	Saksit Deeum	81
I		Sitthisuntorn Supothina	105
Itsari Youngthin	38	Sompop Lapviboonsuk	58
J		Sompote Boonsanit	95
Jittakant Intiang	95	Subongkoch Subtaeng	21
Jutathip Lapviboonsuk	58	Suwannee Thaenthane	21
K		T	
Kanit Tapasa	38	Teerasak Tangkittimasak	105
Kittiya Plermjai	31	Thanawan Rojpitikul	21
Krongtip Termkoa	31	U	
L		Usuma Naknikham	38
Lada Pansukhumthana	105	W	
N		Watcharee Katinonkul	11
Nitthaon Pakawatchai	71	Weerachai Variyart	81
O		Wichit Sirichote	95
Orasa Onjun	11, 49	Wisanu Pecharapa	31
Orawan Pinprayoon	49		



กรมวิทยาศาสตร์บริการ
75/7 ถนนพระรามที่ 6 แขวงทุ่งพญาไท
เขตราชเทวี กรุงเทพฯ 10400
e-mail : bulletin@dss.go.th
website : <http://bas.dss.go.th>

