

ISSN 2286-7708

วารสารผลงานวิชาการ



กรมวิทยาศาสตร์บริการ

DEPARTMENT OF SCIENCE SERVICE

ปีที่ 1 ฉบับที่ 1 มกราคม - มิถุนายน 2555 Vol.1 No.1 January - June 2012

www.dss.go.th

Bulletin of Applied Sciences



วารสารผลงานวิชาการกรมวิทยาศาสตร์บริการ

Bulletin of Applied Sciences

ปีที่ 1 ฉบับที่ 1 มกราคม – มิถุนายน 2555

Vol.1 No.1 January – June 2012



วารสารผลงานวิชาการกรมวิทยาศาสตร์บริการ

Bulletin of Applied Sciences

ISSN 2286-7708

ปีที่ 1 ฉบับที่ 1 มกราคม – มิถุนายน 2555 Vol.1 No.1 January – June 2012

วารสารวิชาการกรมวิทยาศาสตร์บริการ จัดทำโดยกรมวิทยาศาสตร์บริการ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

วัตถุประสงค์

1. เพื่อเผยแพร่ผลงานวิชาการ ผลงานวิจัย ของนักวิจัย นักวิทยาศาสตร์ ให้แพร่หลาย ทั้งในภาครัฐ ภาคเอกชน นักวิชาการ ผู้ประกอบการ และประชาชนทั่วไป
2. เพื่อให้สามารถนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์ในทางวิชาการ การอ้างอิงประกอบกิจการภาคการผลิต และอุตสาหกรรม

การจัดพิมพ์และเผยแพร่

จัดพิมพ์ปีละ 2 ฉบับ กำหนดออกเผยแพร่ราย 6 เดือน มกราคม และ กรกฎาคม

จำนวนพิมพ์

1,500 เล่ม

สำนักงานวารสาร

กรมวิทยาศาสตร์บริการ (วศ.)

กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

75/7 ถนนพระรามที่ 6 เขตราชเทวี กรุงเทพฯ 10400

โทรศัพท์ 0 2201 7000 ต่อ 7095, 7097, 7098, 7470

โทรสาร 0 2201 7470

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

พิมพ์ที่

โรงพิมพ์สำนักงานพระพุทธศาสนาแห่งชาติ

314-316 ถนนบำรุงเมือง เขตป้อมปราบ กรุงเทพมหานคร 10110

โทรศัพท์ 0 2223 33521

โทรสาร 0 2621 2910

ที่ปรึกษาด้านการบริหาร

ดร. สุทธิเวช ต. แสงจันทร์
นางสาวจันทร์เพ็ญ ใจธีรภาพกุล

อธิบดีกรมวิทยาศาสตร์บริการ
รองอธิบดีกรมวิทยาศาสตร์บริการ

บรรณาธิการ

นางสุมาลี ทังพิทยกุล

รองอธิบดีกรมวิทยาศาสตร์บริการ

กองบรรณาธิการ

ดร. รวิวรรณ อาจสำอาง
นางสุดา นันทวิทยา
นางอุมาพร สุขม่วง
ดร. เทพีวรรณ จิตร์วัชรโกมล
ดร. พจมาน ทำจั่น
ดร. สุภาพร ไคว่นฤมิตร
ดร. จิราภรณ์ บุราคร
นางสาวนงนุช เมธิยนต์พิริยะ

ที่ปรึกษาด้านวิชาการ

ว่าที่ ร.ต. สรรค์ จิตรโค้วครวญ
ดร. ลดา พันธุ์สุขุมธนา
นายธีรชัย รัตนโรจน์มงคล
นายประดับ สว่างศรี
นางบังอร บุญชู
ดร. สุพรรณิ เทพอรุณรัตน์
ดร. เทพวิฑูรย์ ทองศรี



คำขอบคุณ

คณะกรรมการวารสารวิชาการกรมวิทยาศาสตร์บริการ ขอขอบพระคุณท่านผู้สละเวลาอันมีค่าในการตรวจแก้ไขบทความที่ดีพิมพ์ในวารสารผลงานวิชาการกรมวิทยาศาสตร์บริการ Bulletin of Applied Sciences ปีที่ 1 ฉบับที่ 1 มกราคม – มิถุนายน พ.ศ. 2555 ดังมีรายนามต่อไปนี้

1. ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. มนตรี จุฬาววัฒนทล
2. รองศาสตราจารย์ ดร. บุญส่ง คงคาทิพย์
3. รองศาสตราจารย์ ดร. จรัสศรี ลอประยูร
4. รองศาสตราจารย์ ดร. พัชรีย์ สุนทรนันท์
5. รองศาสตราจารย์ ดร. มนุกิจ พานิชกุล
6. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สุวัฒน์ ศรีวิทยารักษ์
7. ดร. รัตนภรณ์ พรหมศรีธา
8. ดร. จันทรวีภา ธนะโสภณ
9. ดร. จิตรา วรรณวิจิตร
10. คุณทิพวรรณ นิ่งน้อย

บทบรรณาธิการ

วารสารผลงานวิชาการกรมวิทยาศาสตร์บริการ Bulletin of Applied Sciences ฉบับนี้เป็นฉบับปฐมฤกษ์ ที่จัดทำขึ้นมุ่งหวังเป็นช่องทางการเผยแพร่ผลงานวิชาการ ผลงานวิจัย ของนักวิจัย นักวิทยาศาสตร์กรมวิทยาศาสตร์บริการ ให้แพร่หลายสู่กลุ่มเป้าหมาย

ดิฉันหวังเป็นอย่างยิ่งว่าวารสารนี้จะส่งเสริมให้นักวิชาการผู้ประกอบการ ผู้สนใจสามารถนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์ในทางวิชาการ การอ้างอิงประกอบกิจการภาคการผลิตและอุตสาหกรรมต่อไปได้และถ้าหากมีข้อคิดเห็น ข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์ในการพัฒนาวารสารฯ ให้มีคุณภาพ โปรดส่งมาที่ฝ่ายประสานงานวารสารฯ ฝ่ายประชาสัมพันธ์ กรมวิทยาศาสตร์บริการ โทรศัพท์ 0 2201 7097 – 8 โทรสาร 0 2201 7470 หรือ E-mail : prdss@dss.go.th

สุมาลี ทังพิทยกุล
บรรณาธิการ



วารสารผลงานวิชาการกรมวิทยาศาสตร์บริการ

Bulletin of Applied Sciences

ปีที่ 1 ฉบับที่ 1 มกราคม-กรกฎาคม 2555 Vol.1 No.1 January - July 2012

สารบัญ

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีในระดับโมเลกุลของ โพลี (เอทิลลีน-โค-โพรพิรีน- โค-บิว ทีน) เทอร์พอลิเมอร์ ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี อนุตตรา นวมณอม และ ผุสดี แสนดี	10
การศึกษาวิธีหาปริมาณหาเลตในของเล่นพลาสติกชนิดพีวีซี โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปกโทรเมตรี วรประภา ศรีโยทัย และ ดวงนภา สุวรรณ	23
การตรวจสอบความสมเหตุสมผลของวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียม ในน้ำธรรมชาติโดยเทคนิคเฟรมอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโตรเมตรี อังค์วรา พูลเกษม และ นีระนาถ แจ้งทอง	30
การศึกษาผลของสภาวะแวดล้อมที่มีต่อความต้านแรงกระแทกของพลาสติก สิริวรรณ มิ่งบรรเจิดสุข	37
การปรับปรุงสูตรแก้ว เพื่อการลดพลังงานการหลอมแก้ว เอกรัฐ มีชูวาศ กนิษฐ ตะปะสา และ เทพวรรณ จิตวัชรโกมล	43
การสังเคราะห์ซิลเจล TEOS-SiO ₂ -PDMS เพื่อเคลือบผิวเซรามิกให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ธิดารัตน์ เปร็ดแก้ว ลดา พันธุ์สุขุมธนา สุธรรม ศรีหล่มสัก และ วราลี บางหลวง	50
การพัฒนาภาชนะเซรามิกหุงต้มเนื้อคอร์เดียไรต์ วรรณา ต.แสงจันทร์ ลดา พันธุ์สุขุมธนา และ ปราณี่ จันทร์ลา	59
การผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของ กระดาษ ชนิด Fluorescence ภูวดิ์ ตูจินดา	72

การสำรวจคุณภาพน้ำของกลุ่มน้ำจั้น จังหวัดเชียงราย	91
วรารมณ กิจชัยนุกูล เทพวิฑูรย์ ทองศรี ณตะวัน ทิพย์วิเศษ วสันต์ อีระพิยานนท์ กัญญา ม่วงแก้ว จิระฉัตร ศรีแสน และ วีรภัทร์ ทองอนันต์	
การศึกษาผลของตัวทำละลายในการสกัดสมุนไพรที่มีผลต่อการยับยั้งแบคทีเรีย	99
จารวี สุขประเสริฐ และ สุบงกช ทรัพย์แดง	
การศึกษาเปรียบเทียบวิธีเตรียมตัวอย่างข้าวเพื่อทดสอบสารหนูอินทรีย์	110
สวรินทร์ ลินะวิวัฒน์ และ นงนุช เมธิยนต์พิริยะ	
ครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากขิง	122
จิราภรณ์ บุราคร สุบงกช ทรัพย์แดง จิตต์เรขา ทองมณี และ ศรีสมพร ปรีเปรม	
การพัฒนาถ่านชีวภาพจากเปลือกทุเรียนเพื่อใช้เป็นวัสดุปรับปรุงดิน และเพิ่มธาตุอาหารสำหรับเกษตรกรรม ตอนที่ 1 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพ	133
สายจิต ดาวสุโข อรุณ คงแก้ว และ อูราวรรณ อุ่นแก้ว	
การผลิตเครื่องดื่มไฮเดรอร์กัว	142
วรรณดี มหรรณพกุล ขนิษฐา อินทร์ประสิทธิ์ ปิติ กาลชยานันท์ และ ปญจัยศ มงคลชาติ	
เรื่อหุ่นยนต์สำหรับเก็บข้อมูลสิ่งแวดล้อมทางน้ำ	158
ปาชาณ กุลวานิช สุรเดช สุรัตติศักดิ์ และ ปรัชญา เปรมปรางนิรัตน์	



วารสารผลงานวิชาการกรมวิทยาศาสตร์บริการ

Bulletin of Applied Sciences

ปีที่ 1 ฉบับที่ 1 มกราคม-กรกฎาคม 2555 Vol.1 No.1 January - July 2012

CONTENTS

Microstructural Analysis of Poly(ethylene-co-propylene-co-1-butene) Terpolymers by Multidimensional NMR Spectroscopy <i>Anuttra Nuamthanom and Phusadee Sandee</i>	10
Method for determination of phthalate contents in PVC plastic toys using gas chromatography/mass spectrometry <i>Woraprapa Sriyotai and Doungnapa Suwan</i>	23
Method validation for determination of lead and cadmium in natural water using flame atomic absorption spectrometry (FAAS) <i>Angwara Poolkasem and Neeranart Changthong</i>	30
A study of the effect of outdoor exposure on the impact strength of plastics <i>Siriwan Mingbunjerdasuk</i>	37
Batch Modification for Glass Melting Energy Reduction <i>Ekarat Meechoovas Kanit Tapasa and Tepiwan Jitwatcharakomol</i>	43
Sol gel synthesis of TEOS-SiO ₂ -PDMS hydrophobic film for ceramic coating <i>Thidarat Predkaew Lada Punsukmtana Sutham Srilomsak and Vararee Bangluang</i>	50
Development of Cordierite Ceramic Cookware <i>Wanna T.saengchantara Lada Punsukmtana and Pranee Junlar</i>	59
To produce standard fluorescence reference paper for calibration of brightness tester <i>Poovadee Tuchinda</i>	72

The Water Quality Survey of Mae Chan Basin at Chiang Rai Province	91
Waraporn Kitchainukul Tepwitoon Thongsri Natawan Thipvisaid Wasan Tirapitayanon Kanya Muangkaew Jirachatr Srisane and Veerapat Thonganan	
The effect of solvent on antimicrobial activity of medicinal plant extraction	99
Jaravee Sukprasert and Subongkoch Subtaeng	
A Study on the method comparison of rice sample preparation for inorganic arsenic analysis	110
Savarin Sinaviwat and Noungnuch Mayteeyonpiriya	
Facial scrub cream contained ginger-enzyme	122
Jiraporn Burakhon Subongkoch Subtaeng Jitrakha Thongmanee and Srisomporn Preepram	
The Development of Durian Shell Biochar as a Nutrition Enrichment Medium for Agricultural Purpose : Part 1 Chemical and Physical Characterization	133
Saijit Daosukho Arun Kongkeaw and Urawan Oengeaw	
Banana Cider production	142
Wannadee Mahannopkul Khanittha Inprasit Piti Kalthiyanant and Panyot Mongkolchat	
Robot Boat for Environmental Data Collection	158
Pasan Kulvanit Suradej Surattisak and Pradya Prempraneerach	



Microstructural Analysis of Poly(ethylene-co-propylene-co-1-butene)

terpolymers by Multidimensional NMR Spectroscopy

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีในระดับโมเลกุลของ โพลี(เอทิลีน-โค-โพรพิลีน-โค-บิวทีน) เทอร์พอลิเมอร์ ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี

Anuttra Nuamthanom^{1*} and Phusadee Sandee²

บทคัดย่อ

ลักษณะทางกายภาพ คุณสมบัติการไหลและคุณสมบัติทางแสงของพอลิเมอร์ ขึ้นกับโครงสร้างทางเคมีในระดับโมเลกุลโดยเฉพาะอย่างยิ่ง ปริมาณของโมโนเมอร์และลำดับการจัดเรียงตัวภายในสายพอลิเมอร์ซึ่งจะส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ในขั้นสุดท้าย การศึกษาครั้งนี้เพื่อพัฒนาวิธีการศึกษาโครงสร้างทางเคมีในระดับโมเลกุลของสาร poly(ethylene-co-propylene-co-butene) ด้วยเทคนิค multidimensional นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี ได้แก่ การทดลอง ^{13}C NMR การทดลอง pulsed-field-gradient (PFG) ^1H - ^{13}C heteronuclear single quantum coherence (gHSQC) การทดลอง pulsed-field-gradient (PFG) heteronuclear multiple bond coherence (gHMBC) และการทดลอง pulsed-field-gradient (PFG) heteronuclear single quantum coherence-total correlation spectroscopy (gHSQC-TOCSY) จากผลของการทดลองเหล่านี้ทำให้สามารถบ่งชี้โครงสร้างทางเคมีของสาร poly(ethylene-co-propylene-co-butene) ได้อย่างสมบูรณ์และนำไปสู่การศึกษาเชิงปริมาณได้อย่างถูกต้องยิ่งขึ้น

Abstract

Physical, rheological and optical properties of polymer depend on its molecular microstructure. Specifically, the monomer content and sequence distribution of polymer significantly affect the mechanical performance of the final product. To this base, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) has been introduced as a very powerful technique to study the microstructure of polymer. The purpose of this study was to develop a methodology to investigate the microstructure of poly(ethylene-co-propylene-co-butene) terpolymer by using multidimensional NMR spectroscopy, including pulsed-field-gradient (PFG) ^1H - ^{13}C heteronuclear single quantum coherence (gHSQC), heteronuclear multiple bond coherence (gHMBC), and heteronuclear single quantum coherence-total correlation spectroscopy (gHSQC-TOCSY). The combination of 1D and 2D NMR experiments, permit the characterization of the complex structure of poly(ethylene-co-propylene-co-butene) terpolymer. The completed ^{13}C NMR assignments provided in this work allow more accurate quantitative determination of the microstructure in these polymers

คำสำคัญ : พอลิเมอร์, นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี

Keywords : Multidimensional NMR spectroscopy, Poly(ethylene-co-propylene-co-1-butene)

¹Department of Science Service

²ThaiPolyethylene Co., Ltd.

*corresponding author E-mail address: anuttra@dss.go.th

1. Introduction

Copolymers are composed of two or more types of monomer units, which can be arranged in random, alternating, block or graft fashions. The arrangement of monomer units in a copolymer is controlled by the copolymerization conditions (e.g. catalyst, temperature), the monomer reactivity ratio, and the feed ratio. The information on the monomer sequence distributions can lead to an understanding of the kinetics and mechanism of copolymerization and the physical properties of the copolymers.

NMR spectroscopy is one of the most effective methods for the determination of monomer sequences. If two or more monomers are copolymerized in a statistically random manner, many possible monomer sequences can be formed. The ^1H and ^{13}C NMR spectra can be extremely complex due to the overlap of the resonances. The spectra are sensitive to the variations of the comonomer sequences. The resonances in high field NMR spectra are sensitive to pentad or even heptad monomer sequences, if stereo sequence effects are ignored; there are $2^5=32$ pentads and over 120 permutations of heptads. Thus, to assign resonance of a random copolymer becomes a challenging task. With the development of spectrometers, probe design and multidimensional NMR experiments, it is possible to assign the monomer sequence of a polymer without ambiguity.

Although there are extensive reports on the ^{13}C NMR determination of copolymers such as poly(ethylene-co-propylene)^[1-4], poly(ethylene-co-butene)^[5-7], and poly(propylene-co-butene)^[8,9], only few ^{13}C NMR studies of poly(ethylene-co-propylene-co-butene) terpolymer were investigated^[10-13].

2. Experimental

2.1 Preparation of Polymer Samples for NMR Analysis

Four ethylene/propylene/butene polymers (Polymer A, B, C and D) with low amounts of ethylene and 1-butene contents were provided by Thai Polyethylene, Ltd. About 0.04 g of terpolymer and 0.4 ml of 10% (w/v) of 1,4-dichlorobenzene- d_4 /trichlorobenzene solvent mixture were placed in a 5 mm NMR tube. A trace amount of hexamethyldisiloxane (HMDS) was added to serve as an internal chemical shift reference ($\delta_{\text{H}} = 0.09$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 2.03$ ppm). The sample was spanned at 30 rpm in a Kugelrohr oven at 130°C until a clear homogenous solution was obtained.

2.2 Acquisition of 1D ^{13}C NMR spectra

The ^{13}C NMR spectra were obtained with Bruker Advance DPX 400 NMR spectrometer at 120 °C using a 5 mm broadband QNP probe, with a 9.57 μs 90 ° pulse, 17 kHz spectral width, 10,240 transients, 1 s acquisition time. The spectra were obtained with WALTZ-16 proton decoupling. Data were zero-filled to 512 k and exponential weighted with 1 Hz line broadening prior to Fourier transformation. The ^{13}C chemical shifts were reported relative to the reference shifts of internal hexamethyldisiloxane at 2.03 ppm.

2.3 Acquisition of 1D Quantitative ^{13}C NMR spectra

The quantitative ^{13}C NMR spectra were obtained with a 9.57 μs 90 ° pulse, 17 kHz spectral width, 2048 transients, 35s acquisition times. To eliminate NOE, spectra were obtained with an inverted gated WALTZ-16 proton decoupling. Data were zero filled to 512 k and exponential weighted with 1 Hz line broadening prior to Fourier transformation. The ^{13}C chemical shifts were reported relative to the reference shifts of internal hexamethyldisiloxane at 2.03 ppm.



2.4 Acquisition of 2D gHSQC NMR spectra at 400 MHz

2D NMR data were obtained with a BBLz probe at 120 °C on Bruker Advance DPX 400 NMR spectrometer. The Echo/Antiecho gradient selected HSQC NMR spectra were obtained with 90 ° pulse widths for ^1H and ^{13}C of 6.05 μs and 14.24 μs , respectively, a relaxation delay of 1.5 s, a delay Δ set to $1/(2 \times ^1J_{\text{CH}})$, ($^1J_{\text{CH}} = 130$ Hz), and the acquisition time of 0.214 s with simultaneous ^{13}C GARP decoupling, a 8.0 kHz spectral width in the ^{13}C (f_1) dimension and a 2.4 kHz spectral width in the ^1H (f_2) dimension; 8 transitions were averaged of 512 increments during t_1 . The two gradient pulses in the ratio 80 : 20.1 were used. The data were acquired in phase sensitive mode where CH and CH_3 cross-peaks were inverted relative to CH_2 cross-peaks. Linear prediction was used to forward extend the data two times its original length. Data were zero filled to provide a 2048 x 4096 matrix and processed with sine bell and sine square weighting before Fourier transformation.

2.5 Acquisition of 2D gHMBC NMR spectra at 400 MHz

Data were acquired with 90 ° pulse widths for ^1H and ^{13}C were 6.05 μs and 14.2 μs , respectively, a relaxation delay of 1.5 s, a 0.214 s acquisition time, a delay Δ set to $1/(2 \times ^1J_{\text{CH}})$ ($^1J_{\text{CH}} = 130$ Hz) with evolution delays of 80 ms (set to $1/(2 \times ^nJ_{\text{CH}})$), 32 transients were averaged for each of 512 t_1 increments. The evolution time was incremented to provide the equivalent of an 8 kHz spectral width in the f_1 dimension. A 2.4 kHz spectral width was used in the f_2 dimension. The three gradient pulses in the ratio 50 : 30 : 40.1 were applied. Linear prediction was carried out in the f_1 dimension to improve the digital resolution. Data were zero filled to provide a 2048 x 4096 matrix and processed with sine bell and shifted sine square weighting before Fourier transformation.

2.6 Acquisition of 2D gHSQC-TOCSY NMR spectra at 400 MHz

The States-TPPI gradient selected HSQC-TOCSY NMR spectra were obtained with 90 ° pulse width for ^1H and ^{13}C of 6.05 μs and 14.2 μs , respectively, a relaxation delay of 1.5 s, a delay Δ set to $1/(2 \times ^1J_{\text{CH}})$, ($^1J_{\text{CH}} = 130$ Hz), and an acquisition time of 0.21 s with simultaneous ^{13}C GARP decoupling ; 32 transitions were averaged for each of 2'512 increments during t_1 with the evolution time incremented to provide the equivalent of 8 kHz spectral width in the ^{13}C (f_1) dimension and a 2.4 kHz spectral width in the ^1H (f_2) dimension. A spin-lock pulse was applied for a period of 60ms with MLEV-17 modulation. The three gradient pulses in the ratio 80: 30 : 20.1 were used. Linear prediction was used to forward extend the data. Data were zero filled to provide a 2048 x 4096 matrix and processed with sinebell and shifted sine square weighting before Fourier transformation.

2D NMR data including; gHSQC, gHMBC, gHSQC-TOCSY of terpolymerA were also obtained on the 500 MHz NMR instrument. The parameters of these experiments were as following.

2.7 Acquisition of 2D gHSQC NMR spectra at 500 MHz.

2D NMR data were obtained with indirect detection probes at 120 °C on Varian INOVA 500 MHz NMR spectrometer. The gradient selected HSQC NMR spectra were obtained with 90 ° pulse widths for ^1H and ^{13}C of 6.13 μs and 13.20 μs , respectively, a relaxation delay of 1.5 s, a delay Δ set to $1/(2 \times ^1J_{\text{CH}})$, ($^1J_{\text{CH}} = 125$ Hz), and an acquisition time of 0.205 s with simultaneous ^{13}C GARP decoupling, 8.1 kHz spectral width in the ^{13}C (f_1) dimension and a 2.5 kHz spectral width in the ^1H (f_2) dimension; 8 transitions were averaged for each of 2'512 increments during t_1 . The data were acquired in phase sensitive mode where CH and CH_3 cross-peaks are inverted relative to CH_2 cross-peaks. Linear prediction was used to forward extend the data two times its original length. Data were zero filled to provide a 2048 x 4096 matrix and processed with sine bell and sine square weighting before Fourier transformation.

2.8 Acquisition of 2D gHMBC NMR spectra at 500 MHz.

Data were acquired with 90° pulse widths for ^1H and ^{13}C were 6.13 μs and 13.2 μs , respectively, a relaxation delay of 1.0 s, a 0.205 s acquisition time, a delay Δ set to $1/(2 \times ^1J_{\text{CH}})$ ($^1J_{\text{CH}} = 140 \text{ Hz}$), 16 transients were averaged for each of 512 t_1 increments. The evolution time was incremented to provide the equivalent of an 8.1 kHz spectral width in the f_1 dimension. A 2.5 kHz spectral width was used in the f_2 dimension. Linear prediction was carried out in the f_1 dimension to improve the digital resolution. Data were zero filled to provide a 2048 x 4096 matrix and processed with sine bell and shifted sine square weighting before Fourier transformation.

2.9 Acquisition of 2D HSQC-TOCSY NMR spectra at 500 MHz.

The States-TPPI gradient selected HSQC-TOCSY NMR spectra were obtained with 90° pulse width for ^1H and ^{13}C of 6.13 μs and 13.2 μs , respectively, a relaxation delay of 1.0 s, a delay Δ set to $1/(2 \times ^1J_{\text{CH}})$, ($^1J_{\text{CH}} = 125 \text{ Hz}$), and an acquisition time of 0.205 s with simultaneous ^{13}C GARP decoupling ; 8 transitions were averaged for each of 2'512 increments during t_1 with the evolution time incremented to provide the equivalent of 8.1 kHz spectral width in the ^{13}C (f_1) dimension and a 2.5 kHz spectral width in the ^1H (f_2) dimension. A spin-lock pulse was applied for a spin-lock field of 8.0 kHz with MLEV-17 modulation. Linear prediction was used to forward extend the data. Data were zero filled to provide a 2048 x 4096 matrix and processed with sine bell and shifted sine square weighting before Fourier transformation.

3. Results and Discussion

3.1 Structure and Nomenclature

The carbon chemical shift assignments in this work are labeled based on nomenclature first defined by Carman^[14] which was modified later by Dorman^[15] and Randall^[6]. Methylene carbons along the backbone of an ethylene/propylene/butene terpolymer chain are identified by a pair of Greek letters to indicate the distance to the nearest branch points in either direction. Carbons in the side-chain branches are identified by iB_n and iB_m where 'i' indicates the position in the branch, starting with the methyl carbon in position 1, and the subscript 'n' and 'm' indicate the length of the branch (e.g. B_1 for propylene units and B_2 for butene units). The methylene carbon between different branches are named by xyB_nB_m where x and y are two Greek letters indicated the distance to the B_n and B_m branches, respectively. The saturated carbons at the end of the main chain are identified as 1s(CH_3), 2s(CH_2), 3s(CH_2), etc. Figure 1 shows an example of carbon atom identification.

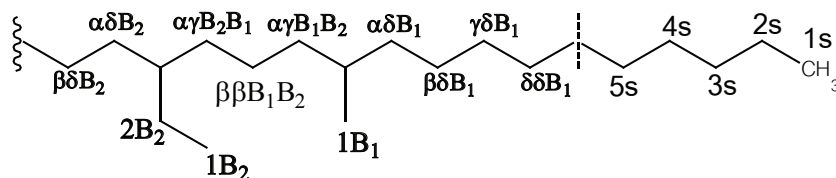


Figure 1 Nomenclature of ethylene/propylene/butene terpolymer

The capital letters "E", "P" and "B" are used to indicate ethylene, propylene and butene monomer units, respectively, to describe the monomer sequence distributions.



When two or more branches are in adjacent positions, the relative stereochemistry of the neighboring chiral centers also becomes important. The relationship between monomer units in a dyad is termed *meso* or *m* when two neighboring asymmetric carbons have the same stereochemical configuration. The relationship between monomer units in a dyad is termed *racemic* or *r* when two neighboring asymmetric carbons have opposite stereochemical configuration.

3.2 ^1H NMR of poly(ethylene-co-propylene-co-butene)

The 400 MHz ^1H NMR spectrum of ethylene/propylene/butene terpolymer is shown in Figure 2. The spectrum shows three broad resonances due to the overlaps arising from the strong coupling among the many main chain and the side chain protons with similar chemical shifts. The peaks appearing between 0.8-1.10 ppm correspond to methyl proton resonances from methyl and ethyl branches. The $\alpha\alpha$ methylene protons of **PP** and **PB** dyads also arise in this region. The peaks appearing around 1.3 ppm and 1.6 ppm correspond to methylene and methine protons, respectively.

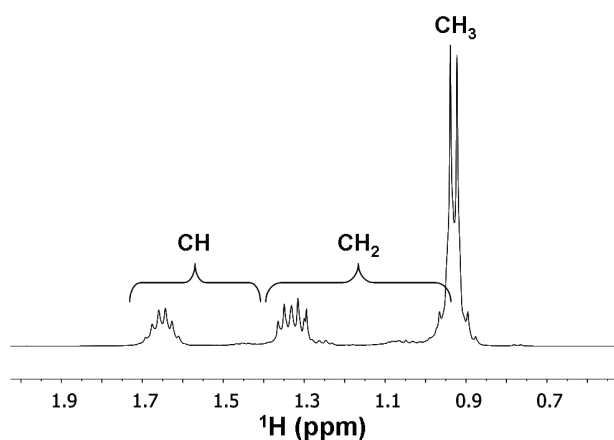


Figure 2 The 400 MHz ^1H NMR spectrum of poly(ethylene-co-propylene-co-butene) terpolymer.

3.3 The ^{13}C NMR of poly(ethylene-co-propylene-co-butene)terpolymers

The 100 MHz ^{13}C NMR spectra of terpolymers A, B, C and D are shown in Figure 3, (a) terpolymer A (ca. 90.80 % 1-propylene, 3.52% - ethylene, 5.72 % 1-butene), (b) terpolymer B (ca. 93.80 % 1-propylene, 4.27% - ethylene, 1.93 % 1-butene), (c) terpolymer C (ca. 89.70 % 1-propylene, 4.39% - ethylene, 5.90 % 1-butene) and (d) terpolymer D (ca. 92.90 % 1-propylene, 4.89% - ethylene, 2.25 % 1-butene). These polymers have predominantly *isotactic* sequences mainly from propylene units. The variations among these polymers are observed due to the differences in tacticity and monomer sequence distribution. The chemical shift assignments of terpolymer A, B, C and D are listed in Table 1. They were initially assigned based on the literature^[7-13], the use of 2D NMR experiments (gHSQC, gHMBC and gHSQC-TOCSY) assist in confirmation of most of the assignments. In addition, corrections and new assignments of the resonances from these terpolymers are also provided by these new data.

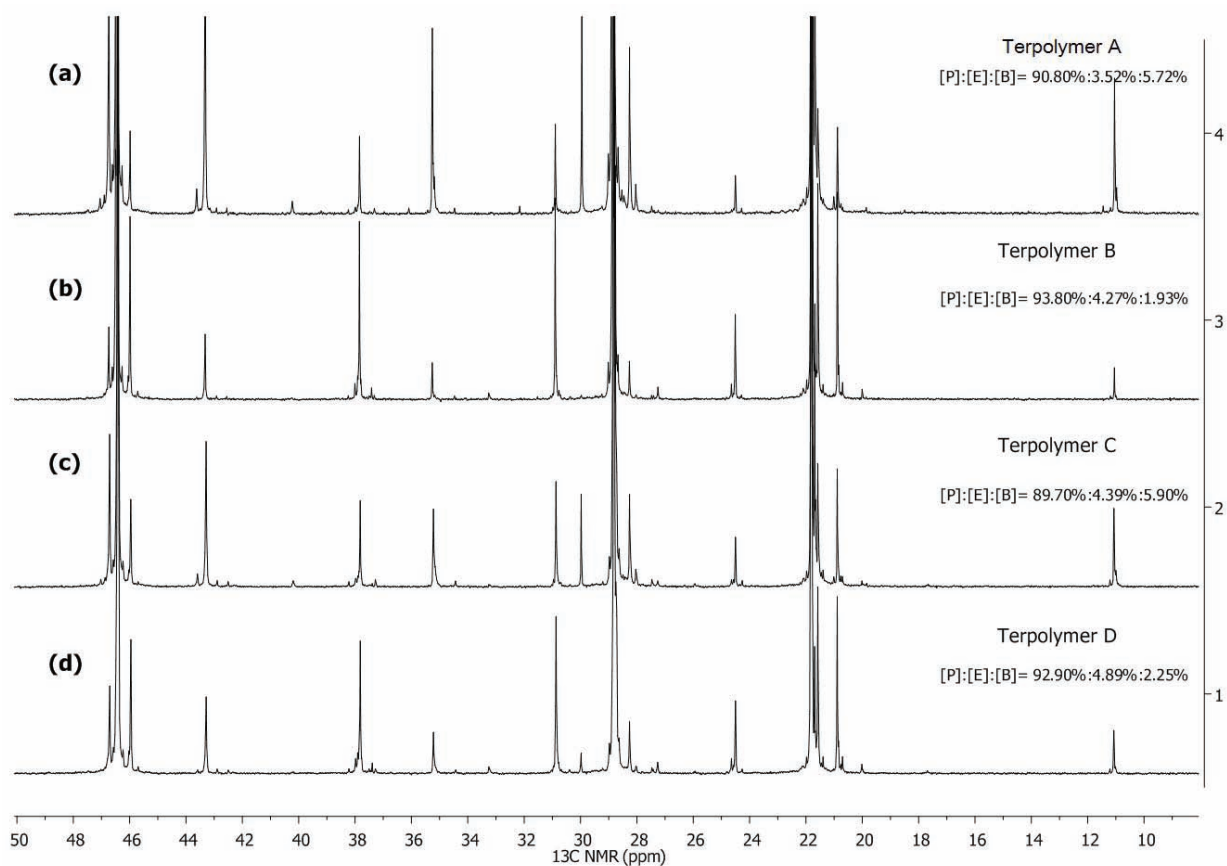


Figure 3 The 100 MHz ^{13}C NMR spectra of terpolymers A, B, C and D at 120 °C

- (a) terpolymer A (ca. 90.80 % 1-propylene, 3.52 % - ethylene, 5.72 % 1-butene);
- (b) terpolymer B (ca. 93.80 % 1-propylene, 4.27 % - ethylene, 1.93 % 1-butene),
- (c) terpolymer C (ca. 89.70 % 1-propylene, 4.39 % - ethylene, 5.90 % 1-butene)
- and (d) terpolymer D (ca. 92.90 % 1-propylene, 4.89 % - ethylene, 2.25 % 1-butene).

The expansion of the $\delta\delta$ methylene carbons (at $\delta_c = 29.96$ ppm) and methine carbons (at $\delta_c = 30.85$ ppm) from the ^{13}C NMR spectra of terpolymers A, B, C and D shows in Figure 4. The $\delta\delta$ methylene carbon appears in terpolymer A and C but slightly detected in terpolymer B and D. The evidences suggest that terpolymer A/C and terpolymer B/D could be produced with the similar processing condition.

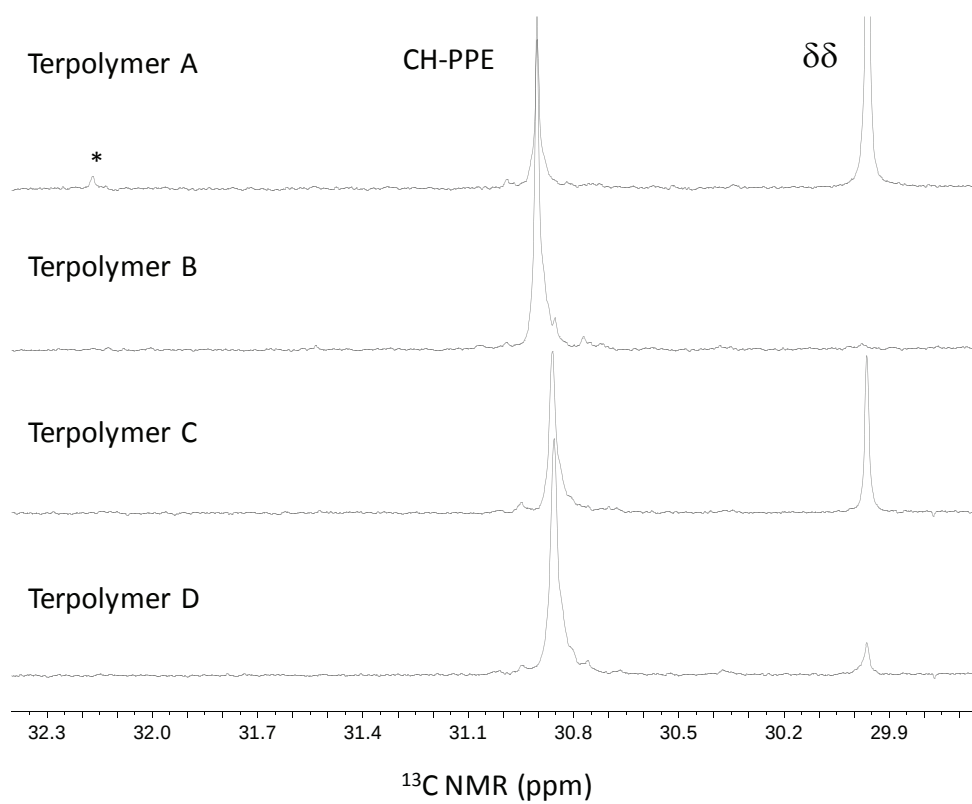


Figure 4 The expansions of the $\delta\delta$ and CH_{PPE} regions from the 100 MHz ^{13}C NMR spectra of terpolymer A, B, C and D.

Table 1 The chemical shift assignments of terpolymers A, B, C and D.

Region	Peaks No.	Carbon	Polymer sequence	¹³ C (ppm)			
				Terpolymer A	Terpolymer B	Terpolymer C	Terpolymer D
M	73	αα B ₁	BPPB	47.06	-	47.01	-
	72	αα B ₁	PPPPPP (xmmm)	46.91	-	46.86	-
	71	αα B ₁	BPPP	46.75	46.75	46.70	46.70
	70	αα B ₁	PPPPPP (xmmm)	46.62	46.62	46.57	46.57
	69	αα B ₁	PPPPPP (xmmm)	46.51	46.51	46.46	46.46
		αα B ₁	BPPPPB				
	68	αα B ₁	PPPPB	46.48			
	67	αα B ₁	PPPPP (mmmm)	46.45	46.45	46.40	46.40
	66	αα B ₁	PPPPP (mm)	46.28	46.28	46.22	46.22
	65	αα B ₁	PPPE (m)	45.99	45.99	45.94	45.94
	64	αα B ₁	EPPE (m)	-	45.72	45.69	45.69
L	63	αα B ₁ B ₂	BPPB	43.63	-	43.58	-
		αα B ₁ B ₂	PBPB				
	62	αα B ₁ B ₂	BBPP	43.33	43.33	43.28	43.27
		αα B ₁ B ₂	PPBP (m)				
		αα B ₁ B ₂	BBPB				
		αα B ₁ B ₂	BBPE				
	61	αα B ₁ B ₂	PBPE	42.92	42.92	42.88	42.88
		αα B ₁ B ₂	EBPP				
K	60	αα B ₁ B ₂	EBPE	42.57	42.57	42.49	42.48
J	59	αα B ₂	PBBP (r)	40.24	-	40.19	-
	58	αγ B ₁	XPEPX	38.24	38.24	38.21	38.21
	57	αγ B ₁	XPEPX	38.00	38.01	37.97	37.97
	56	αγ B ₁	XPEPX	37.91	37.91	37.89	37.89
	55	αγ B ₁	XPEPX	37.88	37.89	37.85	37.85
	54	αγ B ₁	PPEPP (m)	37.84	37.85	37.81	37.81
		αγ B ₁	PPEPP (m)	-	37.80	37.76	37.76
	53	αδ B ₁	PEE	-	37.42	-	-
	52	αδ B ₁	PEE	-	-	37.38	37.38
	51	αδ B ₁	PEE	37.33	37.33	-	-
I	50	αδ B ₁	PEE	-	-	37.27	37.27
		*	unsual structure	36.10	-	-	-
	49	CH	PPBPP	35.26	35.26	35.21	35.21
	48	CH	XPBPX	35.23	35.23	-	-
H	47	CH	PBB	35.19	-	overlap	overlap
	46	αγ	BEB	34.48	34.48	34.42	34.42
G	45	CH	EPE	-	33.24	33.24	33.24
		*	unsual structure	32.17	-	-	-
F	44	CH	XPPEX	30.90	30.90	-	-
		CH	XPPEX	-	30.85	30.86	30.86
		CH	XPPEX		30.77		30.77
E	43	δδ	(EEE) _n	29.96	-	29.96	29.96
D	42	CH	PPP (xx)	29.02	29.02	28.96	28.96
	41	CH	PPB +BPB	28.90	28.90	28.85	28.85
	40	CH	PPPPP (mmmm)	28.86	28.86	28.80	28.80
	39	CH	PPPPP (mmrr)	28.80	28.80	28.73	28.73
	38	CH	PPPPP (mmrr)	28.77	28.77	28.73	28.73
	37	CH	PPPPP (mmmm)	28.66	28.66	28.62	28.62
	36	CH	PPPPP (rrmm)	28.54	-	-	-
	35	CH	PPPPP (rrrr)	28.46	-	28.48	-
	34	2B ₂	PPBPP	28.27	28.27	28.25	28.25
	33	2B ₂	BPPBP	28.24	overlap	28.22	28.22
			BPPBP				
	32	2B ₂	XPBPX	28.07-27.98	28.03-28.0	28.05-27.96	28.05-27.97
	31	βδ	EPEE	27.49	27.49	27.46	27.46
	30	βδ	PPEE	27.26	27.26	27.25	27.25



Table 1 Continued.

Region	Peaks No.	Carbon	Polymer sequence	¹³ C (ppm)			
				Terpolymer A	Terpolymer B	Terpolymer C	Terpolymer D
C	29	ββ	PPEPE	24.64	24.65	24.63	24.63
	28	ββ	XPEPX	24.58	24.58	24.56	24.56
	27	ββ	PPEPP(m)	24.51	24.51	24.49	24.49
	26	ββ	PBEBP	24.29	24.29	24.25	24.25
B	25	1B ₁	PPPPP (xxxx)	21.98	21.98	21.97	21.97
	24	1B ₁	PPPPP (mmmm)	21.81	21.81	21.80	21.80
	23	1B ₁	PPPPB	21.79	21.78	21.77	21.77
	22	1B ₁	BPPPB+PPPPP (xmmx)	21.75	21.75	21.74	21.73
	21	1B ₁	PPBPB	21.69	21.69	21.68	21.68
	20	1B ₁	BBPPP+PBPPB	21.66	21.66	21.65	21.65
	19	1B ₁	PPPPP (xmrx)	21.63	21.63	21.61	21.62
	18	1B ₁	PPPPP (xrnx)	21.58	21.58	21.56	21.56
	17	1B ₁	PBPBP	21.56-21.51	21.56-21.52	21.55-21.50	21.55-21.50
		1B ₁	PPPPP (xmrx)				
	16	1B ₂	XBPBX	21.46	21.46	21.46	21.46
	15	1B ₃	XBPBX	21.39	21.39	21.38	21.38
	14	1B ₁	PPPPP (xrmx)	21.02	21.02	21.00	21.00
	13	1B ₁	PPPEP	20.89	20.89	20.88	20.88
	12	1B ₁	XPPEX	20.86	20.86	20.85	20.85
	11	1B ₁	XPPEX	overlap	20.84	20.83	20.83
	10	1B ₁	XPPEX	20.76	20.77	20.75	20.75
	9	1B ₁	XPPEX	20.71	20.71	20.69	20.69
	8	1B ₁	PPPPP (xrnx)	-	20.01	20.00	20.00
	7	1B ₁	PPPPP (xrnx)	19.87	-	19.86	-
		*	unusual structure	18.49	-	-	-
A		*	unusual structure	11.46	-	-	-
	6	1B ₂	EBE	11.20	11.21	11.21	11.21
	5	1B ₂	PPBPP	11.06	11.05	11.05	11.06
	4	1B ₂	XPBPX	11.04	11.04	11.04	11.04
	3	1B ₂	BBE+XPBPX	11.02	11.01	11.01	11.01
	2	1B ₂	PPBBP	10.98	10.99	10.99	10.99
	1	1B ₂	XPBBX	10.96	10.96	10.96	10.96

X are ethylene, propylene or butene monomer units

x are *meso*(m) or *racemic*(r)

*Unusual structures are unexpected structures that could be produced by the degradation process or unexpected reactions

3.4 gHSQC, gHMBC and gHSQC-TOCSY 2D NMR spectra of poly(ethylene-co-propylene-co-butene)

2D NMR phase-sensitive gHSQC spectrum (between $\delta_C = 10 - 50$ ppm and $\delta_H = 0.7 - 1.8$ ppm) of terpolymer A obtained at 400 MHz instrument shown in Figure 5. The gHSQC spectrum provides one bond correlation between 1H and directly bonded ^{13}C . The methine (CH)/methyl (CH_3) and methylene (CH_2) carbons can be easily distinguished in the phase-sensitive gHSQC spectrum. The red color cross-peaks are from the methine/methyl carbons and the blue color cross-peaks are from the methylene carbons. The expansion of the corresponding region from the 1D 1H and ^{13}C spectra are displayed on the left side and on the top of the 2D spectrum. The 2D gHSQC spectrum assignments initially were made based on literature [7-14]. The correlations from gHSQC, gHSQC-TOCSY and gHMBC spectra help to confirm most of the assignments, corrections and new assignments of the resonances.

Recently, multidimensional NMR has become a powerful method for studying the tacticity of polymers. The differences in the chemical shifts of the $\alpha\alpha$ methylene protons in *meso* and *racemic* structures are the key for investigating the stereo-sequence assignments. In a *meso* (*m*) structure, the two $\alpha\alpha$ methylene protons are not identical, thus two methylene protons resonances are observed whereas in a *racemic* (*r*) structure, the two $\alpha\alpha$ methylene protons are approximately identical and therefore only one methylene proton resonance is observed. In this work, the tacticity of poly(ethylene-co-propylene-co-butene) terpolymers were successfully assigned.

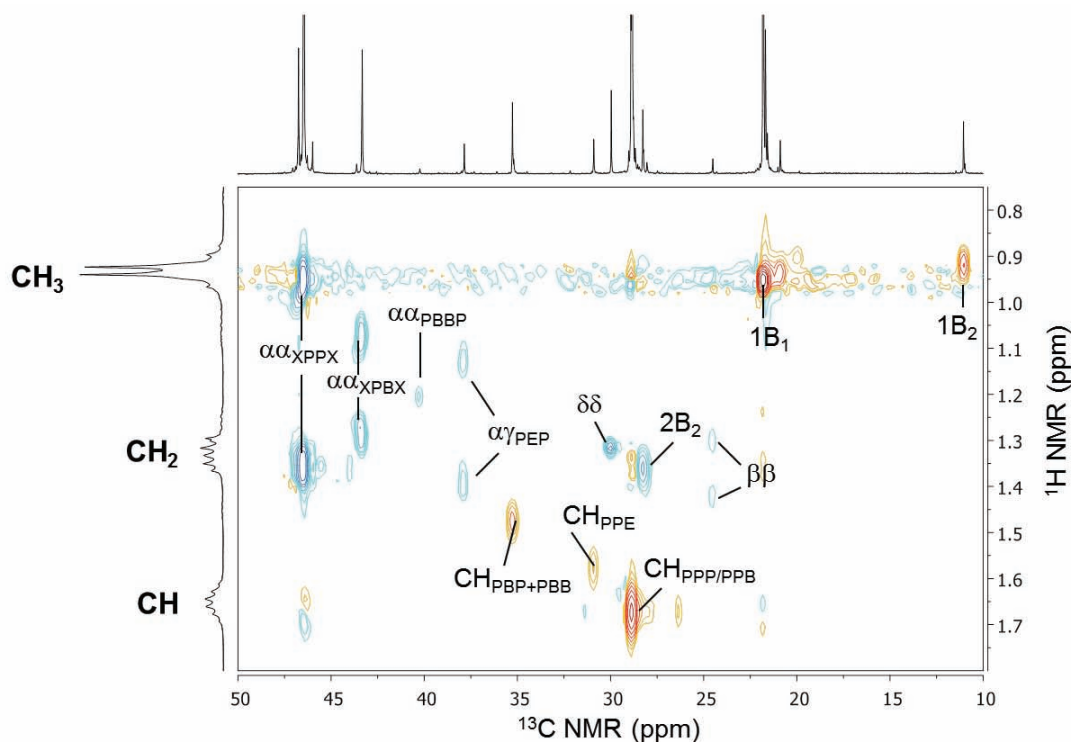


Figure 5 The gHSQC spectrum of terpolymer A.

Figure 6 shows the expansion from the gHSQC spectrum of terpolymer A obtained at 500 MHz between $\delta_c = 40 - 47$ ppm and $\delta_h = 0.8-1.6$ ppm. These cross-peaks are assigned to $\alpha\alpha$ methylene of PBBP (cross-peak a), XBPX (cross-peak b/b', c/c' and d/d'), and XPPX (cross-peak e/e', f/f' and g/g'), monomer sequence, respectively (X are B or P unit). The $\alpha\alpha$ methylene protons of PP and PB centered dyads are resulted in difference proton resonances (cross-peak b/b' to g/g'). It is indicated that terpolymer A contains mainly *meso* structure. However, the $\alpha\alpha$ methylene protons of BB centered dyads (cross-peak a) contribute to a single proton resonance of equivalent methylene protons and, thus this peak is assigned to the *racemic* structure of PBBP monomer sequence.

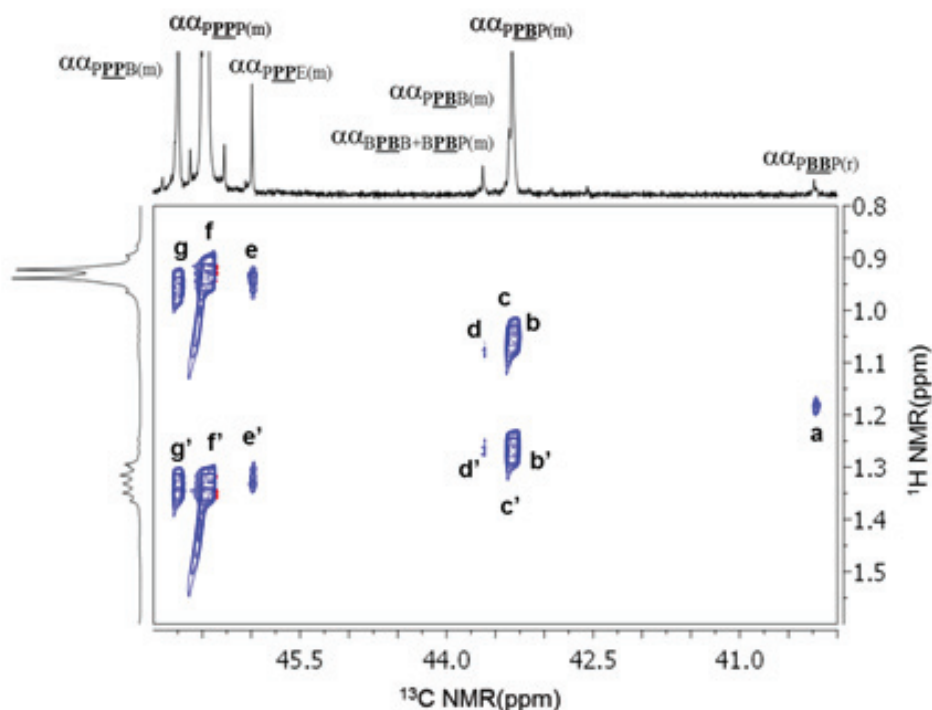
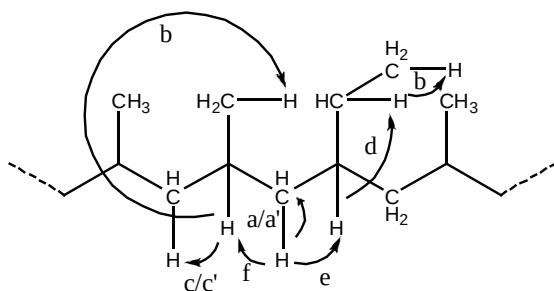


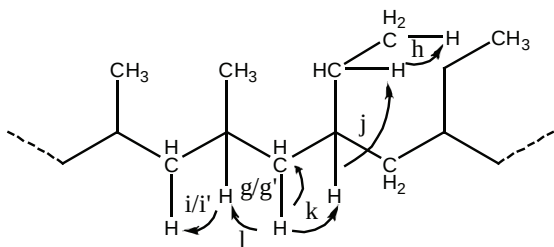
Figure 6 The expansion from the gHSQC spectrum of terpolymer A in the $\alpha\alpha$ methylene region obtained from 500 MHz instrument.

Figure 7 shows the expansion from the gHSQC-TOCSY spectrum of terpolymer A in the $\alpha\alpha$ methylene region of XPBX monomer sequences obtained from 500 MHz instrument. The gHSQC-TOCSY spectrum shows one bond proton-carbon correlations (cross peaks in blue area) and the correlations onto neighboring protons within the same spin system. The chemical structures show the connectivity in this region is displayed on the top of the 2D NMR spectrum. Cross-peaks a/a' arise from the C-H correlation of $\alpha\alpha$ methylene from PPBP monomer sequence. These protons show correlation to $1B_2$ (cross-peak b), $\alpha\alpha_{\text{XPPX}}$ (cross-peaks c/c'), $2B_2$ (cross-peak d), CH_{PPB} (cross-peak e) and CH_{PPB} (cross-peak f) protons, respectively. The correlation of these protons to neighboring $\alpha\alpha$ methylene protons from PB dyad could not be seen in this experiment due to the overlapping of HSQC and TOCSY cross-peaks. These evidences suggest that PPBP monomer sequence has a *meso*-centered stereo-sequence.

Cross-peaks g/g' arises from the C-H correlation of $\alpha\alpha$ methylene from PPBB monomer sequence. These protons show correlations to $1B_2$ (cross-peak h), $\alpha\alpha_{\text{XPPX}}$ (cross-peak i/i'), $2B_2$ (cross-peak j), CH_{PPB} (cross-peak e) and CH_{PPB} (cross-peak f) protons. It is indicating that PPBB monomer sequence contains *meso*-centered stereo-sequence.



PPBP



PPBB

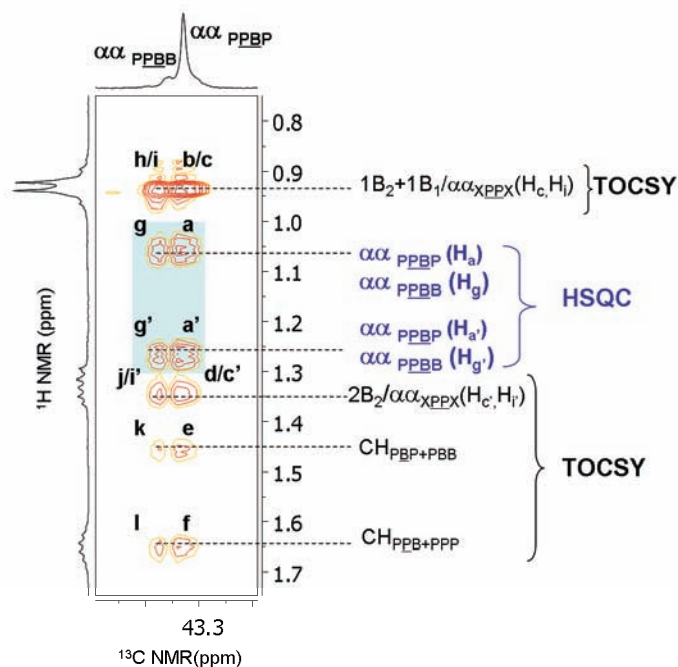


Figure 7 The expansion from the gHSQC-TOCSY spectrum of terpolymer A in the $\alpha\alpha$ methylene region of PPBP and PPBB monomer sequences.

The complete assignments of 2D NMR spectra of polymer A, B, C, and D were made by using the methodology similar to that described above.



4. Conclusion

In this work, it was demonstrated that the combination of 1D and 2D NMR experiments, including ^1H , ^{13}C , gHSQC, gHMBC and gHSQC-TOCSY, permitted the characterization of the complex microstructure of poly(propylene-co-ethylene-co-1-butene) polymers. These results confirm most of chemical shift assignments in the literatures. Newly resonances also found and assigned in this work. The differences in the chemical shift of the $\alpha\alpha$ methylene protons in *meso* and *racemic* structures were the key for investigating the stereo-sequence assignments. The completed ^{13}C NMR assignments permitted more accurate quantitative analysis of the microstructure in these polymers. The NMR data suggest that terpolymer A/C and terpolymer B/D could be produced with the similar processing condition.

5. References

- [1] Paxson, J.R. and Randall, J.C. "Quantitative Measurement of Ethylene Incorporation into Propylene Copolymers by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectrometry" *Analytical chemistry*, 1978, **50**, 1777-1780.
- [2] Cheng, H. N. and Lee, G. H. "Two-dimensional NMR Spectroscopy and Automated ^1H NMR Analysis of Ethylene-Propylene Copolymers" *Polym.Bull.*, 1984, **12**, 463-470.
- [3] Hayashi, T., Inoue, Y., Chujo, R. and Asakura, T. " ^{13}C nuclear magnetic resonance spectral analysis of stereosequences in ethylene-propylene copolymer" *Polymer*, 1988, **29**, 2208-2215.
- [4] Randall, J.C. and Rucker, S. P. "Markovian Statistics for Finite Chains: Characterization of End group Structures and Initiation, Chain Propagation, and Chain-Transfer Probabilities in Poly(ethylene-co-propylene)" *Macromolecules*, 1994, **27**, 2120-2129.
- [5] Hsieh, E.T. and Randall, J. C. "Ethylene-1-butene copolymers. 1. Comonomer sequence distribution" *Macromolecules*, 1982, **15**, 353-360.
- [6] Randall, J. C. J. "A review of high resolution liquid ^{13}C nuclear magnetic resonance characterizations of ethylene-based polymers" *Macromol. Sci.sRev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29 (2&3), 201.
- [7] Sahoo, S. K., Zhang, T., Reddy, D. V. and Rinaldi, P. L. "Multidimensional NMR Studies of Poly(ethylene-co-1-butene) Microstructures" *Macromolecules*, 2003, **36**, 4017-4028.
- [8] Aoki, A., Hayashi, T. and Asakura, T. "Carbon-13 NMR Chemical Shift Assignments of Comonomer Sequences in a 1-Butene-Propylene Copolymer" *Macromolecules*, 1992, **25**, 155.
- [9] Abiru, T., Mizuno, A. and Weigand, F. "Microstructural Characterization of Propylene-Butene-1 Copolymer Using Temperature Rising Elution Fraction" *J. Appl.Polym.Sci.*, 1998, **68**, 1493.
- [10] Sun, L. and Lin, S *Polym. Sci.: Part A "Terpolymerization of Ethylene, Propylene, and Butene-1 with Highly Active Supported Titanium Catalyst"* *Polym. Chem.*, 1990, **28**, 1237-1254.
- [11] Lee, K.B, Kweon, J. Lee, H. and Park, H. A " ^{13}C NMR Determination for Monomer Compositions in Ethylene-Propylene Copolymers, Ethylene-Propylene-Butene-1, and Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer" *Polyme.J.*, 1996, **28**, 696-702.
- [12] Filho, A.A.S and Galland, G.B.; "Study of Propylene-1-butene-ethylene Terpolymer and Reactor Blend by TREF and ^{13}C -NMR" *J. Appl.Polym.Sci.*, 2001, **80**, 1880-1890.
- [13] Zhang, Y., Gou, Q., Wang, J., Wu, C. and QIAO, J. " ^{13}C NMR, GPC, and DSC Study on a Propylene-ethylene-1-butene Terpolymer Fractionated by Temperature Rising Elution Fraction" *Polyme.J.*, 2003, **35**, 551-559.
- [14] Carman, C. J. and Wilkes, C. E. "Monomer sequence distribution in ethylene propylene elastomers. I. Measurement by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy" *Rubber.Chem. Technol.*, 1971, **44**, (3), 781.
- [15] Dorman, D. E., Otocka, E. P. and Bovey, F. A. "Carbon-13 Observations of the Nature of the Short-Chain Branches in Low-Density Polyethylene" *Macromolecules*, 1972, **5**, (5), 574-577.

การศึกษาวิธีหาปริมาณทาเลตในของเล่นพลาสติกชนิดพีวีซี โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปกโตรเมตรี

Method for determination of phthalate contents in PVC plastic toys using gas chromatography/mass spectrometry

วราประภา ศรีโยทัย¹*, ดวงนภา สุวรรณ^{1*}

บทคัดย่อ

การศึกษาวิธีทดสอบหาปริมาณทาเลต (Phthalates) 4 ชนิด ได้แก่ Dibutyl phthalate (DBP), Benzyl butyl phthalate (BBP), Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) และ Di-*n*-octyl phthalate (DnOP) ในของเล่นที่เป็นพลาสติกชนิดพีวีซี (Polyvinyl chloride, PVC) โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโตรเมตรี ดำเนินการตามวิธีที่ปรับจากวิธีมาตรฐาน CPSC-CH-C-1001-09.03 เพื่อนำมาใช้ในการทดสอบตัวอย่างของเล่นที่เป็นพลาสติกชนิดพีวีซีต่อไป จากผลการศึกษาพบว่าวิธีทดสอบมีช่วงความเป็นเส้นตรงของ DBP, BBP, DEHP และ DnOP อยู่ในช่วง 0.02-10.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร และค่าขีดจำกัดการตรวจวัดของ DBP, BBP, DEHP และ DnOP มีค่าเท่ากับ 0.01 ร้อยละโดยน้ำหนัก ส่วนค่าขีดจำกัดการตรวจหาปริมาณของ DBP, BBP, DEHP และ DnOP มีค่าเท่ากับ 0.02 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยการเติมสารละลายมาตรฐานทาเลต ได้ค่าการกลับคืนได้ค่าการกลับคืนของ DBP, BBP, DEHP และ DnOP โดยอยู่ในช่วงร้อยละ 83-91, 86-117, 74-87 และ 94-126 ตามลำดับ และมีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ระหว่างร้อยละ 1.1-7.4 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์การยอมรับ วิธีนี้จึงเหมาะแก่การใช้งานตามวัตถุประสงค์

Abstract

Method for determination of Phthalate; dibutyl phthalate (DBP), benzyl butyl phthalate (BBP), Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and Di-*n*-octyl phthalate (DnOP) in plastic toys was investigated by gas chromatography/ mass spectrometry using the modified method based on CPSC-CH-C-1001-09.03 prior to the use in routine work. The results showed that the linearity range of DBP, BBP, DEHP and DnOP was 0.02- 10 µg/mL, the detection limits of DBP, BBP, DEHP and DnOP was 0.01 %w/w, and the limits of quantitation of DBP, BBP, DEHP and DnOP was 0.02 %w/w. Percentage recovery of DBP, BBP, DEHP and DnOP by spike phthalate standard substance were 76-93, 125-129, 72-87 and 89-130 respectively. Range of percentage relative standard deviation was 1.1-7.4, which was within the acceptance range. Therefore, this method was fit for the intended use.

คำสำคัญ : ทาเลต, ของเล่น

Keywords : Phthalates, Gas chromatography/ mass spectrometry, Toys

¹ โครงการเคมี กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*E-mail address: woraprapa@dss.go.th

** E-mail address: duangnapa@dss.go.th



1. บทนำ (Introduction)

ปัจจุบันจะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่อยู่รอบตัวเรามักทำจากพลาสติก ไม่ว่าจะเป็นเครื่องอุปโภค รวมทั้งของเล่นต่าง ๆ ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าพลาสติกเป็นเครื่องอำนวยความสะดวกที่หาซื้อได้ง่าย และมีราคาไม่แพงมากนัก แต่ใด ๆ ในโลกนี้เมื่อมีคุณมากก็อาจมีโทษมากด้วยเช่นกัน โดยเฉพาะพลาสติกใกล้ตัว เช่น ขวดใส่น้ำ ภาชนะต่าง ๆ จานชาม และผลิตภัณฑ์ของเล่น ในขณะที่คุณใช้เองก็ได้รับสารเคมีอันตรายในพลาสติกเหล่านี้หลุดเข้าสู่ร่างกายโดยไม่รู้ตัว สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยาของประเทศสหรัฐอเมริกาและประเทศต่าง ๆ ในแถบยุโรปได้ตระหนักถึงอันตรายที่อาจแฝงอยู่ในพลาสติก จึงได้ออกกฎหมายควบคุมปริมาณสารอันตรายที่อยู่ในผลิตภัณฑ์พลาสติก และในผลิตภัณฑ์ของเล่น เช่น บิสฟีนอลเอ (Bisphenol A) พลาสติกไซเซอร (Plasticizer) โลหะหนัก (Heavy metal) และทาเลต (Phthalates) ซึ่งทางสหภาพยุโรปและสหรัฐอเมริกา ได้สั่งห้ามการผลิตและจำหน่ายของเล่นและผลิตภัณฑ์สำหรับเด็กที่มีส่วนประกอบของสารทาเลตไม่เกินร้อยละ 0.1 โดยทาเลตมีสูตรโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1 เป็นสารเคมีที่ใช้กันมากในผลิตภัณฑ์พลาสติกประเภทพีวีซีที่เป็นผลิตภัณฑ์อุปโภครวมถึงผลิตภัณฑ์ของเล่น ซึ่งใช้เป็นส่วนพลาสติกไซเซอรเพื่อให้พลาสติกมีความยืดหยุ่นและอ่อนนุ่มขึ้น สะดวกต่อการใช้งาน เมื่อนำมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ของเล่นทำให้มีโอกาสหลุดจากเนื้อพลาสติกเข้าสู่ร่างกายเด็กได้ เมื่อได้รับสารกลุ่มทาเลตนี้เข้าไปในร่างกายจะแสดงลักษณะพิษเรื้อรัง เป็นผลทำให้เกิดอาการตกเลือดในปอด ตับโต เป็นพิษต่อเซลล์ร่างกาย ทำให้เกิดมะเร็ง เกิดการก่อกลายพันธุ์ และทารกในครรภ์มีรูปร่างผิดปกติ [1]

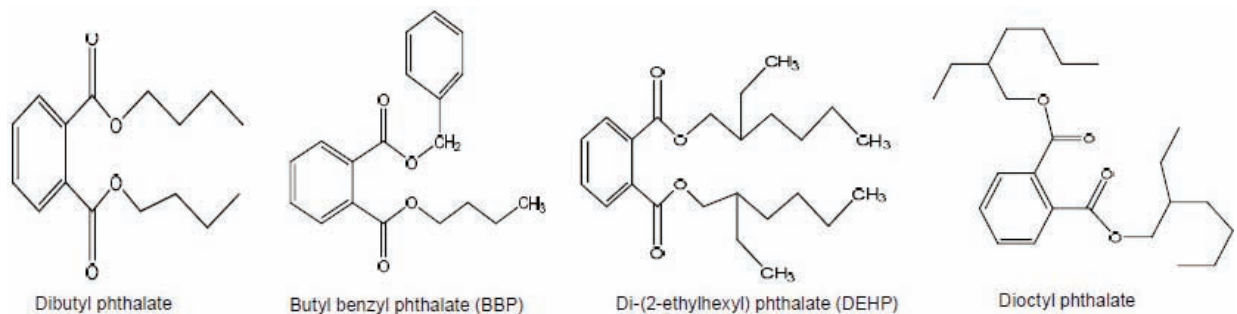


Figure 1 Chemical Structure of phthalates [2]

ซึ่งวิธีทดสอบหาปริมาณทาเลตในของเล่นที่เป็นพลาสติกชนิดพีวีซีโดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโทรเมตรีตามวิธีมาตรฐาน CPSC-CH-C-1001-09.03 ถึงแม้ว่าวิธีการนั้นจะเป็นที่ยอมรับกันทั่วไป แต่เพื่อแสดงให้เห็นว่าวิธีทดสอบนั้นมีความถูกต้อง แม่นยำ น่าเชื่อถือ และเหมาะสมตามวัตถุประสงค์ของการใช้งานนั้นจึงต้องนำมาศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมโดยการปรับแก้วิธีทดสอบ เพื่อให้ได้วิธีการตรวจสอบที่มีความถูกต้องแม่นยำ รวดเร็ว และสามารถนำมาใช้เป็นวิธีทดสอบตัวอย่างของเล่นที่เป็นพลาสติกชนิดพีวีซีในงานประจำได้ [3]

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 อุปกรณ์และสารเคมี

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี (Agilent Model 6890N Gas chromatograph/ 5975 Mass selective detector) คอลัมน์ที่ใช้ คือ HP5MS (J&W Scientific) เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร ความหนาของฟิล์ม 0.1 ไมโครเมตร ใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา ในอัตราการไหลของแก๊ส 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิคอลัมน์เริ่มต้นที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 30 องศาเซลเซียสต่อนาที จนมีอุณหภูมิถึง 280 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 15 องศาเซลเซียสต่อนาที จนมีอุณหภูมิถึง 310 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 นาที ตั้งอุณหภูมิของ Injector เท่ากับ 290 องศาเซลเซียส ส่วนดีเทคเตอร์ตั้งอุณหภูมิ Ion source เท่ากับ 230 องศาเซลเซียส Quadrupole 150 องศาเซลเซียส และ Transfer line เท่ากับ 280 องศาเซลเซียส ในโหมดของการตรวจวัด Selected Ion Monitoring (SIM) และ Full Scan ใน SIM mode และใช้มวลอ้างอิง (reference mass) ดังแสดงในตารางที่ 1 และช่วง Full Scan ที่ 50-700 amu [4]

สารมาตรฐานทาเลต 4 ชนิด ได้แก่ DBP, BBP, DEHP และ DnOP ยี่ห้อ AccuStandard Catalog No.M-8060 โดยสอบกลับได้ไปยัง NIST Test No.822/272103-05 ส่วน Internal standard คือ Benzyl benzoate (BB) และตัวทำละลาย ได้แก่ Tetrahydrofuran (THF), Ethanol และ Cyclohexane เป็น AR grade

Table 1 List of the phthalates used in the study

Name	CAS. No.	Mol wt	Target ion	Qualifier ion 1	Qualifier ion 2
Dibutyl phthalate, DBP	84-74-2	278.4	149	105	223
Benzyl butyl phthalate, BBP	85-68-7	312.4	149	91	206
Di (2-ethylhexyl) Phthalate, DEHP	117-81-7	390.6	149	167	279
Di- <i>n</i> -Octyl phthalate, DnOP	117-84-0	390.6	279	149	150
Benzyl benzoate, BB*	120-51-4	212.0	105	91	194

* Internal standard

2.2 วิธีการวิจัย

2.2.1. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสม

2.2.1.1. การศึกษาสภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี โดยการเตรียมสารละลายมาตรฐาน DBP, BBP, DEHP และ DnOP ความเข้มข้น 1.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร จากนั้นนำไปวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี โดยปริมาตรสารที่ฉีด 1 ไมโครลิตร เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม โดยใช้ Injection mode ด้วยกัน 2 โหมดคือ Split 20:1 และ Splitless, pulse injection ที่ความดัน 35 psi เป็นเวลา 0.5 นาที

2.2.1.2. การศึกษาสภาวะของการสกัดตัวอย่างโดยใช้น้ำหนักตัวอย่างที่แตกต่างกัน โดยชั่งน้ำหนักตัวอย่าง 50 มิลลิกรัม และ 100 มิลลิกรัม ลงในขวดแก้วสกัดตัวอย่าง เติม THF 5 มิลลิลิตร ลงในตัวอย่าง แล้วนำไป sonicate โดยเครื่องเขย่าอัลตราโซนิกนาน 1 ชั่วโมง ตกตะกอนของ PVC โพลีเมอร์ โดยการเติม Ethanol 10 มิลลิลิตร เขย่า และทิ้งไว้อย่างน้อย 5 นาที เพื่อให้โพลีเมอร์เซ็ดตัว (อาจทิ้งไว้นานกว่านั้น เพื่อลดการอุดตันในขั้นตอนการกรองต่อไป) แล้วกรองตัวอย่างด้วย แผ่นกรอง ชนิด PTFE ขนาด 0.45 ไมครอน แล้วเก็บสารละลายที่กรองแล้วในขวดแก้ว ขนาด 12 มิลลิลิตร ดูดสารละลายที่กรองแล้วของตัวอย่าง 200 ไมโครลิตร, BB ความเข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร 100 ไมโครลิตร และ cyclohexane 700 ไมโครลิตร ลงในขวด vial แล้วผสมสารละลายให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปวิเคราะห์หาปริมาณทาเลต โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรีไปวิเคราะห์ โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมจากการหาสภาวะเครื่องจากข้อ 2.2.1.1 การคำนวณปริมาณ Phthalate ที่ได้จากการ Run ใน SIM Selected Ion Monitoring) Mode ให้เลือก Target ion สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณคำนวณดังสมการ



$$\% \text{phthalate} = [(C \times V \times D) / (W \times 1000)] \times 100$$

- C = ความเข้มข้นของ Phthalate ที่ได้จากกราฟมาตรฐาน, $\mu\text{g/mL}$
V = ปริมาตรสุดท้าย, mL
D = Dilution factor
W = น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้, mg

2.2.2. การศึกษาความสมเหตุสมผลของวิธี

2.2.2.1. การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity range) โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานทาเลต 6 ความเข้มข้น คือ 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 และ 10.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ทั้งหมด 3 ซ้ำ จากนั้นนำไปวิเคราะห์ โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี พิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation coefficient, r) ของกราฟมาตรฐาน โดยค่า r ต้องไม่น้อยกว่า 0.995

2.2.2.2. การศึกษาขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดการตรวจหาปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ) โดยเตรียมตัวอย่างพลาสติกพีวีซีที่ไม่มีทาเลต 10 ซ้ำ จากนั้นนำไปวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี แล้วคำนวณหาส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ของ Blank เพื่อหาค่า LOD และ LOQ โดยหาค่าจาก $LOD = S_0 + 3SD$ และ $LOQ = S_0 + 10SD$ โดย S_0 เป็นค่าความเข้มข้นเฉลี่ยของตัวอย่างพลาสติกพีวีซีที่ไม่มีทาเลต

2.2.2.3. การศึกษาความคลาดเคลื่อน (Accuracy) และความเที่ยง (Precision) โดยการใช้น้ำหนักตัวอย่างพลาสติกพีวีซีที่ไม่มีทาเลตเตรียมสารละลายมาตรฐานลงไป 3 ระดับ ซึ่งความเข้มข้นแรกเป็นความเข้มข้นของ LOQ เพื่อทำการยืนยันค่า LOQ ความเข้มข้นที่เติมเข้าไป คือ 0.2, 2.0 และ 10.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร อย่างละ 7 ซ้ำ จากนั้นนำไปวิเคราะห์ และคำนวณหาความคลาดเคลื่อนและความเที่ยงโดยเกณฑ์ที่ยอมรับได้คือ ค่าคืนกลับ (Recovery) อยู่ในช่วงร้อยละ 70-130 และค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, RSD) น้อยกว่า ร้อยละ 20

4. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรีได้โครมาโทแกรม ดังแสดงในภาพที่ 2 โดยทั้ง 2 สภาวะได้โครมาโทแกรมไม่แตกต่างกัน แต่สัญญาณพีคของการฉีดในโหมด Splitless มีสัญญาณที่มากกว่าจึงเหมาะสมในการหาปริมาณสารที่มีปริมาณน้อย ส่วนการทดลองสกัดตัวอย่างของแผ่นพลาสติกชนิดพีวีซี โดยการชั่งน้ำหนักตัวอย่างที่แตกต่างกันได้ค่าความเข้มข้นของทาเลตที่ใกล้เคียงกันดังนั้นจึงเลือกการชั่งน้ำหนักที่ 100 มิลลิกรัม เพื่อจะได้ค่า LOQ ที่ต่ำลง

ผลการศึกษาความสมเหตุสมผลของวิธี พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงของสารละลายมาตรฐาน DBP, BBP, DEHP และ DnOP อยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 และ 10.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร โดยค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ เท่ากับ 0.9987-0.9999 (ดังแสดงในตารางที่ 2) จากการศึกษาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดของทาเลตทั้ง 4 ชนิดได้เท่ากับ 0.01 ร้อยละโดยน้ำหนัก และค่าขีดจำกัดการตรวจหาปริมาณเท่ากับ 0.02 ร้อยละโดยน้ำหนัก (ดังแสดงในตารางที่ 3) การศึกษาความคลาดเคลื่อนและความเที่ยงจากการเตรียมสารละลายมาตรฐานลงไป 3 ระดับ ได้ค่าขีดจำกัดการตรวจหาปริมาณ ค่าคืนกลับและมีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ ดังแสดงในตารางที่ 4 ซึ่งค่าอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

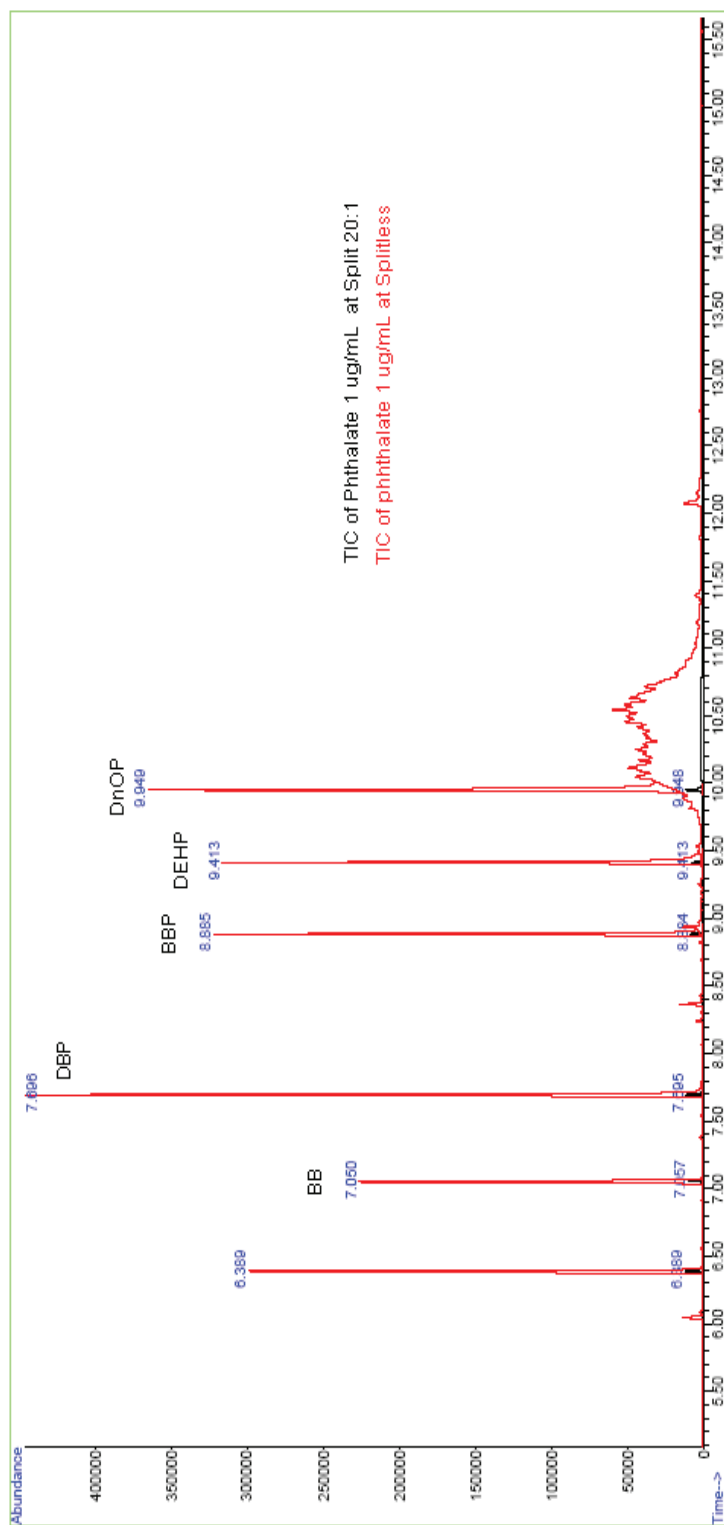


Figure 2 TIC of Phthalate at Split 20:1 and TIC of Phthalate at Splitless, pulse injection at 35 psi for 0.5 min

**Table 2** Linearity range of the method of phthalates determination in plastic toys [5]

Name	RT (Min)	Range of Linearity (µg/mL)	Correlation coefficient (r)
Dibutyl phthalate, DBP	7.68	0.2-10	0.9987
Benzyl butyl phthalate, BBP	8.87	0.2-10	0.9999
Di (2-ethylhexyl) phthalate, DEHP	9.40	0.2-10	0.9994
Di- <i>n</i> -Octyl phthalate, DnOP	9.93	0.2-10	0.9990
Benzyl benzoate, BB	7.04	1	IS

Table 3 LOD and LOQ study of the method of phthalates determination in plastic toys

Parameter	DBP (n=10)	BBP (n=10)	DEHP (n=10)	DnOP (n=10)
Mean of blank sample, %w/w	0.0056	0.0091	0.0101	0.0030
Standard deviation (SD)	0.0004	0.0004	0.0005	0.0005
Limit of detection (LOD), %w/w	0.01	0.01	0.01	0.01
Limit of quantitation (LOQ), %w/w	0.02	0.02	0.02	0.02

Table 4 Precision and accuracy study of the method of phthalates determination in plastic toys

Parameter	Concentration of Spike (µg/mL)	DBP (n=7)	BBP (n=7)	DEHP (n=7)	DnOP (n=7)
Precision as %RSD	0.2	3.1	1.1	3.4	2.1
	2.0	1.8	2.1	2.5	3.8
	10.0	1.2	4.0	3.8	7.4
Accuracy as %Recovery	0.2	83	117	87	126
	2.0	91	87	77	95
	10.0	86	89	74	94

5. สรุป (Conclusion)

วิธีทดสอบหาปริมาณพทาเลตทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ Dibutyl phthalate(DBP), Benzyl butyl phthalate(BBP), Di (2-ethylhexyl) phthalate(DEHP) และ Di-*n*-octyl phthalate(DnOP) ในของเล่นที่เป็นพลาสติกชนิดพีวีซี โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรีใช้ในการศึกษานี้เป็นวิธีที่เหมาะสม และสามารถนำไปใช้ในการทดสอบตัวอย่างของเล่นที่เป็นพลาสติกชนิดพีวีซีในงานประจำได้ ซึ่งสามารถทดสอบตัวอย่างได้ในช่วงความเข้มข้นที่ต่ำกว่ากฎหมายของประเทศทางสหภาพยุโรปและสหรัฐอเมริกาที่กำหนดไว้ไม่เกินร้อยละ 0.1

6. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณบุคคลากร โครงการเคมีที่ช่วยให้คำแนะนำ และสนับสนุนในด้านต่างๆ

7. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] สุมาลี ทั้งทิพย์กุล. อันตรายจากสารกลุ่มพทาเลต (phthalates) ศูนย์เชี่ยวชาญด้านวัสดุสัมผัสอาหาร กรมวิทยาศาสตร์บริการ. Press Release No.36/2554 [ออนไลน์] [วันที่อ้างถึง 16 ธันวาคม 2554]. เข้าถึงได้จากอินเทอร์เน็ต : <http://www.dss.go.th/dssweb/PRDSS/PRDSS/PressRelease36-2554.pdf>.
- [2] Olujimi, O.O., Fatoki, O.S., Odendall, J.P. and Okonkwo, J.O., 2010 "Endocrin disrupting chemicals (phenol and phthalates) in South Africa environment: a need for more monitoring". *Water SA.*, October 2010, Vol.36, n.5, pp. 671-682. ISSN 0837-4738.
- [3] ทิพวรรณ นิ่งน้อย 2549. แนวปฏิบัติการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ทางเคมีโดยห้องปฏิบัติการเดียว. กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข. 124 หน้า
- [4] CPSC-CH-C1001-09.3 Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates. [Online] April 1st, 2010. [cited 16 December 2011]. Available from internet: <http://www.cpsc.gov/ABOUT/Cpsia/component-testingpolicy.pdf>
- [5] Zou Y. and Cai M. Determination of Phthalate Concentration in Toys and Children's Product. Gas chromatography/ mass spectrometry. Agilent Technologies. [Online]. October 21, 2009. [cited 16 December 2011]. Available from internet : <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5990-4863EN.pdf>



การตรวจสอบความสมเหตุสมผลของวิธีวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียม ในน้ำธรรมชาติโดยเทคนิคเฟรมอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปคโตรเมทรี Method validation for determination of lead and cadmium in natural water using flame atomic absorption spectrometry (FAAS)

อังศัรวา พูลเกษม^{1*}, นีระนาถ แจ้งทอง^{**}
Angwara Poolkasem^{1*}, Neeranart changthong^{**}

บทคัดย่อ

การตรวจสอบความสมเหตุสมผลของวิธีวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในน้ำธรรมชาติ 3 ชนิด ได้แก่ น้ำบาดาล น้ำฝน น้ำแม่น้ำ ดำเนินการตามวิธีที่ปรับจากวิธีมาตรฐาน AWWA 21st Ed. (2005) โดยใช้เทคนิค เฟรมอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปคโตรเมทรี เพื่อนำมาใช้ในการทดสอบตัวอย่างน้ำต่อไป จากการศึกษา ช่วงความเป็นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์ตะกั่ว พบว่ามีความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 1.5-0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร ส่วนแคดเมียม อยู่ในช่วง 0.5-0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 0.005 มิลลิกรัม ต่อลิตร ตามลำดับ ส่วนค่าขีดจำกัดการตรวจหาปริมาณสำหรับ ตะกั่วและแคดเมียมเท่ากับ 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ในการศึกษาความละเอียดและความเที่ยงของวิธีสำหรับตะกั่วและแคดเมียม โดยใช้ตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐาน 3 ระดับความเข้มข้น พบว่ามีค่าคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 110-91 และ 105-98 และมีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ระหว่าง 3.2-0.8 ตามลำดับ ค่าคืนกลับและความเบี่ยงเบน มาตรฐานสัมพัทธ์ที่ได้มีค่าอยู่ในเกณฑ์การยอมรับ และเมื่อคำนวณค่าความไม่แน่นอนของการวัดที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ของตะกั่วและแคดเมียม พบว่า มีค่าน้อยกว่าร้อยละ 15 ซึ่งเป็นค่าเป้าหมายที่กำหนดไว้ ดังนั้น จึงสรุปได้ว่าวิธีการวิเคราะห์นี้เหมาะกับการใช้งานตามวัตถุประสงค์

Abstract

The method validation for determination of lead and cadmium in natural water, i.e. deep well water, rain and river water was investigated by flame atomic absorption spectrometry using the modified method based on AWWA 21st Ed., 2005 prior to the use in routine work. The characteristics of the method showed that the linear range of lead (Pb) and cadmium (Cd) were 0.1 – 1.5 mgL⁻¹ and 0.02 – 0.5 mgL⁻¹, the detection limits were 0.02 and 0.005 mgL⁻¹, and the limits of quantitation were 0.1 mgL⁻¹ and 0.02 mgL⁻¹, respectively. Percentage recovery of lead and cadmium were 91-110% and 98-105% respectively. Relative standard deviations for both elements were between 0.8-3.2. The percentage recovery and relative standard deviation were within acceptance limit. In addition, the percentage measurement uncertainties at 95% confidence level of cadmium and lead were less than 15% throughout concentrations of working range that subjected to the target uncertainty. Therefore, this validated method was fit for the intended use.

คำสำคัญ : แคดเมียม , ตะกั่ว , น้ำธรรมชาติ ,

Keywords : Cadmium, Flame atomic absorption spectrometry, Lead, Natural water

¹ Chemistry Program, Department of Science Service

*E-mail address: angwara@dss.go.th

** E-mail address: Neeranart@dss.go.th

1. Introduction

Although water has the simple formula H_2O , it is a complex chemical solution. "Pure" water essentially is nonexistent in the natural environment. Natural water, whether in the atmosphere, on the ground surface, or under the ground, always contains dissolved minerals and gases as a result of its interaction with the atmosphere, minerals in rocks, organic matter, and living organisms. One of the most importance problems in water is contamination of heavy metals such as lead and cadmium. Lead and cadmium are known to be toxic agents that accumulate in the living organisms and present high-toxic potential over a lifetime [1, 2]. They may enter the organism via the alimentary and/or respiratory tract, and the main non-occupational sources of these metals are foodstuffs, drinking water, and air [3]. Other important lead and cadmium sources in foodstuff and environment are the intense industrial activities leading to a pronounced increase in the concentrations of several heavy metals in natural water, soils, and plants [4]. Biological interest in lead and cadmium has centered mainly on their properties as highly toxic cumulative poison in humans and animals [5]. As a consequence, efforts towards the development of more effective, cheaper, faster, preciser, and more accurate approaches for the determination of these metals in biological and environmental materials have been increasing. The most popular instrument which is used for determination of these metals is flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The validation of the analytical methods has become a basic prerequisite for laboratories that work in official biomonitoring control and risk assessment. However the validated methods in a laboratory should be checked and revalidated whenever they are adopted by another laboratory. The aim of this study is to validate a method of analysis of lead and cadmium in three types of natural water, (including deep well water, rain, and river water) using flame atomic absorption spectrometer, which is the modified method based on the method described in AWWA Edition 21st, 2005, [7].

2. Experimental

2.1 Apparatus and reagent

2.1.1. A Varian (Mulgrave, Vic., Australia) Model Spectra AA 220 flame atomic absorption spectrometer was used for the analysis. The operation parameters of instruments for lead and cadmium were set according to the manufacturer recommendation.

2.1.2. All chemicals were of analytical-reagent grade (Merck). Distilled-deionized water (Milli-Q Millipore 18.2 $M\Omega cm^{-1}$ resistivity) was used throughout the experimental work.

2.1.3. Laboratory glassware was kept overnight in a 10% v/v nitric acid solution and then rinsed with distilled-deionized water.

2.1.4. Working standard solutions were prepared fresh daily by appropriately stepwise dilution of stock standard solution of lead and cadmium ($1000 mg L^{-1}$ in $0.5 mol L^{-1}$ nitric acid) with 1% (v/v) nitric acid. Stock solutions of lead and cadmium used for checking accuracy of the proposed method were prepared from cadmium standard reference material NIST SRM 3108 and lead standard reference material NIST SRM 3128, respectively.

2.2 Sample handling and preparation

Natural water samples (deep well water, river water and rain) were collected and immediately filtered through 0.45 micrometer precleaned membrane immediately after sampling, and were acidified to pH 2.0 with nitric acid and stored in polyethylene bottles prior to analysis. The bottles were previously washed with the 10% v/v nitric acid afterward with distilled-deionized water and sample respectively.



2.3 Analytical procedures

2.3.1. Digestion procedures

A 100 mL well-mixed, acid-preserved sample was transferred to flask. In fume hood, the sample solution was added with 1 mL conc. nitric acid before slowly boiled and evaporated to the lowest volume possible before precipitation occurs (about 10 to 20 mL). The flask was left cool then it was washed down with distilled-deionized water and filtered through filter paper. The filtrate was transferred to a 100 mL volumetric flask, adjusted with distilled-deionized water to mark, and mixed thoroughly. Portions of this solution were aspirated to FAAS.

2.3.2. Flame atomic absorption spectrometry analysis.

The instrumental parameters with operational conditions for lead and cadmium were summarized in Table 1. A blank consisting of deionized water containing the same concentration of acid in standards and samples was aspirated to the FAAS for zero setting. Mixed standard of lead and cadmium for calibration curve were measured for absorbance. the sample solution was measured and the concentration was read directly from the instrument and as the sample has been pre-concentration, the sample was multiplied by the appropriate pre-concentration factor.

Table 1 Instrumental condition for flame atomic absorption spectrometer

Element	Wavelength (nm)	Slit width (nm)	Lamp current (mA)	Air flow (Lmin ⁻¹)	Acetylene flow (Lmin ⁻¹)	Aspiration flow (mLmin ⁻¹)
Lead	228.8	1.0	10.0	13.50	2.00	4.0
Cadmium	217.0	0.5	4.0	13.50	2.00	4.0

2.3.3. Validation of analytical method

The characteristic parameters of the analytical methods, following the recommendations of EURACHEM guide [6], included the limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), linear range, precision, accuracy, recovery, matrix effect and uncertainty were determined for each metal by using fortified sample and reagent blank.

The limits of detection and limits of quantitation were studied by measurement of 7 independent sample blanks. LOD was mean of sample blank values plus three standard deviation while estimated LOQ was mean of sample blank values plus ten standard deviation.

The range of linearity was evaluated by checking the correlation coefficient (r) of the calibration curve that was considered acceptable when r 0.995.

The accuracy and precision were done by analyses samples which spiked with the right amount of standard solutions of lead and cadmium in three different levels of concentration (mgL⁻¹) in a single batch according to Table 2 and concentration of level 1 was LOQ.

Table 2 Concentration of fortified samples for accuracy and precision study (mgL^{-1})

Element	Level 1	Level 2	Level 3
Cadmium (Cd)	0.02	0.10	0.20
Lead (Pb)	0.10	0.50	1.00

The analytical repeatability was calculated using the relative standard deviation for 7 independent samples. The recovery was calculated as $100 \text{ C/spiked concentration}$ where C is the element concentration found. An acceptance limit between 90 and 110% was considered as valid according to the criteria described in AWWA Edition 21st, 2005 [7].

Moreover, the matrix effect was studied by plotting a curve between absorbance (y axis) and concentration (x axis) of fortified samples in three different levels of concentration then compared the slope with slope of calibration curve.

To demonstrate the quality of the results produced and its fitness for the purpose measurement uncertainty was estimated. All possible sources of uncertainty were identified which is shown in figure 1. Uncertainty values in Table 3 are expanded uncertainty, at 95% confidence level with coverage factor, k, of 2. Combined standard uncertainties on the final results were obtained by propagating together individual uncertainty components according to the ISO/GUM [8].

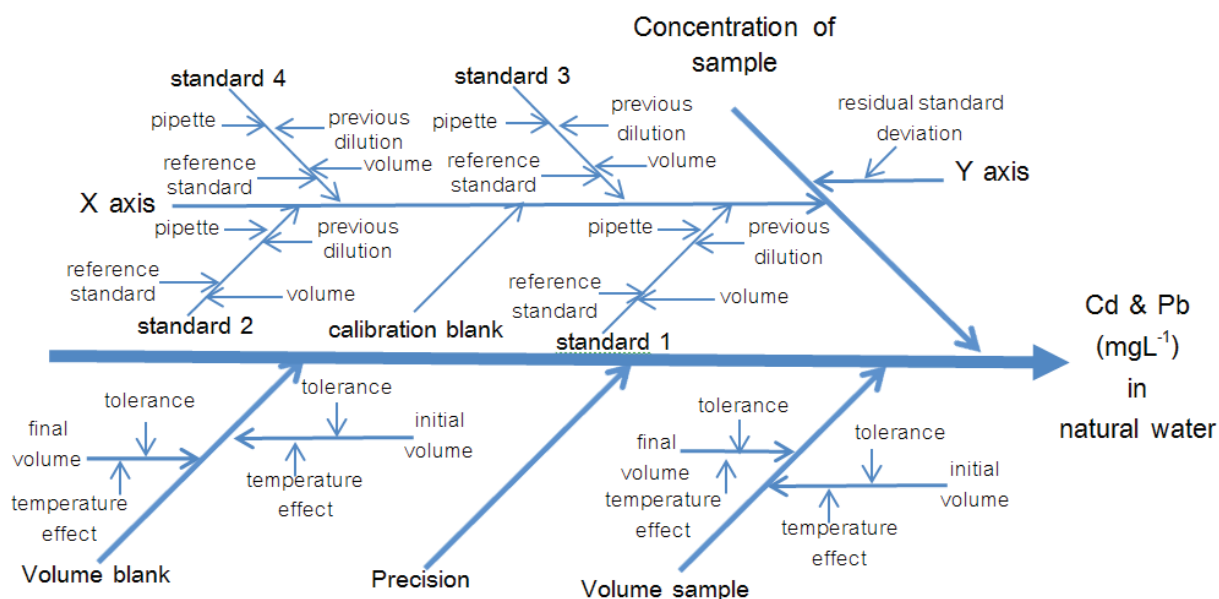


Figure 1 Cause and effect diagram for the determination of lead and cadmium in natural water



3. Results and discussion

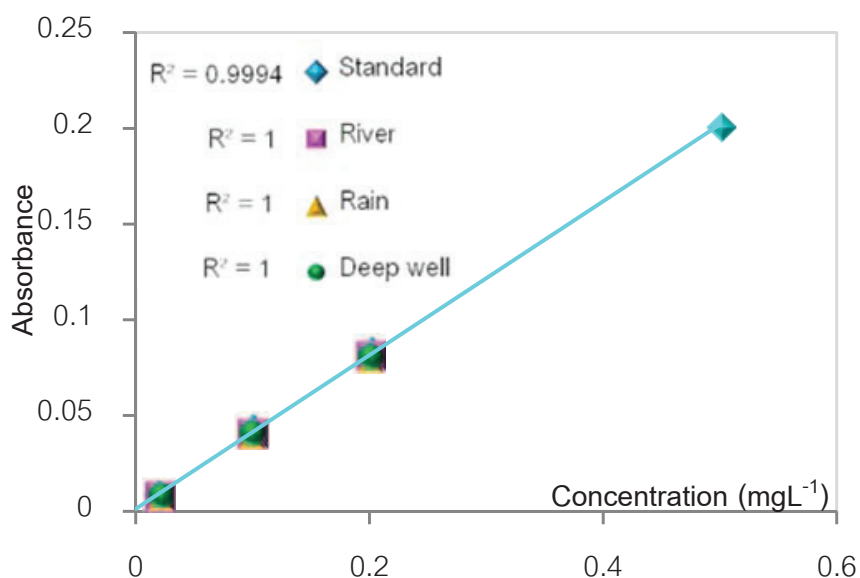
The overall performance characteristic of the method proposed is summarized in Table 3 and 4. Correlation coefficients of lead and cadmium calibration curves were better than 0.995. The validation results of present method were evaluated; the recoveries of analytes spiked into water samples were within the acceptance of 90-110 % as shown in Table 4. Good agreement was obtained between the added and analyte recovered content using the experimental procedure, thus confirming the accuracy of the procedure. For both elements analyses, percentage of relative standard deviation for repeatability (%RSD) did not exceed the limit of 8% and the expanded standard measurement uncertainties were subject to the target measurement uncertainty of 15%. The matrix effects shown in Figure 2 which showed that the slopes of fortified samples were not different from calibration curves for both elements indicated that there were no matrix effects.

Table 3 Analytical characteristics of the proposed method

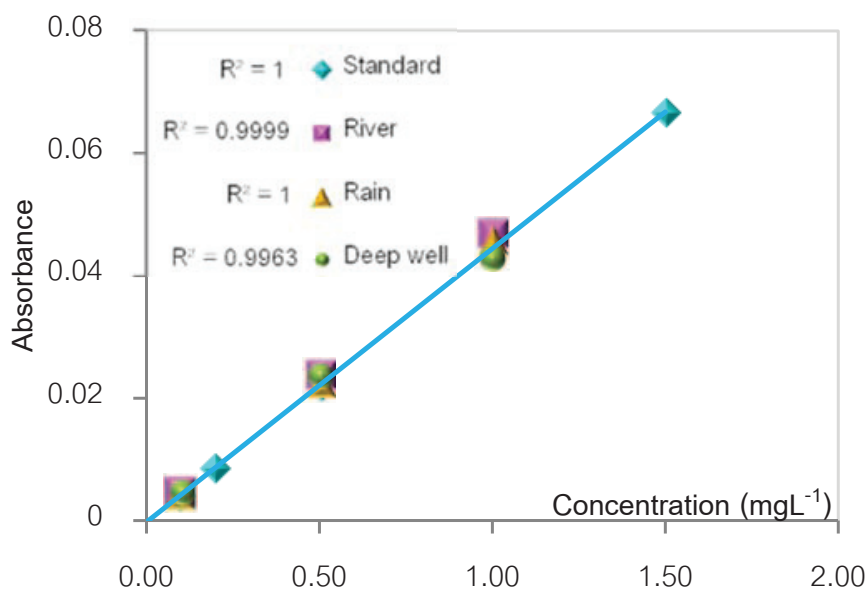
Parameter	Cadmium (n=7)	Lead (n=7)
Limit of detection (LOD), mgL^{-1}	0.005	0.02
Limit of quantitation (LOQ), mgL^{-1}	0.02	0.1
Linear range, mgL^{-1}	0.02 - 0.50	0.10 - 1.50
Precision as %RSD (max)	3.2	3.2
% Measurement uncertainty	12.5	4.84

Table 4 Determination of lead and cadmium in natural water samples (n=7)

Concentration of metals (mgL^{-1})	Deep well water		River water		Rain	
	Found	Recovery	Found	Recovery	Found	Recovery
	(mgL^{-1})	(%)	(mgL^{-1})	(%)	(mgL^{-1})	(%)
Cd						
0	0.00	-	0.00	-	0.00	-
0.02	0.02	105	0.02	100	0.02	98
0.10	0.10	101	0.10	101	0.10	99
0.20	0.20	100	0.20	100	0.20	99
Pb						
0.00	-0.10	-	-0.01	-	-0.01	-
0.10	0.11	110	0.11	110	0.10	95
0.50	0.53	106	0.54	107	0.48	95
1.00	1.02	101	1.03	103	0.98	98



(a) Cadmium



(b) Lead

Figure 2 Comparison of matrix fortified samples versus standard curve of cadmium and lead analysis in natural water.

4. Conclusion

The validated method presented in this paper is fit for the intended use. Therefore the test method can be used for routine work and monitoring natural water quality in any places which will improve the quality of life of people. In addition, the content of lead and cadmium in the natural collected in Ang Thong Province, Thailand were determined using this method and it was found that the concentrations of both metals were lower than the limits specified by Thailand standard of water [9].



5. Acknowledgment

The author is grateful to Chemistry Program and Department of Science Service for providing grants, fellowship and financial support.

6. References

- [1] Soisungwan, S., Jason, R.B., Supanee, U., Melissa, H.E., Paul, E.B.R., David, J.W. and Michael, R.M. "A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population." *Toxicology Letters*, 2003, 137(1-2): 65-83.
- [2] Eduardo, C., Jussara, W.T. and Mauro S. "A new method of microvolume back-extraction procedure for enrichment of Pb and Cd and determination by flame atomic absorption spectrometry." *Talanta*, 2002, 56(1): 185-191.
- [3] Mehmet, Y., Yusuf, D. and Seref, G. "Speciation of lead in soils and relation with its concentration in fruits." *Analytica Chimica Acta*, 2000, 410(1-2): 119.
- [4] Yusuf, A.A., Arowolo T.A. and Bamgbose, O. "Cadmium, copper and nickel levels in vegetables from industrial and residential areas of Lagos City Nigeria." *Food and Chemical Toxicology*, 2003, 41(3): 375-378.
- [5] McLaughlin, M.J., Parker, D.R. and Clarke, J.M. "Metals and micronutrients – food safety issues." *Field Crops Research*, 1999, 60(1-2): 143-163.
- [6] EURACHEM Working Group. 1998. "The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics", LGC (Teddington) Ltd.
- [7] American Public Health Association. 3111 metals by flame atomic absorption spectrometry. Standard methods for the examination of water and waste water. APHA, 21st ed., Washington DC : APHP, 2005, 3-13.
- [8] International Organization for Standardization, "Guide to Expression of Uncertainty in measurement", ISO, Geneva, 1995, ISBN 92-67-10188-9.
- [9] Notification of the National Environmental Board, No. 8, B.E. 2537 (1994), issued under the Enhancement and Conservation of National Environmental Quality Act B.E.2535 (1992), published in the Royal Government Gazette, Vol. 111, Part 16, dated February 24, B.E.2537 (1994).

การศึกษาผลของสภาวะแวดล้อมที่มีต่อความต้านแรงกระแทกของพลาสติก

A study of the effect of outdoor exposure on the impact strength of plastics

สิริวรรณ มิ่งบรรเจิดสุข^{1*}

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของความต้านแรงกระแทกเนื่องจากสภาวะแวดล้อมของพลาสติกจำนวนสองชนิด คือ พอลิ(อะครีโลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีน) และพอลิคาร์บอเนต โดยใช้สภาวะแวดล้อมจริงของกรุงเทพมหานคร ประเทศไทย ระยะเวลาดำเนินการศึกษานี้หนึ่งปี โดยทำการทดสอบเก็บข้อมูลทุกๆ สามเดือน พบว่าพลาสติกทั้งสองชนิดมีรูปแบบของการเปลี่ยนแปลงสมบัติด้านความต้านแรงกระแทกที่แตกต่างกัน โดยค่าความต้านแรงกระแทกของพลาสติกชนิดพอลิ(อะครีโลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีน) มีการเปลี่ยนแปลงลดลงด้วยอัตราที่สูงในช่วงสามเดือนแรก จากนั้นการลดลงเกิดด้วยอัตราที่ช้าลง เมื่อเวลาในการศึกษาผ่านไป 317 วัน ค่าความต้านแรงกระแทกมีค่าเหลือเพียงครึ่งหนึ่งของค่าตั้งต้น ส่วนพลาสติกชนิดพอลิคาร์บอเนต ในช่วงหกเดือนแรกของการศึกษา การลดลงของค่าความต้านแรงกระแทกเกิดน้อยกว่าร้อยละ 10 ของค่าตั้งต้น เมื่อเวลาในการศึกษาผ่านไป 233 วัน ค่าความต้านแรงกระแทกมีค่าเหลือครึ่งหนึ่งของค่าตั้งต้น ตั้งแต่เดือนที่เก้าการเปลี่ยนแปลงลดลงเกิดสูงกว่าร้อยละ 80 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษานี้นำมาใช้ในการประเมินความสามารถในการทนสภาวะแวดล้อมของพลาสติกที่ศึกษาได้ว่า พอลิ (อะครีโลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีน) ทนต่อสภาวะแวดล้อมได้ดีกว่าพอลิคาร์บอเนต

Abstract

In this study, the changes in impact strength of two types of plastics due to natural outdoor exposure were investigated. Determinations of impact strength of the materials weathered at Bangkok, Thailand exposure site were performed every three months for a period of one year. It was found that each material had different patterns of the changes in their impact properties. Impact strength values of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) decreased highly in the first three months and the decreases were gradually slow down afterward. At 317 days of exposure time, impact strength retention was 50%. Polycarbonate, another type of plastic, had the decreases in impact strength values less than 10% of the original value during the first 6 months of the whole exposure time. When the exposure time approached 233 days, impact strength was close to 50% of its original value. Starting from the ninth month, impact strength was lost more than 80%. By using the information obtained in this study, poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) could then be assessed as being a more durable material to outdoor environment exposure than polycarbonate.

คำสำคัญ : พลาสติก

Keywords : impact strength , outdoor exposure , plastic, polycarbonate , poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Email address: lsiriwan@dss.go.th



1. บทนำ (Introduction)

ปัจจุบันได้มีการนำพลาสติกมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ เพื่อทดแทนวัสดุประเภทไม้และโลหะกันอย่างแพร่หลาย ซึ่งเป็นผลมาจากสมบัติของพลาสติกในแง่น้ำหนัก ราคา ความคงทนต่อสารเคมี ไปจนถึงการตอบสนองต่อการออกแบบที่ทันสมัยได้ดีกว่า ในจำนวนผลิตภัณฑ์เหล่านี้บางประเภทมุ่งเน้นการใช้งานภายนอกอาคารโดยเฉพาะ เช่น กันสาด ประตูหน้าต่าง เฟอร์นิเจอร์-คอมโพสิต ฟิล์มพลาสติกและป้ายจราจร ดังนั้นการสัมผัสกับสภาวะแวดล้อม ซึ่งประกอบด้วยแสงอาทิตย์ น้ำฝนและมลพิษ จึงเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ และเป็นสาเหตุของการเปลี่ยนแปลงสมบัติของพลาสติก ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพและอายุการใช้งาน เมื่ออายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์พลาสติกสั้นลง ปัญหาที่จะตามมาก็คือปัญหาขยะพลาสติกที่ยากต่อการกำจัด รวมไปถึงความไม่คุ้มค่าในการใช้พลังงานและวัตถุดิบที่มีอยู่อย่างจำกัดบนโลก การศึกษาความคงทนต่อสภาวะแวดล้อมของพลาสติกที่ดำเนินการโดยใช้เครื่องเร่งสภาวะในห้องปฏิบัติการ โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงเทียมและตู้จำลองสภาวะ มีข้อดีตรงที่ใช้เวลาในการทดลองสั้นกว่าการศึกษาทดลองในสภาวะแวดล้อมจริง (natural outdoor) แต่ผลที่ได้ อาจไม่สัมพันธ์กับพฤติกรรมที่แท้จริงของวัสดุในการใช้งานถ้าเลือกใช้สภาวะในการเร่งไม่เหมาะสม ดังเช่นกรณีของพอลิ(อะคริโลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีน) หากใช้ความเข้มของแสงในการเร่งสภาวะสูงกว่าแสงในธรรมชาติมากเกินไป จะทำให้เกิดออกซิเดชันโดยแสงที่ผิวของชิ้นงานสูงมากตั้งแต่แรกและขัดขวางการเกิดออกซิเดชันที่ระดับลึกลงไปจากผิว ทำให้ผลที่ได้แตกต่างจากผลที่เกิดขึ้นภายใต้แสงธรรมชาติ

งานวิจัยนี้ใช้สภาวะแวดล้อมจริงในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของความต้านแรงกระแทก ที่ระยะเวลาต่างๆ ในช่วงเวลาหนึ่งปีของพลาสติกจำนวนสองชนิด ได้แก่ พอลิ(อะคริโลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีน) และพอลิคาร์บอเนต เพื่อใช้ประเมินความทนต่อสภาวะแวดล้อมของวัสดุที่นำมาศึกษา

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 วัตถุดิบ

2.1.1. พลาสติกชนิดพอลิ(อะคริโลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีน) (ABS) เกรด R

2.1.2. พลาสติกชนิดพอลิคาร์บอเนต (PC) เกรดใช้งานทั่วไป

2.2 อุปกรณ์ เครื่องมือ

2.2.1. เครื่องทดสอบความต้านแรงกระแทกแบบค้อนเหวี่ยง (pendulum) รุ่น 7116 ของบริษัท Yasuda Seiki จำกัด

2.2.2. ฆ้องขนาด 2 และ 11 จูล

2.2.3. เครื่องบากขึ้นทดสอบและใบมีดรูปตัว V รัศมี 0.25 มิลลิเมตร (type A)

2.2.4. เครื่องวัดมิติ - ไมโครมิเตอร์ (micrometer) และไดอัลเกจ (dial gauge) ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร

2.2.5. ตะแกรงสำหรับวางขึ้นทดสอบไว้กลางแจ้ง มีความลาดเอียง $3^{\circ}76'$ [1]

2.3 วิธีดำเนินการ

2.3.1. นำพลาสติกชนิดต่างๆ มาตัดเป็นชิ้นทดสอบพลาสติกรูปคาน ขนาดกว้าง x ยาว x หนา = 10 มิลลิเมตร x 80 มิลลิเมตร x 4 มิลลิเมตร [2] ทั้งหมดห้าชุด จำนวนชุดละสามชิ้น

2.3.2. บากขึ้นทดสอบที่ตำแหน่งกึ่งกลาง เป็นรูป V-notch ลึก 2 มิลลิเมตร

2.3.3. วัดความกว้างที่เหลือหลังการบาก และความหนาที่จุดกึ่งกลางของชิ้นทดสอบ โดยใช้ไดอัลเกจและไมโครมิเตอร์ตามลำดับ

2.3.4. นำชิ้นทดสอบหนึ่งชุดไปทดสอบความต้านแรงกระแทกแบบชาร์ปี [3] ที่อุณหภูมิ 23°C โดยวางขึ้นทดสอบให้ด้านที่มีรอยบากหันเข้าหาฆ้อง (edgewise direction) คำนวณค่าความต้านแรงกระแทกในหน่วยกิโลจูลต่อตารางเมตร

2.3.5. ยึดชิ้นทดสอบอีกสี่ชุดที่เหลือไว้กับตะแกรงสำหรับวางขึ้นทดสอบที่ตั้งไว้กลางแจ้ง (บนดาดฟ้าอาคารของกรมวิทยาศาสตร์บริการ กรุงเทพมหานคร, ละติจูด $13^{\circ}73' \text{N}$) โดยหันตะแกรงไปทางทิศใต้ ในตำแหน่งที่ได้รับแสงแดดเต็มที่ตลอดวัน ปราศจากเงาของอาคารหรือต้นไม้

2.3.6. ถอดชิ้นทดสอบพลาสติกออกจากอุปกรณ์ที่ละชุด ทุกๆ สามเดือน บันทึกการเปลี่ยนแปลงของชิ้นทดสอบ แล้วดำเนินการตามข้อ 2.3.4 ทำซ้ำจนครบสี่ชุด

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

ผลการทดสอบหาค่าความต้านแรงกระแทกของพลาสติกทั้งสองชนิด ที่ผ่านการสัมผัสกับสภาวะแวดล้อมเป็นระยะเวลาต่างๆ แสดงในตารางที่ 3-1 ถึง 3-2 จากผลการทดสอบ จะเห็นว่าพลาสติกทั้งสองชนิดมีความต้านแรงกระแทกลดต่ำลงเมื่อเวลาที่ใช้ในการทดสอบนานขึ้น อันเป็นผลจากการเสื่อมสภาพโดยแสง (photodegradation) และปัจจัยในสภาวะแวดล้อมอื่นๆ ร่วมกัน ได้แก่ 1. อุณหภูมิ ซึ่งสามารถเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีโดยแสงของพลาสติก (เช่น ออกซิเดชัน) 2. ความชื้น ซึ่งทำให้เกิดการเคลื่อนไหวของโมเลกุลของพลาสติก ส่งผลให้พลาสติกเกิดการหดและขยายตัว เป็นการเร่งให้เกิดริ้ว (crazing) และรอยแตก (cracking) 3. น้ำฝน ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของพลาสติกชนิดพอลิเอไมด์ พอลิคาร์บอเนต และพลาสติกชนิดอื่นๆ และ 4. มลพิษในอากาศ ซึ่งทำลายชั้นโอโซนที่ทำหน้าที่กันรังสีจากดวงอาทิตย์ ส่งผลให้ปริมาณของรังสีบนผิวโลกเพิ่มสูงขึ้น

กระบวนการเสื่อมสภาพโดยแสงเริ่มจากส่วนที่ไวต่อแสงที่อยู่ภายในโมเลกุลของพลาสติกเอง ที่เรียกว่าโครโมฟอร์ (chromophore) เช่น วงแหวนอะโรมาติก หมู่คาร์บอนิล ($C=O$) หมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ($ROOH$) และพันธะคู่ หรือจากภายนอก เช่น สารปนเปื้อนที่เป็นโลหะ และตะกั่วที่หลุดจากกระบวนการผลิต ดูดซับพลังงานจากแสง กลายเป็นโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นหรือแรดิคัลอิสระ (free radical) โดยแรดิคัลอิสระที่เกิดขึ้นนี้สามารถทำให้เกิดแรดิคัลอิสระอื่นๆ อีก ไปเรื่อยๆ จนกว่าจะได้สารที่เชื้อยกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับแรดิคัลอิสระ เป็นกระบวนการทางฟิสิกส์โดยแสง (photo-physical process) หรือกระบวนการทางเคมีโดยแสง (photochemical process) ที่นำไปสู่การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพลาสติก ที่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติต่างๆ [4]

Table 3-1 Impact strength values of ABS

Exposure time (day)	Impact strength (KJ/m ²)	
	Mean	S.D.
0	15.9	0.7
90	11.7	0.2
182	10.0	0.2
273	8.3	0.6
365	7.5	0.3

Table 3-1 Impact strength values of PC

Exposure time (day)	Impact strength (KJ/m ²)	
	Mean	S.D.
0	92.7	4.5
90	90.9	3.9
182	85.3	1.1
273	16.2	0.6
365	8.8	6.4



3.1 พลาสติกชนิด ABS

จากการศึกษาพบว่า การลดลงของค่าความต้านแรงกระแทกของ ABS ในช่วงสามเดือนแรก เกิดด้วยอัตราที่สูงกว่าช่วงอื่นๆ หลังจากนั้นจะเกิดด้วยอัตราที่ช้าลง จากรูปที่ 3-1 ความต้านแรงกระแทกของพลาสติกชนิด ABS มีค่าเหลือร้อยละ 50 ของค่าตั้งต้น (ประมาณ 8 กิโลจูลต่อตารางเมตร) เมื่อเวลาที่ใช้ในการศึกษาผ่านไป 317 วัน นอกจากนี้ยังพบการเปลี่ยนแปลงของสีของชิ้นทดสอบ โดยเปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีเหลืองเข้ม

ABS เป็นพลาสติกที่มีโครงสร้างประกอบด้วยพอลิบิวทาไดอีนต่อกับอะครีโลไนไตรล์-สไตรีนโคพอลิเมอร์ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีที่นำไปสู่การลดลงของความต้านแรงกระแทก เริ่มจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยแสงในส่วนของพอลิบิวทาไดอีนก่อน เนื่องจากอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนในส่วนของพอลิบิวทาไดอีนสูงกว่าในโครงสร้างส่วนอื่น [5] ได้เป็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์ [6,7] ซึ่งจะถูกระตุ้นโดยแสงต่ออีก เกิดเป็นเรดิคัลอิสระที่เมื่อผ่านกระบวนการแตกพันธะ ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือสารที่มีหมู่คาร์บอนิลจำพวกคาร์บอกซิลิกแอซิด แอนไฮไดรด์ r-แลคโตน เป็นต้น เรดิคัลอิสระที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิบิวทาไดอีนนี้เองที่เป็นตัวเริ่มต้นทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยแสงในส่วนสไตรีนต่อไป [8] การเปลี่ยนสีของชิ้นทดสอบเป็นผลของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

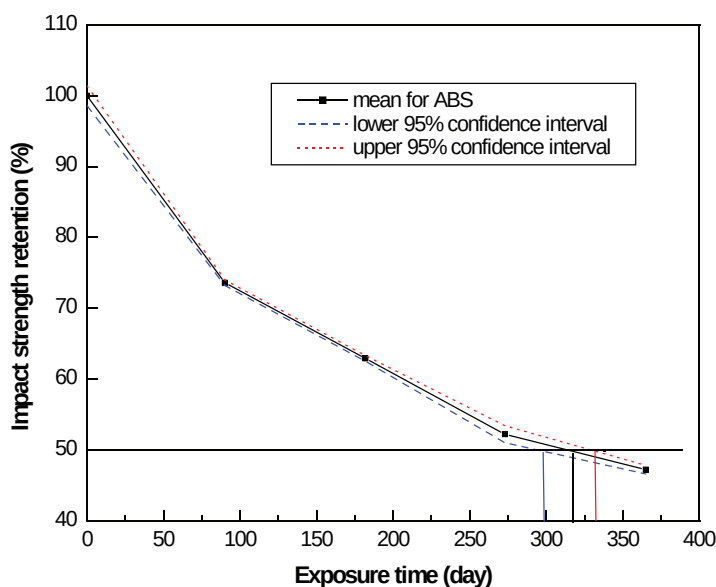


Figure 3-1 Exposure time at 50% of original impact strength value of ABS with tolerance interval

3.2 พลาสติกชนิด PC

เป็นพลาสติกที่มีค่าความต้านแรงกระแทกตั้งต้น (92.7 กิโลจูลต่อตารางเมตร) สูงกว่าของ ABS มากกว่าห้าเท่า พบว่าในช่วงหกเดือนแรกการลดลงของค่าความต้านแรงกระแทกของ PC เกิดต่ำกว่าร้อยละ 10 ของค่าตั้งต้น จากรูปที่ 3-2 จะเห็นว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในการศึกษาผ่านไปเพียง 233 วัน ค่าความต้านแรงกระแทกของพลาสติกชนิดนี้มีค่าเหลือครึ่งหนึ่งของค่าตั้งต้น ตั้งแต่เดือนที่เก้าค่าความต้านแรงกระแทกเปลี่ยนแปลงลดลงมากกว่าร้อยละ 80 และสามารถสังเกตเห็นได้ว่าสีของชิ้นทดสอบเปลี่ยนจากใส ไม่มีสี เป็นสีเหลือง

PC มีบิสฟีนอลเอเป็นสารตั้งต้นตัวหนึ่ง จึงมีโครงสร้างประกอบด้วยหมู่คาร์บอนิล และวงแหวนอะโรมาติกที่ได้จากบิสฟีนอลเอซึ่งเป็นส่วนที่ไวต่อการถูกกระตุ้นโดยแสง การที่ค่าความต้านแรงกระแทกของ PC ในเดือนที่เก้าที่ทำการศึกษาดังตรงกับเดือนพฤศจิกายนเปลี่ยนแปลงลดลงอย่างมาก เนื่องมาจากขึ้นทดสอบได้ผ่านการเกิดทั้งปฏิกิริยาเคมีโดยแสงและปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยน้ำฝนตลอดช่วงฤดูฝน ส่วนปรากฏการณ์การเปลี่ยนสีเป็นสีเหลือง (yellowing) ของพลาสติกชนิด PC มีรายงานว่า เป็นผลจากการเกิดออกซิเดชันโดยแสงของหมู่เมทิลีนในบิสฟีนอลเอ [9]

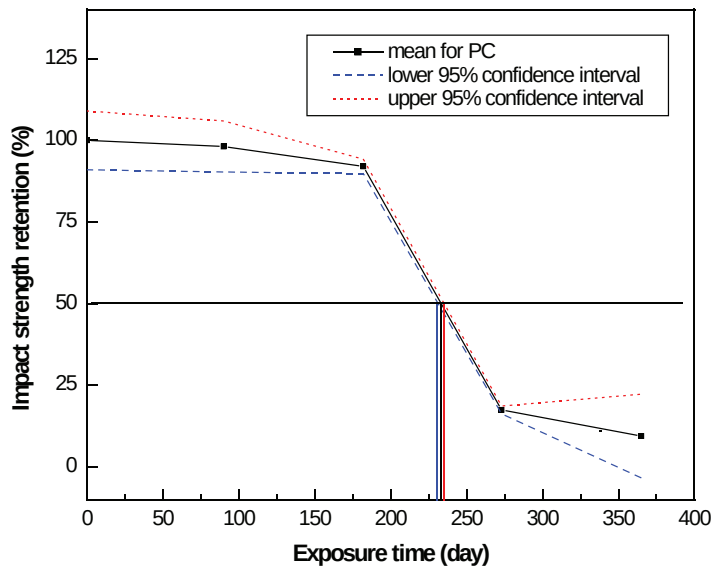


Figure 3-2 Exposure time at 50% of original impact strength value of PC with tolerance interval

4. สรุป (Conclusion)

ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงของความต้านแรงกระแทกในระยะเวลาหนึ่งปีชี้ว่า พลาสติกชนิดพอลิ(อะครีโลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีน) มีความทนต่อสภาวะแวดล้อมมากกว่าพลาสติกชนิดพอลิคาร์บอนเนต โดยความต้านแรงกระแทกของพลาสติกชนิดพอลิ(อะครีโลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีน) และพอลิคาร์บอนเนตมีค่าเฉลี่ยร้อยละ 50 ของค่าตั้งต้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการศึกษาผ่านไป 317 และ 233 วัน ตามลำดับ ข้อมูลนี้ชี้ถึงความต้องการการป้องกันการเสื่อมสภาพของพลาสติกทั้งสองชนิดนี้หากต้องนำไปใช้งานภายนอกอาคาร ซึ่งอาจทำได้โดยการเติมสารดูดซับรังสียูวี (UV absorber) เช่น สารประกอบเบนโซฟีโนน (benzophenone) [10], สารประกอบเบนโซไตรอาโซล (benzotriazole) หรือสารคงสภาพ (stabilizer) เช่น HALS (hindered amines light stabilizer) [11] หรือใช้วิธีเคลือบผิวด้วยวัสดุที่ทนต่อสภาวะเพื่อยืดอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ สำหรับการใช้งานที่ไม่ต้องการสมบัติด้านความโปร่งแสง คาร์บอนแบล็กอาจเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการนำมาใช้เป็นสารดูดซับรังสียูวีที่มีราคาถูก [12]

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ผู้เขียนขอขอบคุณ Japan Chemical Innovation and Inspection Institute (JCII) สำหรับวัตถุประสงค์และคำแนะนำด้านวิชาการ และขอขอบคุณบริษัทยามาโตะ เทนตัสเฟิร์สท์เซนจูรี่ จำกัด สำหรับอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย



6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] International Organization for Standardization. Plastics-Method of exposure to direct weathering, to weathering using glass-filtered daylight, and to intensified weathering by daylight using Fresnel mirrors. **ISO 877**, 1994, p.1-15.
- [2] International Organization for Standardization. Plastics-Preparation test specimens by machining. **ISO 2818**, 1994, p.1-10.
- [3] International Organization for Standardization. Plastics-Determining of Charpy impact properties-Part 1: Non-instrumented impact test. **ISO 179-1**, p.1-17.
- [4] Wypych, George. **Handbook of material weathering**. 4th edition, Toronto : Chemtec Publishing, 2008, p.11.
- [5] Getlicherman, M., Trojan, M., Daro, A. and David, C. "Degradation of polymer blends. Part VI : photo-oxidation of polyethylene containing SIS triblock copolymers." **Polym. Degrad. Stab.**, 1993, 39, 55-68.
- [6] Gardette, J.L. "Heterogeneous photooxidation of solid polymers." **Angew. Makromol. Chem.**, 1995, 232, 85-103.
- [7] Gardette, J.L., Mailhot, B. and Lemaire, J. "Photooxidation mechanism of styrenic polymers." **Polym. Degrad. Stab.**, 1995, 48(3), 457-470.
- [8] Piton, M. and Rivaton, A. "Photooxidation of ABS at long wavelengths ($\lambda > 300$ nm)." **Polym. Degrad. Stab.**, 1997, 55(2), 147-157.
- [9] Factor, A. "Search for the sources of color in thermally aged, weathered and r-ray irradiated bisphenol A polycarbonate." **Angew. Makromol. Chem.**, 1995, 232, 27-43.
- [10] Pratt, G.J. and Smith, M.J.A. "Ultraviolet degradation and stabilization in poly(dian carbonate): dielectric measurements-II." **Polym. Degrad. Stab.**, 1997, 56(2), 179-183.
- [11] Motyakin, M.V., Gerlock, J.L. and Schlick, S. "Electron spin resonance imaging of degradation and stabilization processes : Behavior of a hindered amine stabilizer in UV-exposed poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) polymers." **Macromolecules.**, 1999, 32(16), 5463-5467.
- [12] Belofsky, Harold. **Plastics: Product design and process engineering**. Ohio : Hanser/Gardner, 1995, p.178-179.

การปรับปรุงสูตรแก้ว เพื่อการลดพลังงานการหลอมแก้ว

Batch Modification for Glass Melting Energy Reduction

เอกธัญ มีชูวา^{1**}, กนิษฐ์ ตะปะสา^{1*}, เทพวิวรรณ จิตวิชรโกมล^{1*}

บทคัดย่อ

กระบวนการผลิตแก้วชนิดโซดาไลม์ สามารถเปลี่ยนการใช้วัตถุดิบจากเดิมที่ใช้ทราย (SiO_2) โซดาแอช (Na_2CO_3) โดโลไมต์ ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) และอะลูมินา (Al_2O_3) ปรับปรุงสูตรโดยแทนที่โดโลไมต์ด้วย วอลลาสโตไนต์ (CaSiO_3) ร่วมกับ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) หรือ แทนที่อะลูมินาด้วย โพแทสเซียมเฟลด์สปาร์ (KAlSi_3O_8) หรือ ไพโรฟิลไลต์ ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์และทดสอบเปรียบเทียบสมบัติการหลอมด้วยวิธี Batch-Free time พบว่าแก้วที่ทำการปรับปรุงสูตรสามารถหลอมตัวได้ง่ายขึ้น ใช้พลังงานในการหลอมต่ำกว่าเดิม เมื่อเตรียมแก้วจากสูตรทั้งหมด หลังจากทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีและทดสอบสมบัติด้านต่างๆ พบว่า แก้วที่ปรับปรุงสูตรแล้วยังคงมีองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติใกล้เคียงกับสูตรแก้วเดิม ดังนั้นการปรับปรุงสูตรแก้ว สามารถลดการใช้พลังงานลงได้และมีความเป็นไปได้ที่จะนำไปใช้กระบวนการผลิตแก้ว

Abstract

Soda-lime silicate glass is produced from the commercial batch composing of sand (SiO_2), soda ash (Na_2CO_3), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) and alumina (Al_2O_3). The batch modification is done by replacing wollastonite (CaSiO_3) with magnesium oxide (MgO), and potassium feldspar (KAlSi_3O_8) or pyrophyllite ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) with alumina. From thermodynamic calculations and Batch-Free Time testing, it was found that the modification batch had a lower melting energy (exploited heat) and higher melting ability, respectively. The modified-batch glasses also had similar chemical compositions and physical properties comparing with the original batch. This implies that the batch modification can reduce energy consumption and is probable to introduce into a large scale glass production.

คำสำคัญ : แก้ว, การหลอมแก้ว, การลดพลังงาน

Keywords : Glass, Glass melting, Energy reduction

¹ศูนย์เชี่ยวชาญด้านแก้ว, โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม, กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*E-mail address: kanit@dss.go.th, tepiwann@dss.go.th

**corresponding author E-mail address: ekarat@dss.go.th



1. บทนำ (Introduction)

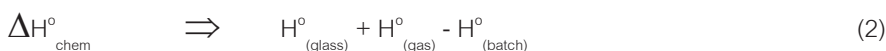
กระบวนการผลิตแก้วและกระจกประกอบไปด้วย การเตรียมและการผสมวัตถุดิบ (batch and mixing) การหลอมวัตถุดิบ (melting) การขึ้นรูป (forming) การอบแก้ว (annealing) และการตรวจสอบและบรรจุ (inspection and packing) พลังงานที่ใช้ในแต่ละกระบวนการมีความแตกต่างกัน กระบวนการที่ใช้พลังงานมากที่สุดคือ กระบวนการหลอมที่เตาหลอม ซึ่งใช้พลังงานโดยประมาณร้อยละ 80 ของพลังงานที่ใช้ทั้งหมด วัตถุดิบในการผลิตแก้วที่สำคัญได้แก่ หินทรายแก้ว (SiO_2), โซดาแอช (Na_2CO_3) และ หินปูน (CaCO_3) รวมถึงแร่ชนิดต่างๆที่ใช้ในอุตสาหกรรมแก้ว มีความสัมพันธ์กับการใช้พลังงานในการหลอมแก้ว ซึ่งวัตถุดิบแต่ละชนิดต้องการพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในตัววัตถุดิบนั้นๆเองหรือกับวัตถุดิบตัวอื่นๆไม่เท่ากัน [1] การปรับปรุงสูตรแก้วจึงเป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้พลังงาน โดยทำการศึกษาการใช้พลังงานในการหลอมแก้วของวัตถุดิบทั้งก่อนและหลังการปรับปรุงสูตรศึกษาพฤติกรรมของวัตถุดิบระหว่างกระบวนการหลอม เพื่อให้ทราบถึงสมบัติด้านการหลอมจะเป็นส่วนช่วยให้สามารถลดการใช้พลังงานในการหลอมแก้วได้โดยที่แก้วที่ผลิตได้ยังคงมีองค์ประกอบและคุณสมบัติไม่แตกต่างจากเดิม

การผลิตแก้วชนิดโซดาไลม์โดยทั่วไปนั้นใช้การเตรียมส่วนผสมโดยการผสมวัตถุดิบหลักแต่ละชนิดเข้าด้วยกันก่อนนำเข้าสู่เตาหลอมแก้ว [2] แนวทางการเพิ่มประสิทธิภาพการใช้พลังงานในการหลอมแก้วในปัจจุบันทำได้โดยการเพิ่มปริมาณเศษแก้วลงไป ทำให้แก้วหลอมตัวได้ง่ายและเร็วขึ้น [3] แต่เนื่องจากการใช้เศษแก้วมีข้อจำกัดหลายประการทั้งปริมาณและคุณภาพของเศษแก้วที่ผ่านกระบวนการคัดแยกยังไม่สม่ำเสมอ ในกระบวนการผลิตจึงสามารถนำเศษแก้วได้จำกัดที่ปริมาณหนึ่งเท่านั้น ในปี 2004 Carty, W. M. และคณะ [4] ได้นำเสนอแนวทางการลดพลังงานในการหลอมโดยการแยกส่วนผสมวัตถุดิบหลักเพื่อให้เกิดปฏิกิริยากันก่อน คือส่วนที่หนึ่ง หินทราย ทำปฏิกิริยากับ โซดาแอช และ ส่วนที่สอง หินปูน ทำปฏิกิริยากับ หินปูน ก่อนที่จะนำทั้งสองส่วนไปหลอมรวมกันในเตาหลอมซึ่งสามารถลดการใช้พลังงานลงได้ ในรายงานของ Montoya, B. G. และคณะ [5] ได้นำเสนอแนวทางการปรับปรุงกระบวนการหลอมโดยให้ โซดาแอชทำปฏิกิริยากับ หินปูน ก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยากับ หินทรายหลัง ซึ่งสามารถลดการใช้พลังงานในการหลอมได้เช่นเดียวกัน และรายงานวิจัยการแทนที่ หินปูนด้วย วอลลาสโตไนต์ เมื่อคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์สามารถลดพลังงานในการหลอมลงได้ร้อยละ 10 สอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติการหลอมตัวด้วยวิธี Batch-Free Time โดยที่แก้วที่ปรับปรุงสูตรยังคงมีองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติด้านต่างๆเช่นเดียวกับสูตรแก้วเดิม [6]

การคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ [7]

ค่าพลังงานทางทฤษฎีที่วัตถุดิบแก้วต้องการใช้สำหรับการเปลี่ยนแปลงจากวัตถุดิบไปเป็นเนื้อแก้ว คือ exploited heat, H_{ex} สามารถคำนวณได้จากสองส่วนคือ

1. ค่าพลังงานทางเคมี ΔH_{chem}° ในการเปลี่ยนวัตถุดิบแก้ว (batch) ไปเป็น เนื้อแก้วและก๊าซที่อุณหภูมิห้อง



2. ค่าพลังงานที่ทำให้เนื้อแก้วอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิการหลอม $\Delta H_{T(glass)}$, T อุณหภูมิหลอมตัวของแก้ว



ในการปรับเปลี่ยนสูตรแก้วเพื่อลดพลังงานนั้น จำเป็นต้องเลือกใช้วัตถุดิบที่ทดแทน ที่มีความต้องการพลังงานในการทำปฏิกิริยาลดลง และเกิดปฏิกิริยากับวัตถุดิบตัวอื่นง่ายขึ้น ทำให้ค่าพลังงานทางเคมี ΔH_{chem}° ลดลง ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่าความต้องการพลังงานที่ใช้ทางทฤษฎีสำหรับการเปลี่ยนแปลงจากวัตถุดิบไปเป็นเนื้อแก้ว ลดลงไปด้วย

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 สูตรแก้วที่ใช้ในการวิจัยดังแสดงในตารางที่ 1.

Table 1. Glass batch formula

Raw material	Weight percent			
	Original batch	Batch A	Batch B	Batch C
1. Sand	60.90	60.30	57.00	57.00
2. Soda ash (Na_2CO_3)	19.70	21.60	19.10	19.70
3. Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	18.30	-	18.20	18.20
4. Wollastonite (CaSiO_3)	-	12.60	-	-
5. Magnesium oxide (MgO)	-	4.30	-	-
6. Alumina (Al_2O_3)	1.10	1.20	-	-
7. Potassium feldspar (KAlSi_3O_8)	-	-	5.70	-
8. Pyrophyllite ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	-	-	-	5.10

การปรับปรุงสูตรเปรียบเทียบระหว่างสูตรตั้งต้น กับสูตรที่ทำการปรับปรุง โดยสูตร A แทนที่ โดโลไมต์ด้วย วอลลาสโตไนต์ กับแมกนีเซียมออกไซด์ ส่วนสูตร B และ C แทนที่ อะลูมินาด้วย โพแทสเซียมเฟลด์สปาร์ หรือ ไพโรฟิลไลต์ ตามลำดับ วัตถุดิบที่ใช้ทั้งหมดนำมาจากโรงงานแก้ว

2.2 การทดสอบการหลอมตัวของวัตถุดิบแก้วด้วยวิธี Batch-Free Time [8]

การทดสอบความสามารถในการหลอมตัวของ batch ในน้ำแก้วเมื่อระยะเวลาแตกต่างกัน โดยทำการหลอมเศษแก้ว ปริมาณ 75 กรัมให้เป็นน้ำแก้วที่อุณหภูมิ 1400 °C ก่อนนำแต่ละ batch (Original batch Batch A Batch B และ Batch C) ปริมาณ 45 กรัม ที่ต้องการทดสอบเติมลงไป ดังแสดงในภาพที่ 1. จับเวลา 40 50 และ 60 นาที เอาออกจากเตาหลอมและนำมาอบที่อุณหภูมิ 550 °C หลังจากเย็นตัวแล้วนำมาเปรียบเทียบความสามารถในการหลอมตัวของวัตถุดิบ

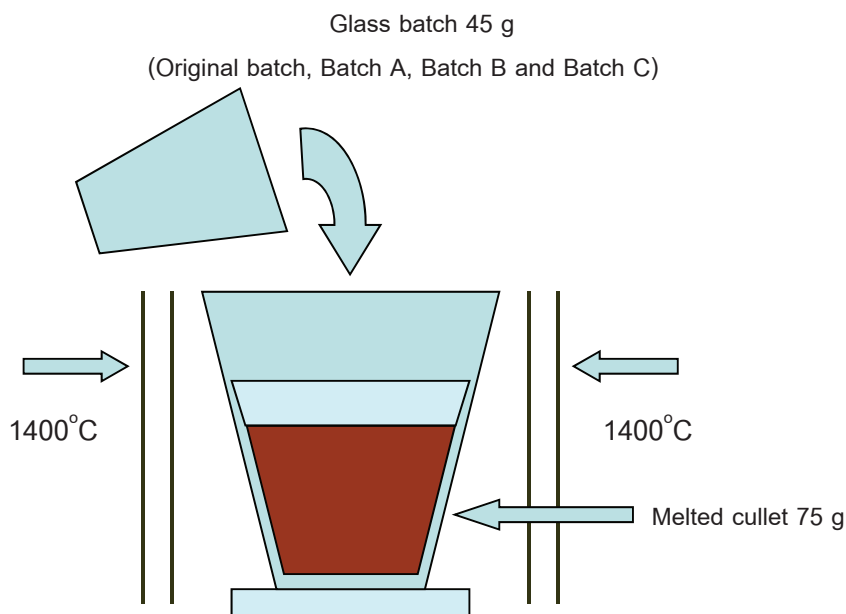


Figure 1. Batch-Free Time testing



2.3 เตรียมตัวอย่าง Original batch Batch A Batch B และ Batch C น้ำหนักแก้วประมาณ 200 กรัม

โดยหลอมในเตาหลอมไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1500 °C 2 ชั่วโมง เทแต่ละ batch ในแบบพิมพ์หลังจากนั้นจึงอบที่อุณหภูมิ 570 °C 1 ชั่วโมง และทิ้งไว้ให้เย็นในเตาอบ นำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง Wavelength-dispersive XRF spectrometer, S8 Tiger, Bruker AXSX, สมบัติการขยายตัวเชิงเส้นเนื่องจากความร้อนด้วยวิธี dilatometric, NETZSCH DIL 402 PC สมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV/Vis spectrophotometer, Analytikjena Specord 250.

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 ค่าพลังงานทางทฤษฎีที่วัตถุดิบต้องการใช้สำหรับการเปลี่ยนแปลงจากวัตถุดิบไปเป็นเนื้อแก้ว (exploited heat, H_{ex})

คำนวณค่าพลังงานทางทฤษฎีที่อุณหภูมิ 1400 °C แสดงดังตารางที่ 2

Table 2 Thermodynamic calculation of exploited heat, H_{ex}

Batch	H_{ex} (kWh/ton)
Original	540
A	490
B	535
C	480

จากการคำนวณค่าพลังงานทางเทอร์โมไดนามิกส์พบว่าสูตรที่ปรับปรุงใหม่มีความต้องการใช้พลังงานทางทฤษฎีต่ำกว่าสูตรตั้งต้นดังนั้นเมื่อนำมาทำการทดลองจึงมีความเป็นไปได้ในทางปฏิบัติว่าแก้วสูตรดังกล่าว มีความสามารถในการหลอมตัวดีขึ้น

3.2 ผลการทดสอบความสามารถของการหลอมตัวของวัตถุดิบแก้วด้วยวิธี Batch-Free Time

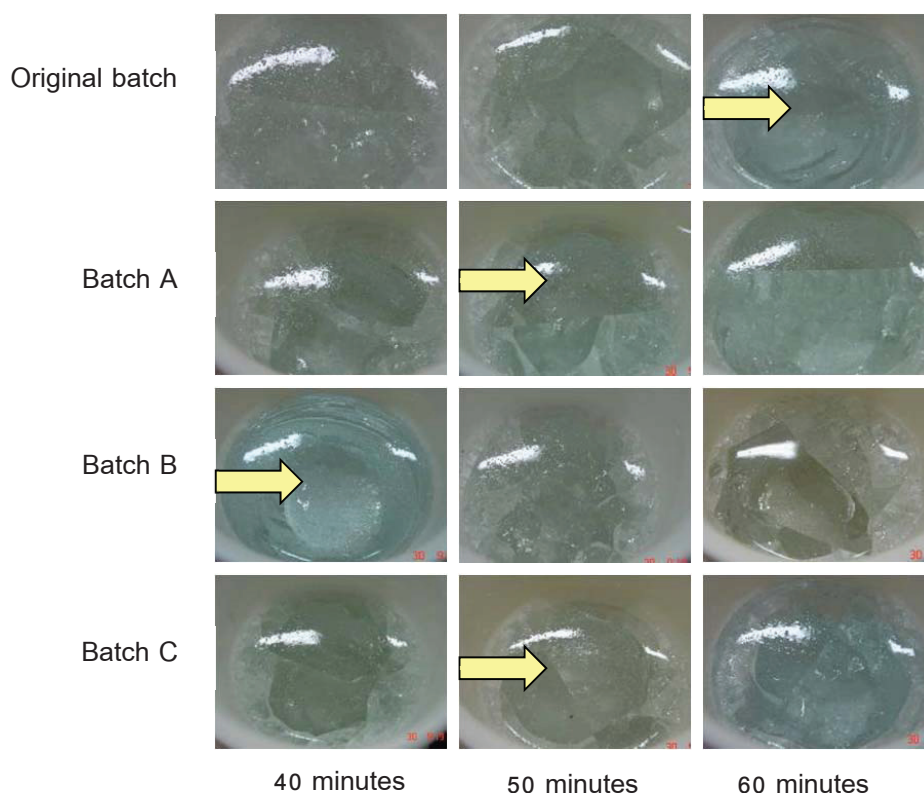


Figure 2 The results from Batch-Free Time tested

ผลการทดสอบพบว่าสูตรแก้วตั้งต้นหลอมตัวหมดที่เวลา 60 นาที สูตร B ซึ่งแทน อะลูมินา ด้วย โพแทสเซียมเฟลด์สปาร์ การหลอมตัวใช้เวลาที่น้อยที่สุด (40 นาที) เนื่องจาก เฟลด์สปาร์ มีสมบัติเป็นตัวช่วยลดอุณหภูมิในกระบวนการหลอม และเมื่อนำมาใช้เป็นวัตถุดิบแล้วทำให้การหลอมเกิดง่ายที่อุณหภูมิต่ำกว่าสูตรอื่น ตามด้วยสูตร A และ C ที่ใช้ วอลลาสโตไนต์ และ ไพโรฟิลไรต์ หลอมตัวหมดที่เวลา 50 นาที สูตรที่ปรับปรุงใหม่ทั้งหมดหลอมตัวได้ง่ายกว่าสูตรตั้งต้นสอดคล้องกับผลการคำนวณค่าพลังงานทางเทอร์โมไดนามิกส์

3.3 องค์ประกอบทางเคมีของแก้ว ดังแสดงในตารางที่ 3

Table 3 Glass chemical composition

Composition	Weight percent			
	Original batch	Batch A	Batch B	Batch C
SiO ₂	72.52	72.72	72.14	70.70
Na ₂ O	14.20	14.25	14.10	13.88
MgO	4.60	4.56	4.62	4.20
Al ₂ O ₃	1.42	1.42	1.43	1.05
K ₂ O	0.02	0.02	0.47	0.07
CaO	6.92	6.64	6.88	9.65
TiO ₂	0.01	0.01	0.01	0.04
Fe ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.04

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีแบบ Semi-quantitative ด้วยวิธี Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence พบว่าสูตรแก้วทั้งหมดมีปริมาณเหล็กออกไซด์ (Fe₂O₃) น้อยและเท่ากันที่ร้อยละ 0.02 – 0.04 ปริมาณขององค์ประกอบหลักสูตร A และ B ใกล้เคียงกับสูตรเดิม ส่วนสูตร C นั้นมีปริมาณ SiO₂ และ Al₂O₃ ที่ต่ำกว่าและมี CaO ที่สูงกว่าเนื่องจากปริมาณขององค์ประกอบทางเคมีที่ใช้ในการคำนวณเบื้องต้นอ้างอิงองค์ประกอบของวัตถุดิบจากทางทฤษฎีแต่วัตถุดิบที่ใช้จริงนั้นมีส่วนประกอบอื่นปนจำนวนหนึ่งโดยเฉพาะ CaO

3.4 การทดสอบการขยายตัวเชิงเส้นเนื่องจากความร้อนของแก้ว

จากการทดสอบค่าสัมประสิทธิ์การเชิงเส้นเนื่องจากความร้อน (Coefficient of thermal expansion, COE) ของแก้วด้วยเครื่อง Dilatometer โดยเตรียม batch แต่ละสูตรในปริมาณ 200 กรัม นำไปหลอมที่อุณหภูมิ 1500 °C และอบที่อุณหภูมิ 570 °C ก่อนนำแก้วดังกล่าวเตรียมเป็นชิ้นทดสอบแล้ว ผลการทดสอบพบว่าแก้วที่ได้ทั้ง 4 สูตรมีค่า COE ช่วงอุณหภูมิ 50-300 °C ที่ไม่แตกต่างกันมากอยู่ในช่วงระหว่าง $8.7\text{-}9.3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ดังแสดงในตารางที่ 4 และภาพที่ 3

Table 4 Coefficient of thermal expansion (50-300 °C)

Formula	COE (50-300 °C), ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Original batch	9.27
Batch A	9.24
Batch B	9.10
Batch C	8.69

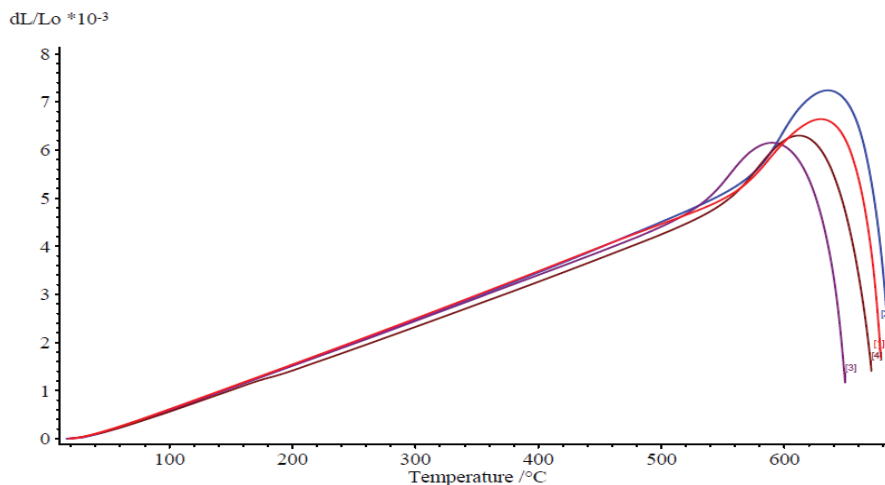


Figure 3 The thermal properties by dilatometric method

3.5 ผลการทดสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV/Vis spectrophotometer

จากการทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของแก้วด้วยเทคนิค UV-VIS Spectroscopy พบว่าแก้วทั้ง 4 สูตรมีค่าการดูดกลืนแสงใกล้เคียงกันที่ประมาณร้อยละ 90 ผลการวัดสีระบบ CIE L*a*b* ของแก้วแต่ละสูตรด้วยเทคนิค UV-VIS Spectroscopy พบว่าสีใกล้เคียงกัน สูตร A มีความขาวน้อยกว่าสูตรตั้งต้น ส่วนสูตร C ความขาวอยู่ในระดับใกล้เคียงกันกับสูตรเดิม ส่วนสูตร B มีความขาวมากที่สุด ทั้งนี้แก้วที่หลอมเพื่อใช้ในการทำการทดสอบนี้ไม่ได้เติมสารเคมีที่ช่วยในการปรับสีลงไป แสดงดังภาพที่ 4

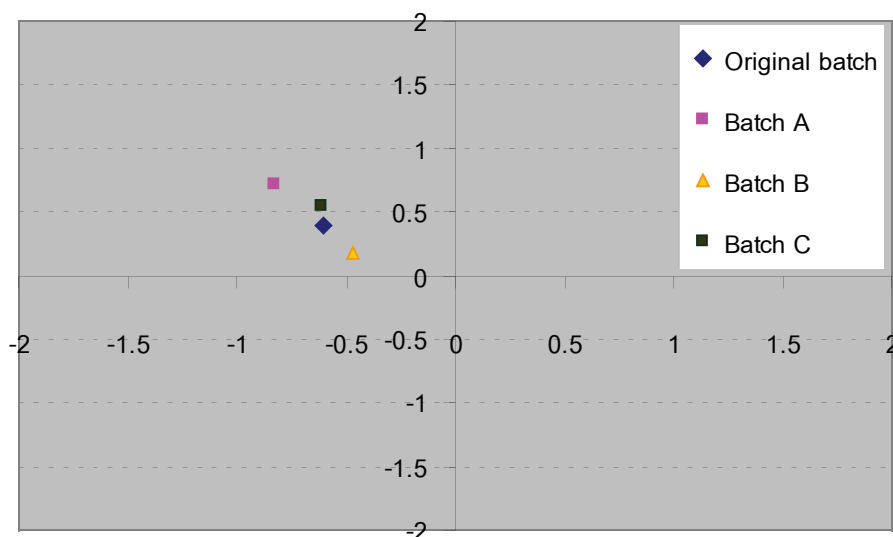


Figure 4 Calculated color in CIE L*a*b* system

4. สรุป (Conclusion)

การปรับปรุงสูตรแก้วสามารถลดพลังงานที่ใช้ในการหลอมได้ โดยวอลาสโตไนต์สามารถใช้ทดแทนโดโลไมต์ในสูตรแก้วเดิมได้ และ เฟลสปาร์หรือไพโรฟิลไรท์สามารถใช้ทดแทนอะลูมินาได้ ผลจากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่าสามารถลดการใช้พลังงานได้ร้อยละ 1 – 10 ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบที่นำมาทดแทน โดยที่เนื้อแก้วหลังการปรับปรุงสูตรแล้วยังคงมีองค์ประกอบทางเคมีและคุณสมบัติของแก้วใกล้เคียงกับสูตรแก้วตั้งต้น

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

รายงานฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยการสนับสนุน ของกรมวิทยาศาสตร์บริการ เป็นส่วนหนึ่งในโครงการการศึกษาสมบัติการหลอมของวัตถุดิบแก้วเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้พลังงาน

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Beerkens, R. G. and van Limpt, J. A. C. "Evaporation in industrial glass melt furnace," J. Glass. Sci Technol., 2001, 74(9): 245-257.
- [2] Cable, M. "Mechanization of glass manufacture." J. Am. Ceram. Soc. 1999, 82, 1093–1112.
- [3] Madivate, C., Müller, F. and Wilsmann, W. "Thermochemistry of glass melting process energy requirement in melting soda-lime-silica glasses from cullet containing batches." Glastechn. Ber. 1996, 69(6): 167-178.
- [4] Carty, W. M., Kim U. and Sinton, C. W. "Selective batching improved commercial glassmelting." Am. Ceram. Soc. Bull. 2004, 83, 28-32.
- [5] Montoya, G. B., Torres-Martines, L. M., Quintana, P. and Ibarra, J. "Alternative batch compositions in the glass-forming region of the Na₂O-CaO-SiO₂ system." J. Non-Cryst. Solids. 2003, 329, 22–26.
- [6] Meechoowas, E., Ketboonruang, P., Tapasa, K., and Jitwatcharakomol, T. "Improve melting efficiency by Batch-to melt conversion." Procedia Engineering. 2012, 32, 956-961.
- [7] Tapasa, K., and Jitwatcharakomol, T. "Thermodynamic calculation of exploited heat used in glass melting furnace." Procedia Engineering. 2012, 32, 969-975.
- [8] Bieler, B. H. and Bunting, A. J. "Batch-free time vs crucible volume and soda type in glassmelting." Am. Ceram. Soc. Bull. 1984, 11, 1405-1407.



การสังเคราะห์โซลเจล TEOS-SiO₂-PDMS เพื่อเคลือบผิวเซรามิกให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ

Sol gel synthesis of TEOS-SiO₂-PDMS hydrophobic film for ceramic coating

ธิดารัตน์ เพรศแก้ว¹, ลดา พันธุ์สุขุมธนา^{2**}, สุธรรม ศรีหล่มสัก^{1*}, วราลี บางหลวง²

บทคัดย่อ

การวิจัยสังเคราะห์โซลเจลเพื่อเคลือบผิวเซรามิกให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำได้ทดลองใช้ เทตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate, TEOS) และ พอลิไดเมทิลซิล็อกเซน (Poly-dimethylsiloxane, PDMS) เป็นวัตถุดิบ ในการสังเคราะห์เจลที่ไม่ชอบน้ำ และเติมซิลิกาขนาดอนุภาค 12 และ 20 นาโนเมตร ปริมาณโดยน้ำหนักร้อยละ 0.5 5.0 และ 10.0 อบอุณหภูมิ 300 และ 400 องศาเซลเซียส เพื่อสังเคราะห์ฟิล์มที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำและมีความส่องผ่านของแสง ได้ทดสอบมุมสัมผัส (contact angle) ในการแสดงระดับความไม่ชอบน้ำ และทดสอบความส่องผ่านของแสง (transmittance) แสดงระดับความสามารถในการให้แสงผ่าน ผลการวิจัยพบส่วนผสมและอุณหภูมิการอบที่ให้ค่า มุมสัมผัส 139° และมีค่าความส่องผ่านของแสงร้อยละ 73 เมื่อทดลองเคลือบฟิล์มนี้บนผิวเคลือบเซรามิก พบว่าหยดน้ำ มีลักษณะกลม และไหลออกได้อย่างรวดเร็ว การทดสอบมุมสัมผัสก่อนและหลังการขัดสีของฟิล์มบนเคลือบเซรามิก แสดงให้เห็นว่าสภาพของผิวเคลือบเซรามิกที่เรียบหรือขรุขระ มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติมุมสัมผัสของฟิล์มที่เคลือบแตกต่างกัน

Abstract

Sol gel synthesis for ceramic hydrophobic coating was studied. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) and Poly-dimethylsiloxane, (PDMS) were used to form the hydrophobic gel. Silica nano-particles, 12 and 20 nm, at 0.5, 5.0, or 10 wt.% and heat treatment at temperature 300 or 400°C were varied in the synthesis of the hydrophobic and transparent films. The contact angle was used to measure the hydrophobic property and the transmittance was used to measure the transparent property of the films. The study showed that the coating could have the contact angle of 139° and transmittance of 73%. When the ceramic glaze was coated by the gel, water droplets on the surface were in spherical shape and flow away quickly. The effects of abrasion on the contact angle of the film coated on the smooth surface of ceramic glazes or on the uneven one were showing different results.

คำสำคัญ : ไฮโดรโฟบิก , พอลิไดเมทิลซิล็อกเซน , โซลเจล , การขัดสี

Keywords : Hydrophobic , PDMS , Sol ge l, Abrasion

¹ สาขาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จ.นครราชสีมา 30000

² กรมวิทยาศาสตร์บริการ แขวงทุ่งพญาไท เขตราชเทวี กรุงเทพมหานคร 10400

^{*}E-mail address : sriloms@hotmail.com

^{**}Corresponding author email address : lada@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

การพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำได้รับความสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากทำให้ผลิตภัณฑ์เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สามารถกำจัดสิ่งสกปรกได้ง่าย ประหยัดน้ำ ลดการสูญเสียในการล้าง M. Ma และคณะได้กล่าวถึงแนวทางการพัฒนา เทคโนโลยีวัสดุที่ไม่ชอบน้ำในปัจจุบันได้แก่ การเพิ่มความขรุขระของผิววัสดุที่มีพลังงานผิวดำ (surface energy) การพัฒนา ผิวพื้นขรุขระแล้วปรับปรุงผิวนั้นด้วยวัสดุที่มีพลังงานผิวดำ และการที่ทำให้วัสดุมีมุมสัมผัส (contact angle) ของน้ำสูงขึ้น เรียกว่า super-hydrophobic หรือ ultra-hydrophobic [1] PDMS เป็นซิลิโคนที่มีพลังงานผิวดำ Ashley Jones และคณะได้พัฒนา ฟิล์มจากส่วนผสมของ PDMS และ TEOS พบว่าได้ฟิล์มที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ [2] การเติมและแปรปริมาณซิลิกาในฟิล์มดังกล่าว ทำให้ความขรุขระบนผิวเพิ่มขึ้น และมีผลให้มุมสัมผัสเพิ่มขึ้นได้ [3,4] สำหรับความทนทานต่อการใช้งานของฟิล์ม PDMS พบ ในงานของ L.Y.L.Wu. และคณะซึ่งได้ศึกษาความเสถียรด้วยการตรวจพินิจและความแข็งแรงด้วยวิกเกอร์ [5] งานวิจัยก่อนนี้ได้ นำโปรแกรมทางคณิตศาสตร์มาประมวลหาปัจจัยที่มีนัยสำคัญต่อการสังเคราะห์โซลเจลของระบบ TEOS และ PDMS ที่เติมซิลิกา ขนาดอนุภาคนาโน และได้แสดงให้เห็นว่าปริมาณซิลิกาและอุณหภูมิการอบมีผลเป็นนัยสำคัญต่อมุมสัมผัสของฟิล์ม ในขณะที่ ปริมาณซิลิกามีผลเป็นนัยสำคัญต่อความส่องผ่านของแสงของฟิล์ม[6] อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ฟิล์มในระบบนี้ ยังขาดการ ศึกษาการใช้ฟิล์มบนเคลือบเซรามิก ซึ่งมีปัจจัยที่ต้องคำนึงถึงด้านความสวยงามและความทนทานต่อการใช้งาน งานวิจัยนี้จึง ได้คัดเลือกสูตรที่เหมาะสม โดยการหาความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสเพื่อวัสดุสมบัติไม่ชอบน้ำ และความส่องผ่านของแสงเพื่อ วัสดุความสามารถในการให้แสงผ่าน และทดสอบการใช้งานโดยวัดความทนทานของฟิล์มเมื่อเคลือบบนเคลือบเซรามิก

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 วัตถุดิบ

วัตถุดิบที่ใช้ในการทดลองได้แก่ TEOS (Tetraethylorthosilicate, 98%, Acros Organics) กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, 37%, Carlo erba) เอทานอล (Absolute Alcohol, 99.8%) PDMS (Poly-dimethylsiloxane, d=0.965, Acros Organics) อะซิโตน (Acetone, 99.8%, Carlo erba) ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropyl alcohol, 99.7%, Carlo erba) ซิลิกา ขนาดอนุภาคนาโน (Aerosil®200, Primary particle size 12nm และ Aerosil®90, Primary particle size 20nm, Silica Degussa) และสารละลาย fluoropolymer ที่มีในท้องตลาด

2.2 การเตรียม TEOS-SiO₂-PDMS เจล และฟิล์ม

เตรียม TEOS-SiO₂-PDMS เจลโดยผสม TEOS ปริมาณ 5 กรัม เอทานอล ปริมาณ 2.5 กรัม และ 0.1M กรดไฮโดรคลอริก ปริมาณ 6 มิลลิลิตร ทำให้เป็นเจลด้วยชุดกลั่นไพล์ยอนที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นเติม PDMS ปริมาณ 2.75 กรัม ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ จำนวน 40 กรัม และซิลิกาขนาดอนุภาคนาโนโดยใช้นาโนและปริมาณที่กำหนด ผสมรวมกันด้วย เครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที นำไปกลั่นไพล์ยอนอีก 6 ชั่วโมง กลายเป็น modified gel นำมาเคลือบบนกระจกไลต์ ด้วยวิธี spin coating (spin coater, Laurell Technologies corporation) ที่ความเร็ว 1500 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 วินาที และเผาฟิล์มที่อุณหภูมิที่กำหนด ด้วยอัตราการเผา 5 °Cต่อนาที ขึ้นไฟ 60 นาที สำหรับการทดลองเคลือบเจลบนเคลือบเซรามิก ได้ใช้เคลือบเซรามิกเป็นพื้นแทนกระจกไลต์ และใช้วิธีเคลือบด้วยการชุบ สำหรับ fluoropolymer ฟิล์ม ได้จากการเตรียม fluoropolymer ร้อยละ 4 ในเอทานอลและกรดไฮโดรคลอริก(99:1) เคลือบบนเคลือบเซรามิกด้วยวิธีการชุบ ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง



2.3 การทดลองและการทดสอบ

การทดลองเตรียม TEOS-SiO₂-PDMS ฟิล์มที่แปรปริมาณซิลิกา 3 ระดับคือโดยน้ำหนักร้อยละ 0.5 5 และ 10 ขนาดซิลิกา 2 ระดับคือ 12 และ 20 nm และอุณหภูมิการอบฟิล์ม 2 ระดับคือ 300°C และ 400°C ที่อัตราการอบ 5°C/นาที และเย็นไฟที่อุณหภูมิสูงสุด 60 นาที ทดลองตัวอย่างละ 2 ครั้ง ทดสอบมุมสัมผัสของน้ำแบบหยดนิ่ง (contact angle, Data Physics OCA20) ด้วยปริมาณน้ำ 5 ไมโครลิตร จำนวน 10 ตำแหน่งแล้วหาค่าเฉลี่ยของมุมสัมผัส ทดสอบความส่องผ่านของแสง (transmittance, UV-VIS Spectrophotometer, Cary IE) ที่ความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร คัดเลือกตัวอย่าง TEOS-SiO₂-PDMS ฟิล์มที่มีมุมสัมผัส และความส่องผ่านของแสงสูง ทดลองเคลือบบนเคลือบเซรามิก 2 ระบบ คือ ระบบ LiO₂-MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ ผลิตในห้องปฏิบัติการ และระบบ NaO₂-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ ผลิตจากอุตสาหกรรมกระเบื้อง จัดประเภทระบบเคลือบจากองค์ประกอบออกไซด์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ (Bruker S8 Tiger) ทดสอบความขรุขระของพื้นผิวเคลือบเซรามิกก่อนเคลือบ ด้วยหัววัดรัศมี 2 ไมครอน แรงกด 100 มิลลิกรัม อัตราการเคลื่อนที่ 0.5 มิลลิเมตรต่อวินาที (Surface roughness Tester, Taylor-Hobson รุ่น Talysurf Series 2) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคผิวเคลือบเซรามิกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Hitachi, S-2500) ทดสอบมุมสัมผัสของเคลือบเซรามิกก่อนและหลังการเคลือบผิวด้วยฟิล์ม ต่อจากนั้นขัดฟิล์มที่เคลือบบนเคลือบเซรามิก ทดสอบมุมสัมผัสของฟิล์มหลังการขัดสี การขัดผิวฟิล์มใช้ สก็อตช์-ไบรต์® แผ่นใยขัดสีเขียว ขนาด 10x14 เซนติเมตร ที่ติดกับแผ่นแก้วที่มีน้ำหนัก 420 กรัม ขัดบนผิวตัวอย่างที่แบบราบด้วยน้ำผสมผงขัดฟอกร้อยละ 15 บนจานหมุน ทดสอบมุมสัมผัสหลังการขัดตามจำนวนรอบขัดที่กำหนด โดยเปรียบเทียบมุมสัมผัสหลังการขัดของ TEOS-SiO₂-PDMS ฟิล์ม กับ fluoropolymer ฟิล์ม ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มทั้งสองด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาดก่อนและหลังการทดสอบการขัด

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

ผลการทดลองปัจจัย ปริมาณซิลิกา (silica amount) ขนาดซิลิกา (silica particle size) และอุณหภูมิการอบฟิล์ม (heat treatment temperature) ต่อสมบัติมุมสัมผัส ความส่องผ่านของแสง ของฟิล์ม TEOS-SiO₂-PDMS แสดงดังตารางที่ 1 ผลการวัดมุมสัมผัส TEOS-SiO₂-PDMS ฟิล์มที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 และ 400°C เพิ่มปริมาณซิลิกาสองขนาดคือขนาด 12 และ 20 nm ที่ปริมาณโดยน้ำหนักร้อยละ 0.5 5 และ 10 แสดงดังรูปที่ 1 พบว่าอุณหภูมิการเผามีผลต่อค่ามุมสัมผัส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาจาก 300 เป็น 400°C ทำให้มุมสัมผัสมีค่าเพิ่มขึ้น และการเพิ่มปริมาณผงซิลิกา ทำให้มุมสัมผัสมีค่าเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน การที่มุมสัมผัสเพิ่มขึ้นเกิดจากการเติมซิลิกาที่มีผลให้ผิวของวัสดุที่มีความขรุขระเพิ่มขึ้น[3] โดยมุมสัมผัสมีค่าสูงสุดเท่ากับ 147.5° ในตัวอย่างที่เพิ่มปริมาณซิลิกานขนาด 20 นาโนเมตร ที่ปริมาณโดยน้ำหนักร้อยละ 10 ที่อุณหภูมิการเผา 400°C

Table 1 Effect of experimental parameters as silica amount, silica particle size, and heat treatment temperature on contact angle and transmittance of the films.

Sample	Variable parameters			Contact angle (°)	Transmittance (%)
	Silica amount (wt%)	Heat treatment temperature (°C)	Silica particle size (nm)		
1	0.5	300	12	106	87.5
2	5	300	12	110	85.5
3	10	300	12	125	69
4	0.5	400	12	111	83
5	5	400	12	120	80
6	10	400	12	139	73
7	0.5	300	20	107	89
8	5	300	20	111.5	82
9	10	300	20	130	62
10	0.5	400	20	113	87.5
11	5	400	20	123.5	75.5
12	10	400	20	147.5	68

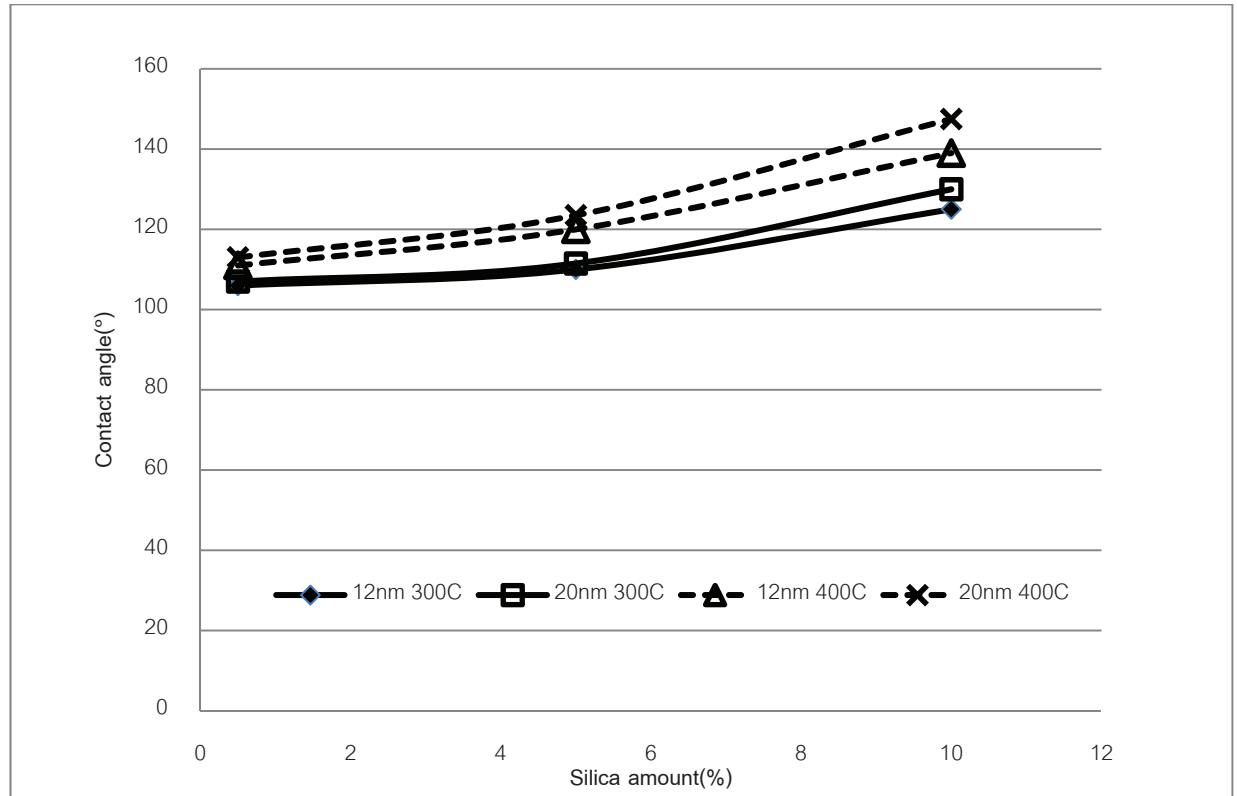


Figure 1 Graph showed effect of heat treatment temperature and silica particle size on the contact angle of TEOS-SiO₂-PDMS films.



ผลการวัดความส่องผ่านของแสงพบว่า TEOS-SiO₂-PDMS फिल्म ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 และ 400°C เพิ่มปริมาณซิลิกาขนาด 12 และ 20 นาโนเมตร ที่ปริมาณโดยน้ำหนักร้อยละ 0.5, 5 และ 10 แสดงดังรูปที่ 2 พบว่าความส่องผ่านของแสงของตัวอย่างที่เผาที่ 300 และ 400°C ไม่แตกต่างกันมากนัก ในขณะที่การเพิ่มปริมาณซิลิกา มีผลทำให้ความส่องผ่านของแสงมีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคของซิลิกาในฟิล์มมีผลต่อการสะท้อนและการดูดของแสง เป็นผลให้ฟิล์มมีความสามารถในการให้แสงผ่านลดลง ทำให้ฟิล์มทึบแสงมากขึ้น [6] โดยความส่องผ่านของแสงมีค่าสูงสุดเท่ากับร้อยละ 89 ในตัวอย่างที่เพิ่มปริมาณซิลิกาขนาด 20 นาโนเมตร ในปริมาณโดยน้ำหนักร้อยละ 0.5 ที่อุณหภูมิการเผา 300°C

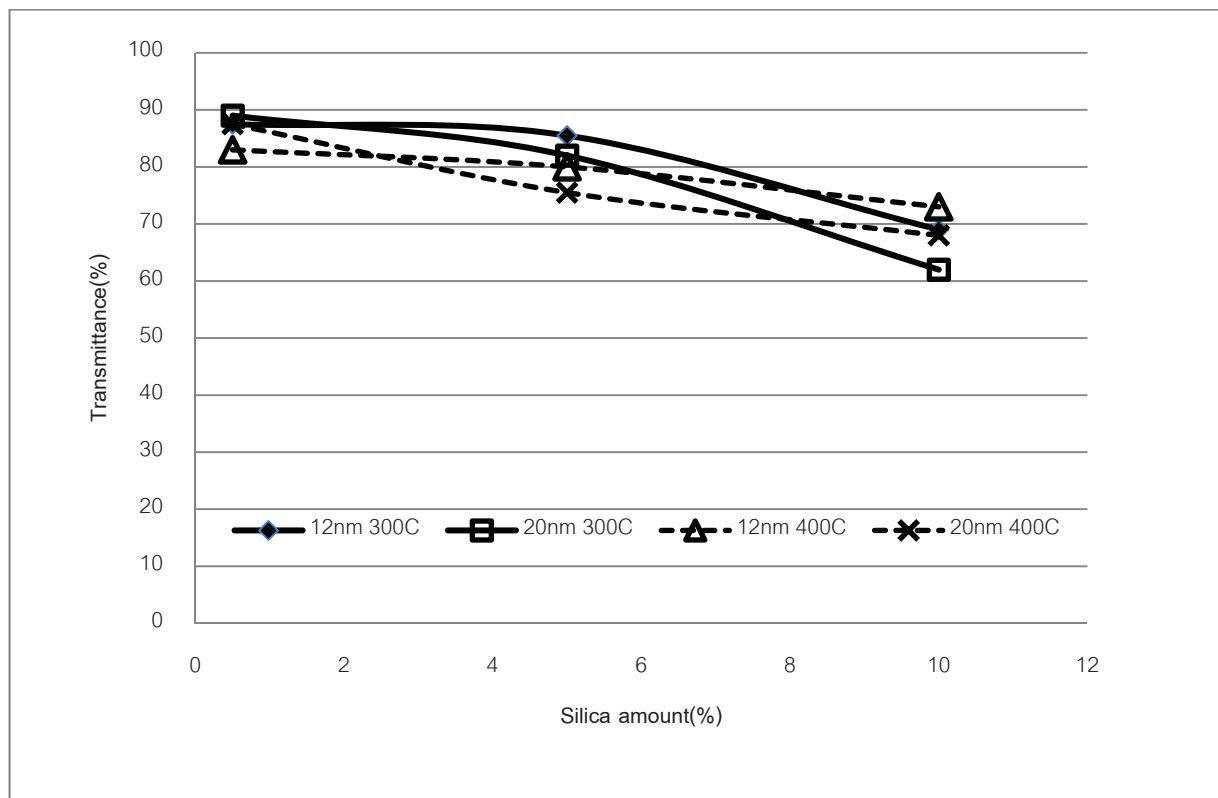


Figure 2 Graph showed effect of heat treatment temperature and silica particle size on the transmittance of TEOS-SiO₂-PDMS films.

การวิจัยสังเคราะห์โซลเจลเพื่อเคลือบผิวเซรามิกให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำนี้ ต้องการฟิล์มที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำและมีความส่องผ่านของแสงไปพร้อมกัน ผลการทดลองข้างต้นแสดงให้เห็นว่าสมบัติทั้งสองแปรผกผันกับปัจจัยการสังเคราะห์โดยเฉพาะกับปริมาณของซิลิกา จึงได้คัดเลือกฟิล์มที่เตรียมโดยเติมซิลิกาขนาด 12 nm ที่ปริมาณโดยน้ำหนักร้อยละ 10 อุณหภูมิการอบ 400°C ซึ่งมีสมบัติทั้งสองสูงคือที่ค่า contact angle 139° และมีค่า transmittance ร้อยละ 73 ทดลองเคลือบฟิล์มบนเคลือบเซรามิกที่มีผิวมันและเรียบ ผลการทดลองพบว่าสามารถเคลือบผิวเคลือบเซรามิกได้ เมื่อทดลองหยดน้ำลงบนผิวฟิล์มที่เคลือบบนผิวเคลือบเซรามิก พบว่าหยดน้ำมีลักษณะกลมดังแสดงในรูปที่ 3 และหยดน้ำสามารถไหลออกจากผิวฟิล์มได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งสมบัตินี้แสดงถึงความสามารถในการทำความสะอาดตัวเองได้ (self-cleaning) [7]

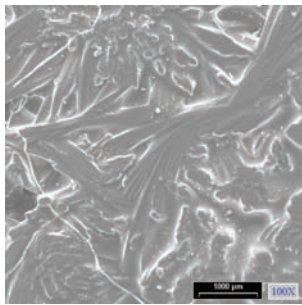


Figure 3 Picture showed water droplet on the film coated on ceramic glazes.

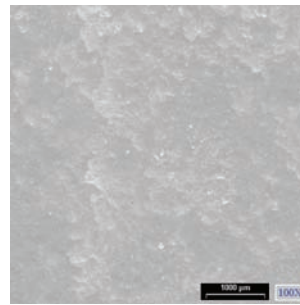
(A) $\text{LiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system

(B) $\text{NaO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system

ความขรุขระของพื้นผิวเคลือบในระบบ $\text{LiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ และ $\text{NaO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ มีค่า 4.99 และ 0.36 ไมโครเมตร ตามลำดับ โครงสร้างจุลภาคผิวเคลือบเซรามิกก่อนเคลือบผิวฟิล์มด้วยกลี้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดแสดงดังรูปที่ 4 พบว่าเคลือบในระบบ $\text{LiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ มีผลึกและมีความขรุขระมากกว่าเคลือบในระบบ $\text{NaO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ มุมสัมผัสของเคลือบเซรามิกก่อนเคลือบผิวด้วยฟิล์มของระบบ $\text{LiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ มีค่า 60° และของระบบ $\text{NaO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ มีค่า 18° ผลการทดลองวัดมุมสัมผัสก่อนและหลังการทดสอบการขัดสีของ TEOS-SiO₂-PDMS และ fluoropolymer ฟิล์มที่เคลือบบนเคลือบเซรามิกทั้งสองลักษณะ แสดงดังรูปที่ 5 พบว่า การขัดผิวตัวอย่างมีผลให้สมบัติมุมสัมผัสของฟิล์มลดลง และลักษณะของผิวของเคลือบเซรามิกมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่ามุมสัมผัสหลังการขัดสี โดยเคลือบที่ผิวขรุขระเคลือบผิวด้วย TEOS-SiO₂-PDMS และ fluoropolymer ฟิล์ม มีการเปลี่ยนแปลงมุมสัมผัสหลังการขัดสีลดลงในระดับเดียวกัน คือจากค่าเริ่มต้นที่ $125^\circ\text{-}130^\circ$ เหลือ $72\text{-}76^\circ$ หลังการขัด ส่วนเคลือบที่ผิวเรียบกว่าเคลือบผิวด้วย TEOS-SiO₂-PDMS มีค่ามุมสัมผัสก่อนและหลังขัดสูงกว่าตัวอย่างที่เคลือบผิวด้วย fluoropolymer ฟิล์ม คือมีค่าเริ่มต้นที่ 142° เหลือ 101° และค่าเริ่มต้นที่ 102° เหลือ 83° หลังการขัด ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับมุมสัมผัสของเคลือบเซรามิกก่อนเคลือบผิวด้วยฟิล์ม พบว่าหลังการขัดเคลือบเซรามิกที่เคลือบผิวด้วยฟิล์ม 2000 รอบยังคงมีสมบัติมุมสัมผัสที่สูงกว่าเดิมทุกตัวอย่าง โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มด้วยกลี้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดดังรูปที่ 6 แสดงให้เห็นว่า TEOS-SiO₂-PDMS ฟิล์มบนเคลือบในระบบ $\text{NaO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ที่มีความขรุขระต่ำ มีความหนาแน่นมากกว่า fluoropolymer ฟิล์ม ทำให้หลังการขัด 2000 รอบ มีเนื้อฟิล์มที่ยังคงสภาพผิวมากกว่า



(A)



(B)

Figure 4 SEM images of the ceramic glaze surfaces.

(A) $\text{LiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system

(B) $\text{NaO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system

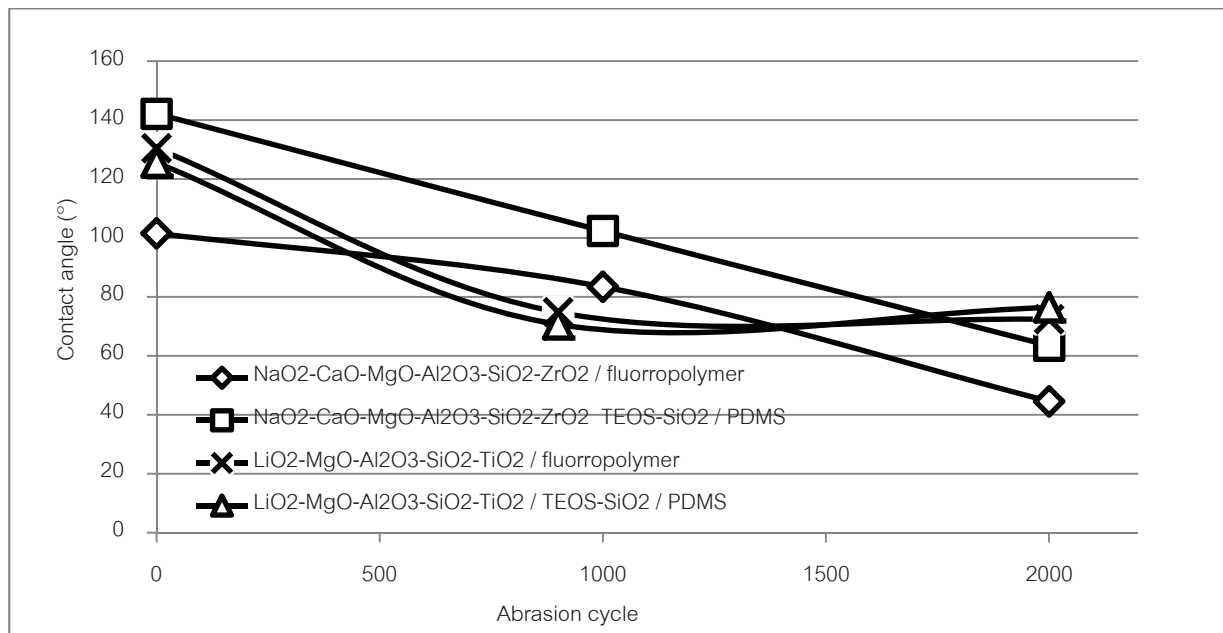


Figure 5 Graph showed contact angles of TEOS-SiO₂-PDMS and fluoropolymer films before and after abrasion tests.

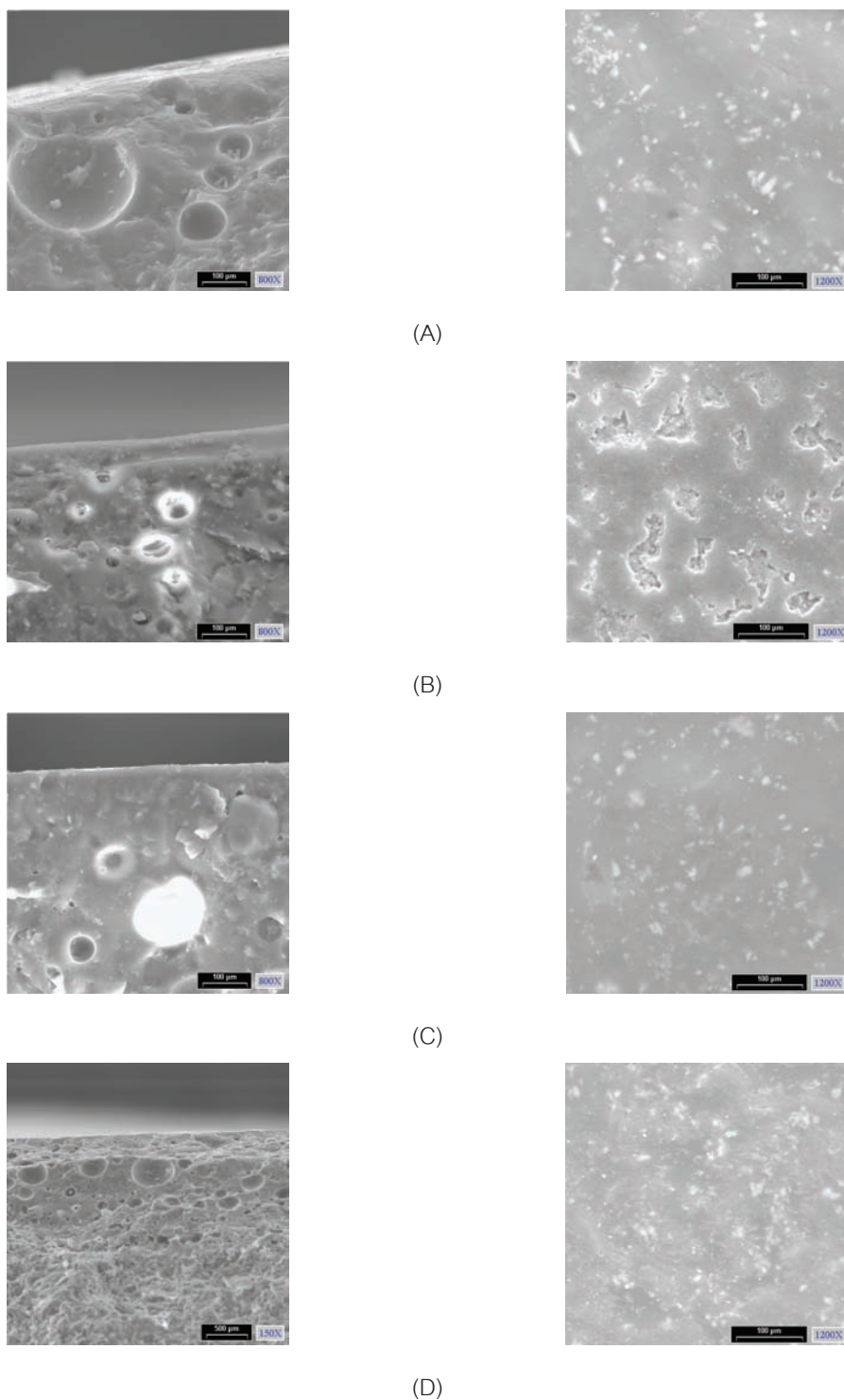


Figure 6 SEM images of the fracture surface and top views of the films coated on the $\text{NaO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ glaze before and after abrasion tests.

- (A) Fluoropolymer film before abrasion test
- (B) Fluoropolymer film after abrasion test
- (C) TEOS-SiO₂-PDMS film before abrasion test
- (D) TEOS-SiO₂-PDMS film after abrasion test



4. สรุป (Conclusion)

การวิจัยการสังเคราะห์โซลเจล TEOS-SiO₂-PDMS เพื่อเคลือบผิวเซรามิก พบว่าสามารถสังเคราะห์ฟิล์มบนผิวเคลือบเซรามิก โดย TEOS-SiO₂-PDMS ที่ใช้ซิลิกาขนาด 12 นาโนเมตร ที่ปริมาณโดยน้ำหนักร้อยละ 10 และอุณหภูมิการอบ 400°C ได้ฟิล์มที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ให้มุมสัมผัส 139° และความส่องผ่านของแสงร้อยละ 73 ฟิล์มที่ได้เมื่อเคลือบบนผิวเคลือบเซรามิกทำให้มีมุมสัมผัสมีค่าสูงกว่า 100° และเมื่อผ่านการขัดสี มุมสัมผัสมีค่าลดลงแต่ยังคงอยู่ในระดับที่สูงกว่าเคลือบเซรามิกที่ไม่เคลือบผิวด้วยฟิล์ม และความหนาของฟิล์มมีผลให้หลังการขัดสี มุมสัมผัสของฟิล์มยังมีค่าสูง

5. กิตติกรรมประกาศ(Acknowledgement)

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากโครงการพัฒนาด้านวิจัยด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ขอขอบคุณบริษัทเซรามิคอุตสาหกรรมไทยจำกัด ที่อนุเคราะห์กระเบื้องสำหรับการทดลอง บริษัท 3 เอ็ม ประเทศไทย จำกัด ที่อนุเคราะห์สารเคมีสำหรับการทดลอง คุณวราสนา วิชัย มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ทดสอบความขรุขระของพื้นผิววัสดุ และกรมวิทยาศาสตร์บริการ คุณชัยวัฒน์ ธานีรัตน์ ที่ทดสอบ SEM ศูนย์เชี่ยวชาญด้านแก้ว ที่ทดสอบ XRF

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Minglin Ma and Randal M. Hill, Superhydrophobic surfaces, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 11 (2006) 193-202.
- [2] Ashley Jones and Norman Lamb, Zhang, 2004. Hydrophobic Material. U.S. patent 6,743,467 B1. Jun 1.
- [3] Linda Y. L. Wu, G. H. Tan, X. T. Zeng, T. H. Li, Z. Chen, 2006. Synthesis and Characterization of Transparent Hydrophobic Sol-Gel Hard Coatings. J. Sol-Gel Sci. Technol. 38, 85–89.
- [4] Linda Y.L. Wu, A.M. Soutar, X.T. Zeng, 2005. Increasing hydrophobic of sol-gel coating by chemical and morphological modifications. Surface&Coating Technoloby 198.420-424
- [5] Linda Y.L. Wu, G.H. Tan, M. Qian and T. H. Li, Formation of transparent hydrophobic sol-gel hard coating. SIM Tech technical report, vol.6, No.2, Jul-Sep, (2005) 1-4.
- [6] T. Prertkaew, L. Punsukumtana, and S. Srilomsuk, Thin Film Society and Harbin Institute of Technology. Processing parameters on properties of TEOS-SiO₂-PDMS film. The 5th International conference on technological advances of thin films & surface coatings (ThinFilms2010) and The First International conference on advanced polymer and polymer composites (COMPO2010). 2010. July; 11-14; CHINA: Harbin, 2010.
- [7] Shuxue Zhou, Limin Wu, Jian Sun, Weidian Shen, The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica, Progress in Organic Coatings 45 (2002) 33–42.
- [8] Liang Jin-sheng, Meng Jun-ping, Liang Guang-chuan, Wang Li-juan, Zhang Jin, Li Ji-juan, Effect of surface free energy of ceramic glaze on oil droplet shape and its behavior in water. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 16, (2006), s538-s541.

การพัฒนาภาชนะเซรามิกหุงต้มเนื้อคอร์เดียไรต์

Development of Cordierite Ceramic Cookware

วรรณนา ต.แสงจันทร์¹ ลดา พันธุ์สุขุมธนา¹ และปราณี จันทร์ลา¹

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาภาชนะเซรามิกหุงต้มเนื้อคอร์เดียไรต์ โดยสังเคราะห์เนื้อคอร์เดียไรต์จากดินขาว ดินเหนียว ทัลค์ และอะลูมินา เเผาที่อุณหภูมิ 1300°C เนื้อคอร์เดียไรต์ที่สังเคราะห์ได้สามารถทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิได้สูงถึง 400°C มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อน $3.09 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ และได้พัฒนาเคลือบที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อนต่ำกว่าเนื้อดิน คือ $2.61 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ เมื่อนำไปทดสอบความทนการร้าวด้วยหม้อนึ่งอบไอน้ำ (Autoclave) ที่ความดัน 250 psi เคลือบไม่เกิดการร้าว ตัว จากนั้นได้ทดลองทำผลิตภัณฑ์ต้นแบบ ได้แก่ หม้อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 7 นิ้ว เพื่อนำไปทดสอบการใช้งานจริง โดยนำไปต้มนํ้าบนเตาแก๊สและเตาไฟฟ้า และใช้หุงต้มอาหารมากกว่า 50 ครั้ง ผลการทดสอบ ผลิตภัณฑ์ไม่เกิดการแตกร้าวเสียหายใดๆ

Abstract

This study is to develop cordierite ceramic cookware by synthesis of cordierite body using kaolin, ball clay, talc, and alumina at sintering temperature 1300°C. The synthetic cordierite could withstand the thermal shock up to 400°C and had the coefficient of thermal expansion of $3.09 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. The lower coefficient of thermal expansion glaze, $2.61 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, was also developed for the synthetic body. After, the crazing resistance test by autoclave at 250 psi, the glaze did not craze. Then the 7 inch diameter pots were prepared and used for the cooking test on a gas stove-top or hot plate for more than 50 cycles. The results showed that the pots were crack free.

คำสำคัญ : ภาชนะหุงต้มเซรามิก

Keywords : Ceramic , Cookware , Flameware , Cordierite , Low expansion body

¹ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*E-mail address: wanna@dss.go.th



1. บทนำ (Introduction)

ปัจจุบันนี้วิถีชีวิตประจำวันของคนเราต้องรีบเร่ง จึงต้องการสิ่งอำนวยความสะดวกใช้ในเรื่องของการปรุงอาหารก็เช่นเดียวกัน ภาชนะเซรามิกหุงต้มจึงเป็นที่นิยมมากในต่างประเทศ เนื่องจากสามารถใช้ตั้งบนเตาไฟฟ้า หรือเตาแก๊สปรุงอาหารได้โดยตรง และเมื่อปรุงอาหารเสร็จก็สามารถนำขึ้นโต๊ะอาหารพร้อมรับประทานได้ทันที ช่วยให้การดำรงชีวิตสะดวกรวดเร็วขึ้น ภาชนะเซรามิกที่สามารถนำมาใช้หุงต้มได้ จะต้องทำจากวัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อน (thermal expansion coefficient) ต่ำ มีสมบัติทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลันได้ดี สามารถสัมผัสเปลวไฟโดยตรงโดยไม่เกิดการแตกร้าว คอร์เดียไรต์เป็นวัสดุหนึ่งที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อนต่ำ ทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลันและทนต่อเปลวไฟ จึงนิยมนำมาใช้ทำผลิตภัณฑ์ที่ใช้งานในภาวะร้อนเย็น เช่น อุปกรณ์เครื่องเตาเผา (kiln furniture) ตัวรองรับไอเสียรถยนต์ (automobile catalytic converter supports) และภาชนะปรุงอาหาร (cookwares) [1]

คอร์เดียไรต์เป็นสารประกอบแมกนีเซียมอะลูมิเนียมซิลิเกต มีสูตรทางเคมีคือ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ สามารถสังเคราะห์ได้จากดิน และทัลค์ หรือดิน ทัลค์ และอะลูมินา ที่อุณหภูมิระหว่าง $1345\text{--}1460^\circ\text{C}$ มีช่วงการเผาสั้น (short firing range) [2] หากเผาสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำเกินไปจะไม่เกิดคอร์เดียไรต์ เผาสูงเกินไปก็จะกลายเป็นฟอสเตอร์ไรต์ (forsterite) และมัลไลต์ (mullite) ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อนสูงขึ้น การเติมเซอร์คอนลงในส่วนผสมร้อยละ 5-20 สามารถช่วยให้ช่วงการเผากว้างมากขึ้น โดยไม่ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อนสูงขึ้น นอกจากนั้นยังช่วยให้เนื้อคอร์เดียไรต์แข็งตัวที่อุณหภูมิต่ำลง [3] คอร์เดียไรต์มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อนต่ำ ระหว่าง $1.5\text{--}4.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ทำให้ยากต่อการพัฒนาเคลือบให้มีผิวมัน และไม่เกิดการแตกร้าว จึงต้องทำให้เคลือบเกิดการตกผลึกของวัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อนต่ำ เคลือบที่ใช้กับเนื้อคอร์เดียไรต์มักเป็นเคลือบในระบบ lithia-alumina-silica หรือ Magnesite-alumina-silica [4]

ประเทศไทยยังไม่สามารถผลิตภาชนะเซรามิกหุงต้มได้ ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ทำให้ผลิตภัณฑ์ประเภทนี้มีราคาแพง กรมวิทยาศาสตร์บริการจึงได้วิจัยพัฒนาภาชนะเซรามิกหุงต้มเนื้อคอร์เดียไรต์ เพื่อให้ได้เทคโนโลยีการทำภาชนะเซรามิกหุงต้มสำหรับถ่ายทอดให้กับผู้ประกอบการนำไปผลิตเชิงพาณิชย์ เป็นการเพิ่มศักยภาพการผลิต และทำให้ตลาดเซรามิกขยายตัวมากขึ้น นอกจากนั้นแล้วยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่สินค้า เพราะสินค้าชนิดนี้สามารถจำหน่ายในราคาที่เพิ่มขึ้นเท่าตัวได้

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 การทดลองเนื้อคอร์เดียไรต์

คัดเลือกวัตถุดิบที่นำมาใช้ กำหนดส่วนผสมที่ใช้ในการทดลอง บดส่วนผสมให้ละเอียดในหม้อบด ทำขึ้นทดสอบเผาที่อุณหภูมิ 1250 และ 1300 องศาเซลเซียส ทดสอบสมบัติทางกายภาพ ความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงความร้อนอย่างฉับพลัน ส่วนประกอบทางแร่วิทยา และสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อน จากนั้นคัดเลือกสูตรไปทดลองเคลือบ และทดลองทำเป็นผลิตภัณฑ์

2.1.1. วัตถุดิบที่ใช้

- ดินขาว (Kaolin) ชนิด Cerafast จากบริษัทอินดัสเตรียลมีนเนอรัลดีเวลลอปเมนต์จำกัด
- ดินเหนียว (Ball clay) ชนิด Ceraglobe จากบริษัทอินดัสเตรียลมีนเนอรัลดีเวลลอปเมนต์จำกัด
- ดินเหนียว (Ball clay) ชนิด Magnetron จากบริษัทอินดัสเตรียลมีนเนอรัลดีเวลลอปเมนต์จำกัด
- ทัลค์ (Talc) ชนิด Special จากบริษัทเซอร์นิคอินเตอร์เนชั่นแนล จำกัด
- อะลูมินา (Alumina) ชนิด A-31 จากบริษัท ไนโซ จำกัด
- เซอร์คอน (Zircon) ชนิด บดละเอียดใช้เป็นตัวทำทึบในเคลือบเซรามิก จากบริษัทเซอร์นิคอินเตอร์เนชั่นแนล จำกัด

องค์ประกอบเคมีของวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง แสดงในตารางที่ 1

Table 1 องค์ประกอบเคมีของวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง

Raw material	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Li ₂ O	MnO ₂	ZrO ₂
Kaolin (Cerafast)	13.0	47.2	37.3	1.0	0.1	0.06	0.4	1.7	-	-	0.06	-
Ball clay (Ceraglobe)	13.7	49.8	31.3	1.2	0.4	0.1	0.5	1.6	0.7	0.02	0.03	-
Ball clay (Magnetron)	11.9	56.8	25.5	1.4	0.46	0.14	0.51	2.2	1.0	0.01	-	-
Talc (Special)	1.6	62.7	0.6	0.1	1.9	32.3	0.5	0.1	-	-	0.002	-
Alumina (A31)	0.1	0.02	99.6	0.02	-	-	0.30	-	-	-	-	-
Zircon	0.6	31.1	0.1	0.1	0.2	0.05	0.2	0.2	-	-	-	67.4

2.1.2. ส่วนผสมเนื้อดิน

คอร์เดียไรต์มีสูตรทางเคมี $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ แทนออกไซด์ด้วยวัตถุดิบ เพื่อให้ได้คอร์เดียไรต์ที่มีองค์ประกอบเคมี คือ 13.8% MgO 38.8% Al₂O₃ และ 51.4% SiO₂ ส่วนผสมที่ใช้ในการทดลอง แสดงในตารางที่2

Table 2 ส่วนผสมที่ใช้ในการทดลอง

Sample	CCZ10	CCZ15	CCZ20	CMZ10
Kaolin	15.13	15.13	15.13	13.95
Ball clay (Ceraglobe)	30.25	30.25	30.25	-
Ball clay (Magnetron)	-	-	-	27.90
Talc	38.45	38.45	38.45	38.81
Alumina	16.17	16.17	16.17	19.34
Zircon	10.0	15.0	20.0	10.0

เดิม เซอร์คอนลงในส่วนผสมร้อยละ 10-20 โดยใช้สัญลักษณ์ CCZ10 คือ ใช้ดินเหนียว Ceraglobe เดิม เซอร์คอน ร้อยละ 10 CCZ15 คือเดิม เซอร์คอน ร้อยละ 15 CCZ20 คือเดิม เซอร์คอน ร้อยละ 20 และ CMZ10 คือใช้ดินเหนียว Magnetron

2.1.3. การเตรียมเนื้อดินและขึ้นทดสอบ

ซึ่งส่วนผสมและบดในหม้อบดให้ละเอียด ผ่านตะแกรง 100 เมช เกรอะในอ่างปูนปลาสเตอร์ให้หมด นำมาทำขึ้นทดสอบโดยอัดในแบบพิมพ์โลหะขนาด 30×60×12 มิลลิเมตร เฝานในเตาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 1250 และ 1300 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราเร่ง 150 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง ยืนไฟที่อุณหภูมิสูงสุด 120 นาที

คัดเลือกวัตถุดิบที่ใช้ บดส่วนผสมให้ละเอียดในหม้อบด ชุบเคลือบ เเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ตรวจพินิจลักษณะทั่วไป ทดสอบการร้าว หาส่วนประกอบทางแร่วิทยา และสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อน คัดเลือกสูตรไปทดลองทำเป็นผลิตภัณฑ์

2.2.1. วัตถุดิบที่ใช้

- สปอดูมิน(Spodumene) จากบริษัท เซรามิกอาร์ธส์ จำกัด
- แร่ฟันม้าชนิดFlux filler จากบริษัทอินดัสเตรียลมินเนอรัลดีเวลลอปเม้นต์จำกัด
- โดโลไมต์ จากบริษัทเซอรันิคอินเตอร์เนชันแนลจำกัด
- ทัลค์ ชนิดเดียวกับที่ใช้ในเนื้อดิน
- ดินเหนียวMagneton ชนิดเดียวกับที่ใช้ในเนื้อดิน
- อะลูมินา ชนิดเดียวกับที่ใช้ในเนื้อดิน
- ควอตซ์ ชนิดเดียวกับที่ใช้ในเนื้อดิน
- เซอร์คอน ชนิดเดียวกับที่ใช้ในเนื้อดิน

2.2.2. ส่วนผสมเคลือบที่ใช้ทดลอง

- สปอดูมิน ร้อยละ 30-41
- แร่ฟันม้า ร้อยละ 10-14
- โดโลไมต์ ร้อยละ 6-8
- ทัลค์ ร้อยละ 4-5
- ดินเหนียว ร้อยละ 6-14
- อะลูมินา ร้อยละ 2-3
- ควอตซ์ ร้อยละ 20-42
- เติม เซอร์คอน ร้อยละ 10

2.2.3. การเตรียมเคลือบและขึ้นทดสอบเคลือบ

บดส่วนผสมตามสูตรในหม้อบดให้ละเอียดผ่านตะแกรง 140 เมช ชุบเคลือบบนชิ้นทดสอบเนื้อดินคอร์เดียไรต์ ที่ผ่านการเผา 800 องศาเซลเซียส นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราเร่ง 150 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง ยืนไฟที่อุณหภูมิสูงสุด 120 นาที

2.2.4. การทดสอบเคลือบ

นำชิ้นทดสอบเคลือบที่เผาแล้ว มาตรวจพินิจดูลักษณะทั่วไป คัดเลือกสูตรที่เคลือบสุกตัว ลักษณะเคลือบ กึ่งมันและไม่มีรอยร้าว ไปทดสอบความทนการร้าวโดยใช้วิธีทดสอบตามมาตรฐาน ASTM C424-80 ส่วนประกอบทางแร่วิทยา โดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (Bruker รุ่น D8-Advance) และค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อน(COE) โดยใช้เครื่องไดลาโตมิเตอร์(Netsch รุ่น DIL402PC)

2.3 การทดลองทำผลิตภัณฑ์ คัดเลือกสูตรเนื้อดินและเคลือบที่ผ่านการทดสอบการร้าว ไปทดลองทำผลิตภัณฑ์หม้อ ขนาด เส้นผ่านศูนย์กลาง 7 นิ้ว ขึ้นรูปด้วยวิธีการหล่อแบบ เเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ยืนไฟ 2 ชั่วโมง จำนวน 20 ใบ เพื่อนำไปทดสอบการใช้งาน[6] โดยการต้มน้ำบนเตาไฟฟ้าและเตาแก๊สและทดลองหุงต้มอาหาร



2.3.1. การทดสอบการใช้งาน

วิธีทดสอบโดยเตาไฟฟ้า

นำผลิตภัณฑ์ที่ตั้งบนเตาไฟฟ้า (hot plate electric) กำลังไฟ 1500 วัตต์ และใส่น้ำให้เต็ม เปิดเตาให้ความร้อนสูงสุดจนกระทั่งน้ำเดือด ปล่อยให้ทิ้งให้เดือดต่อไปเป็นเวลา 5 นาที นำชิ้นงานใส่ลงในน้ำเย็น จากนั้นนำชิ้นงานมาตรวจสอบรอยแตกร้าว โดยใช้สารละลายของสีย้อมอินทรีย์ทาให้ทั่ว หากไม่พบรอยแตกร้าว ให้ทำการทดสอบซ้ำอีก ทำเช่นนี้ จนครบ 5 ครั้ง

วิธีทดสอบโดยเตาแก๊ส

นำผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการทดสอบจากเตาไฟฟ้า 5 ครั้งแล้ว ตั้งบนเตาแก๊ส และใส่น้ำให้เต็ม เปิดแก๊สให้เปลวไฟเป็นสีฟ้า จนกระทั่งน้ำเดือด ปล่อยให้ทิ้งให้เดือดต่อไปอีก 5 นาที นำชิ้นงานใส่ลงในน้ำเย็น จากนั้นนำชิ้นงานมาตรวจสอบรอยแตกร้าว โดยใช้สารละลายของสีย้อมอินทรีย์ทาให้ทั่ว หากไม่พบรอยแตกร้าว ให้ทำการทดสอบซ้ำอีก ทำเช่นนี้ จนครบ 5 ครั้ง

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 ผลการทดลองเนื้อดิน ผลทดสอบสมบัติทางกายภาพ ความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงความร้อนอย่างฉับพลัน และค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อนของตัวอย่าง แสดงในตารางที่ 4 5 และ 6 ตามลำดับ ส่วนประกอบทางแร่วิทยา แสดงในรูปที่ 1 2 และ 3 เนื้อดินทุกสูตรมีค่าการหดตัวเพิ่มขึ้น ค่าการดูดซึมน้ำ และค่าความหนาแน่นบัลค์ลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้น จาก 1250°C เป็น 1300°C สูตรเนื้อดินที่มีการเติมเซอร์คอนเพิ่มขึ้นจะมีค่าการดูดซึมน้ำลดลง และความหนาแน่นเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเติมเซอร์คอนลงไปในส่วนผสมของคอร์เดียไรต์ จะช่วยลดจุดสุกตัวของเนื้อคอร์เดียไรต์ จากผลการทดสอบ thermal shock พบว่าเนื้อดินที่ใช้ดินเหนียว Ceraglobe และมีการเติมเซอร์คอนร้อยละ 10 (CCZ10) เผาที่อุณหภูมิ 1300°C สามารถทน thermal shock ได้สูงสุด คือ 375°C ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD พบว่าสูตร CCZ10 เผา 1300°C มีคอร์เดียไรต์เกิดขึ้นสูงสุด อย่างไรก็ตามเนื้อดินดังกล่าวมีค่าการดูดซึมน้ำสูงอยู่ จึงได้เปลี่ยนไปใช้ดินเหนียว Magnetron แทนดินเหนียว Ceraglobe เพื่อลดจุดสุกตัวของเนื้อดิน เนื่องจากดินเหนียว Magnetron มีปริมาณ Al_2O_3 ต่ำและปริมาณต่างสูง ทำให้มีจุดสุกตัวต่ำกว่าดินเหนียว Ceraglobe จากผลการทดลองพบว่า สูตรที่ใช้ดินเหนียว Magnetron (CMZ10) แทนดินเหนียว Ceraglobe มีค่าการดูดซึมน้ำลดลงจาก ร้อยละ 17.9 เหลือ ร้อยละ 12.8 และความหนาแน่นบัลค์เพิ่มขึ้นจาก 1.82 กรัม/ลบ.ซม. เป็น 1.97 กรัม/ลบ.ซม. และสามารถทน thermal shock ได้สูงถึง 400°C ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ที่พบว่า สูตร CMZ10 เกิดคอร์เดียไรต์มากกว่า CCZ10 ที่อุณหภูมิ 1300°C

Table 4 สมบัติทางกายภาพของชิ้นทดสอบเผาที่อุณหภูมิ 1250°C และ 1300°C

Sample	Sintering temp., °C	CCZ10	CCZ15	CCZ20	CMZ10
Shrinkage, %	1250	9.7	9.1	9.8	-
	1300	10.1	9.6	10.9	12.7
Water absorption, %	1250	18.7	14.1	11.4	-
	1300	17.9	14.3	0.1	12.8
Bulk density, g/cm ³	1250	1.84	2.02	2.08	-
	1300	1.82	1.97	2.49	1.97
Thermal shock temp., °C	1250	250	200	200	-
	1300	375	350	250	400

Table 5 ผลทดสอบความทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลันของชิ้นทดสอบเผาที่อุณหภูมิ 1250°C และ 1300°C

Sample	Sintering temp., °C	Thermal shock temp. test , °C										
		150	175	200	225	250	275	300	325	350	375	400
CCZ10	1250	✓	✓	✓	✓	✓	✗					
CCZ15		✓	✓	✓	✗							
CCZ20		✓	✓	✓	✗							
CCZ10	1300	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗
CCZ15		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	
CCZ20		✓	✓	✓	✓	✓	✗					
CMZ10		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Table 6 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อนของเนื้อดินสูตร CMZ10 เผาที่อุณหภูมิ 1300°C

Sample	Coefficient of thermal expansion (COE) (25-1000°C), $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
CMZ10	3.09

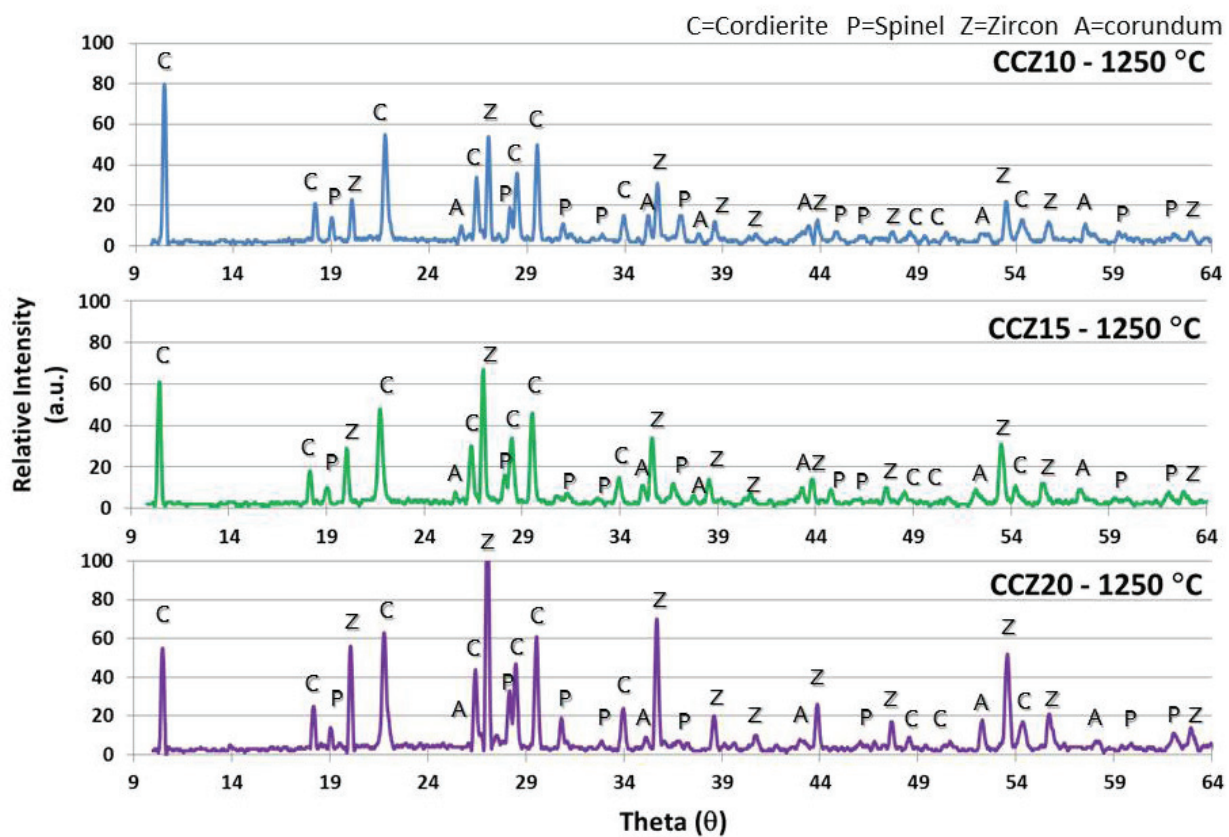


Figure 1 XRD patternของชิ้นทดสอบสูตรCCZ10-CCZ20 เเผาที่อุณหภูมิ 1250°C

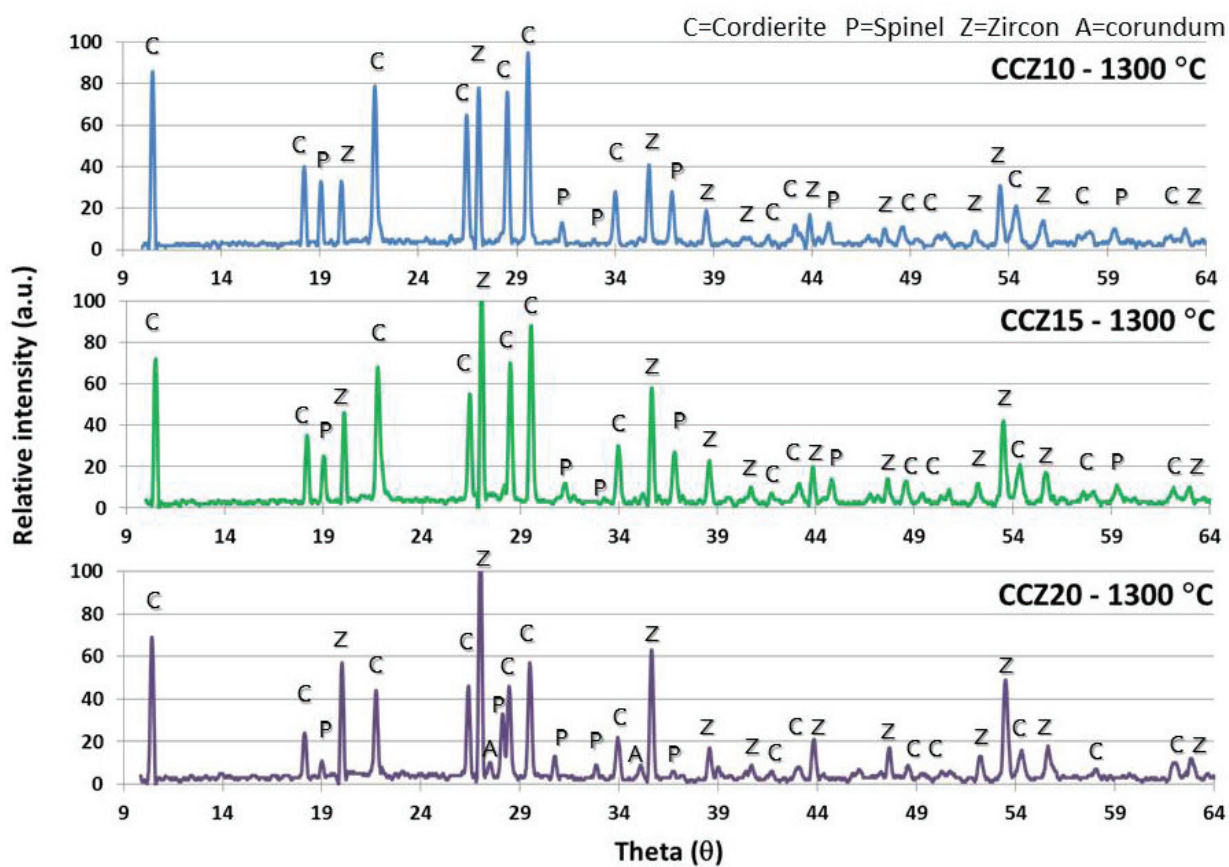


Figure 2 XRD patternของชิ้นทดสอบสูตรCCZ10-CCZ20 เผาที่อุณหภูมิ 1300°C

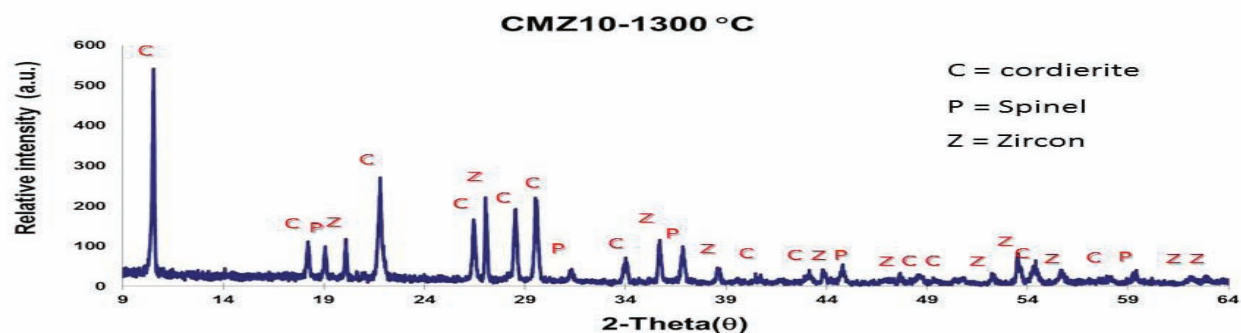


Figure 3 XRD patternของชิ้นทดสอบสูตร CMZ10 เเผาที่อุณหภูมิ 1300°C

3.2 ผลการทดลองเคลือบ ผลการตรวจพินิจลักษณะทั่วไปของเคลือบบนเนื้อดินCMZ10ที่ได้หลังเผาอุณหภูมิ 1300°C แสดงในตารางที่ 7 พบว่า เคลือบทุกสูตรสามารถสุกตัวที่อุณหภูมิ 1300°C มีสีขาวทึบ ผิวมัน และกึ่งมัน เคลือบราน ยกเว้นสูตร LG2.9 ที่มีผิวเคลือบไม่ราน เมื่อนำชิ้นทดสอบเคลือบสูตร LG2.9 ไปทดสอบในหม้อนึ่งอบไอน้ำที่ความดัน 250 psi ไม่พบการแตกร้าวของเนื้อดินและเคลือบ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบค่าCOE พบว่าเคลือบมีค่าCOE ต่ำกว่าเนื้อดิน คือเคลือบมีค่าCOE เท่ากับ $2.61 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ส่วนเนื้อดินมีค่าCOEเท่ากับ $3.09 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มความแข็งแรงให้แก่ชิ้นงาน เนื่องจากชิ้นงานอยู่ภายใต้แรงอัด และไม่ทำให้เคลือบเกิดการร้าวตัว[7] ดังแสดงในรูปที่ 4

Table 7 ลักษณะทั่วไปของเคลือบทดสอบบนชิ้นทดสอบCMZ10 หลังเผา 1300°C

Glaze sample	Glaze appearance		
	Transparent-Opaque	Gloss-Matte	Craze
LG2.1	opaque	gloss	✓
LG2.2	opaque	gloss	✓
LG2.3	opaque	gloss	✓
LG2.4	opaque	Semi gloss	✓
LG2.5	opaque	Semi gloss	✓
LG2.6	opaque	Semi gloss	✓
LG2.7	opaque	Semi gloss	✓
LG2.8	opaque	Semi gloss	✓
LG2.9	Opaque	Semi gloss	X

Table 8 ผลทดสอบการร้าวของเคลือบสูตร LG2.9 บนเนื้อดินสูตร CMZ10 เมาอุณหภูมิ 1300 °C

Glaze Sample	CMZ10 fired at 1300°C				
	Pressure, psi				
	50	100	150	200	250
LG2.9	✓	✓	✓	✓	✓

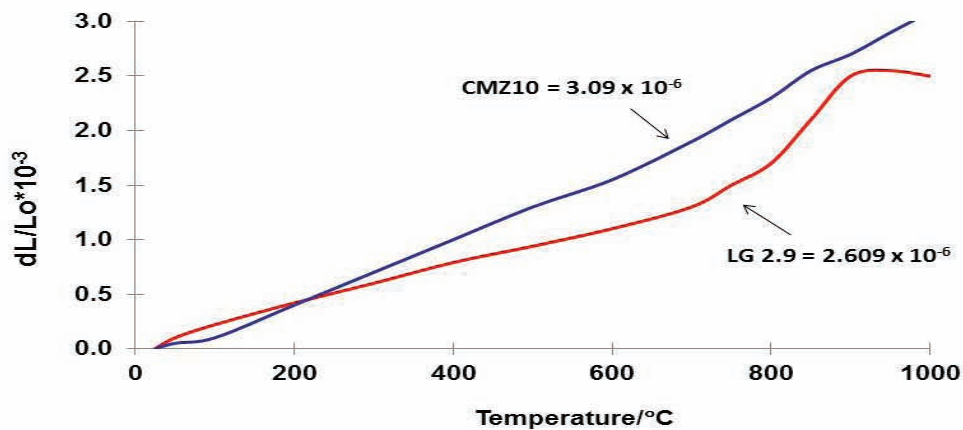


Figure 4 กราฟสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อนของเนื้อดินสูตร CMZ10 และเคลือบสูตร LG2.9

3.3 ผลการทดสอบผลิตภัณฑ์

เมื่อนำเนื้อดินสูตร CMZ10 และเคลือบสูตร LG2.9 ไปทำเป็นผลิตภัณฑ์หม้อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 7 นิ้ว จำนวน 20 ใบ ทดสอบการใช้งานโดยต้มน้ำบนเตาไฟฟ้าและเตาแก๊ส และนำไปใช้หุงต้มอาหารมากกว่า 50 ครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 5 และ 6 ผลการทดสอบไม่พบรอยแตกร้าวใดๆเกิดขึ้น



Figure 5 การทดสอบหม้อโดยการต้มน้ำบนเตาไฟฟ้าและเตาแก๊ส



Figure 6 การทดสอบหม้อโดยใช้หุงต้มอาหาร

4. สรุป (Conclusion)

ภาชนะเซรามิกหุงต้มเนื้อคอร์เดียไรต์สามารถเตรียมได้จากเนื้อดินที่สังเคราะห์โดยใช้ดินขาว ดินเหนียวMagneton ทัลค์ และอะลูมินา เติมเซอร์คอนร้อยละ10 นำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์และเคลือบสูตร LG2.9 เผาที่อุณหภูมิ 1300 °C ยืนไฟ2 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถนำไปใช้หุงต้มอาหารบนเตาไฟฟ้าและเตาแก๊สโดยไม่เกิดการแตกร้าว

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณผู้บังคับบัญชาและเจ้าหน้าที่สำนักเทคโนโลยีชุมชนทุกท่านที่ช่วยสนับสนุนการทำโครงการวิจัย ขอขอบคุณกลุ่มวัสดุและผลิตภัณฑ์เซรามิก โครงการเคมี ที่ให้ความอนุเคราะห์การทดสอบองค์ประกอบเคมีของวัตถุดิบ และศูนย์เชี่ยวชาญแก้ว โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรมที่ให้ความอนุเคราะห์การทดสอบค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อน

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Low thermal expansion modified cordierite, US. Patent 4,403,017, Sep 6, 1983.
- [2] F.Singer and Sonja S. Singer, **Industrial Ceramics** , Chapman and Hall, London ,1979. 482-487
- [3] Costa Oliveira F.A.,Franco J.A.,Cruz Fernandes J.,Dias D.,**Newly developed Cordierite-Zircon composites**,British Ceramic Transactions,vol.101,No.1,Feb.2002,14-21(8)
- [4] Richard A.Eppler and Douglas R.Eppler,**Glazes and Glass Coatings**,The American Ceramic Society Westerville,Ohio 2000,25-29
- [5] Composition and process for glazing ceramic ware, US. Patent 3,871,890,Mar, 18,1975.
- [6] Daniel Rhodes, **Clay and Glazes for the Potter** , 3 rd.ed. Revised and Expanded by Robin Hopper ,Krause publications,United states of America,2000, 111-113
- [7] C.W.Parmalee,**Ceramic Glazes 3rd.ed**Cahners Publishing Company,Inc.USA,1973, 250-251



การผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่าง ของกระดาษ ชนิด Fluorescence

To produce standard fluorescence reference paper for calibration
of brightness tester

ภูวดี คู่จินดา^{1*}

บทคัดย่อ

ค่าความขาวสว่าง (Brightness) มีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษเป็นอย่างมากเพราะ เป็นค่าที่ใช้อ้างอิงในกระบวนการฟอกเยื่อและเป็นสิ่งที่มองเห็นได้ด้วยสายตา เครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษ มีความจำเป็นจะต้องได้รับการสอบเทียบให้ถูกต้องแม่นยำอยู่เสมอ โดยใช้กระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษ ซึ่งหนึ่งชุดประกอบด้วยกระดาษอ้างอิงมาตรฐาน 4 ชนิดคือ Fluorescence, ความขาวสว่าง 90, 70 และ 60 เพื่อให้สามารถสอบเทียบได้ครอบคลุมทุก Parameter

บทความนี้กล่าวถึงการผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานชนิด Fluorescence ซึ่งใช้วิธีการผลิตตามข้อกำหนดของ ISO TC 6 (Paper, board and pulps) และ Optical Properties Authorized Laboratories (OPALs) ซึ่งเป็นห้องปฏิบัติการมาตรฐานที่ได้รับการรับรองจาก ISO TC6 กระดาษอ้างอิงมาตรฐานชนิด Fluorescence ที่ผลิตได้นั้นถูกส่งไปตรวจสอบคุณภาพกับ Technidyne Laboratory Services (TLS) ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งเป็นหนึ่งใน OPALs ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2552 เป็นประจำทุกเดือนจนถึงปัจจุบัน ด้วยการเปรียบเทียบค่า 2 ค่าคือ ค่าความขาวสว่าง (C brightness) และค่าความขาว (D65 Whiteness) ตลอดระยะเวลาที่ทาง Technidyne Laboratory Services ตรวจสอบคุณภาพของกระดาษอ้างอิงมาตรฐานชนิด Fluorescence ที่กรมวิทยาศาสตร์บริการผลิตได้นั้น พบว่าคุณภาพโดยเฉลี่ยของกระดาษอ้างอิงมาตรฐานอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ คือ ทาง Technidyne Laboratory Services วัดค่าความขาวสว่าง (C brightness) ของกระดาษอ้างอิงมาตรฐานที่ส่งไปไม่แตกต่างกัน 0.15 โดยเฉลี่ยและค่าความขาว (D65 Whiteness) ไม่แตกต่างกัน 0.3 โดยเฉลี่ย นอกจากนี้กระดาษอ้างอิงมาตรฐานชนิด Fluorescence ที่ผลิตได้นั้นยังถูกส่งให้ห้องปฏิบัติการของอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษในประเทศไทยจำนวน 13 แห่งทดลองใช้ตั้งแต่เดือนกุมภาพันธ์ 2553 เป็นประจำทุกเดือนด้วย

¹ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

* E-mail address: poovadee@gmail.com

Abstract

In pulp and paper industries, optical properties are extremely important, especially brightness. This is because brightness is used as the reference value in bleaching process and also it is what people see. In order to measure brightness of pulp and paper accurately, the brightness tester must be regularly calibrated. One set of reference papers for calibration of brightness tester consists of four types of paper, which are fluorescence, brightness 90, brightness 70 and brightness 60 to calibrate all parameters in a brightness tester.

In this article, the method of how to produce standard fluorescence reference paper for calibration of brightness tester according to ISO TC 6 (Paper, board and pulps) and OPALs (Optical Properties Authorized Laboratories) is described. The standard fluorescence reference paper for calibration of brightness tester obtained were sent to Technidyne Laboratory Services (TLS), USA, one of the OPALs, to perform quality assurance every month since October 2009 to present. Two values issued, which were C brightness and D65 Whiteness were verified. It was found that the average quality of the standard fluorescence reference paper for calibration of brightness tester obtained was satisfied as the average difference in C brightness measured was less than 0.15 and the average difference in D65 Whiteness measured was less than 0.3. Moreover, the standard fluorescence reference paper for calibration of brightness tester obtained was also distributed to thirteen pulp and paper laboratories in Thailand as free trial every month since February 2010 to present.

คำสำคัญ : กระดาษอ้างอิงมาตรฐาน , ความขาวสว่าง

Keywords : Standard reference paper , Brightness , ISO , Optical Properties Authorized Laboratories (OPALs)



1. บทนำ (Introduction)

คนทั่วไปอาจมีความเห็นพ้องตรงกันได้ในหลายเรื่อง แต่เรื่องหนึ่งซึ่งแต่ละคนมีความคิดเห็นแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดก็คือสิ่งที่สายตาของแต่ละคนมองเห็น และแม้แต่คนเดียวกันก็อาจเปลี่ยนความคิดเห็นได้ตลอดเวลา

การมองเห็นเกิดขึ้นเมื่อมีแสงจากวัตถุกระทบกระจกตา ส่งต่อแสงไปยังม่านตา โฟกัสที่เลนส์ตาและ จอตาทำหน้าที่รับภาพนั้น ในจอตามีเซลล์รับแสง 2 ชนิดคือ เซลล์รูปแท่ง (rod cell) ซึ่งไวต่อการรับแสงสว่าง แต่ไม่สามารถแยกความแตกต่างของสีได้ เซลล์อีกประเภทหนึ่งคือเซลล์รูปกรวย (cone cell) แยกความแตกต่างของสีได้ แสงสว่างและสีถูกส่งต่อไปยังประสาทสมองเพื่อแปลงออกมาเป็นสิ่งที่มองเห็น

เมื่อคนหนึ่งคนมองตัวอย่างกระดาษสองแผ่นเพื่อเปรียบเทียบกัน ปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อการศึกษาการพิจารณาหลายข้อ เช่น

1. แสง - แสงที่มีคลื่นความยาวต่างกัน ส่งผลกระทบต่อสีที่มองเห็น
2. อายุ - เลนส์ตาของผู้ที่มีอายุมากจะเสื่อมสภาพมากกว่าผู้ที่มีอายุน้อย เลนส์ตาของผู้มีอายุมากอาจเกิดความเสื่อมและกรองแสงสีฟ้าออกไป ทำให้คนอายุมากและอายุน้อยมองเห็นสีได้ต่างกัน
3. สภาพแวดล้อม - สีเดียวกันอาจเห็นว่าเข้มหรืออ่อนต่างกันเมื่ออยู่ในสภาพแวดล้อมที่ต่างกัน ยกตัวอย่างเช่น สีเทา มองดูอ่อนกว่าความเป็นจริงเมื่อเปรียบเทียบกับสีดำ แต่ดูเข้มกว่าความเป็นจริงเมื่อเปรียบเทียบกับสีขาวดังเช่น Color Optical Illusion โดย Edward Andelson ในรูปที่ 1 พื้นที่ A และ B เป็นสีเดียวกัน

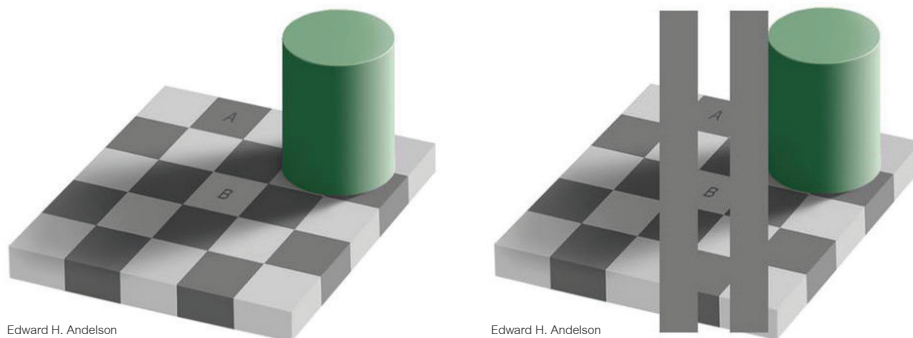


Figure 1 Color Optical Illusion by Edward Andelson

(Pictures are from <http://www.geckoandfly.com/1081/color-optical-illusion/>)

4. ขนาดของสิ่งที่มองเห็น - ขนาดส่งผลกระทบต่อสี
5. ระยะเวลาในการมองเห็น - การมองสิ่งเดียวกันเป็นระยะเวลานาน ทำให้สายตาสลัวและส่งผลกระทบต่อภาพที่มองเห็น

ดังนั้นในอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษ ซึ่งให้ความสำคัญกับคุณสมบัติด้านทัศนศาสตร์ของกระดาษ (Optical Properties or Paper Optic) เป็นอย่างมาก เพราะเป็นสิ่งที่ผู้ผลิต ลูกค้า หรือผู้ใช้งานเห็น จึงจำเป็นต้องมีมาตรฐานในการวัดคุณสมบัติทางทัศนศาสตร์หรือการมองเห็นให้เป็นบรรทัดฐานเดียวกัน

1.1 แหล่งกำเนิดแสงและชนิดของแสง

แสงเป็นทั้งอนุภาคและคลื่น มีความเร็ว 300,000 กิโลเมตรต่อวินาที ถ้าถือเป็นอนุภาคเรียกว่าอนุภาคโฟตอน ถ้าถือเป็นคลื่นเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่ง ดังเช่นที่แสดงในรูปที่ 2 และรูปที่ 3

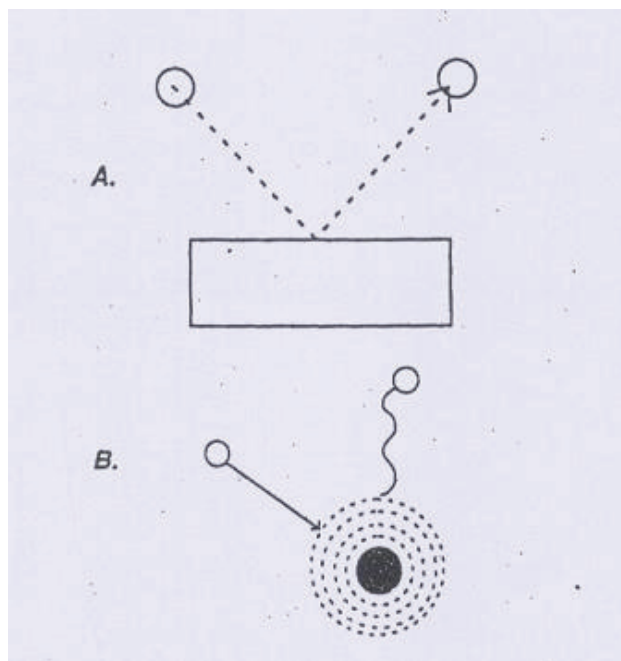


Figure 2 : Light as a photon particle

- A. A photon particle behaves like a ball; the angle at which the particle is incident on the surface equals the angle at which it is reflected.
- B. A photon particle collides with optical brightening agents and a boost in the blue reflectance is obtained.

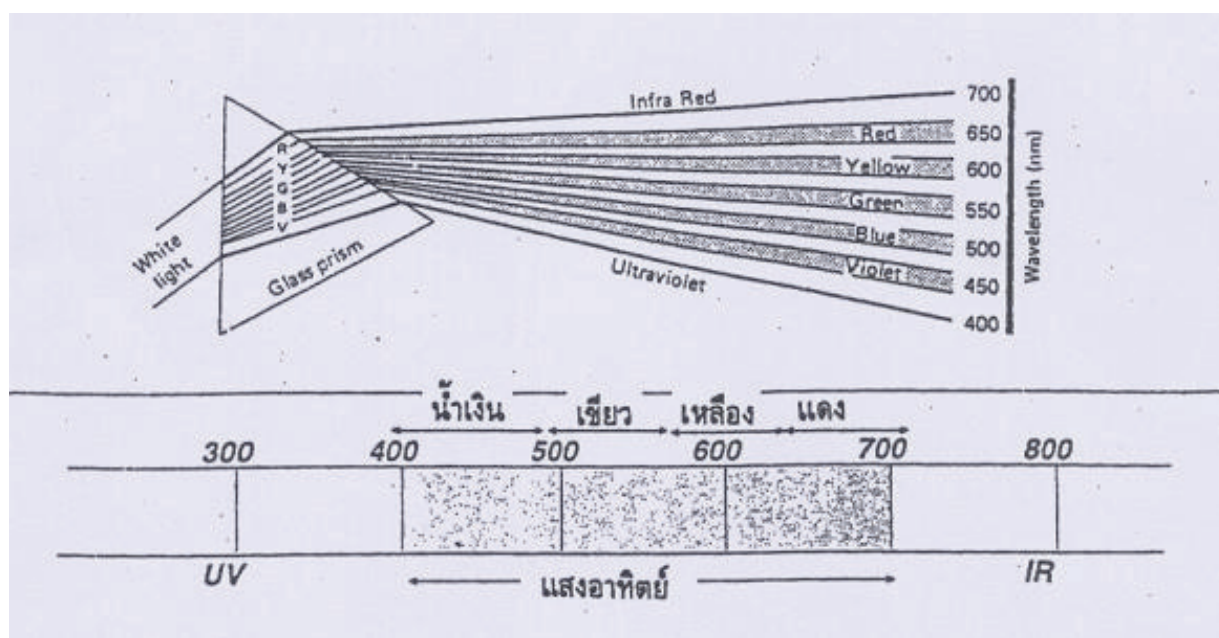


Figure 3 Visible light corresponds to a wavelength range of 400 - 700 nanometers, which is a wavelength of sunlight.



ช่วงความยาวของคลื่นสีต่างๆ แสดงในตารางที่ 1

Table 1 Wavelength of different colors of light.

สี	ความยาวคลื่น นาโนเมตร (nm)
ม่วง	400 – 500
น้ำเงิน	450 – 500
เขียว	500 – 570
เหลือง	570 – 590
ส้ม	590 – 610
แดง	610 – 700

แสงที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตร เรียกว่า แสงอุลตราไวโอเล็ต หรือรังสีเหนือม่วง แสงที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 700 นาโนเมตร เรียกว่า แสงอินฟราเรด หรือ ไออาร์ (IR)

เมื่อมีลำแสงตกกระทบบนแผ่นกระดาษจะเกิดสัมพันธวิทยา (Interaction) ระหว่างแสงกับกระดาษ เป็นปรากฏการณ์ 5 แบบตามรูปที่ 4 ดังนี้

1. การสะท้อนแสงโดยตรง

เมื่อมีลำแสงตกกระทบบนแผ่นกระดาษ แสงส่วนหนึ่งจะสะท้อนกลับเสมือนว่าพื้นผิวกระดาษเป็นกระจกเงา ความมันของกระดาษเกิดจากการสะท้อนแสง แต่ความมันวาวเป็นการสะท้อนแสงเชิงมุม โดยมีมุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อนเสมอ และมีการกำหนดมุมตกกระทบว่าเป็นกึ่งศภาคด้วย

2. การสะท้อนแสงแบบแพร่กระจาย

เมื่อลำแสงส่วนหนึ่งผ่านเข้าไปในเนื้อกระดาษ และตกกระทบบนพื้นผิวที่เกิดจากฟิวเลอร์(เม็ดผลึกหินปูน) เส้นใยเยื่อและอากาศประกอบกัน การสะท้อนแสงนี้จะไม่เป็นเส้นตรงหรือเชิงมุมแต่จะเป็นแบบแพร่กระจาย (Diffuse) อัตราส่วนของพลังงานแสงที่สะท้อนกลับออกมาจากเนื้อกระดาษกับพลังงานที่แสงตกกระทบบนคือ การสะท้อนแสง

3. การส่องผ่านของแสง

ลำแสงบางส่วนจะวิ่งทะลุผ่านแผ่นกระดาษ อัตราส่วนของพลังงานแสงที่ส่องทะลุกระดาษกับพลังงานที่ตกกระทบบนเรียกว่า การส่องผ่านของแสง

4. การดูดกลืนของแสง

ลำแสงบางส่วนที่วิ่งเข้าไปในเนื้อกระดาษจะถูกดูดกลืนไว้ แล้วแปรสภาพเป็นความร้อน การดูดกลืนนี้อาจจะเกิดจำเพาะกับแสงช่วงคลื่นช่วงใดช่วงหนึ่งมากกว่าช่วงอื่น เพราะพลังงานแสงที่สะท้อนกลับออกมาจากการแพร่กระจายของแสงอาจจะไม่เท่ากับพลังงานของลำแสงที่ตกกระทบบน การที่กระดาษดูดกลืนแสงช่วงคลื่นใดช่วงคลื่นหนึ่งไว้แล้วปล่อยช่วงคลื่นอื่นออกมาทำให้เราเห็นกระดาษเป็นสีใดสีหนึ่งได้

5. การกระจายแสง

เมื่อลำแสงตกกระทบบนแผ่นกระดาษ แสงส่วนหนึ่งจะสะท้อนออกไป แต่แสงบางส่วนจะวิ่งเข้าไปภายในเนื้อกระดาษซึ่งไปกระทบกับเส้นใยเยื่อ และเกิดการหักเหของแสงได้ เพราะเส้นใยเยื่อมีดัชนีหักเห 1.53 ซึ่งมากกว่าอากาศที่มีดัชนีหักเห 1.0 การที่แสงวิ่งอยู่ภายในเนื้อกระดาษซึ่งเป็นเส้นใย และช่องว่างแสงจะวิ่งหักเหไปมาทั่วทุกทิศทาง จนดูเหมือนว่าแสงมีการกระจายหรือกระเจิง

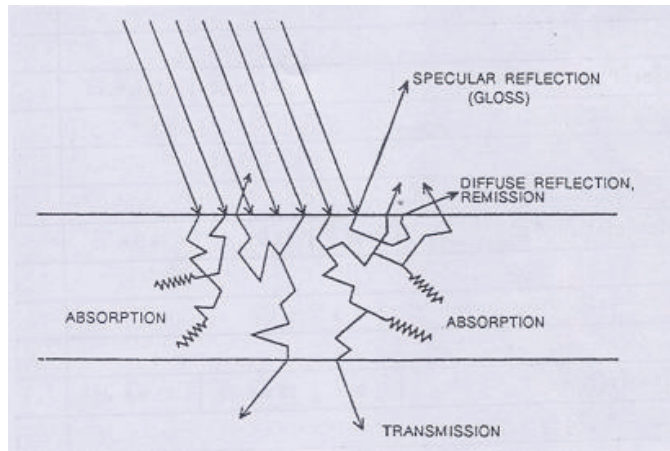


Figure 4 Behaviour of light striking paper.

คุณสมบัติทางทัศนศาสตร์ของกระดาษเกี่ยวข้องกับเรื่องต่อไปนี้

- i. ความขาวสว่าง (Brightness)
- ii. ความขาว (Whiteness)
- iii. ความทึบแสง (Opacity)
- iv. ความมัน (Gloss)

เมื่อมีลำแสงส่องมาตกกระทบแผ่นกระดาษ ส่วนหนึ่งของแสงจะสะท้อนหักเหผ่านทะลุ และถูกดูดกลืนไว้ในเนื้อกระดาษ ในการวัดคุณสมบัติด้านแสงของกระดาษจะวัดจากแสงที่แพร่กระจาย (Diffusion) แล้วสะท้อนหรือทะลุผ่านเนื้อกระดาษ สิ่งที่ตามองเห็นก็คือ คุณสมบัติด้านแสงของกระดาษนั่นเอง

การที่จะวัดค่าคุณสมบัติด้านแสงของกระดาษขึ้นอยู่กับองค์ประกอบที่สำคัญ 3 ส่วน คือ

1. แหล่งกำเนิดแสงและชนิดของแสง
2. กระดาษที่จะวัดค่า
3. เครื่องมือวัดผลที่แสงกระทำต่อแผ่นกระดาษ และแปลผลออกมาเป็นตัวเลข

1.2 ความสำคัญของการวัดค่าความขาวสว่างในอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษ

ในอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษ ค่าความขาวสว่างเกิดจากการวัดค่าการสะท้อนของแสงสีน้ำเงินเมื่อกระทบบนผิวกระดาษ ดังแสดงในรูปที่ 5

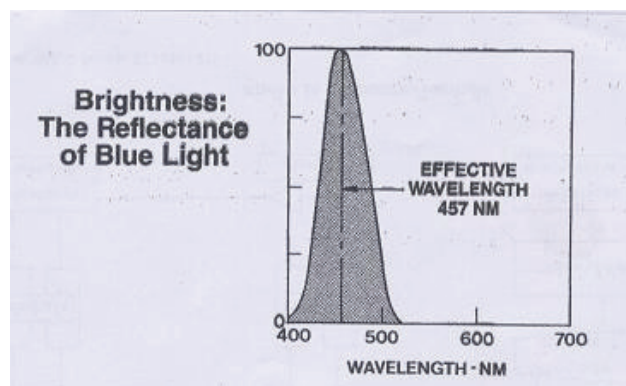


Figure 5 The amount of the reflectance of blue lights.



ความขาวสว่างนั้น ไม่ใช้การวัดแสงสีน้ำเงินในช่วงความยาวคลื่นใดก็ได้ แต่เป็นแสงสีน้ำเงินในช่วงความยาวคลื่นจำเพาะตามที่กำหนดไว้ในมาตรฐาน TAPPI T452 และมาตรฐาน ISO 2469 ทั้งสองมาตรฐานนั้นกำหนดการวัดค่าสะท้อนแสงไว้ที่ 457 นาโนเมตร ตามที่แสดงในรูปที่ 6

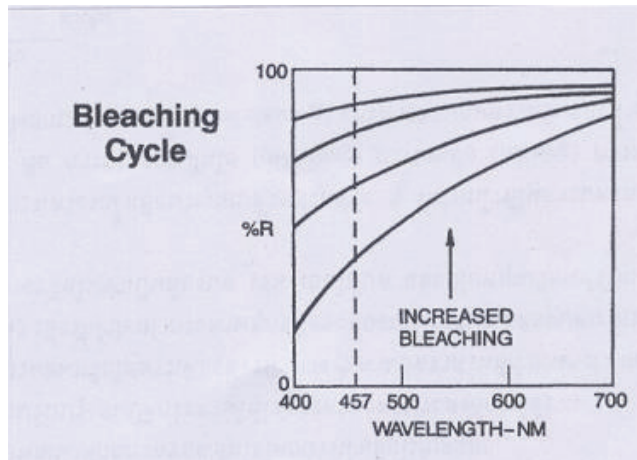


Figure 6 The change which occur in the spectrophotometric curve for pulp throughout the bleaching cycle.

รูปที่ 6 แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของสัณฐานการฟอกเยื่อ ซึ่งเห็นได้ชัดว่า ในช่วงความยาวคลื่นสั้น (น้ำเงิน – เขียว) มีความเปลี่ยนแปลงของสีสูง ส่วนในช่วงความยาวคลื่นยาว (แดง) มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นการศึกษาคความขาวสว่างจึงควรเลือกวัดที่ความยาวคลื่นในช่วงแสงสีน้ำเงิน

การวัดความขาวสว่างในอุตสาหกรรมกระดาษนั้น จะต้องเป็นไปตามวัตถุประสงค์ 3 ข้อคือ

1. อ่านได้ค่าเดียวกัน
2. สัมพันธ์กับที่สายตามองเห็น
3. ตรงกับมาตรฐานทางอุตสาหกรรม

ซึ่งเป็นไปได้ยาก เพราะเครื่องมือสอบเทียบความขาวสว่างของกระดาษมีอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดหลายอย่าง เช่น ไฟได้เซลไฟ และ ฟิลเลอร์ ทำให้การสอบเทียบเป็นไปได้ยาก และมีค่าใช้จ่ายสูง

กระดาษอ้างอิงมาตรฐานที่สมบูรณ์จะต้องมีคุณสมบัติทางทัศนศาสตร์ดังต่อไปนี้

- เรียบ
- มีสีขาว
- มีความทึบแสง
- มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
- ไม่มันวาว
- ไม่ขึ้นกับทิศทาง
- มีความเสถียร

อย่างไรก็ตาม ไม่มีวัสดุใดในอุตสาหกรรมกระดาษมีคุณสมบัติอันเป็นอุดมคติดังนี้ ดังนั้นจึงเป็นสิ่งสำคัญที่เครื่องมือที่ใช้ในการวัดมี Geometry, Photometry และ Spectral response ใกล้เคียงกัน

Geometry

ในการวัดความขาวสว่าง ปัจจัยด้าน Geometry ที่ใช้กันทั่วไป แสดงอยู่ในรูปที่ 7

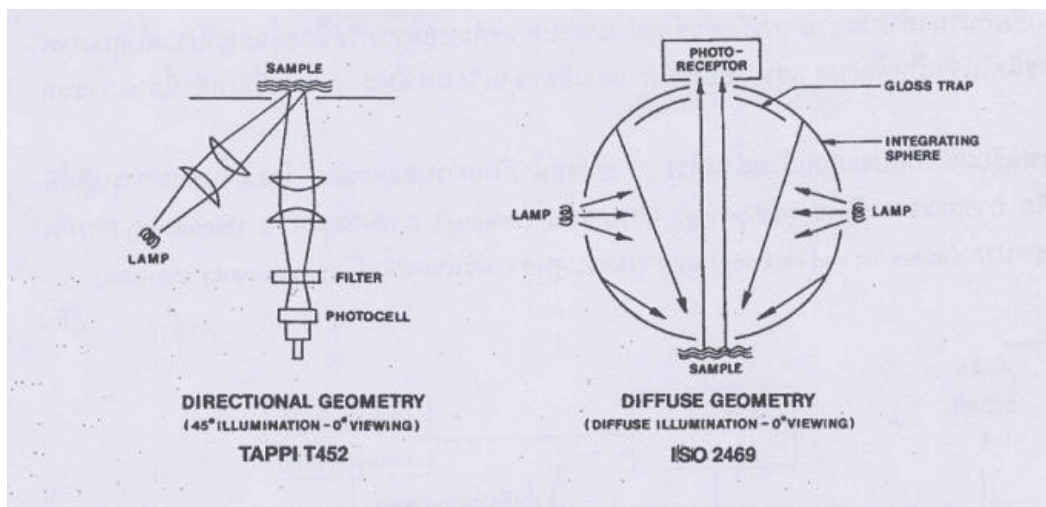


Figure 7 Examples of different geometry employed in pulp and paper brightness testers.

ซึ่งมีรายละเอียดใน TAPPI T452 และยังมีตัวแปรสำคัญอื่นๆ อีกเช่น พื้นที่ มุม และอื่นๆ เนื่องจากคุณสมบัตินี้ขึ้นอยู่กับทิศทาง ดังนั้นถ้ากระดาษถูกวัดโดยใช้เครื่องมือต่างกัน ผลที่ได้รับก็จะต่างกัน นอกจากนี้ปัจจัยนี้ยังขึ้นอยู่กับความเป็นเนื้อเดียวกันด้วย การวัดความขาวสว่างจึงต้องมีการวัดค่านี้หลายครั้งเพื่อให้ได้ค่าที่เชื่อถือได้

Photometry

ปัจจัย Photometry สามารถอธิบายได้ด้วยความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงของเครื่องมือที่มีปฏิริยากับแสง ซึ่งแสดงในรูปที่ 8

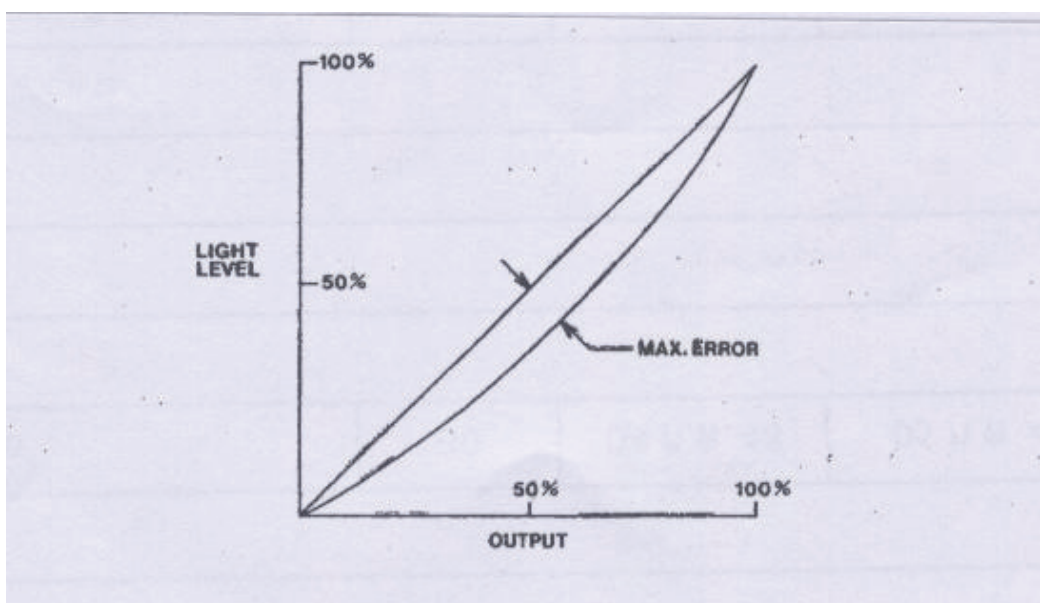


Figure 8 Photometric linearity.



Spectral response

องค์ประกอบสำคัญของเครื่องมือสีอย่างที่มีผลกระทบต่อ Spectral response ในการวัดความขาวสว่างแสดงได้ดังรูปที่ 9

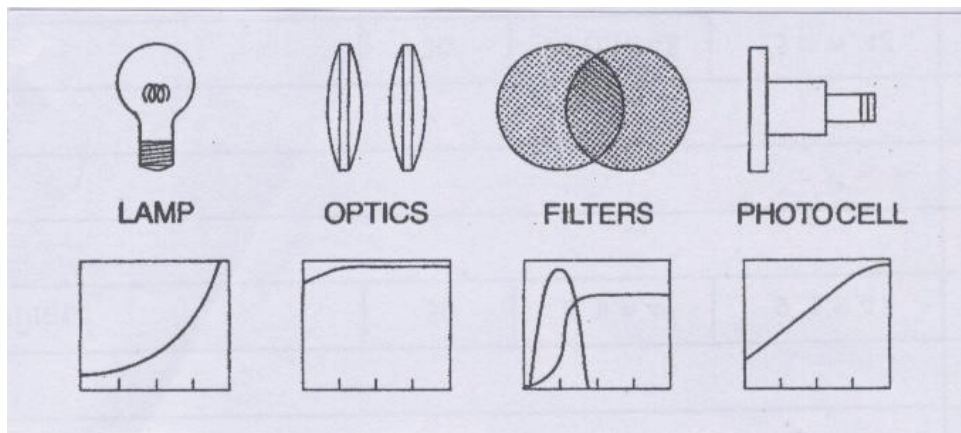


Figure 9 Elements affecting spectral response in measuring brightness.

ดังนั้นการเลือกเครื่องมือแต่ละชนิดจึงมีความสำคัญ และส่วนประกอบต่างๆ ควรจะเป็นไปตามมาตรฐานที่กำหนดเอาไว้ การวัดค่าความขาวสว่างโดยทั่วไปส่วนใหญ่จะวัดที่

Standard illuminant C ซึ่งเป็นตัวแทนของ daylight หรือแสงกลางวันที่อุณหภูมิสี 6774 องศาเคลวิน

Standard illuminant D₆₅ ซึ่งเป็นตัวแทนของ daylight หรือแสงกลางวันที่อุณหภูมิสี 6504 องศาเคลวิน [1, 7-9]

การวัดความขาวสว่างให้ถูกต้องมีความสำคัญเป็นอย่างมาก เนื่องจากหากมีความผิดพลาด จะทำให้เกิดความสูญเสียทางด้านเศรษฐกิจเป็นอย่างสูง

อุตสาหกรรมกระดาษที่ผลิตกระดาษที่มีค่าความขาวสว่างไม่เป็นไปตามมาตรฐาน สามารถประเมินความสูญเสียได้ดังตารางที่ 2

Table 2 Estimation of economic loss of pulp and paper industries per year in case of incorrect brightness measurement by 2 percent.

ช่วงความขาวสว่าง	ความสูญเสียต่อปี* เมื่อค่าความขาวสว่างผิดพลาดไปร้อยละ 2 (บาท)
70.00	2,006,400
80.00	5,526,400
85.00	12,540,000
90.00	55,246,400

* ตั้งสมมติฐานว่าผลผลิตเยื่อที่ฟอกแล้วเป็น 500 ตันต่อวัน

ดังนั้นค่าความขาวสว่างจึงมีความสำคัญเป็นอย่างมากสำหรับอุตสาหกรรมกระดาษ

1.3 วัสดุมาตรฐานอ้างอิงในอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษ

อุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษนั้นมีความพิเศษต่างจากอุตสาหกรรมอื่นๆ ในการจัดการกับมาตรฐานการสอบเทียบและระบบวัสดุมาตรฐานอ้างอิง โดยที่ ISO TC6 (Paper, board and pulps) เป็นผู้ให้การรับรองห้องปฏิบัติการที่สามารถผลิตวัสดุมาตรฐานอ้างอิงเอง

วัสดุมาตรฐานอ้างอิงสำหรับสอบเทียบเครื่องมือนั้นแบ่งออกเป็นสองประเภท

1. วัสดุมาตรฐานอ้างอิงสำหรับการถ่ายทอดค่า (Transfer Standard) ใช้ในการถ่ายทอดค่าจากเครื่องมือหนึ่งไปสู่อีกเครื่องมือหนึ่ง
2. วัสดุมาตรฐานอ้างอิงสำหรับการสอบเทียบ (Working Standard) ใช้ในการสอบเทียบเครื่องมือระหว่างการใช้งาน

ตามหลักการของ ISO 2469 [2] ได้จัดลำดับการสอบเทียบค่ามาตรฐานการวัดเอาไว้ดังนี้

IR1 : The perfect reflecting diffuser (absolute reflectance)

ระดับต้นกำเนิดหรือปฐมภูมิซึ่งเป็นทฤษฎี

IR2 : Standardizing laboratories

ระดับทุติยภูมิ มีอยู่ 2 แห่งคือ National Research Council of Canada (NRC) ประเทศแคนาดา และ PTB ประเทศเยอรมนี

IR3 : Authorized laboratories

ระดับตติยภูมิ หรือ Optical Properties Authorized Laboratories (OPALs)

ซึ่งเป็นห้องปฏิบัติการที่ได้รับการรับรองจาก ISO TC6 ปัจจุบันมี 5 แห่งคือ

- Technidyne Laboratory Services (TLS) ประเทศสหรัฐอเมริกา
- Pulp and Paper Research Institute of Canada (PAPRICAN) ประเทศแคนาดา ปัจจุบันเปลี่ยนรูปแบบองค์กรและเปลี่ยนชื่อเป็น FPIInnovations
- Finnish Pulp & Paper Institute (KCL) ประเทศฟินแลนด์
- Swedish Pulp and Paper Research Institute (STFI) ประเทศสวีเดน ปัจจุบันเปลี่ยนรูปแบบองค์กรและเปลี่ยนชื่อเป็น Innventia
- Centre Technique du Papier (CTP) ประเทศฝรั่งเศส

ลำดับการผลิตวัสดุมาตรฐานอ้างอิงแสดงในตารางที่ 3

Table 3 ลำดับการผลิตและการใช้วัสดุมาตรฐานอ้างอิง

ห้องปฏิบัติการ	กิจกรรม	วัสดุมาตรฐานอ้างอิง
ISO Standardizing (NRC และ PTB)	ประมวลค่า IR1 ประเมินค่า IR2 จากค่า IR1	IR2 (Level 2 standard)
ISO Authorized (OPALs : TLS, FPIInnovations, KCL, Innventia และ CTP)	ประเมินค่า IR3 จากค่า IR2	IR3 (Level 3 standard)
Testing (ห้องปฏิบัติการทั่วไป)	สอบเทียบเครื่องมือโดยใช้ IR3	



กระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษลำดับ IR3 นั้นประกอบด้วยกระดาษอ้างอิงมาตรฐาน 4 ชนิด คือ

1. Fluorescence
2. ความขาวสว่าง 90
3. ความขาวสว่าง 70
4. ความขาวสว่าง 60

เช่น ชุดกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษของ TLS ในรูปที่ 10

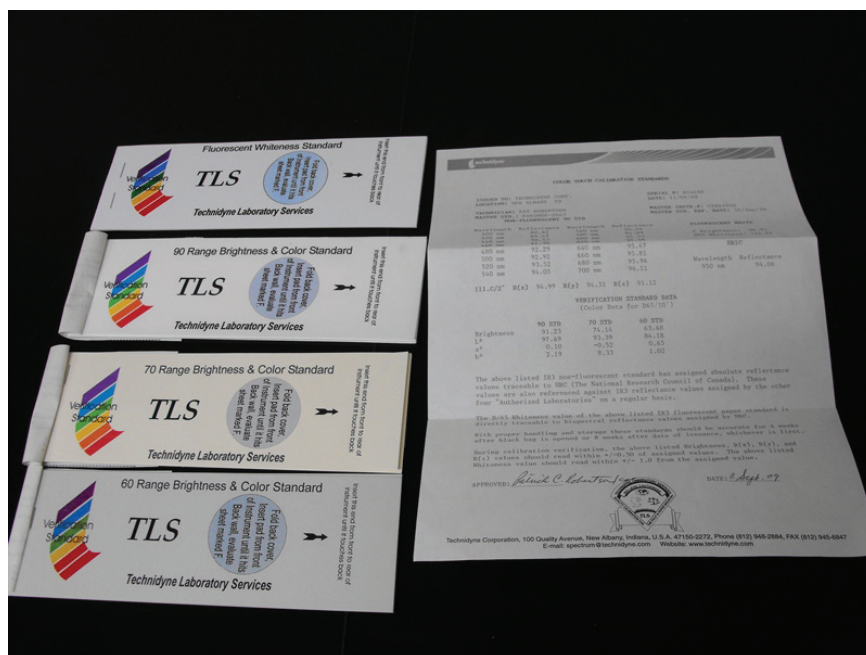


Figure 10 One set of Technidyne Laboratory Services' Paper Tabs (reference paper) consists of one pack of fluorescence paper, one pack of brightness 90 paper, one pack of brightness 70 paper and one pack of brightness 60 paper, and a certification states the issued values.

ทั้งนี้เพื่อให้การสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษครอบคลุม Parameter ต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. Geometry ตรวจสอบโดยกระดาษอ้างอิงมาตรฐานที่ความขาวสว่าง 60 ถ้าหากว่าพื้นที่และมุมของเครื่องมือไม่ถูกต้อง ค่าที่ได้จะคลาดเคลื่อนไป
2. Photometric Linearity การใช้กระดาษอ้างอิงมาตรฐานในระย 90, 70 และ 60 เพื่อให้แน่ใจว่าค่าความสัมพันธ์ที่ได้เป็นเส้นตรงตลอดระยะเวลาการใช้งาน
3. Spectral response กระดาษอ้างอิงมาตรฐานทั้ง 4 ชนิดใช้ในการตรวจการคลาดเคลื่อนของความยาวคลื่นในเครื่องมือ
4. Fluorescence กระดาษอ้างอิงมาตรฐานชนิด Fluorescence ใช้ในการสอบเทียบระดับของพลังงานอัลตราไวโอเล็ตในเครื่องมือ [1-6]

ปัจจุบันนี้แม้ว่าประเทศไทยจะมีเครื่องมือที่ทันสมัยในการวัดค่าความขาวสว่างของกระดาษ แต่ยังคงต้องสั่งซื้อวัสดุมาตรฐานอ้างอิงสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษลำดับ IR3 จากห้องปฏิบัติการมาตรฐานที่ได้รับการรับรองจาก ISO (ISO Authorized laboratories) ในราคาแพง ผู้วิจัยจึงมุ่งเน้นที่จะผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษให้มีมาตรฐานเทียบเท่ากับต่างประเทศ เพื่อลดต้นทุนการผลิตให้กับอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษในประเทศไทย รวมทั้งตั้งเป้าหมายเพื่อเป็นห้องปฏิบัติการมาตรฐานที่ได้รับการรับรองจาก ISO เป็นแห่งที่ 6 ของโลก

สำหรับบทความนี้จะกล่าวถึงการผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษชนิด Fluorescence

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 วิธีการคัดเลือกกระดาษเพื่อนำมาผลิตเป็นกระดาษอ้างอิงมาตรฐานระดับ Fluorescence

กระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษลำดับ IR3 ชนิด Fluorescence ของห้องปฏิบัติการมาตรฐานที่ได้รับการรับรองจาก ISO ทั้ง 5 แห่งนั้น มีค่า C Brightness หรือค่าความขาวสว่างจาก Illuminant C ประมาณ 100 ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับกระดาษถ่ายเอกสารทั่วไป

ความขาวสว่างของกระดาษนั้นเกิดจากปัจจัยในการผลิตหลายอย่าง โดยเฉพาะกรรมวิธีการฟอกเยื่อและการใส่สารเติมแต่งต่างๆ เป็นกระบวนการเฉพาะของแต่ละโรงงานผลิตเยื่อและกระดาษ ปัจจุบันกรรมวิธีการผลิตกระดาษในอุตสาหกรรมนั้นก้าวหน้าไปมาก การผลิตกระดาษให้มีความเรียบ มีสีขาว มีความทึบแสง เป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มันวาว และไม่ขึ้นกับทิศทางนั้น ไม่ใช่ปัญหาอีกต่อไป

ตามธรรมชาติของเยื่อและกระดาษนั้น เมื่อถูกแสงเป็นระยะเวลานานจะเกิดการกลับสี (yellowing) ทำให้สีของกระดาษเปลี่ยนแปลงไป สำหรับกระดาษที่จะนำมาผลิตเป็นกระดาษอ้างอิงมาตรฐานนั้น จะต้องมีความเสถียรสูง ไม่เกิดการเปลี่ยนสีเมื่อถูกแสงเป็นระยะเวลานาน

การทดสอบว่ากระดาษนั้นมีความเสถียรมากน้อยเพียงใดนั้น สามารถทดสอบเบื้องต้นได้โดยการนำกระดาษที่ต้องการทดสอบมาทดสอบตามมาตรฐาน ISO 2469 โดยวัดค่าความขาวสว่างทุก 10 นาทีเป็นระยะเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง โดยที่ระหว่างนั้นตัวอย่างกระดาษอยู่ภายใต้ต้นกำเนิดแสงตลอดเวลา ถ้าตัวอย่างกระดาษมีความเหมาะสมที่จะนำไปผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐาน ค่าความขาวสว่างจะต้องไม่เปลี่ยนแปลงไปมากกว่า 0.3

ผู้วิจัยได้นำกระดาษถ่ายเอกสารที่ผลิตในประเทศไทยซึ่งมีค่า C Brightness ประมาณ 100 มาทดสอบด้วยวิธีนี้จำนวน 3 ตราสินค้า ผลการทดสอบถูกแสดงในตารางที่ 4



Table 4 Results of stability testing of printing paper samples that were produced in Thailand.

ระยะเวลา (นาที)	ค่า C Brightness ของ		
	ตราสินค้า A	ตราสินค้า B	ตราสินค้า C
0	100.98	98.36	100.12
10	100.80	98.07	99.92
20	100.62	97.88	99.75
30	100.44	97.60	99.66
40	100.25	97.31	99.45
50	99.92	97.03	99.33
60	99.65	96.80	99.14
ความแตกต่างของค่า ความขาวสว่างในระยะเวลา 60 นาที	1.33	1.56	0.98

จากตารางที่ 4 พบว่า ไม่มีตัวอย่างกระดาษถ่ายเอกสารที่ผลิตในประเทศไทยมีความเสถียรพอที่จะใช้ผลิตเป็นกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษเลย

เนื่องจากอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษมีความพิเศษต่างจากอุตสาหกรรมอื่นๆ ในการจัดการกับมาตรฐานการสอบเทียบและระบบวัดมาตรฐานอ้างอิง โดยมีการร่วมมือกันระหว่างห้องปฏิบัติการมาตรฐานที่ได้รับการรับรองจาก ISO ทั้ง 5 แห่ง คือ TLS, FPIInnovations, KCL, Innventia และ CTP ในการทดสอบและคัดเลือกกระดาษเพื่อนำมาผลิตเป็นกระดาษอ้างอิงมาตรฐาน ซึ่งนอกจากการทำการทดสอบเบื้องต้นโดยวิธีที่ได้กล่าวไปแล้ว ยังมีการนำตัวอย่างกระดาษต่างๆ ทั่วโลก ที่มีค่าความขาวสว่างเหมาะสมมาวางไว้ภายใต้แสงไฟนีออนเป็นระยะเวลาหลายเดือนเพื่อตรวจสอบค่าความเสถียรของตัวอย่างกระดาษนั้นๆ จนสามารถคัดเลือกกระดาษที่ใช้ในการผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานได้

เพื่อให้การผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษของแต่ละห้องปฏิบัติการมีความคลาดเคลื่อนจากกันน้อยที่สุด ห้องปฏิบัติการทั้ง 5 แห่งจึงใช้กระดาษแบนด์เดียวกันและผลิตกระดาษเดียวกันในการผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐาน ทางผู้วิจัยได้รับการอนุเคราะห์ข้อมูลจาก TLS และได้ใช้กระดาษแบบเดียวกับห้องปฏิบัติการมาตรฐานที่ได้รับการรับรองจาก ISO ทั้ง 5 แห่งในการผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษชนิด Fluorescence

2.2 วิธีการผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษระดับ Fluorescence

2.2.1. การปรับสภาวะของกระดาษ

หลังจากที่สั่งซื้อกระดาษ Fluorescence แบบเดียวกับที่ห้องปฏิบัติการมาตรฐานที่ได้รับการรับรองจาก ISO ทั้ง 5 แห่งใช้ผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษมาแล้ว กระดาษที่สั่งซื้อมาจะต้องถูกนำมาปรับสภาวะในห้องปฏิบัติการที่มีการควบคุมอุณหภูมิที่ 23 ± 1 องศาเซลเซียส และความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 ± 2 ตลอด 24 ชั่วโมง เป็นระยะเวลา 6 เดือน เพื่อให้กระดาษที่เดินทางมาจากต่างประเทศเป็นระยะเวลานาน ได้คืนสู่สภาวะเสถียร



Figure 11 Pulp and paper subdivision of the Physics and Engineering division of Department of Science Services' Optical laboratory. The temperature is controlled at $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$ and the humidity is controlled at 50 ± 2 percent for 24 hours per day.

2.2.2. ตัดกระดาษให้มีขนาดเหมาะสม

นำกระดาษที่ถูกปรับสภาพจนเสถียรแล้วมาตัดให้อยู่ในขนาดที่เหมาะสมกับการใช้งาน (ไม่มีการกำหนดขนาด เพียงแต่จะต้องมีพื้นที่สำหรับใช้วัดเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดไม่ต่ำกว่าหนึ่งนิ้วครึ่ง) และนำมาซ้อนกันอย่างน้อย 10 แผ่นเพื่อให้เกิดความทึบแสง ใช้ที่เย็บกระดาษเย็บกระดาษทั้งปึกติดกัน ให้แน่น

2.2.3. สอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษ

สำหรับห้องปฏิบัติการที่มุ่งเน้นที่จะเป็นห้องปฏิบัติการมาตรฐานที่ได้รับการรับรองจาก ISO นั้นจะต้องมีเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษ 2 เครื่อง โดยที่เครื่องหนึ่งนั้นเป็นเครื่องหลักและอีกเครื่องหนึ่งเป็นเครื่องสำรอง โดยปกติแล้วจะใช้เครื่องหลักในการผลิตและตรวจเช็คคุณภาพกระดาษอ้างอิงมาตรฐานเบื้องต้น และใช้เครื่องสำรองในการตรวจเช็คคุณภาพของกระดาษอ้างอิงมาตรฐานที่ผลิตได้อีกครั้ง เพื่อให้แน่ใจว่า กระดาษอ้างอิงมาตรฐานได้รับการให้ค่าที่ถูกต้อง เป็นการป้องกันความผิดพลาดที่อาจเกิดขึ้น รวมทั้งหากเครื่องหลักเกิดปัญหา ก็สามารถใช้เครื่องสำรองในการผลิตได้เช่นกัน เพราะการผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานจะต้องผลิตอย่างต่อเนื่องเป็นประจำ ไม่สามารถเว้นระยะได้

ห้องปฏิบัติการทางทัศนศาสตร์ของกลุ่มเยื่อและกระดาษ โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ ใช้เครื่อง Color Touch PC เป็นเครื่องหลักและ Color Touch เป็นเครื่องสำรองดังรูปที่ 12



Figure 12 Brightness testers in Pulp and paper subdivision of the Physics and Engineering division of Department of Science Services' Optical laboratory; Colour Touch PC (left) and Colour Touch (right).

สำหรับ OPALs นั้น การสอบเทียบเครื่องมือจะใช้วัสดุมาตรฐานอ้างอิงลำดับ IR2 (Labsphere) ซึ่งได้รับการสอบเทียบจาก NRC เป็นประจำทุกปี แต่เนื่องจากห้องปฏิบัติการทางทัศนศาสตร์ของกลุ่มเยื่อและกระดาษยังไม่ได้รับการยอมรับการใช้วัสดุมาตรฐานอ้างอิงลำดับ IR2 จึงทำการสอบเทียบโดยใช้กระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษลำดับ IR3 ของ TLS เนื่องจาก TLS เป็นหนึ่งใน OPALs ซึ่งมีเพียง 5 แห่งในโลกที่ได้รับการรับรองว่ากระดาษอ้างอิงมาตรฐานที่ผลิตได้ สามารถทวนสอบได้ถึงระดับ IR2 เป็นที่ยอมรับในระดับโลก สามารถใช้อ้างอิงได้ การใช้ IR3 ของ TLS แทนการใช้ IR2 โดยตรงมีข้อเสียคือ ค่า Uncertainty จะใหญ่มากขึ้น แต่เนื่องจาก OPALs มีมติตรงกันว่า ไม่มีการระบุค่า Uncertainty ลงในใบ certification ดังนั้นการใช้ IR3 ของ TLS สอบเทียบเครื่องมือเพื่อใช้ในการทดลองผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานเบื้องต้น จึงเป็นที่ยอมรับได้ในอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษ

การสอบเทียบนั้นทำตามขั้นตอนที่เครื่องมือกำหนด โดยใช้ Black body ควบคุมไปกับชุดกระดาษอ้างอิงมาตรฐานทั้ง 4 ชนิด คือ Fluorescence, ความขาวสว่าง 90, 70 และ 60 สำหรับห้องปฏิบัติการทั่วไปนั้น หลังจากสอบเทียบเครื่องมือขั้นพื้นฐานและทวนสอบแล้ว ค่าความขาวสว่างจะต้องไม่คลาดเคลื่อนเกิน 0.3 ซึ่งการสอบเทียบขั้นพื้นฐานที่ทำตามลำดับที่เครื่องมือกำหนดนั้นเพียงพอ แต่สำหรับห้องปฏิบัติการที่ต้องการใช้เครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษในการผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษตามการกำหนดของ ISO TC6 และ OPALs การทวนสอบค่าความขาวสว่าง (C brightness) จะต้องไม่คลาดเคลื่อนเกิน 0.15 และค่าความขาว (D65 Whiteness) ไม่เกิน 0.3 ดังนั้นจะต้องมีการทำการสอบเทียบอย่างแม่นยำ (Accurate Calibration) โดยการปรับเครื่องวัดความขาวสว่างเพิ่มเติมตามวิธีการที่ OPALs กำหนด ซึ่งผู้วิจัยได้รับการอบรมวิธีการสอบเทียบอย่างแม่นยำนี้โดย Mr. Patrick Robertson ผู้เคยเป็นผู้จัดการห้องปฏิบัติการของ TLS และเป็นหนึ่งในคณะกรรมการวิชาการของ OPALs ซึ่งคิดค้นวิธีนี้ขึ้น

2.2.4. การให้ค่ากระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษระดับ Fluorescence หลังจากเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษได้รับการสอบเทียบอย่างแม่นยำแล้ว จึงสามารถให้ค่าที่ถูกต้องของกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษทุกชนิดได้

กระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษชนิด Fluorescence นั้น ผู้ผลิตจะต้องให้ค่า D65 Whiteness และ "ISO" or "C" Brightness ซึ่งกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษชนิด Fluorescence นี้สามารถทวนสอบได้ถึงกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษลำดับ IR3 ของ TLS

ชุดกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษที่กลุ่มเยื่อ และกระดาษโครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการผลิตได้แสดงในรูปที่ 13

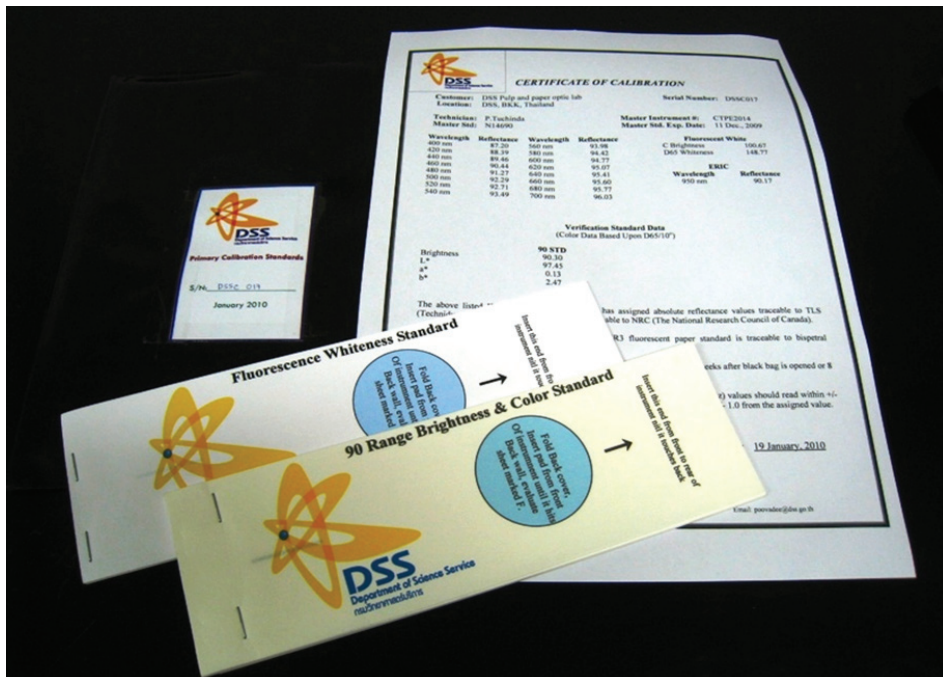


Figure 13 One set of Department of Science Services' Paper Tabs (reference paper) consists of one pack of fluorescence paper, one pack of brightness 90 paper and a certification states the issued values.

2.2.5. การเปรียบเทียบผลระหว่างห้องปฏิบัติการอ้างอิง

เมื่อผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษชนิด Fluorescence ได้แล้ว ผู้วิจัยได้รับการอนุเคราะห์จาก Mr. Patrick Robertson ผู้จัดการของห้องปฏิบัติการของ Technidyne Laboratory Services (TLS) ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งเป็นหนึ่งใน Optical Properties Authorized Laboratories (OPALs) หรือห้องปฏิบัติการมาตรฐานที่ได้รับการรับรองจาก ISO ในการตรวจสอบคุณภาพ โดยผู้วิจัยได้ส่งกระดาษอ้างอิงมาตรฐานที่ผลิตได้ไปตรวจสอบคุณภาพตั้งแต่เดือนตุลาคม 2552 เป็นประจำทุกเดือนจนถึงปัจจุบัน ด้วยการเปรียบเทียบค่า 2 ค่าคือ ค่าความขาวสว่าง (C brightness) และค่าความขาว (D65 Whiteness)



ตลอดระยะเวลาที่ทาง Technidyne Laboratory Services ตรวจสอบคุณภาพของกระดาศ้างอิงมาตรฐานชนิด Fluorescence ที่กรมฯ ผลิตได้นั้น พบว่า คุณภาพโดยเฉลี่ยของกระดาศ้างอิงมาตรฐานอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ คือ ทาง Technidyne Laboratory Services วัดค่าความขาวสว่าง (C brightness) ของกระดาศ้างอิงมาตรฐานที่ส่งไปไม่แตกต่างกัน 0.15 และค่าความขาว (D65 Whiteness) ไม่แตกต่างกัน 0.3

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

ห้องปฏิบัติการทางทัศนศาสตร์ของกลุ่มเยื่อและกระดาษ โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ มีความสามารถในการผลิตกระดาศ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาศ้างอิง IR3 ได้สองชนิดคือ Fluorescence และความขาวสว่าง 90 ได้ตั้งแต่เดือนตุลาคม ปี 2552 และได้ส่งเปรียบเทียบกับ TLS เป็นประจำทุกเดือน จนถึงปัจจุบัน ซึ่งปรากฏว่ากระดาศ้างอิงมาตรฐานฯ ทั้งสองชนิดที่กลุ่มเยื่อและกระดาษผลิตได้อยู่ในเกณฑ์ที่สามารถยอมรับ และนำไปใช้ในการสอบเทียบเครื่องมือได้ และได้ส่งให้ห้องปฏิบัติการของอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษในประเทศไทยทดลองใช้จำนวน 13 แห่ง ตั้งแต่เดือนกุมภาพันธ์ ปี 2553 เป็นประจำทุกเดือน

ขณะนี้ผู้วิจัยกำลังอยู่ในระหว่างทดลองผลิตกระดาศ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างชนิดความขาวสว่าง 70 และ 60 ซึ่งเมื่อผลิตได้แล้ว ก็จะสามารถใช้สอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาศ้างอิงได้ครบทุก parameters

ขั้นตอนต่อไปคือการดำเนินการเพื่อขอรับรองจาก ISO TC6 เพื่อเป็นห้องปฏิบัติการมาตรฐานอ้างอิงที่ได้รับการรับรองจาก ISO เป็นแห่งที่หกของโลกเช่นเดียวกับ OPALs ทั้งห้าแห่ง ซึ่งผู้วิจัยจำเป็นต้องได้รับการอบรมการสอบเทียบอย่างแม่นยำด้วยการใช้วัสดุมาตรฐานอ้างอิงลำดับ IR2 เพื่อให้ชุดกระดาศ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาศ้างอิงที่ผลิตได้สามารถทดสอบได้ถึงลำดับ ISO Level 2 เช่นเดียวกับ OPALs ทั้งห้าแห่ง ซึ่งจะต้องได้รับการอบรมจากหนึ่งในห้าของผู้จัดการของ OPALs โดยตรงจำนวน 3 คอร์ส ใช้เวลาทั้งหมด 2 ปี

เมื่อสามารถสอบเทียบอย่างแม่นยำด้วยการใช้วัสดุมาตรฐานอ้างอิงลำดับ IR2 และผลิตกระดาศ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างได้ทั้ง 4 ชนิดคือ Fluorescence, ความขาวสว่าง 90, 70 และ 60 ซึ่งทดสอบได้ถึงลำดับ ISO Level 2 เช่นเดียวกับ OPALs ทั้งห้าแห่งแล้ว ก็จะสามารถแสดงความจำนงกับ ISO TC6 เพื่อขอการรับรองเป็นห้องปฏิบัติการมาตรฐานที่ได้รับการรับรองจาก ISO เช่นเดียวกับ OPALs ทั้ง 5 แห่งได้ ในขั้นตอนนี้ผู้วิจัยจะต้องผลิตกระดาศ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาศ้างอิงทั้ง 4 ชนิด ส่งให้กับ OPALs ทั้ง 5 แห่งทุกเดือนเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 2 ปี เพื่อให้ OPALs ทั้ง 5 แห่งได้ตรวจสอบคุณภาพของกระดาศ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาศ้างอิงที่ผลิตได้ เมื่อ OPALs ทั้ง 5 แห่งเห็นพ้องต้องกันว่า กระดาศ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาศ้างอิงที่ผลิตได้มีคุณภาพเป็นที่ยอมรับ ทาง ISO TC6 จะส่งผู้เชี่ยวชาญมาทำการประเมินห้องปฏิบัติการของกลุ่มเยื่อและกระดาษ โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ ต่อไป

โดยสรุปจากความก้าวหน้า ณ ปัจจุบันนี้ ผู้วิจัยจะต้องใช้เวลาอีกอย่างน้อย 3 ปี โดยที่ได้รับการสนับสนุนจากกรมวิทยาศาสตร์บริการอย่างเต็มที่และสม่ำเสมอ ห้องปฏิบัติการทางทัศนศาสตร์ของกลุ่มเยื่อและกระดาษ โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม จึงจะสามารถเป็น OPALs แห่งที่ 6 ที่ได้รับการรับรองจาก ISO และกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างที่ผลิตได้ ก็จะได้รับ การรับรองจาก ISO เป็นวัสดุมาตรฐานอ้างอิงลำดับ IR3 เทียบเท่ากับกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษที่ทาง OPALs ผลิตได้เช่นเดียวกัน

4. สรุป (Conclusion)

ห้องปฏิบัติการทางทัศนศาสตร์ของกลุ่มเยื่อและกระดาษ โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ สามารถผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษชนิด Fluorescence และความขาวสว่าง 90 ได้ตั้งแต่เดือนตุลาคม ปี 2552 มีการส่งเปรียบเทียบคุณภาพกับ Technidyne Laboratory Services (TLS) ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งเป็นหนึ่งใน Optical Properties Authorized Laboratories (OPALs) หรือห้องปฏิบัติการมาตรฐานที่ได้รับการรับรองจาก ISO เป็นประจำทุกเดือน โดยผลการเปรียบเทียบอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ และมีการส่งตัวอย่างกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษชนิด Fluorescence และความขาวสว่าง 90 ที่ผลิตได้นี้ให้กับห้องปฏิบัติการของโรงงานอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษในประเทศไทยจำนวน 13 แห่งเป็นประจำทุกเดือนตั้งแต่เดือนกุมภาพันธ์ 2553 เป็นต้นมา

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ผู้วิจัยขอแสดงความขอบคุณต่อ Dr. Byron Jordan ประธานของ ISO TC6 (Paper, board and pulps) ที่ให้คำแนะนำในการจัดตั้งห้องปฏิบัติการมาตรฐาน เพื่อมุ่งเน้นในการเป็นห้องปฏิบัติการมาตรฐานที่ได้รับการรับรองจาก ISO TC6 และ Mr. Patrick Robertson อดีตผู้จัดการห้องปฏิบัติการของ Technidyne Laboratory Services (TLS) ประเทศสหรัฐอเมริกา ที่ให้การอนุเคราะห์ข้อมูลของกระดาษที่ Optical Properties Authorized Laboratories (OPALs) ใช้ในการผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษ และอบรมการสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษอย่างแม่นยำตามวิธีที่ Optical Properties Authorized Laboratories (OPALs) กำหนด และให้คำแนะนำในการผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบเทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษ



6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] **Measurement and control of the optical properties of paper.** Technidyne corporation. Second edition. 1996. USA : Ninth Publication : English. BCMP08019600
- [2] [2] International Organization for Standardization. Pulps – Measurement of diffuse blue reflectance factor. ISO 2469 (E), 1994.
- [3] International Organization for Standardization. Pulps – Measurement of diffuse blue reflectance factor (ISO brightness). ISO 3699 (E), 1977.
- [4] International Organization for Standardization. International calibration of testing apparatus -- Nomination and acceptance of standardizing and authorized laboratories. ISO 4094, 2005.
- [5] International Organization for Standardization. International calibration of testing apparatus -- Nomination and acceptance of standardizing and authorized laboratories. ISO 4094, 2005.
- [6] Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Brightness of pulp, paper, and paperboard. Tappi 452, 1998.
- [7] รุ่งอรุณ วัฒนวงศ์. ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับกระดาษ. (เอกสารเผยแพร่) กรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2539.
- [8] สมชาติ รุ่งอินทร์. ความเข้าใจเบื้องต้นเกี่ยวกับงานวิเคราะห์ทดสอบเยื่อและกระดาษ. (เอกสารเผยแพร่) กรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2528
- [9] ณรงค์ วุทธเสถียร. เทคโนโลยีการผลิตกระดาษ คุณสมบัติของกระดาษ ภาค 4 คุณสมบัติด้านทัศนศาสตร์. (เอกสารเผยแพร่) บริษัท แอ็ดวานซ์ อะโกร จำกัด (มหาชน).

การสำรวจคุณภาพน้ำของลุ่มน้ำจัน จังหวัดเชียงราย

The Water Quality Survey of Mae Chan Basin at Chiang Rai Province

วรารณ กิจชัยนุกูล¹* เทพวิฑูรย์ ทองศรี¹ ณตะวัน ทิพย์วิเศษ¹ วสันต์ ธีระพิกานนท์¹ กัญญา ม่วงแก้ว¹ จิระฉัตร ศรีแสน¹ และ วีรภัทร์ ทองอนันต์¹

บทคัดย่อ

ลุ่มน้ำจันเป็นแหล่งน้ำที่สำคัญแห่งหนึ่งของจังหวัดเชียงราย เป็นแหล่งน้ำที่ใช้ในการผลิตน้ำประปา และเป็นแหล่งอนุรักษ์พันธุ์ปลาน้ำจืดที่สำคัญแห่งหนึ่งของจังหวัดเชียงราย ด้วยเหตุนี้การสำรวจคุณภาพของแหล่งน้ำจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง การสำรวจคุณภาพแหล่งน้ำของลุ่มน้ำจันครั้งนี้ แบ่งพื้นที่ในการศึกษาเป็นบริเวณต้นน้ำ กลางน้ำ และท้ายน้ำ เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของคุณภาพน้ำตลอดลำน้ำในช่วงเวลาต่างๆ ผลการศึกษาพบว่า ลุ่มน้ำจันมีการปนเปื้อนของไนโตรเจน เนื่องจากทุกจุดเก็บตัวอย่างมีปริมาณไนเตรทอยู่ในช่วง 9-12 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเกินกว่าค่ามาตรฐานที่กำหนดไว้ ที่ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ในพารามิเตอร์อื่นๆ ที่ใช้เป็นตัวกำหนดคุณภาพประเภทของแหล่งน้ำ พบว่า บริเวณต้นน้ำมีคุณภาพน้ำจัดเป็นประเภทที่ 2 บริเวณกลางน้ำที่ไหลผ่านชุมชน พบว่า มีค่าบีโอดี (BOD) และค่าโคลิฟอร์มแบคทีเรียทั้งหมด (Total Coliform Bacteria) สูงขึ้นอยู่ในระดับคุณภาพแหล่งน้ำประเภทที่ 5 และบริเวณท้ายน้ำ พบว่า ปริมาณบีโอดี และ ปริมาณโคลิฟอร์มแบคทีเรียทั้งหมดลดลง คุณภาพน้ำจัดอยู่ในประเภทที่ 4

Abstract

Mae-Chan Basin is one of the important water resources in Chiang-Rai Province. It was used as raw water to produce tap water and to be fish conservative area; therefore, it is necessary to study Mae-Chan water quality. The area of this study was divided into 3 parts. First part is the beginning of Mae-Chan Basin. Next, is the middle part and the last part is the end of Mae-Chan Basin. The aim of the study is to focus on changing of water quality of Mae-Chan Basin. The results showed that Mae-Chan Basin was Nitrogen polluted because all study area found Nitrate concentration between 9 and 12 mg/L while the standard limit is 5 mg/L. However, other parameters showed that water quality type 2 at the beginning part of Mae-Chan Basin was classified. The middle part of study area, where it passed through communities, BOD and Total Coliform Bacteria were increased and type 5 was classified. Decreasing of BOD and Total Coliform Bacteria was found at the end of Mae-Chan Basin, thus type 4 was classified.

คำสำคัญ : การสำรวจคุณภาพน้ำ, ลุ่มน้ำจัน, จังหวัดเชียงราย

Keywords : Water quality survey, Mae-Chan Basin, Chiang Rai

¹ กลุ่มงานสิ่งแวดล้อม โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author E-mail address: waraporn@dss.go.th



1. บทนำ (Introduction)

สืบเนื่องจากหนังสือสภาผู้แทนราษฎร ที่ สผ 0001/10475 ลงวันที่ 1 ตุลาคม 2553 เรื่อง “การดำเนินการตามข้อหาหรือของสมาชิกสภาผู้แทนราษฎร” ปลัดกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มอบหมายให้กรมวิทยาศาสตร์บริการ ดำเนินการศึกษาค้นคว้าข้อเท็จจริงกรณีปัญหาน้ำท่วมในจังหวัดทางภาคเหนือตอนบน โดยเฉพาะที่จังหวัดเชียงราย ที่มีเหตุการณ์ดินถล่ม กลุ่มงานสิ่งแวดล้อม กรมวิทยาศาสตร์บริการได้รับมอบหมายให้ทำการศึกษาค้นคว้าข้อเท็จจริงของปัญหาดังกล่าว กลุ่มงานสิ่งแวดล้อมได้เดินทางสำรวจพื้นที่ จ.เชียงราย ระหว่างวันที่ 16-19 พฤศจิกายน 2553 โดยเข้าพบกับนายกองค์การบริหารตำบลป่าตึง นายณัฐกรณ์ ใจรังสี และหน่วยงานที่เกี่ยวข้องได้แก่ กำนันตำบลป่าตึง ปลัดองค์การบริหารตำบลป่าตึง นักวิชาการเกษตร ประจำตำบลป่าตึง ผู้ใหญ่บ้าน หมู่ที่ 14 ผู้ใหญ่บ้านหมู่ที่ 8 เจ้าหน้าที่อนุรักษ์ต้นน้ำแม่จัน และเลขานุการนายกองค์การบริหารตำบลป่าตึง เพื่อประชุมหารือถึงประเด็นปัญหาและแนวทางแก้ไข

ต.ป่าตึง อ.แม่จัน จ.เชียงราย จัดตั้งขึ้นเมื่อปี พ.ศ.2514 โดยแยกมาจากตำบลแม่จัน ราษฎรส่วนใหญ่มาจาก จ.เชียงใหม่ และ จ.ลำพูน ในอดีตที่ผ่านมา ต.ป่าตึง จะมีต้นตอเป็นจำนวนมาก ราษฎรจึงตั้งชื่อว่า “ต.ป่าตึง” ขณะนี้มีประชากรจำนวน 21,900 คน 3,267 หลังคาเรือน มีแม่น้ำจันไหลผ่านต้นน้ำจันเกิดจากภูเขาสามเส้า ทิศตะวันตกของอำเภอแม่จันติดเขตรัฐฐานของประเทศเมียนมา ไหลผ่านไปทางทิศตะวันออก จากนั้นไหลไปทางทิศตะวันออกเฉียงเหนือแล้วรวมกับแม่น้ำคำที่ หมู่ 9 บ้านสันมะเค็ด ต.ป่าสัก อ.เชียงแสน จ.เชียงราย จากนั้นไหลลงสู่แม่น้ำโขงที่หมู่ 5 บ้านสบคำ ต.เวียง อ.เชียงแสน จ.เชียงราย มีความยาวประมาณ 85 กิโลเมตร มีฝายหรือทำนบกั้นน้ำ 1 แห่ง ที่ ต.ป่าตึง เป็นฝายเล็กๆ ของเกษตรกรชาวอ.แม่จันและชาวอ.เชียงแสน โดยมีการใช้ประโยชน์จากแม่น้ำจันในเกษตรกรรม คือ การปลูกข้าวมากที่สุดสายหนึ่งในจังหวัดเชียงราย แม้ว่าแม่น้ำจันจะเป็นแม่น้ำสายเล็กๆและไม่ยาวมากก็ตาม ในอดีตปริมาณน้ำจะไม่มีปัญหาในการใช้น้ำการเกษตร แต่ปัจจุบัน มีปัญหาต่างๆ มากมายทั้งที่ได้ทำการแก้ไขไปบ้างแล้ว และยังคงมีการพัฒนาอยู่ตลอดเวลา จากการลงพื้นที่เพื่อหาข้อเท็จจริงกรณีปัญหาดินถล่มในจังหวัดเชียงราย คณะทำงานเห็นว่าในส่วนของกลุ่มงานสิ่งแวดล้อม กรมวิทยาศาสตร์บริการ สามารถให้ความช่วยเหลือในด้านการตรวจวัดคุณภาพน้ำบริเวณแม่น้ำจัน เนื่องจากกลุ่มน้ำจันมีความสำคัญต่อประชาชนใน จังหวัดเชียงราย เพราะเป็นแหล่งน้ำเพื่อผลิตน้ำประปาให้กับประชาชนในจังหวัดเชียงราย นอกจากนี้ยังมีแหล่งอนุรักษ์พันธุ์ปลาน้ำจืด บ้านปางสา ต.ป่าตึง อ.แม่จัน การตรวจวิเคราะห์คุณภาพน้ำจึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง ลักษณะภูมิประเทศของจังหวัดเชียงราย ส่วนใหญ่เป็นภูเขา ทิศตะวันออกเป็นที่ราบ ทิศเหนือและทิศใต้เป็นทุ่งนาและที่ราบ มีภูเขาตั้งอยู่ทั้งสองด้าน ที่ราบลุ่มอยู่ตรงกลางมีแม่น้ำจันไหลผ่าน ดังแสดงในรูปที่ 1



Figure 1 แผนที่ตั้งของพัฒนาที่ดิน ลุ่มน้ำแม่เงิน (น้ำแม่คำ) ลุ่มน้ำโดยแม่เงิน ลุ่มน้ำห้วยแม่เงิน และลุ่มน้ำวัง[1]



2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 จุดเก็บตัวอย่าง การสำรวจคุณภาพน้ำลุ่มน้ำจันในพื้นที่จังหวัดเชียงราย เริ่มเก็บตัวอย่างตั้งแต่เดือนมีนาคม 2554 จนถึงเดือน กันยายน 2554 โดยทำการเก็บทั้งหมด 4 ครั้งๆ ละ 12 จุด (แสดงในรูปที่ 2) โดยกำหนดจุดเก็บตัวอย่างครอบคลุมพื้นที่ใช้น้ำตลอดลุ่มน้ำจันทั้งหมด เพื่อศึกษาคุณภาพน้ำบริเวณต้นน้ำ กลางน้ำ ท้ายน้ำจุดบรรจบของแม่น้ำจันกับแม่น้ำคำ และจุดบรรจบของแม่น้ำคำกับแม่น้ำโขง ดังนี้

- 1) สถานีที่ 1-4 บริเวณต้นน้ำ (สถานีที่1 สะพานหน้าหมู่บ้านรวมใจ สถานีที่2 สะพานหมู่บ้านเล่าฝู สถานีที่ 3 สะพานเข้าหน่วยอนุรักษ์และจัดการต้นน้ำแม่จัน สถานีที่4 หลังฝายทดน้ำบ้านปางสา)
- 2) สถานีที่ 5-7 บริเวณกลางน้ำ (สถานีที่5 สะพาน อาคารป้องกันบรรเทาสาธารณภัย ต. แม่จัน สถานีที่ 6 สะพานข้ามถนนพหลโยธิน สถานีที่7 สะพานบ้านใหม่ ต.จอมสวรรค์)
- 3) สถานีที่ 8, 10-11 บริเวณท้ายน้ำ (สถานีที่8 สะพานข้ามแม่น้ำจัน-เชียงแสน ต.จันจว้าใต้ บ้านกิวพร้าว สถานีที่10 หน้าฝาย วัดดอยจำปี หมู่ 7 ต.ป่าสัก สถานีที่ 11 จุดบรรจบ แม่น้ำจัน-แม่น้ำคำ หมู่ 9 บ้านสันมะเต็ด ต. ป่าสัก)
- 4) สถานีที่9 แหล่งอนุรักษ์พันธุ์ปลาน้ำจืด บ้านปางสา
- 5) สถานีที่ 12 จุดบรรจบของแม่น้ำคำกับแม่น้ำโขง

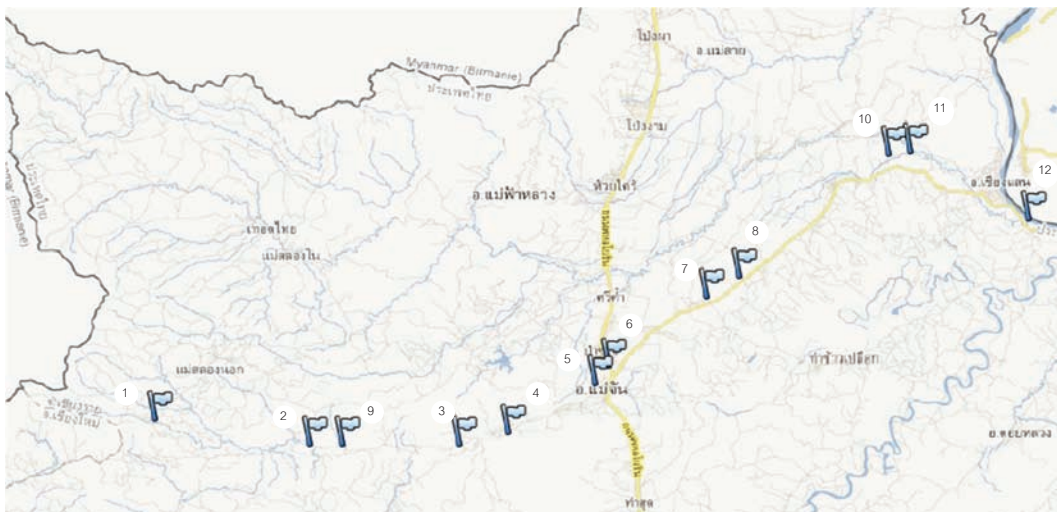


Figure 2 แสดงจุดเก็บตัวอย่างจำนวน 12 จุด

2.2 การเก็บตัวอย่าง

2.2.1. ขวดเก็บตัวอย่างน้ำใช้ขวดที่ทำจากพอลิโพรไพลีนที่มีฝาเป็นพอลิเอทิลีน

2.2.2. การเก็บรักษาสภาพตัวอย่างน้ำจะต้องปรับสภาพตามความเหมาะสม ดังต่อไปนี้

- 1) บีโอดีเก็บรักษาตัวอย่างที่อุณหภูมิต่ำกว่า 4 องศาเซลเซียส
- 2) ไนโตรเจนทั้งหมด แอมโมเนีย และไนเตรท เติมกรดซัลฟิวริกให้มีค่า pH น้อยกว่า 2
- 3) ฟีนอล (Phenol), ไซยาไนด์ (Cyanide) เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ความเข้มข้น 1 โมลาร์) จนมีค่า pH มากกว่า 12
- 4) โลหะหนัก ความกระด้าง เติมกรดไนตริก จนมีค่า pH น้อยกว่า 2
- 5) การวิเคราะห์ทางจุลินทรีย์ (Toal Coliform Bacteria และ Fecal Coliform Bacteria) เก็บตัวอย่างที่อุณหภูมิต่ำกว่า 4 องศาเซลเซียสและทดสอบภายใน 24 ชั่วโมง

2.3 วิธีการทดสอบ แสดงดังตารางที่ 1

Table 1 รายการทดสอบและวิธีการทดสอบคุณภาพน้ำ

ลำดับที่	รายการทดสอบ	วิธีการทดสอบ[2]
1.	ค่าออกซิเจนที่ละลายในน้ำ (Dissolved Oxygen, DO)	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF, 21 st Ed. 2005: Part 4500-C
2.	ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH)	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF, 21 st Ed. 2005, part 4500- H ⁺ B.
3.	ค่าความนำไฟฟ้า (Conductivity)	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF, 21 st Ed. 2005: Part 2510
4.	อุณหภูมิ	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF, 21 st Ed. 2005: Part 2550
5.	แบคทีเรียกลุ่มโคลิฟอร์มทั้งหมด (Total Coliform Bacteria)	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF, 21 st Ed. 2005
6.	แบคทีเรียกลุ่มฟิคอลโคลิฟอร์ม (Fecal Coliform Bacteria)	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF, 21 st Ed. 2005: Part 9230
7.	ปริมาณโลหะหนัก (Cu, Cd, Ni, Zn, Cr, Pb, Hg, Mn)	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF, 21 st Ed. 2005: Part 3120B
8.	ไนโตรเจนทั้งหมด (Total Kjeldahl Nitrogen) แอมโมเนีย-ไนโตรเจน	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF, 21 st Ed. 2005: Part 4500-N
9.	ไนเตรท	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF, 21 st Ed. 2005: Part 4500-NO ₃ ⁻
10.	บีโอดี (Biochemical Oxygen Demand, BOD)	ISO 5815-1989.



3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

ผลการทดสอบคุณภาพน้ำแม่น้ำจัน ระหว่างเดือนมีนาคม-กันยายน พ.ศ.2554 แสดงดังตารางที่ 2 และ 3

Table 2 ผลการทดสอบคุณภาพน้ำแม่น้ำจัน ระหว่างเดือนมีนาคม-กันยายน พ.ศ.2554

จุดเก็บ	ปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำ (DO) มก.ต่อลิตร	ความเป็นกรด-ด่างของน้ำ (pH)	อุณหภูมิ °C	ค่าความนำไฟฟ้า $\mu\text{mhos./cm}$
1. สะพานหน้าหมู่บ้านรวมใจ	4.1-8.5	5.7-7.0	22-25	50-60
2. สะพานหมู่บ้านเล่าผู้	7.0-9.3	5.8-7.0	24-27	70-90
3. สะพานเข้าหน่วยอนุรักษ์และจัดการต้นน้ำแม่น้ำจัน	6.6-8.1	5.6-6.9	25-27	90-130
4. หลังฝายทดน้ำบ้านปางสา	7.0-7.4	5.8-7.3	27-29	80-120
5. สะพาน อาคารป้องกันบรรเทาสาธารณภัย ต. แม่จัน	6.9-8.1	5.8-7.2	21.5-29	100-150
6. สะพานข้ามถนนพหลโยธิน	6.0-8.9	5.7-6.8	22-28	90-160
7. สะพานบ้านใหม่ ต.จอมสวรรค์	3.6-7.1	5.8-6.8	24-30	100-150
8. สะพานข้ามแม่น้ำจัน-เชียงแสน ต.จันจว้าใต้ บ้านกิวพร้าว	1.8-6.3	5.8-6.9	24-30	100-155
9. เขื่อนอนุรักษ์พันธุ์ปลาน้ำจืดบ้านปางสา	5.7-8.6	5.8-7.2	22-26	80-90
10. หน้าฝาย วัดดอยจำปี หมู่ 7 ต.ป่าสัก	2.8-6.9	5.2-6.5	24-29	100-130
11. จุดบรรจบ แม่น้ำจัน-แม่น้ำคำ หมู่ 9 บ้านสันมะเด็ด ต. ป่าสัก	3.2-7.7	5.8-6.9	24-30	90-130
12. จุดบรรจบ แม่น้ำจัน-แม่น้ำคำ-แม่น้ำโขง ม.5 บ้านสบคำ ต.เวียง	5.3-8.3	5.9-6.9	25-29	60-220
ค่ามาตรฐาน ระดับคุณภาพประเภทที่ 2 [3]	6.0	5.0-9.0	อุณหภูมิห้อง ± 3	-
ค่ามาตรฐาน ระดับคุณภาพประเภทที่ 3	4.0	5.0-9.0	อุณหภูมิห้อง ± 3	-
ค่ามาตรฐาน ระดับคุณภาพประเภทที่ 4	2.0	5.0-9.0	อุณหภูมิห้อง ± 3	-
ค่ามาตรฐาน ระดับชั้นคุณภาพประเภทที่ 5	ต่ำกว่า 2.0	5.0-9.0	อุณหภูมิห้อง ± 3	-

หมายเหตุ รายงานผลเป็นช่วงค่าสูงสุดและต่ำสุด ณ บริเวณจุดเก็บตัวอย่างเดียวกัน ที่เวลาต่างกัน

Table 3 ผลวิเคราะห์คุณภาพน้ำบาดาลน้ำจืด ระหว่างเดือนมีนาคม-กันยายน พ.ศ. 2554

จุดเก็บ	บีโอดี mg/L	ไนโตรเจน mg/L	ฟอสฟอรัส mg/L	แบคทีเรียกลุ่ม โคลิฟอร์ม ทั้งหมดMPN/ 100ml	แบคทีเรีย กลุ่มฟีคัลโคไล ฟอรัมMPN/100ml	NO ₃ mg/L	NH ₃ mg/L	Cu mg/L	Cd mg/L	Ni mg/L	Zn mg/L	Cr mg/L	Pb mg/L	Hg mg/L	Mn mg/L
1	ND	ND	ND	30-130	ND-11	6.93-11.5	0.20-2.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND-0.05
2	ND	ND	ND	ND-170	2-54	3.33-11.8	0.20-1.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01-0.04
3	ND	ND	ND	20-132	ND-8	11.1-12.7	0.10-0.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND-0.07
4	ND	ND	ND	40-94	ND-8	5.35-11.7	0.10-0.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.03-0.162
5	ND - 3	ND	ND	70-300	ND-11	5.00-11.4	0.20-0.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.062-0.673
6	ND	ND	ND	252-2400	ND-20	4.47-12.0	ND-0.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.022-0.352
7	ND - 6	ND	ND	40-2400	ND-61	4.40-13.7	ND-0.80	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.156-0.868
8	ND - 5	ND	ND	102-3000	ND-27	5.40-14.2	ND-2.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.336-1.0
9	ND - 1	ND	ND	ND-117	ND-11	5.36-10.4	ND-1.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND-0.257
10	ND - 3	ND	ND	40-130	ND-5	4.67-11.6	0.10-0.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.041-0.617
11	ND - 4	ND	ND	20-140	ND-8	4.28-11.5	0.10-0.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.292-0.884
12	ND	ND	ND	ND-51	ND-2	4.90-11.3	ND-0.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.104-0.357
ประเภทที่ 2	1.5	<0.005	<0.005	< 5000	<1000	<5.0	<0.5	<0.1	<0.005	<0.1	<1.0	<0.05	<0.05	<0.002	<1.0
ประเภทที่ 3	2.0	<0.005	<0.005	< 5000	<1000	<5.0	<0.5	<0.1	<0.005	<0.1	<1.0	<0.05	<0.05	<0.002	<1.0
ประเภทที่ 4	4.0	<0.005	<0.005	< 5000	<1000	<5.0	<0.5	<0.1	<0.005	<0.1	<1.0	<0.05	<0.05	<0.002	<1.0
ประเภทที่ 5	> 4.0	<0.005	<0.005	< 5000	<1000	<5.0	<0.5	<0.1	<0.005	<0.1	<1.0	<0.05	<0.05	<0.002	<1.0

หมายเหตุ รายงานผลเป็นช่วงค่าสูงสุดและต่ำสุด ณ บริเวณจุดเก็บตัวอย่างเดียวกัน ที่เผลดต่างกัน ND = Not Detected



จากตารางที่ 2 และ 3 จะเห็นว่าบริเวณต้นน้ำ จุดเก็บตัวอย่างที่ 1-4 คุณภาพน้ำด้านกายภาพและด้านเคมีอยู่ในเกณฑ์ดี เนื่องจากแหล่งน้ำยังไม่ถูกปนเปื้อนจากกิจกรรมของชุมชนมากนัก เมื่อพิจารณาจากค่าต่างๆ โดยรวมคุณภาพน้ำจัดอยู่ในประเภท ชั้นที่ 2 ยกเว้น ค่าไนเตรทและแอมโมเนีย บริเวณกลางน้ำ จุดเก็บตัวอย่างที่ 5-7 คุณภาพของน้ำมีแนวโน้มเลวลงเนื่องจากน้ำไหลผ่านบริเวณชุมชนมีการระบายน้ำที่ผ่านการใช้ประโยชน์ลงสู่แหล่งน้ำ สังเกตได้จากปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำ (DO) ที่ลดลง ค่าความนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น ปริมาณบีโอดี ปริมาณเบคทีเรียกลุ่มโคลิฟอร์มทั้งหมด และปริมาณเบคทีเรียกลุ่มฟิคอลโคลิฟอร์ม มีแนวโน้มที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับจุดเก็บตัวอย่างที่ 1-4 แต่ยังคงอยู่ในเกณฑ์ชั้นคุณภาพที่ 3 จุดเก็บตัวอย่างที่ 9 เป็นแหล่งอนุรักษ์พันธุ์ปลาพบว่าคุณภาพน้ำอยู่ในเกณฑ์ที่สิ่งมีชีวิตสามารถดำรงชีวิตอยู่ได้ ปริมาณออกซิเจนอยู่ในระดับสูง บริเวณท้ายน้ำ จุดเก็บตัวอย่างที่ 8 และ 10-11 ปริมาณ DO ลดต่ำลงจนอยู่ในคุณภาพชั้นประเภทที่ 5 เมื่อพิจารณาที่ค่าปริมาณสารโลหะหนักพบว่า ตลอดทั้งลำน้ำจันมีปริมาณโลหะหนักไม่เกินจากเกณฑ์มาตรฐานชั้นคุณภาพประเภทที่ 2 แต่เมื่อพิจารณาที่ค่าแมงกานีส (Mn) จะเห็นว่าในบริเวณกลางน้ำ (สถานีที่ 5-7) มีแนวโน้มที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับบริเวณต้นน้ำ หากพิจารณาปริมาณไนเตรทและแอมโมเนียในน้ำตลอดลำน้ำจัน จะพบว่ามีปริมาณที่สูงเกินกว่าประเภทชั้นที่ 5

4. สรุปผล (Conclusion)

จากการสำรวจคุณภาพน้ำบริเวณลุ่มน้ำจัน ในจังหวัดเชียงราย พบว่า ลุ่มน้ำจันที่เป็นลุ่มน้ำที่สำคัญในจังหวัดเชียงราย มีปริมาณไนเตรทและแอมโมเนียอยู่ในปริมาณสูง เกินกว่าที่มาตรฐานกำหนดไว้ ไม่เหมาะที่จะใช้เป็นแหล่งน้ำเพื่อการอุปโภคและบริโภค สาเหตุหลักของการปนเปื้อนของไนเตรทและแอมโมเนียน่าจะมีสาเหตุมาจากปุ๋ยเคมีที่ใช้ในภาคการเกษตรจากการเก็บตัวอย่างในภาคสนามพบว่าบริเวณริมฝั่งน้ำตลอดทั้งลำน้ำจันมีการเพาะปลูกพืชเชิงเดี่ยวต่างๆ เช่น ข้าว ข้าวโพด สับปะรดเป็นจำนวนมาก ทำให้เกษตรกรต้องการใช้ปุ๋ยเคมีปริมาณมากเพื่อเพิ่มปริมาณผลผลิต ปัญหาที่ตามมาคือทำให้ดินมีปริมาณไนโตรเจนและแอมโมเนียในปริมาณสูงและปนเปื้อนสู่แหล่งน้ำในที่สุด แต่เนื่องจากจังหวัดเชียงรายมีข้อจำกัดในการจัดหาแหล่งน้ำเพื่อการบริโภค จำเป็นต้องใช้น้ำจากลุ่มน้ำจันเป็นแหล่งน้ำเพื่อการผลิตน้ำประปา ดังนั้นจึงเห็นว่าทางจังหวัดจำเป็นต้องหามาตรการในการจัดการกับปัญหาการปนเปื้อนไนเตรทและแอมโมเนียอย่างเร่งด่วนและมีประสิทธิภาพ เช่น การส่งเสริมให้เกษตรกรหันมาใช้ปุ๋ยอินทรีย์ การเปลี่ยนแปลงรูปแบบการทำเกษตรแบบเชิงเดี่ยวมาเป็นการทำการเกษตรแบบผสมผสานตามหลักการทฤษฎีใหม่ เป็นต้น ซึ่งนอกจากเป็นการแก้ไขปัญหาด้านคุณภาพน้ำแล้วยังเป็นการฟื้นฟูดินเป็นการแก้ไขปัญหาดินเสื่อมโทรมและยังช่วยให้เกษตรกรสามารถจำหน่ายผลผลิตได้ตลอดทั้งปีโดยไม่ต้องรอผลผลิตชนิดเดียวทำให้เกษตรกรมีรายได้ตลอดทั้งปี

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบพระคุณท่านอธิบดีกรมวิทยาศาสตร์บริการที่เห็นชอบและสนับสนุนการสำรวจคุณภาพน้ำของลุ่มน้ำจัน จังหวัดเชียงราย ขอขอบพระคุณผู้อำนวยการโครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม หัวหน้ากลุ่มงานสิ่งแวดล้อม นักวิทยาศาสตร์ทุกท่านในกลุ่มงานสิ่งแวดล้อมที่มีส่วนผลักดันให้การศึกษาในครั้งนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] สถานีพัฒนาที่ดินเชียงราย, สำนักงานพัฒนาที่ดินเขต 7 กรมพัฒนาที่ดิน,กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ **รายงานเขตพัฒนาที่ดิน ลุ่มน้ำแม่จัน (น้ำแม่คำ) ลุ่มน้ำย่อยน้ำแม่จัน ลุ่มน้ำหลักแม่น้ำโขง**, กรกฎาคม 2552.
- [2] American Public Health Association. Standard methods for the examination of Water and Waste Water. 21st ed. Washington DC : APHA, 2005.
- [3] กรมควบคุมมลพิษ. **มาตรฐานคุณภาพน้ำผิวดิน** [available on 31 January 2012] http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_water05.html.

การศึกษาผลของตัวทำละลายในการสกัดสมุนไพรที่มีผลต่อการยับยั้งแบคทีเรีย

The effect of solvent on antimicrobial activity of medicinal plant extraction

จารวี สุขประเสริฐ^{1*} และ สุนงกช ทรัพย์แดง^{1**}

บทคัดย่อ

การสกัดสมุนไพรจำนวน 7 ชนิด คือ กระเจี๊ยบแดง กำลังวัวเถลิง กำลังเสือโคร่ง กำลังหนุมาน เจตมูลเพลิงแดง ทับทิม และฝรั่ง โดยใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิด คือ น้ำ และ 95 % เอทานอล มาศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรีย 3 สายพันธุ์ คือ *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Escherichia coli* (*E. coli*) และ *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) ซึ่งได้ทำการทดสอบฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียโดยวิธี agar well diffusion พบว่าสมุนไพรที่สกัดด้วย 95 % เอทานอล ให้ผลการยับยั้งจุลินทรีย์ได้ดีกว่าน้ำ ยกเว้นกระเจี๊ยบแดงที่สกัดด้วยน้ำให้ผลการยับยั้งที่ดีกว่า โดยเฉพาะสารสกัดเอทานอลของทับทิมสามารถยับยั้งแบคทีเรียที่นำมาทดสอบได้ดีที่สุด โดยมีขนาดบริเวณใสในการยับยั้ง *E. coli*, *P. aeruginosa* และ *S. aureus* เท่ากับ 13.02 ± 0.87 , 8.14 ± 0.80 และ 20.90 ± 0.05 มิลลิเมตร ตามลำดับ เมื่อนำมาหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อ (MIC) พบว่ามีค่า 32, 32 และ 8 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ และมีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อได้ (MBC) เท่ากับ 128, 64 และ 32 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ

Abstract

Antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Escherichia coli* (*E.coli*) and *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) of aqueous and ethanol extracts of *Hibiscus sabdariffa* Linn., *Anaxagorea luzonensis* A. Gray, *Betula alnoides* Buch.- Ham Ex G. Don, *Dracaena conferta* Ridl. *Plumbago rosea* Linn., *Punica granatum* Linn. and *Caesalpinia sappan* Linn. were investigated. The antimicrobial activity of aqueous and ethanol extracts was determined by agar well diffusion method. The results showed that ethanol extracts were more active than the aqueous extracts except for the aqueous extract of *Hibiscus sabdariffa* Linn. that the aqueous extract was more active. The ethanol extract of *Punica granatum* Linn. has shown highest antimicrobial activity compared to other extracts. The ethanol extract of *Punica granatum* Linn. was found to inhibit *E. coli*, *P. aeruginosa* and *S. aureus* with the inhibition zone of 13.02 ± 0.87 , 8.14 ± 0.80 and 20.90 ± 0.05 mm, respectively. Furthermore, the extract of *Punica granatum* Linn. were tested for the Minimum Inhibitory Concentration (MIC) using three tested organisms and showed the MICs of *E. coli*, *P. aeruginosa* and *S. aureus* were 32, 32 and 8 mg/ml, respectively. The same plant extracts were also tested for the Minimum Bactericidal Concentration (MBC), which were 128, 64 and 8 mg/ml, respectively.

คำสำคัญ : การยับยั้งแบคทีเรีย, การสกัดสมุนไพร, ตัวทำละลาย,

Keywords : Antimicrobial activity, Medicinal plant Extraction, Solvent

¹ สำนักเทคโนโลยีชุมชน กรมวิทยาศาสตร์บริการ

* E-mail address : jaravee@dss.go.th

** Corresponding author E-mail : subongkoch@dss.go.th



1. บทนำ (Introduction)

ปัจจุบันทั่วโลกให้ความสำคัญกับพืชสมุนไพรอย่างมาก ทั้งด้านอุตสาหกรรมยา อาหาร และเครื่องสำอาง เนื่องจากเริ่มต้นตัวถึงอันตรายจากฤทธิ์ข้างเคียงและความเป็นพิษของสารสังเคราะห์หรือยาแผนปัจจุบันมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งปัญหาการดื้อต่อยาต้านจุลชีพ ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาทางสาธารณสุขเป็นอย่างมาก เช่นแพทย์ต้องเปลี่ยนแผนการรักษาจากยาต้านจุลชีพชนิดเดิมที่มีราคาถูกเป็นยาต้านจุลชีพชนิดใหม่ ซึ่งบางครั้งอาจต้องสั่งนำเข้าจากต่างประเทศส่งผลให้ประเทศชาติต้องสูญเสียงบประมาณจำนวนมาก ดังนั้นการใช้สมุนไพรเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ ทั้งนี้เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศที่เป็นป่าเขตร้อน มีความหลากหลายของทรัพยากรทางชีวภาพ โดยเฉพาะอย่างยิ่งพืชสมุนไพรที่มีอยู่มากมายในทั่วทุกภาคของไทย ซึ่งพืชบางชนิดแต่เดิมแพทย์แผนโบราณของไทยได้มีการนำมาใช้ในการรักษาโรคมาเป็นเวลานานแล้ว แต่ที่ยังไม่เป็นที่นิยมเพราะยังขาดหลักฐานทางวิทยาศาสตร์จากเหตุผลดังกล่าวผู้วิจัยจึงได้คัดเลือกพืชสมุนไพรจำนวน 7 ชนิด ได้แก่ กระเจี๊ยบแดง กำลังวัวเถลิง กำลังหนูमान กำลังเสือโคร่ง เปลือกทับทิม ฝรั่ง และเจตมูลเพลิงแดง มาทำการศึกษาวิจัยเนื่องจากมีประวัติการใช้รับประทาน เป็นยารักษาโรคและสามารถหาซื้อได้ตามร้านขายยาแผนโบราณโดยนำมาศึกษาฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรียที่ก่อให้เกิดโรคจำนวน 3 สายพันธุ์ คือ *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* และ *Staphylococcus aureus* ซึ่งเป็นเชื้อที่มีความสำคัญทางสาธารณสุขดังนี้

Escherichia coli (*E. coli*) เป็นแบคทีเรียประจำถิ่นที่พบได้ในลำไส้ของคนและสัตว์เลื้อยคลานทั่วไป บางสายพันธุ์เป็นสาเหตุสำคัญที่สามารถก่อให้เกิดโรคอุจจาระร่วงได้ ซึ่งจากการเฝ้าระวังของสำนักโรคระบาดวิทยา กรมควบคุมโรค กระทรวงสาธารณสุข รายงานว่า พบโรคอุจจาระร่วงในประเทศแถบร้อนปีละประมาณ 1 ล้านราย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง *E. coli* O104 : H4 ดังที่เป็นข่าวเมื่อปีพ.ศ. 2554 พบว่าเป็น *E. coli* สายพันธุ์ที่สามารถผลิตสารพิษชนิดรุนแรงที่เป็นเชื้อโรคในกลุ่ม Enterohemorrhagic *E. coli* (EHEC) ที่สามารถผลิตสารพิษชิกาท็อกซิน (Shiga toxin) ซึ่งทำให้เกิดอาการท้องร่วงอย่างรุนแรง และอาจเกิดปัญหาแทรกซ้อนทางไต [1]

Pseudomonas aeruginosa (*P. aeruginosa*) เป็นสาเหตุสำคัญของการติดเชื้อฉวยโอกาสในโรงพยาบาล สามารถสร้างสารพิษและเอนไซม์ได้หลายชนิดซึ่งมีส่วนสำคัญในการก่อโรค เชื้อชนิดนี้สามารถติดเชื้อได้ทั้งภายในและภายนอกโรคติดเชื้อที่เกิดจาก *P. aeruginosa* ได้แก่ โรคติดเชื้อทางเดินหายใจส่วนล่าง จะมีตั้งแต่ไม่แสดงอาการจนถึงอาการรุนแรง การติดเชื้อทางผิวหนังสามารถเกิดได้กับผู้ที่มีแผลไฟไหม้ เชื้อจะไปเพิ่มจำนวนที่แผลทำให้เนื้อเยื่อตายและเกิดการติดเชื้อในกระแสเลือดตามมา นอกจากนี้ยังก่อให้เกิดโรคที่อวัยวะอื่น ๆ เช่น ติดเชื้อที่ทางเดินปัสสาวะ หู ตา รวมทั้งกล้ามเนื้อหัวใจ [2]

Staphylococcus aureus (*S. aureus*) เป็นแบคทีเรียที่เป็นสาเหตุสำคัญของโรคติดเชื้อบนผิวหนัง โดยเฉพาะโรค ฝีหนอง นอกจากนี้ยังเป็นเชื้อฉวยโอกาสก่อโรคในผู้ป่วยที่มีร่างกายอ่อนแอหรือติดต่อบบพบาดแผลถลอก แผลจากการผ่าตัด เชื้อจะบุกรุกเข้าไปในเนื้อเยื่อชั้นในและเข้าสู่กระแสเลือดแพร่กระจายออกไปตามส่วนต่าง ๆ ของร่างกายและทำให้เกิดโรค [3] นอกจากนี้ *S. aureus* ยังเป็นสาเหตุสำคัญของโรคอาหารเป็นพิษ [4]

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสกัดสารสำคัญโดยใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิดเปรียบเทียบประสิทธิภาพต่อการยับยั้งแบคทีเรีย คือน้ำและเอทานอล โดยทำการทดสอบฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรียด้วยวิธี Agar well diffusion จากนั้นจึงหาค่า MIC (Minimum inhibitory concentration) และค่า MBC (Minimum bactericidal concentration) ตามลำดับ ทั้งนี้เพื่อเป็นข้อมูลทางวิทยาศาสตร์เกี่ยวกับปัจจัยของตัวทำละลายที่มีต่อฤทธิ์ต้านแบคทีเรียของสมุนไพรแต่ละชนิด ซึ่งจะสามารถนำไปพัฒนาต่อยอดในเรื่องของการพัฒนาสารสกัดให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นและนำสารสกัดไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพทั้งในด้านการพัฒนาเป็นยาเพื่อใช้แทนยาต้านจุลชีพ ผลิตภัณฑ์เพื่อสุขภาพที่มีส่วนผสมของสารสกัดจากสมุนไพรที่มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย เช่น สบู่เหลวล้างมือ ผลิตภัณฑ์ทาความสะอาดที่ฆ่าเชื้อและลดปริมาณเชื้อในผักและผลไม้ เป็นต้น ซึ่งจะเป็นการลดปัญหาการดื้อต่อยาต้านจุลชีพที่ผลิตจากสารสังเคราะห์ อีกทั้งยังสามารถช่วยแก้ปัญหาเศรษฐกิจของประเทศได้อีกทางหนึ่งด้วยกล่าวคือ เมื่อสมุนไพรได้รับการพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ประชาชนนิยมใช้อย่างแพร่หลาย จะทำให้สมุนไพรชนิดนั้นสามารถพัฒนาเป็นพืชเศรษฐกิจได้

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 การเตรียมตัวอย่างสมุนไพร

สมุนไพรที่ใช้ในการศึกษาทดลองครั้งนี้แสดงข้อมูลในตารางที่ 1 กระเจียบแดง กำลังวัวเถลิง กำลังเสือโคร่ง กำลังหนูมาน เจตมูลเพลิงแดง และฝาง ผู้วิจัยได้ซื้อจากร้านขายยาแผนโบราณในเขตกรุงเทพฯ และจังหวัดลพบุรีในรูปของสมุนไพรแห้งและนำมาบดเป็นผงละเอียด สำหรับทำฟิล์มเก็บผลสเตรหว่าเดือนมิถุนายนและกรกฎาคม พ.ศ. 2553 จากเขตพื้นที่จังหวัดลพบุรี นำมาล้างให้สะอาด แยกส่วนเมล็ดออกจากเปลือกผล นำเปลือกมาหั่นให้มีขนาดเล็กและนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิประมาณ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการบดเป็นผงให้ละเอียด

Table 1 Information of some Thai medicinal plant species selected for antimicrobial activity

Medicinal plants	Plant species	Family	Part used
Sorrel (กระเจียบแดง)	<i>Hibiscus sabdariffa</i> Linn.	Malvaceae	calyx
Kamlang wua thaloeng (กำลังวัวเถลิง)	<i>Anaxagorea luzonensis</i> A. Gray	Annonaceae	wood
Birch (กำลังเสือโคร่ง)	<i>Betula alnoides</i> Buch.- Ham.Ex G.Don	Betulaceae	wood
<i>Dracaena conferta</i> Ridl. (กำลังหนูมาน)	<i>Dracaena conferta</i> Ridl.	Dracaenaceae	wood
Rose – Coloured Leadwor (เจตมูลเพลิงแดง)	<i>Plumbago rosea</i> Linn.	Plumbaginaceae	root
Pomegranate (ทับทิม)	<i>Punica granatum</i> Linn.	Punicaceae	peel
Sappan – wood (ฝาง)	<i>Caesalpinia sappan</i> Linn.	Caesalpinaceae	heartwood

2.2 ขั้นตอนการสกัดส่วนสกัดหยาบ

งานวิจัยนี้ได้สกัดสารจากสมุนไพรโดยใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิด คือ น้ำ และ 95 % เอทานอล

2.2.1. การสกัดโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย

ซึ่งผงสมุนไพร จำนวน 100 กรัม เติมน้ำปริมาตร 500 มิลลิลิตร (อัตราส่วนผงสมุนไพรต่อน้ำ 1 ต่อ 5) ยกขึ้นตั้งไฟ รอนจนเดือดจับเวลา 10 นาที ยกลงแล้วทิ้งให้เย็นจึงกรองด้วยผ้าขาวบาง เก็บสารสกัด หลังจากนั้นนำกากมาเติมน้ำอีก 500 มิลลิลิตร นำไปต้มต่อตามวิธีการเดิมซ้ำอีก 2 ครั้ง โดยเก็บสารสกัดทั้ง 3 ครั้งที่ได้มารวมกัน นำสารสกัดไประเหยให้เข้มข้นด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศ (rotary evaporator) ที่อุณหภูมิ 40 – 50 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจะได้ออกจะได้ออกจะมีลักษณะข้นเหนียว สารที่ได้เรียกว่า “ สารสกัดหยาบ ” (crude extract) ซึ่งน้ำหนักนำมาคำนวณหา % yield ดังสูตร และเก็บสารสกัดที่ได้ไว้ในตู้เย็นอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส จนกว่าจะนำมาทดสอบการยับยั้งแบคทีเรีย

$$\% \text{ yield} = \text{weight of extract recovered} / \text{weight of fresh dry plant}$$

2.2.2. การสกัดโดยใช้ 95% เอทานอล เป็นตัวทำละลาย

ซึ่งผงสมุนไพรจำนวน 100 กรัม เติมน้ำ 95% เอทานอล ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ปิดฝาให้สนิท นำไปแช่ด้วยเครื่องเขย่า ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 100 นาที เป็นเวลา 7 วัน นำมากรองด้วยกระดาษ whatman เบอร์ 4 เพื่อแยกส่วนตัวอย่างพืชออก ทำการสกัดซ้ำอีก 2 ครั้งด้วยวิธีการเดิมเก็บสารสกัดทั้ง 3 ครั้งที่ได้มารวมกัน นำสารสกัดไประเหยให้เข้มข้นด้วยเครื่องกลั่นระเหยสุญญากาศ (rotary evaporator) ที่อุณหภูมิ 40 – 50 องศาเซลเซียส หลังจากจะระเหยแอลกอฮอล์ออกจะได้ออกจะมีลักษณะข้นเหนียว สารที่ได้เรียกว่า “ สารสกัดหยาบ ” (crude extract) ซึ่งน้ำหนักนำมาคำนวณหา % yield ดังสูตร และเก็บสารสกัดที่ได้ไว้ในตู้เย็นอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสจนกว่าจะนำมาทดสอบการยับยั้งแบคทีเรีย

$$\% \text{ yield} = \text{weight of extract recovered} / \text{weight of fresh dry plant}$$



2.3 การทดสอบฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียด้วยวิธี Agar well diffusion [5,6]

2.3.1. การเตรียมสารสกัด

เตรียมสารสกัดที่จะทดสอบที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 128, 64, 32, 16 และ 8 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร โดยนำส่วนสารสกัดหยาบมาละลายด้วย 1% DMSO (Dimethyl sulfoxide) และทำให้ปราศจากเชื้อโดยการกรองผ่านเยื่อกรองที่มีขนาดรู 0.45 ไมโครเมตร

2.3.2. แบคทีเรียสายพันธุ์ที่ใช้ในการทดสอบ

แบคทีเรียที่ใช้ทดสอบแบ่งเป็น แบคทีเรียแกรมบวก 1 สายพันธุ์ คือ *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 และแบคทีเรียแกรมลบ 2 สายพันธุ์ คือ *Escherichia coli* ATCC 25922 และ *Pseudomonas aeruginosa* TISTR 781

2.3.3. การทดสอบการยับยั้งแบคทีเรีย

จุ่มไม้พันสำลีปราศจากเชื้อ (cotton swab) จุ่มเชื้อจุลินทรีย์ที่ปรับความขุ่นให้ได้ใกล้เคียงกับ McFarland standard No. 0.5 บิดสำลีกับผืนหนังหลอดอาหารให้หมด และป้ายสำลีที่ 1 บนผิวน้ำอาหาร Mueller Hinton Agar (MHA) ในจานเพาะเชื้อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 90 เซนติเมตร โดยในการป้ายให้ป้ายแบบ 3 ระบาย แต่ละระบายทำมุมกันประมาณ 60 องศา หลังจากนั้นใช้ที่เจาะจุกคอร์ก เบอร์ 2 (cork borer No. 2) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตรเจาะอาหารแข็งจานละ 2 หลุม หลังจากนั้นหยอดสารสกัดที่ต้องการทดสอบลงในหลุม ๆ ละ 20 ไมโครลิตร โดยใช้ยาปฏิชีวนะคลอแรม ฟิโนคอล ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร เป็น positive control และ 1 % DMSO เป็น negative control จากนั้นนำไปบ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง อ่านผลโดยวัดขนาดบริเวณใสที่เกิดขึ้นรอบหลุมอาหารเลี้ยงเชื้อ (inhibition zone) ด้วยเวอร์เนียร์ หน่วยเป็นมิลลิเมตร ทำการทดลองซ้ำสองซ้ำ และรายงานเป็นค่าเฉลี่ย $\pm$ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

2.4 หาค่าความเข้มข้นต่ำสุดของสารสกัดจากสมุนไพรที่สามารถยับยั้งเชื้อ (Minimum Inhibitory Concentration, MIC) และหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อ (Minimum Bactericidal Concentration, MBC) โดยวิธี Broth microdilution assay (2 fold serial dilution) [6]

2.4.1. การเตรียมแบคทีเรียที่ใช้ทดสอบ

เลี้ยงเชื้อในอาหารเลี้ยงเชื้อชนิดเหลว Mueller Hinton broth (MHB) 10 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส นำเชื้อมาปรับปริมาณโดยเทียบความขุ่นเท่ากับ 0.5 McFarland standard (เชื้อประมาณ 1.5×10^8 CFU/ml) หลังจากนั้นเจือจางด้วยอาหารเหลวในอัตราส่วน 1 : 100 จะได้เชื้อประมาณ 10^6 CFU/ml ใช้เป็นเชื้อเริ่มต้นในการทดสอบ

2.4.2. การเตรียมสารสกัดสำหรับทดสอบ

เลือกสารสกัดที่มีความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียได้ดีจากผลการทดลองในข้อ 2.3 มาทดสอบ หาค่า MIC และ MBC โดยซึ่งสารสกัดสมุนไพรให้ให้ความเข้มข้นเริ่มต้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร โดยนำส่วนสารสกัดหยาบมาละลายด้วย 1% DMSO (Dimethyl sulfoxide) และทำให้ปราศจากเชื้อโดยการกรองผ่านเยื่อกรองที่มีขนาดรู 0.45 ไมโครเมตร หลังจากนั้นทำการเจือจางสารสกัดด้วยอาหารเหลวให้ ความเข้มข้นลดลงหลุมละ 2 เท่า (2-fold serial dilution)

2.4.3. การหยอดสารละลายลงใน 96-well microtiterplate

ปิเปตอาหารเลี้ยงเชื้อชนิดเหลว MHB (ความเข้มข้น 2 เท่า) ใส่ลงในหลุมที่ 2 – 11 หลุมละ 100 ไมโครลิตร จากนั้นปิเปตสารสกัดที่เตรียมใส่ลงในหลุมที่ 1 และหลุมที่ 2 หลุมละ 100 ไมโครลิตร แล้วผสมสารทดสอบให้เข้ากันในหลุมที่ 2 จากนั้นปิเปตสารละลายในหลุมที่ 2 ปริมาตร 100 ไมโครลิตร ไปใส่ในหลุมที่ 3 และทำเช่นเดียวกันจนถึงหลุมที่ 11 ในหลุมที่ 11 ให้ปิเปตสารผสมทั้ง 100 ไมโครลิตร เติมสารแขวนลอยแบคทีเรียที่เตรียมไว้ใส่ลงในหลุมทุกหลุม ๆ ละ 100 ไมโครลิตร โดยในแถวที่ E 1-11 และ F 1-11 ทำ positive control โดยใช้ยาปฏิชีวนะคลอแรม ฟิโนคอล ที่ระดับความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และทำการเจือจางลดหลุมละ 2 เท่าด้วยอาหารเลี้ยงเชื้อ ช่วงระดับความเข้มข้นครอบคลุมความเข้มข้นของ สารสกัดที่ทดสอบ คือ 128 – 0.125 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ส่วนแถว G 1-11 และ H 1-11 เป็น negative control โดยใช้ 1% DMSO ที่ระดับความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และทำการเจือจางลดหลุมละ 2 เท่าด้วยอาหารเลี้ยงเชื้อ ช่วงระดับความเข้มข้นครอบคลุมความเข้มข้นของสารสกัดที่ทดสอบคือ 128 – 0.125 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร หลังจากนั้นนำไปบ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

แถว	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	สาร สกัด	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	
B	สาร สกัด	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	
C	สาร สกัด	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	
D	สาร สกัด	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	MHB +	
E	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	
F	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	
G	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	
H	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	

Figure 1 แสดงแผนผังการหาลอดสารละลายลงใน 96-well microtiter plate

หมายเหตุ PC แทน positive control

NC แทน negative control

2.4.4. การบันทึกผล

บันทึกค่าความเข้มข้นต่ำสุดในการยับยั้งแบคทีเรีย โดยสังเกตหลุมสุดท้ายที่ใสและไม่มีตะกอนของเชื้อที่กั้นหลุม ถือว่าความเข้มข้นที่หลอดนั้นเป็นค่าความเข้มข้นต่ำสุดในการยับยั้งการเจริญของเชื้อ (Minimum Inhibitory Concentration , MIC) จากนั้นเปิดเชื้อจากหลอดที่ใสทุกหลอด ปริมาตร 0.01 มิลลิลิตร ลงบน Mueller Hinton Agar (MHA) แล้ว spread ด้วยแท่งแก้ววง นำไปบ่มเพาะเชื้อที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และอ่านผลโดยถ้าเชื้อเจริญบนอาหารมากกว่า 5 โคโลนี ถือว่าความเข้มข้นนั้นไม่สามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ แต่ถ้าเชื้อเจริญบนอาหารน้อยกว่า 5 โคโลนี ถือว่าความเข้มข้นนั้นสามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ เป็นค่า MBC



3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 การสกัดสมุนไพร

การวิจัยนี้ได้ทำการสกัดสารสกัดหยาบจากสมุนไพรจำนวน 7 ชนิด คือ กระเจี๊ยบแดง กำลังวัวเถลิง กำลังเสือโคร่ง กำลังหนุมาน เจตมูลเพลิงแดง เปลือกทับทิม และ ฝรั่ง โดยใช้ น้ำ และ 95 % เอทานอลเป็นตัวทำละลาย และทำให้แห้งด้วยเครื่องกลั่นระเหยสุญญากาศ (rotary evaporator) ได้ปริมาณของสารสกัด ดังแสดงในตารางที่ 2 ซึ่งแสดงร้อยละของสารสกัดที่ได้เมื่อเทียบกับน้ำหนักผงแห้งของสมุนไพร

Table 2 Percent yield of medicinal plant extracts

Medicinal Plants	Yield of aqueous extracts (%)	Yield of ethanol extracts (%)
Sorrel (กระเจี๊ยบแดง)	65.25	14.43
Kamlang wua thaloeng (กำลังวัวเถลิง)	7.55	19.02
Birch (กำลังเสือโคร่ง)	15.69	31.46
<i>Dracaena conferta</i> Ridl. (กำลังหนุมาน)	11.26	11.04
Rose – Coloured Leadwor (เจตมูลเพลิงแดง)	38.78	6.44
Pomegranate (ทับทิม)	46.63	52.33
Sappan – wood (ฝรั่ง)	6.80	15.76

จากผลการสกัดพืชสมุนไพรด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันคือ น้ำ และ 95 % เอทานอล พบว่า ในการสกัดสมุนไพรด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันมีผลต่อปริมาณสารที่ได้ โดยในการสกัดด้วยน้ำ พบว่ากระเจี๊ยบแดงมีปริมาณ สารสกัดสูงสุดคือร้อยละ 65.25 รองลงมาคือ ทับทิม เจตมูลเพลิงแดง กำลังเสือโคร่ง กำลังหนุมาน กำลังวัวเถลิง และฝรั่ง มีปริมาณสารสกัดร้อยละ 46.63, 38.78, 15.69, 11.26, 7.55 และ 6.80 ตามลำดับ ส่วนสารสกัดที่ได้จากการสกัดโดยใช้ 95 % เอทานอลเป็นตัวทำละลาย พบว่า ทับทิมมีปริมาณสารสกัดสูงสุดคือร้อยละ 52.33 รองลงมา คือ กำลังเสือโคร่ง กำลังวัวเถลิง ฝรั่ง กระเจี๊ยบแดง กำลังหนุมาน และ เจตมูลเพลิงแดง มีปริมาณสารสกัดร้อยละ 31.46, 19.02, 15.76, 14.43, 11.04 และ 6.44 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากสารสำคัญที่เป็นองค์ประกอบในพืชสมุนไพร มีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายได้แตกต่างกัน ทั้งนี้การเลือกตัวทำละลายควรพิจารณาถึงความสามารถในการละลายสารสำคัญมากที่สุด นอกจากนี้ควรพิจารณาถึงความคงตัวดี หาง่าย ราคาถูก ไม่เป็นพิษต่อร่างกาย ไม่ระเหยง่ายหรือยากเกินไป และควรคำนึงถึงสภาพของพืชสมุนไพรที่ทำการสกัด [7]

3.2 การทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งแบคทีเรียด้วยวิธี Agar well diffusion

ผลการทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของสารสกัดหยาบจากสมุนไพรทั้ง 7 ชนิด คือ กระเจี๊ยบแดง กำลังวัวเถลิง กำลังเสือโคร่ง กำลังหนุมาน เจตมูลเพลิงแดง เปลือกทับทิม และฝรั่ง ที่ได้จากการสกัดด้วยน้ำ และ 95% เอทานอล เมื่อนำมาทดสอบความสามารถในการยับยั้งเชื้อ *E. coli*, *P. aeruginosa* และ *S. aureus* โดยใช้วิธี agar well diffusion และพิจารณาความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียจากขนาดของบริเวณใสที่เกิดขึ้น (inhibition zone) ดังแสดงผลในตารางที่ 3

Table 3 Antimicrobial activity of aqueous and ethanol extracts of medicinal plants

Medicinal Plants	Solvent	Diameter of inhibition zone (mm. $\pm$ SD)		
		<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>
Sorrel (กระเจี๊ยบแดง)	water	11.40 $\pm$ 0.42	10.02 $\pm$ 0.43	NI
	95% ethanol	NI	NI	NI
Kamlang wua thaloeng (กำลังวัวเถลิง)	water	NI	NI	11.12 $\pm$ 1.53
	95% ethanol	NI	NI	11.86 $\pm$ 0.38
Brich (กำลังเสือโคร่ง)	water	NI	NI	13.90 $\pm$ 0.11
	95% ethanol	NI	NI	18.08 $\pm$ 0.93
<i>Dracaena conferta</i> Ridl. (กำลังหนุมาน)	water	NI	NI	15.25 $\pm$ 1.39
	95% ethanol	NI	NI	18.21 $\pm$ 0.59
Rose – Coloured Lead- wor (เจตมูลเพลิงแดง)	water	NI	NI	NI
	95% ethanol	NI	NI	20.42 $\pm$ 0.91
Pomegranate (ทับทิม)	water	12.50 $\pm$ 0.66	NI	19.72 $\pm$ 0.89
	95% ethanol	13.02 $\pm$ 0.87	8.14 $\pm$ 0.80	20.90 $\pm$ 0.05
Sappan – wood (ฝาง)	water	NI	NI	20.79 $\pm$ 1.62
	95% ethanol	9.15 $\pm$ 0.28	NI	22.26 $\pm$ 0.39
Chloramphenicol 1mg/ ml (Positive control)	95% ethanol	21.47 $\pm$ 0.39	21.6 $\pm$ 0.69	27.6 $\pm$ 0.07
1 % DMSO (Negative control)	water	NI	NI	NI

หมายเหตุ NI แทน No Inhibition (ไม่ยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย)



จากผลการทดสอบความสามารถในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของสารสกัดที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 128, 64, 36, 16 และ 8 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร โดยมี positive control คือ คลอแรมฟินิคอลความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และ Negative control คือ 1% DMSO พบว่าคลอแรมฟินิคอลสามารถยับยั้งเชื้อ *E. coli*, *P. aeruginosa* และ *S. aureus* ได้ โดยมีค่าขนาดบริเวณใสที่เกิดขึ้นคือ 21.47 ± 0.39 , 21.60 ± 0.69 และ 27.6 ± 0.07 มิลลิเมตร ตามลำดับ สำหรับ 1% DMSO พบว่า ไม่มีผลในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียทั้ง 3 สายพันธุ์ที่นำมาทำการทดสอบ และสำหรับสารสกัดสมุนไพรที่ระดับความเข้มข้น 64, 36, 16 และ 8 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ไม่มีผลการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียที่ทำการทดสอบ สารสกัดสมุนไพรมีผลยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้ที่ระดับความเข้มข้นที่ 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ดังนี้

สารสกัดที่สามารถยับยั้งเชื้อ *E. coli* ได้ คือ สารสกัดเอทานอลของทับทิมที่ความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร สามารถยับยั้งเชื้อได้มากที่สุด มีค่าขนาดของบริเวณใสที่เกิดขึ้นเท่ากับ 13.02 ± 0.87 มิลลิเมตร รองลงมาคือ สารสกัดน้ำของทับทิม สารสกัดน้ำของกระเจี๊ยบแดง และสารสกัดเอทานอลของฝรั่ง ที่ความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร มีค่าขนาดบริเวณใสที่เกิดขึ้นคือ 12.50 ± 0.66 , 11.40 ± 0.42 และ 9.15 ± 0.28 มิลลิเมตร ตามลำดับ

สารสกัดที่สามารถยับยั้งเชื้อ *P. aeruginosa* ได้ คือ สารสกัดน้ำของกระเจี๊ยบแดงยับยั้งได้มากที่สุดและสารสกัดเอทานอลของทับทิมที่ความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร สามารถยับยั้งได้รองลงมา มีค่าขนาดบริเวณใสที่เกิดขึ้นคือ 10.02 ± 0.43 และ 8.14 ± 0.80 มิลลิเมตร ตามลำดับ

สารสกัดที่สามารถยับยั้งเชื้อ *S. aureus* ได้ พบว่าสารสกัดที่ความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร เกือบทุกชนิดสามารถยับยั้งเชื้อ *S. aureus* ยกเว้นสารสกัดกระเจี๊ยบแดง และสารสกัดน้ำของเจตมูลเพลิงแดง จากผลการทดลอง จะเห็นได้ว่าในกลุ่มของสารสกัดเอทานอลสามารถยับยั้งเชื้อ *S. aureus* ได้ดีกว่า โดยสารสกัดเอทานอลของฝรั่ง ที่ความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ยับยั้งเชื้อได้มากที่สุดมีค่าขนาดบริเวณใสที่เกิดขึ้น คือ 22.26 ± 0.39 มิลลิเมตร รองลงมาคือสารสกัดเอทานอลของทับทิม เจตมูลเพลิงแดง กำลังหนุมาน กำลังเสือโคร่ง และกำลังวัวเถลิงที่ความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร มีค่าขนาดบริเวณใสที่เกิดขึ้น คือ 22.26 ± 0.39 , 20.90 ± 0.05 , 20.42 ± 0.91 , 18.21 ± 0.59 , 18.08 ± 0.59 และ 11.86 ± 0.59 มิลลิเมตร ตามลำดับ สำหรับสารสกัดด้วยน้ำพบว่าสารสกัดฝรั่งที่ความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร สามารถยับยั้งได้ดีที่สุดมีค่าขนาดบริเวณใสที่เกิดขึ้น คือ 20.79 ± 1.62 มิลลิเมตร รองลงมาคือ สารสกัดทับทิม กำลังหนุมาน กำลังเสือโคร่ง และกำลังวัวเถลิงที่ความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร มีค่าขนาดของบริเวณใสที่เกิดขึ้น คือ 20.79 ± 1.62 , 19.72 ± 0.89 , 15.25 ± 1.39 , 13.90 ± 0.11 และ 11.12 ± 1.53 มิลลิเมตร ตามลำดับ

กรณีของสารสกัดน้ำและสารสกัดเอทานอลของกำลังวัวเถลิง กำลังเสือโคร่ง กำลังหนุมาน และ เจตมูลเพลิงแดงพบว่าไม่มีผลในการยับยั้งเชื้อ *E. coli* และ *P. aeruginosa* แต่สารสกัดน้ำและสารสกัดเอทานอล ของกำลังวัวเถลิง กำลังเสือโคร่ง กำลังหนุมาน และเจตมูลเพลิงแดง ที่ความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร สามารถยับยั้งเชื้อ *S. aureus* ได้ ยกเว้นสารสกัดเจตมูลเพลิงแดงที่สามารถยับยั้งเชื้อ *S. aureus* ได้เฉพาะสารสกัดที่สกัดด้วยเอทานอล ที่ความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และมีค่าขนาดบริเวณใสที่เกิดขึ้นใกล้เคียงกับ positive control คือ 20.42 ± 0.91 มิลลิเมตร ส่วนสารสกัดน้ำของกำลังวัวเถลิง กำลังเสือโคร่ง กำลังหนุมานที่ความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร พบว่า กำลังหนุมาน ที่ความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร มีค่าขนาดบริเวณใสที่เกิดขึ้นกว้างมากที่สุด รองลงมาคือ กำลังเสือโคร่ง และกำลังวัวเถลิง ที่ความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร มีค่าขนาดบริเวณใสที่เกิดขึ้นเท่ากับ 15.25 ± 1.39 , 13.90 ± 0.11 และ 11.12 ± 1.53 มิลลิเมตร ตามลำดับ สำหรับสารสกัดเอทานอลของกำลังวัวเถลิง กำลังหนุมาน และกำลังเสือโคร่งที่ความเข้มข้น 128 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร มีค่าขนาดบริเวณใสที่เกิดขึ้น เท่ากับ 11.86 ± 0.38 , 18.08 ± 0.93 และ 18.21 ± 0.59 มิลลิเมตร ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาจากผลการยับยั้งแบคทีเรียในภาพรวมจะเห็นได้ว่าสารสกัดจากเปลือกทับทิมที่สกัดด้วย 95 % เอทานอล มีประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรียได้ดีที่สุด รองลงมาคือ สารสกัดฝางที่สกัดด้วย 95 % เอทานอล ซึ่งทั้งสารสกัดทั้ง 2 ชนิดดังกล่าวสามารถยับยั้งแบคทีเรียได้ทั้งกลุ่มแบคทีเรียแกรมบวกและแกรมลบ ดังนั้น จึงนำสารสกัดเปลือกทับทิมที่สกัดด้วย 95 % เอทานอล และสารสกัดฝาง 95 % เอทานอล ไปทำการศึกษาต่อ เพื่อหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งเชื้อได้ (Minimum Inhibition Concentration ; MIC) และหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อได้ (Minimum Bactericidal Concentration, MBC)

อย่างไรก็ตามจากผลการทดสอบการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของสารสกัดสมุนไพรทั้ง 7 ชนิด จะเห็นได้ว่าสารสกัด จะมีผลยับยั้งต่อเชื้อแบคทีเรียแกรมบวก *S. aureus* มากกว่าแบคทีเรียแกรมลบ *E. coli* และ *P. aeruginosa* ซึ่งสอดคล้องกับรายงานผลการวิจัยของ Parekh และคณะ (2005) ได้ทดสอบการยับยั้งของสารสกัดสมุนไพรที่สกัดด้วยน้ำและเมทานอล พบว่าสารสกัดส่วนใหญ่ให้ผลการยับยั้งแบคทีเรียแกรมบวกมากกว่าแบคทีเรียแกรมลบ ทั้งนี้เนื่องจากแบคทีเรียแกรมลบมีส่วนประกอบทางเคมีและโครงสร้างของผนังเซลล์ที่ซับซ้อนกว่าผนังเซลล์ของแบคทีเรียแกรมบวก ซึ่งผนังเซลล์ของแบคทีเรียแกรมลบมีสารประกอบพวก phospholipid lipopolysaccharide และ lipoprotein c และชั้นของ peptidoglycan จึงส่งผลให้สารสกัดสมุนไพรเข้าไปทำลายหรือรบกวนการทำงานบริเวณเยื่อหุ้มเซลล์ของแบคทีเรียแกรมลบได้ยากกว่าแบคทีเรียแกรมบวก [8]

3.3 หาค่าความเข้มข้นต่ำสุดของสารสกัดจากสมุนไพรที่มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อ (Minimum Inhibitory Concentration , MIC) และหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อ (Minimum Bactericidal Concentration, MBC) โดยวิธี Broth microdilution assay (2 fold serial dilution)

การหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อ *E. coli* , *P. aeruginosa* และ *S. aureus* ของสารสกัดทับทิมและสารสกัดฝางที่สกัดด้วย 95 % เอทานอล เปรียบเทียบกับคลอแรมฟินิคอล ซึ่งเป็น positive control และ 1 % DMSO ซึ่งเป็น negative control โดยวิธี broth micro dilution assay พบว่าสารคลอแรมฟินิคอล มีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อน้อยกว่า 0.125 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร สำหรับสารสกัดจากเปลือกทับทิมมีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อ *E. coli* , *P. aeruginosa* และ *S. aureus* เท่ากับ 32, 32 และ 8 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ และสารสกัดฝางมีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อ *E. coli* , *P. aeruginosa* และ *S. aureus* เท่ากับ 16 , 64 และ 16 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ และสารละลาย 1 % DMSO ซึ่งเป็น negative control ไม่มีฤทธิ์ยับยั้งการเจริญของเชื้อแบคทีเรียแสดงผลในตารางที่ 3

ผลการทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อ *E. coli* , *P. aeruginosa* และ *S. aureus* ของสารสกัดทับทิมและสารสกัดฝางที่สกัดด้วย 95 % เอทานอล เปรียบเทียบกับคลอแรมฟินิคอล ซึ่งเป็น positive control และ 1 % DMSO ซึ่งเป็น negative control โดยวิธี broth micro dilution assay พบว่า สารคลอแรมฟินิคอลมีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อได้มีค่าน้อยกว่า 0.125 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร สำหรับสารสกัดจากเปลือกทับทิมมีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อ *E. coli* , *P. aeruginosa* และ *S. aureus* ได้มีค่าเท่ากับ 128, 64 และ 32 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ และสารสกัดฝางมีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* เท่ากับ 128 และ 64 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ แต่ไม่มีผลในการฆ่าเชื้อ *P. aeruginosa* ได้อาจเนื่องจากในฝางนั้นไม่มีสารออกฤทธิ์ที่มีผลในการฆ่าเชื้อ *P. aeruginosa* ได้หรือมีสารออกฤทธิ์แต่อาจละลายได้ดีในตัวทำละลายอื่นที่ไม่ใช่ 95 % เอทานอล ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Vudhivanich และ Supanuntorn (2002) พบว่า พืชชนิดเดียวกันที่สกัดด้วยเอทานอลที่มีความเข้มข้นต่างกันให้ปริมาณสารออกฤทธิ์ที่มีผลในการยับยั้งการเจริญของเชื้อต่างกัน และสารละลาย 1 % DMSO ซึ่งเป็น negative control ไม่มีฤทธิ์ยับยั้งการเจริญของแบคทีเรีย แสดงผลในตารางที่ 4



Table 4 Minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC) of test herbal extract for microorganisms

สารสกัดพืชสมุนไพร	MIC (mg/ml)			MBC (mg/ml)		
	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>
เปลือกทับทิม	32	32	8	128	64	32
ฝรั่ง	16	64	16	128	-	32
คลอแรมฟินิคอล	<0.125	<0.125	<0.125	<0.125	<0.125	<0.125
1 % DMSO	-	-	-	-	-	-

หมายเหตุ - แทน ไม่ยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย

4. สรุป (Conclusion)

ในการศึกษาผลของตัวทำละลายทั้ง 2 ชนิด คือ น้ำ และ 95 % เอทานอลในการสกัดสมุนไพรจำนวน 7 ชนิด คือ กระเจี๊ยบแดง กำลังวัวเถลิง กำลังเสือโคร่ง กำลังหนุมาน เจตมูลเพลิงแดง เปลือกทับทิม และฝรั่ง มาทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพต่อการยับยั้งแบคทีเรีย 3 สายพันธุ์ โดยเป็นแบคทีเรียแกรมบวก 1 สายพันธุ์ ได้แก่ *Staphylococcus aureus* และเป็นแบคทีเรียแกรมลบ 2 สายพันธุ์ ได้แก่ *Escherichia coli* และ *Pseudomonas aeruginosa* ในเบื้องต้นได้ทำการทดสอบฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียโดยวิธี agar well diffusion พบว่าสมุนไพรที่สกัด ด้วย 95 % เอทานอลให้ผลการยับยั้งแบคทีเรียได้ดีกว่าน้ำ และสารสกัดส่วนใหญ่มีผลต่อการยับยั้งแบคทีเรียแกรมบวกมากกว่าแบคทีเรียแกรมลบ และในการทดลองครั้งนี้พบว่าสารสกัดจากเปลือกทับทิมที่สกัดด้วย 95 % เอทานอลสามารถยับยั้งแบคทีเรียที่นำมาทดสอบได้ดีกว่าสารสกัดชนิดอื่นๆ ที่นำมาทดสอบโดยสามารถยับยั้งแบคทีเรียได้ทั้ง 3 สายพันธุ์ มีค่าขนาดบริเวณใสในการยับยั้งเชื้อ *E. coli*, *P. aeruginosa* และ *S. aureus* เท่ากับ 13.02 ± 0.87 , 8.14 ± 0.80 และ 20.90 ± 0.05 มิลลิเมตร ตามลำดับ เมื่อนำมาหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อพบว่า มีค่า 32, 32 และ 8 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรตามลำดับ และมีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อคือ 128, 64 และ 32 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรตามลำดับ ซึ่งผลจากการศึกษาทดลองครั้งนี้สามารถนำสารสกัดจากเปลือกทับทิมและฝรั่ง ไปพัฒนาต่อยอดใช้ประโยชน์ในด้านการผลิตยาทดแทนยาต้านจุลชีพสังเคราะห์ ผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดที่มีฤทธิ์ต้านแบคทีเรียได้ต่อไปในอนาคต

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการ ที่ให้การสนับสนุนงบประมาณในการดำเนินการวิจัย ขอขอบคุณสำนักเทคโนโลยีชุมชนที่เอื้อเฟื้อสถานที่ ขอขอบคุณ นางสาววรรณิ์ แทนธานี และ ผู้ช่วยนักวิจัย นางสาวประวีณา สีมাত্রพยั ที่ให้ความร่วมมือในการดำเนินงานวิจัยเป็นอย่างดี

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] กฤษณ์ ธิรพันธุ์เมธี, 2553, “อันตรายจากแบคทีเรียจำเพาะที่ไม่ควรพบในผลิตภัณฑ์สมุนไพร” ในการควบคุมคุณภาพในการผลิตผลิตภัณฑ์สมุนไพรและเภสัชภัณฑ์, จาตุรงค์ ประเทืองเดชกุล (บรรณาธิการ), พิมพ์ครั้งที่ 1, ภาควิชาจุลชีววิทยา คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล, กรุงเทพฯ., หน้า 79 – 81.
- [2] ชีรพัฒน์ เวชชประสิทธิ์. เชื้อแบคทีเรีย *E. coli* รอบรู้วิทย์. 2554. [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 24 เมษายน 2555]. เข้าถึงได้จาก <http://magazine.ipst.ac.th/index.php/new-magazine/.../38-new3magazine?>
- [3] ชีรพรรณ ภูมิภมร และอุไม บิลหมัด. การดื้อยาของเชื้อ *Staphylococcus aureus* ในเนื้อสุกรจากโรงฆ่าสัตว์ในภาคใต้ ระหว่างปี พ.ศ. 2549 – 2551 . วารสารสถาบันสุขภาพสัตว์แห่งชาติ. 2011, 6 (1), 1 - 8 .
- [4] นิติพงษ์ ศรีวิวงศ์ และเอกชัย ชูเกียรติโรจน์. การดื้อยาปฏิชีวนะของ *Staphylococcus aureus* และแนวทางการควบคุม. สงขลานครินทร์เวชสาร. 2552, 27 (4), 347 - 358 .
- [5] รัตนา อินทรานุปรกรณ์. การตรวจสอบและการสกัดแยกสารสำคัญจากสมุนไพร. 2550. พิมพ์ครั้งที่ 2. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, หน้า 83 - 85.
- [6] วิสชาติ คงเจริญสุนทร จินตนา จิรถาวร และวิภาพร ใจเกื้อ . การศึกษาผลของสารสกัดจากสมุนไพรต่อเชื้อหุ้มเซลล์ของแบคทีเรียสายพันธุ์ดื้อยาโดยวิธี Flow cytometry. วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา. 2550, 12 (2), 7- 9.
- [7] Jeeraporn, S., Nattapon K., Weerawan, N. and Monthon L. “ Anti- *Candida albicans* activity of active substances derived from *Morinda citrifolia* fruit” . Journal of Medical Technology and Physical Therapy. 2011, 23 (1), 8 -18.
- [8] Parekh J., Jadeja D. and Chanda S. “ Efficacy of Aqueous and Methanol Extracts of Some Medicinal Plants for Potential Antibacterial Activity” Turk . J. Biol., 2005, 29, 203-210.
- [9] Vudhivanich, S. and S. Supanuntorn. 2002. “ Potential of Thai herbal extract for growth inhibition of *Ralstonia solanacearum*, the causal agent of bacterial wilt of tomato. the first International Conference on Tropical and Subtropical Plant Diseases. November 5-8, 2002. Chiang Mai, Thailand. P.161



การศึกษาเปรียบเทียบวิธีเตรียมตัวอย่างข้าวเพื่อทดสอบสารหนูอนินทรีย์

A Study on the method comparison of rice sample preparation for inorganic arsenic analysis

น.ส. สรวินทร์ สนิะวิวัฒน์¹, นงนุช เมธียนต์พิริยะ^{1*}

บทคัดย่อ

การวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาเปรียบเทียบวิธีการเตรียมตัวอย่างที่เหมาะสมเพื่อหาปริมาณสารหนูอนินทรีย์ในข้าว การวัดปริมาณสารหนูอนินทรีย์จะใช้เทคนิค speciation ด้วยเครื่อง HPLC-ICP-MS วิธีดังกล่าว ใช้คอลัมน์แบบ ion exchange และสารเคลื่อนที่เป็นสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมฟอสเฟต ความเป็นกรด-ด่าง 6.3 เตรียมตัวอย่างโดยนำข้าวหอมมะลิมา สกัดสารหนูด้วย 2 วิธี คือ วิธีสกัดด้วยกรดไตรฟลูออโรอะซิติกกับกรดไนตริก (Trifluoroacetic acid, TFA) และวิธีการสกัดด้วย เครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูง (Solvent extraction with sonication) พบว่า การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีสกัดด้วยเครื่อง แยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูงให้ผลการวิเคราะห์มีระดับความเที่ยง ของการวิเคราะห์ตัวอย่างสูงกว่าวิธีสกัดด้วยกรดไตรฟลูออโร อะซิติก ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากโครมาโตแกรมของสารหนูอนินทรีย์ (as As⁵⁺) ด้วยวิธีดังกล่าวมีสิ่งรบกวน (Interference) มาก จึงใช้วิธีเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีสกัดด้วยเครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูงสำหรับการศึกษาหาปริมาณสารหนูในข้าว และจาก การศึกษาหาปริมาณสารหนูในข้าวหอมมะลิเบื้องต้น พบว่า ตัวอย่างข้าวหอมมะลิมีปริมาณสารหนูทั้งหมดอยู่ช่วง 0.072–0.075 มิลลิกรัม/กิโลกรัม และปริมาณสารหนูอนินทรีย์ อยู่ในช่วง 0.032-0.039 มิลลิกรัม/กิโลกรัม

Abstract

The aim of this research is to compare the sample preparation for inorganic arsenic analysis in rice. The measurement of inorganic arsenic in rice using speciation technique with high performance liquid chromatography coupled to inductively plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) is described. Arsenic species were separated and determined by chromatographing extracts on ion exchange column with ammonium phosphate buffer as the mobile phase at a pH 6.3. Jasmine rice was extracted by 2 methods, treatment with Trifluoroacetic acid (TFA) and solvent extraction with sonication. The study showed that the sample treatment by solvent extraction with sonication gave the better accuracy than the sample treatment with TFA. It may be resulted from the interference on inorganic arsenic (as As(V)) chromatogram in the sample treatment with TFA. Then the preliminary study for total arsenic and inorganic arsenic in rice was done by using the samples prepared from solvent extraction with sonication method. The results showed that the total arsenic in jasmine rice samples ranged from 0.072 to 0.075 mg/kg whereas the inorganic arsenic ranged from 0.032 to 0.039 mg/kg.

คำสำคัญ : ข้าว, สารหนูอนินทรีย์, สารหนูอินทรีย์

Keywords : Rice, Inorganic arsenic, Organic arsenic, Speciation

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*E-mail address: savarin@dss.go.th

**corresponding author E-mail address : nmaytee@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

ผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรเป็นสินค้าสำคัญสำหรับประเทศในเขตภูมิภาคอาเซียน โดยเฉพาะอย่างยิ่งข้าวซึ่งเป็นอาหารหลักของประชาชนในหลายๆ ประเทศ การเติบโตของการค้าของเหล่าประเทศอาเซียนมีผลมาจากการเพิ่มศักยภาพทางการค้าขาย ผลผลิตทางการเกษตรในตลาดนานาชาติ ในแต่ละปีประเทศไทยมีการส่งออกข้าวในปริมาณมาก แต่ก็ยังมีปัญหาด้านคุณภาพสินค้าเกิดขึ้นเป็นระยะ เช่น การปนเปื้อนของสารพิษหรือสารปนเปื้อนต่างๆ ในผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรเหล่านั้น สารปนเปื้อนหนึ่งที่สำคัญได้แก่ สารหนู มีการรายงานอยู่เป็นระยะถึงการปนเปื้อนของสารหนูในข้าวส่งออก โดยพบว่าปริมาณสารหนูทั้งหมดที่ปนเปื้อนในข้าวโดยเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.004 - 0.5 มิลลิกรัม/กิโลกรัม ในบางส่วนพบปริมาณสูงถึง 150 - 250 มิลลิกรัม/กิโลกรัม สาเหตุของการปนเปื้อนคาดว่ามีมาจากการดินและน้ำข้าว ซึ่งเมล็ดข้าวสามารถสะสมสารหนู (bio-accumulation) ไว้ได้มากกว่าธัญพืชชนิดอื่น และส่งผลกระทบต่อสุขภาพของประชาชน แต่ละประเทศจึงมีเกณฑ์กำหนดปริมาณการปนเปื้อนของสารหนูไว้ และหลายประเทศมีการกำหนดค่าปริมาณสูงสุด (Maximum Level : ML) ของสารหนู

สารหนูที่พบในธรรมชาติแบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มสารหนูอินทรีย์ และสารหนูอนินทรีย์ ซึ่งสารหนูในกลุ่มอนินทรีย์เป็นสารหนูที่มีพิษมากกว่าสารหนูกลุ่มอินทรีย์ สารหนูอนินทรีย์ที่มีพิษมากที่สุดได้แก่ Arsenite [As(III)] และ Arsenate [As(V)] ซึ่งส่วนใหญ่พบได้ในดินตะกอนต่างๆ และน้ำ แหล่งเพาะปลูกพืชรวมถึงมาจากการใช้ยาฆ่าแมลงด้วย ในสาหร่ายและสัตว์ทะเลมีการสะสมสารหนูในปริมาณสูงโดยอยู่ในช่วง 1-100 มิลลิกรัม/กิโลกรัม สารหนูในกลุ่มเมธิลเลชั่น (Methylation compound) ได้แก่ Monomethyl arsenic acid(MMA) และ Dimethyl arsenic acid(DMA) ซึ่งมีพิษน้อยและพบในปริมาณไม่มากในผลิตภัณฑ์อาหารทะเล ส่วน Arsenocholine(AC), Arsenobetaine(AB), Trimethylarsine oxide(TMAO), Tetramethylarsonium ion(TMI) และ Arsenosugars อยู่ในกลุ่มสารหนูอินทรีย์ที่ไม่ก่อให้เกิดสารพิษ ในอาหารจะพบสารหนูอนินทรีย์ 2 ชนิดที่สำคัญคือ Arsenite และ Arsenate ซึ่งเกิดพันธะจับกับกลุ่ม thio- ของเปปไทด์ หรือโปรตีนในอาหารนั้นๆเอง เนื่องจากสารหนูมีหลากหลายชนิด(species) และต้องมีกระบวนการวิเคราะห์ที่ซับซ้อน การวิเคราะห์หาปริมาณสารหนูโดยทั่วไปจึงตรวจวิเคราะห์ในรูปของสารหนูทั้งหมด ในปี ค.ศ. 1983 สถาบัน International Programme on Chemical Safety (IPCS) ได้ประเมินพบว่าหากในน้ำดื่มมีปริมาณสารหนู 0.2 มิลลิกรัม/ลิตร จะนำไปสู่ความเสี่ยงการเกิดมะเร็งผิวหนังได้เพิ่มขึ้นถึง 5% ดังนั้น The United State Agency for Toxic Substances and Disease Registry, European Food Safety Authority (EFSA) และ International Agency for Research on Cancer (IARC) สรุปว่าสารหนูที่ปนเปื้อนในน้ำดื่มเป็นสาเหตุให้เกิดมะเร็งในกระเพาะปัสสาวะ มะเร็งปอด มะเร็งผิวหนังได้ โดยการรับสารหนูเข้าสู่ร่างกายได้โดยทางการหายใจ การกินอาหารและน้ำดื่มที่ปนเปื้อนสารหนู ในร่างกายคนเราจะดูดซึมสารหนูผ่านระบบทางเดินอาหารได้มากกว่าวิธีอื่น สารหนูจะมีผลกระทบต่อเซลล์ และเกิดการยับยั้งเอนไซม์ที่จำเป็นในกระบวนการเมตาบอลิซึม ผู้ได้รับสารหนูเข้าสู่ร่างกายจะเกิดอาการอาเจียน ท้องเสีย ปวดท้อง กล้ามเนื้อเกร็ง รวมทั้งปัสสาวะเป็นเลือด ตะครีว ผอมว้าง การสะสมสารหนูในร่างกายทำให้เกิดการเปลี่ยนสีของเล็บ (leukonychia) ผิวหนังมีลักษณะเป็นจุดสีน้ำตาลกระดำกระด่าง หรือเป็นจุดขาว ๆ กระจัดกระจาย ผื่นที่ตุ่มตามฝ่ามือฝ่าเท้า มีปัญหาทางระบบเส้นโลหิต ระบบประสาท ระบบเลือด ระบบอื่นๆ รวมทั้งมะเร็งอวัยวะภายใน ในประเทศไทยมีรายงานว่าพบผู้ป่วยที่เป็นโรคมะเร็งผิวหนังโดยมีสาเหตุมาจากการดื่มน้ำที่ปนเปื้อนสารหนูเข้าไป และมีการตรวจพบสารหนูในตัวอย่างเส้นผม เล็บ เลือดและปัสสาวะ และยังรายงานอีกว่า เด็กมีโอกาที่จะรับสารหนูจากมารดาในช่วงตั้งครรภ์และช่วงการดื่มนมแม่

หลายประเทศในเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ เช่น เวียดนาม กัมพูชา มีสภาพแวดล้อมทางธรณีวิทยาที่เป็นแหล่งกำเนิดน้ำใต้ดินที่มีสารหนูในปริมาณมาก และในประเทศไทยเองเมื่อปี พ.ศ. 2530 มีรายงานการเกิดโรคที่เกิดจากสารหนู (Arsenicosis) ที่นครศรีธรรมราช และในแม่น้ำเจ้าพระยาก็มีสารหนูละลายปนเปื้อนอยู่ในปริมาณสูง แต่ยังไม่มียารักษาปัญหาสุขภาพจากผู้ใช้ น้ำดื่มบรรจุขวดบริโภค^[2]



ในปี ค.ศ. 2005 มีการศึกษาปริมาณสารหนูในตัวอย่างข้าวจากไทยโดยใช้วิธีสกัดตัวอย่างด้วยกรดไตรฟลูออโรอะซิติก (Trifluoroacetic acid หรือ TFA) และกรดไนตริก^[3] พบว่า ข้าวมีปริมาณสารหนูทั้งหมด 0.11 ไมโครกรัม/กรัมและมีสารหนูอินทรีย์ 0.08 ไมโครกรัม/กรัม และในปี ค.ศ. 2006 มีการศึกษาปริมาณสารหนูในข้าวในเอเชียแปซิฟิกและเอเชีย^[4] พบว่า ข้าวจากประเทศไทยมีปริมาณสารหนูทั้งหมดอยู่ในช่วง 0.06-0.14 ไมโครกรัม/กรัมน้ำหนักแห้ง ในขณะที่มีการศึกษาเปรียบเทียบวิธีการสกัดตัวอย่างข้าวเพื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง IC-ICP-MS 4 วิธี^[1] คือ การสกัดด้วยสารละลายเมทานอล 50%, ใช้สารละลายเมทานอลในอัตราส่วนต่างๆ และสกัดด้วยเครื่อง Accelerated Solvent Extraction (ASE), สกัดด้วยเฮกซ์และสารละลายเมทานอล 50%, และสกัดด้วยกรดไตรฟลูออโรอะซิติก โดยพบว่าการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีสกัดด้วยกรดไตรฟลูออโรอะซิติกที่ 100°C นาน 6 ชั่วโมงให้ผลการสกัดที่ดีที่สุด นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่เปรียบเทียบวิธีการเตรียมตัวอย่างเพื่อหาสารหนูต่างๆ ในแป้งข้าว ด้วยเครื่อง HPLC-ICP-MS ซึ่งเตรียมตัวอย่างด้วยการใช้สารละลายเมทานอลในอัตราส่วนต่างๆ และสกัดด้วยวิธีต่างๆ 4 วิธี^[5] ได้แก่ การสกัดด้วยการเขย่า, การสกัดด้วยเครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูง (Ultrasonic extraction), การสกัดด้วยเครื่อง Accelerated Solvent Extraction (ASE) และการสกัดด้วยเครื่อง Microwave-assisted extraction โดยพบว่า ตัวอย่างที่สกัดด้วยวิธีการเขย่าและการสกัดด้วยเครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูง (Ultrasonic extraction) ปริมาณสารหนูที่ได้ไม่มีความแตกต่างกันถึงแม้จะใช้อัตราส่วนสารละลายเมทานอลต่างกัน ในขณะที่การสกัดด้วยเครื่อง Microwave-assisted extraction พบว่าการใช้อัตราส่วนสารละลายเมทานอลในปริมาณสูงขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพการสกัดลดลง

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาเทคนิคการเตรียมตัวอย่างข้าวเพื่อนำมาวิเคราะห์หาปริมาณสารหนูอินทรีย์และสารหนูอนินทรีย์ในข้าวภายในห้องปฏิบัติการซึ่งเป็นการเพิ่มศักยภาพด้านการวิเคราะห์ให้กับห้องปฏิบัติการ นอกจากนี้ยังเป็นการเตรียมการเพื่อเก็บข้อมูลเบื้องต้นสำหรับการกำหนดค่าปริมาณสูงสุดของสารหนูอนินทรีย์ เนื่องจากประเทศไทยยังไม่ได้กำหนดค่าดังกล่าวในข้าว

2. วิธีการวิจัย(Experimental)

2.1 สารเคมี

2.1.1. สารละลายมาตรฐานสารหนูอนินทรีย์ 2 ชนิด ได้แก่ As(III) ความเข้มข้น 1000 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร $\pm$ 10 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร และ As(V) ความเข้มข้น 1000 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร $\pm$ 10 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร

2.1.2. Tuning solution ที่มีส่วนผสมของธาตุ Barium, Beryllium, Cerium, Cobalt, Indium, Lead, Magnesium, Thallium และ Thorium ความเข้มข้นธาตุละ 10 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร

2.1.3. สารละลายมาตรฐานสารหนูทั้งหมด (Total arsenic) ความเข้มข้น 1001 $\pm$ 3 มิลลิกรัม/ลิตร

2.1.4. Quality Control Standards ที่ประกอบด้วยธาตุ Arsenic ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัม/ลิตร

2.1.5. สารละลายแอมโมเนีย (Ammonia solution; Super pure grade) ความเข้มข้นร้อยละ 25

2.1.6. เมทานอล (Methanol; HPLC grade)

2.1.7. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide; AR grade) ความเข้มข้นมากกว่าร้อยละ 30

2.1.8. กรดไนตริก (Nitric acid; Ultra pure & AR grade) ความเข้มข้นร้อยละ 20 และ 65

2.1.9. กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid; AR grade) ความเข้มข้นร้อยละ 85

2.1.10. กรดไตรฟลูออโรอะซิติก (Trifluoroacetic acid; AR grade) ความเข้มข้นร้อยละ 99

2.1.11. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; AR grade) ความเข้มข้นร้อยละ 10

2.1.12. แมกนีเซียมไนเตรท (Magnesium nitrate; AR grade) ความเข้มข้นร้อยละ 50

2.1.13. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium borohydride; AR grade) ความเข้มข้นร้อยละ 0.2 ใน โซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 0.05

2.1.14. โพแทสเซียมไอโอไดด์ (Potassium iodide; AR grade) ความเข้มข้นร้อยละ 5

2.1.15. กรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid; AR grade) ความเข้มข้นร้อยละ 5

2.1.16. สารละลายแอมโมเนียมฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.3 (Ammonium phosphate buffer pH 6.3)

2.1.17. อาร์กอนแก๊ส (Ultra High Purity 99.999%)

2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 2.2.1. เครื่อง HG-AAS (Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry), AAnalyst 800, Perkin Elmer
- 2.2.2. เครื่อง HPLC-ICP-MS (High Performance Liquid Chromatography coupled with Inductivity Coupled Plasma Mass Spectrometry), Varian-820MS and Prostar HPLC
- 2.2.3. คอลัมน์ชนิด Anion exchange (Hamilton PRP X-100) ขนาด 250 x 4.1 มิลลิเมตร ขนาดอนุภาค 10 ไมครอน
- 2.2.4. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
- 2.2.5. เตาไฟฟ้า (hot plate)
- 2.2.6. Muffle Furnace with temperature regulation
- 2.2.7. Polyethylene tube
- 2.2.8. Vycor basin, capacity 100 มิลลิลิตร
- 2.2.9. เครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูง (Sonicator)
- 2.2.10. เครื่องระเหยแห้ง (Evaporator)
- 2.2.11. เครื่องตกตะกอนสาร (Centrifuge)
- 2.2.12. ตู้อบ (Oven)
- 2.2.13. ตู้เย็น

2.3 การศึกษาทดลองวิธีการทดสอบสารหนูทั้งหมดและสารหนูอนินทรีย์ในตัวอย่างข้าวหอมมะลิ

- 2.3.1. การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี Dry Ashing เพื่อทดสอบหาสารหนูทั้งหมด (Total arsenic) ด้วยเครื่อง HG-AAS

ซึ่งตัวอย่างข้าวที่บดละเอียดแล้วประมาณ 5 กรัมลงใน Vycor โดยซึ่งตัวอย่างทั้งหมด 5 ซ้ำ เติมน้ำมันเชื่อมในเตาความชื้นร้อนร้อยละ 50 ลงไป 1 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปเผาบนเตาไฟฟ้าจนหมดควันแล้วจึงนำไปเผาต่อใน Muffle โดยตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 100 องศาเซลเซียสไปจนถึง 450 องศาเซลเซียส (โดยค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเรื่อยๆทีละ 50 องศาเซลเซียส) จนกระทั่งได้เป็นสีขาวหรือสีเทา (ใช้เวลาประมาณ 15 ชั่วโมง) ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นละลายแก้วที่ได้ด้วยการเติมกรดไนตริกความเข้มข้นร้อยละ 20 ลงไป 5 มิลลิลิตร นำไปอุ่นบนเตาไฟฟ้า จนแก้วละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับกรดไนตริกแล้วจึงถ่ายใส่ขวดปรับปริมาตร แล้วปรับปริมาตรเป็น 25 มิลลิลิตรด้วยน้ำปราศจากอิออน (Deionized water 18 mΩ) กรองสารละลายที่ได้ด้วยกระดาษกรอง Whatman No.42 เก็บสารละลายไว้ใน Polyethylene tube ปิดสารละลายที่ได้ 2 มิลลิลิตรลงใน Polyethylene tube จากนั้นเติมโพแทสเซียมไฮโดรไดด์ความเข้มข้นร้อยละ 5 และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น อย่างละ 1 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องอย่างน้อย 30 นาที แต่ไม่ควรเกิน 60 นาที จากนั้นเติมกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้นร้อยละ 5 ลงไป 1 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้นร้อยละ 10 จนมีปริมาตรครบ 10 มิลลิลิตรแล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณสารหนูทั้งหมด (Total Arsenic) ด้วยเครื่อง HG-AAS

- 2.3.2. การเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบหาสารหนูอนินทรีย์ (Inorganic arsenic)

- 2.3.2.1 การเตรียมตัวอย่างข้าวโดยวิธีการสกัดด้วยเครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูง (Solvent extraction with sonication)

ซึ่งตัวอย่างข้าวที่บดละเอียดแล้วประมาณ 0.5 กรัมลงใน Polyethylene tube โดยซึ่งทั้งหมด 5 ซ้ำ เติมน้ำมันความชื้นร้อยละ 50 ลงไป 10 มิลลิลิตร แล้วนำไปผสมให้เข้ากันดีด้วยเครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูง (Sonicator) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง 30 นาที ต่อด้วยการปั่นแยกด้วยเครื่องตกตะกอนสาร (Centrifuge) ที่ความเร็ว 5000 รอบต่อนาที นาน 20 นาที เก็บสารละลายใสส่วนบนนำส่วนที่เหลือไปสกัดซ้ำอีกครั้ง

นำสารละลายทั้งหมดที่ได้ไประเหยแห้งด้วยเครื่องระเหยแห้ง (Evaporator) จากนั้นละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากอิออน (Deionized water 18 mΩ) จนครบ 10 มิลลิลิตร ซึ่งน้ำหนัก(a) ปิดสารละลายที่ได้ปริมาตร 2 มิลลิลิตรลงใน Polyethylene tube แล้วนำไปซึ่ง(b) จากนั้นเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 2 มิลลิลิตร แล้วนำไปซึ่งอีกครั้ง(c) เก็บสารละลายที่ได้ที่อุณหภูมิ 6 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ข้ามคืน (Overnight) แล้วนำไปวิเคราะห์หาสารหนูอนินทรีย์ ด้วยเครื่อง HPLC-ICP-MS



2.3.2.2 การเตรียมตัวอย่างข้าวโดยวิธีการสกัดด้วยกรดไตรฟลูออโรอะซิติก (Treatment with Trifluoroacetic acid)

ซังตัวอย่างข้าวที่บดละเอียดแล้วประมาณ 0.5 กรัมลงใน Polyethylene tube โดยซังทั้งหมด 5 ซัง จากนั้นเติม 2M กรดไตรฟลูออโรอะซิติก (TFA) ลงไป 2 มิลลิลิตร แล้วนำไปเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำไปปั่นแยกที่ความเร็ว 5,000 รอบต่อนาที นาน 20 นาที เก็บสารละลายชั้นบน แล้วปรับปริมาตรจนครบ 5 มิลลิลิตร แล้วนำไปซังน้ำหนักเพื่อวัดเป็น final volume(a) ปิเปตสารละลายที่ได้ปริมาตร 2 มิลลิลิตรลงใน Polyethylene tube แล้วนำไปซัง(b) จากนั้นเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 2 มิลลิลิตรแล้วนำไปซังอีกครั้ง(c) เก็บสารละลายที่ได้ที่อุณหภูมิ 6 องศาเซลเซียส ทั้งไว้ข้ามคืน (Overnight) แล้วนำไปวิเคราะห์หาสารหนูอินทรีย์ ด้วยเครื่อง HPLC-ICP-MS

2.3.3. ทดสอบหาปริมาณสารหนูอินทรีย์ด้วยเครื่อง HPLC-ICP-MS

นำสารละลายตัวอย่างที่ได้มาวิเคราะห์หาสารหนูอินทรีย์ (Inorganic Arsenic) ด้วยเครื่อง HPLC-ICP-MS โดยใช้คอลัมน์ Hamilton PRP X-100 (Anion exchange column) และใช้สารละลายแอมโมเนียมฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.3 เป็นสารละลายเคลื่อนที่ (Mobile phase) อัตราการไหลเท่ากับ 1 มิลลิลิตร/นาที ใช้อาร์กอนแก๊สอัตราการไหล 16 ลิตร/นาที และ Monitoring ion (หรือ Mass) เท่ากับ 75 m/z

2.3.4. ทดสอบหาปริมาณสารหนูอินทรีย์โดยวิธีการสกัดด้วยเครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูงเพื่อทดสอบความเที่ยงของวิธี

ซังตัวอย่างข้าวที่บดละเอียดแล้วประมาณ 0.5 กรัมลงใน Polyethylene tube โดยซังทั้งหมด 7 ซัง เติมน้ำกลั่น ความเข้มข้นร้อยละ 50 ลงไป 10 มิลลิลิตรแล้วนำไปผสมให้เข้ากันดีด้วยเครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูง (Sonicator) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง 30 นาที ต่อด้วยการปั่นแยกด้วยเครื่องตกตะกอนสาร (Centrifuge) ที่ความเร็ว 5,000 รอบต่อนาที นาน 20 นาที เก็บสารละลายใสส่วนบนนำส่วนที่เหลือไปสกัดซ้ำอีกครั้ง

นำสารละลายตัวอย่างที่ได้ไประเหยแห้งด้วยเครื่อง Evaporator จากนั้นละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized water 18 mΩ) จนครบ 10 มิลลิลิตร (ซังน้ำหนัก(a)) ปิเปตสารละลายที่ได้ปริมาตร 2 มิลลิลิตรลงใน Polyethylene tube แล้วนำไปซัง(b) จากนั้นเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 2 มิลลิลิตรแล้วนำไปซังอีกครั้ง(c) เก็บสารละลายที่ได้ที่อุณหภูมิ 6 องศาเซลเซียส ทั้งไว้ข้ามคืน แล้วนำไปวิเคราะห์หาสารหนูอินทรีย์ (Inorganic Arsenic) ด้วยเครื่อง HPLC-ICP-MS ตามข้อ 2.3.3

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 เมื่อนำตัวอย่างข้าวที่เตรียมด้วยวิธี Dry ashing ไปหาปริมาณสารหนูทั้งหมดด้วยเครื่อง HG-AAS ได้ผลดังนี้

Table 1 แสดงปริมาณสารหนูทั้งหมด ตัวอย่างข้าวหอมมะลิ ที่เตรียมตัวอย่างด้วยวิธี Dry Ashing

ตัวอย่างข้าวหอมมะลิ	น้ำหนักตัวอย่าง (g)	ค่าที่อ่านได้จากกราฟมาตรฐาน (ug/L)	ปริมาณที่พบในตัวอย่าง (mg/kg)
1	5.6467	3.3884	0.0750
2	5.3574	3.1225	0.0729
3	5.1397	2.9877	0.0727
4	5.8512	3.5172	0.0751
5	5.4142	3.1424	0.0725
Mean			0.0736
SD			0.0013
%RSD			1.7807

โดยคำนวณจากปริมาณสารหนูทั้งหมด = $\frac{(\text{ค่าที่ได้จากกราฟ} \times \text{Dilution factor} \times \text{Final Volume})}{\text{Weight}} \times 1,000$
ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารหนูทั้งหมด

$$\text{ในตัวอย่างที่ 1 เท่ากับ} = \frac{(3.3884 \times 5 \times 25) / 5.6467}{1,000} = 0.0750 \text{ mg/kg}$$

จากตารางที่ 1 พบว่ามีค่าเฉลี่ยของปริมาณสารหนูทั้งหมดเท่ากับ 0.0736 มิลลิกรัม/กิโลกรัม และมีระดับความเที่ยงของวิธีการวิเคราะห์ (%RSD) อยู่ในระดับที่ยอมรับได้ โดยที่ผลการวิเคราะห์ที่มีหน่วยการวิเคราะห์อยู่ในระดับหนึ่งในล้านส่วน (ppm) ควรมีค่า %RSD อยู่ในช่วง 1-10% ^[6]

3.2 เมื่อนำตัวอย่างข้าวที่เตรียมด้วยวิธีการสกัดด้วยเครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูง แล้วนำไปหาปริมาณสารหนู อนินทรีย์ (Inorganic Arsenic, as As(V)) ด้วยเครื่อง HPLC-ICP-MS ได้ผลดังนี้

Table 2 แสดงปริมาณสารหนูอนินทรีย์ (Inorganic Arsenic, as As(V)) ในตัวอย่างข้าวหอมมะลิที่เตรียมตัวอย่างด้วยวิธีการสกัดด้วยเครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูง

ตัวอย่างข้าว หอมมะลิ	น้ำหนัก ตัวอย่าง (g)	ค่าที่วัดได้ใน Blank (ng/g)	ค่าที่อ่านได้จาก กราฟมาตรฐาน (ng/g)	น้ำหนักหลัง ปรับปริมาตร(a) (g)	น้ำหนัก สาร สกัดที่ใช้ (b) (g)	น้ำหนักหลัง เติม H ₂ O ₂ (c) (g)	ปริมาณที่พบใน ตัวอย่าง (mg/kg)
1	0.5230	0.77	1.67	9.6992	2.0093	4.2134	0.0350
2	0.4943	0.77	1.64	9.1453	2.0306	4.2336	0.0336
3	0.4856	0.77	1.62	9.5843	2.0174	4.2182	0.0351
4	0.5802	0.77	1.69	10.2953	2.0536	4.2451	0.0337
5	0.5665	0.77	1.62	10.2308	2.0176	4.2782	0.0326
Mean							0.0340
SD							0.0011
%RSD							3.1282

โดยคำนวณจากปริมาณอนินทรีย์ (as As(V)) = $\frac{((\text{ค่าที่ได้จากกราฟ} - \text{ค่า Blank}) \times \text{Dilution factor} \times \text{Final Volume})}{\text{Weight}} \times 1,000$

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารหนูอนินทรีย์ (as As(V))

$$\text{ในตัวอย่างที่ 1 เท่ากับ} = \frac{\{(1.67 - 0.77) \times (4.2134/2.0093) \times 9.6992\} / 0.5230}{1,000} = 0.0350 \text{ mg/kg}$$



จากตารางพบว่า มีค่าเฉลี่ยของสารหนูอนินทรีย์ (Inorganic Arsenic as As(V)) เท่ากับ 0.0340 มิลลิกรัม/กิโลกรัม ซึ่งมีระดับความเที่ยงของวิธีการวิเคราะห์ (%RSD) อยู่ในระดับสูง โดยที่ผลการวิเคราะห์มีหน่วยการวิเคราะห์อยู่ในระดับหนึ่งในล้านส่วน (ppm) ควรมีค่า %RSD อยู่ในช่วง 1-10%^[6] ลักษณะโครมาโตแกรมของตัวอย่างที่ได้จากการสกัดวิธีนี้ให้ลักษณะพีคที่ไม่มีสิ่งรบกวน ดังรูปที่ 1 และ 2

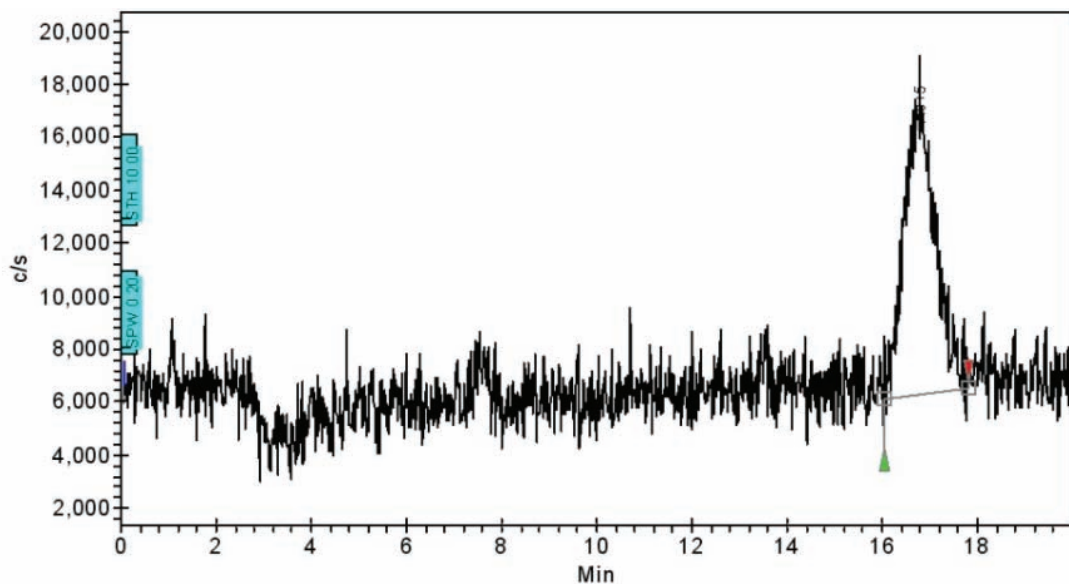


Figure 1 โครมาโตแกรมของสารสกัดสารหนูอนินทรีย์ที่สกัดจากตัวอย่างข้าวหอมมะลิ

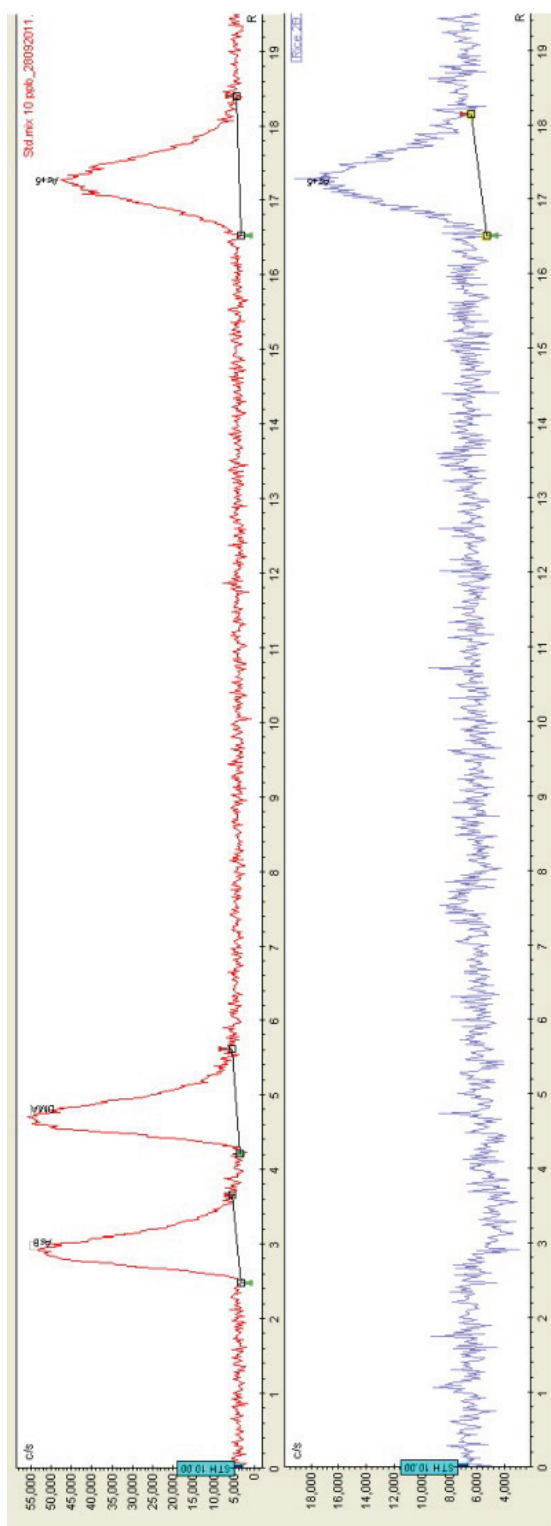


Figure 2 โครงสร้างโมเลกุลของสารสกัดสารหนูอินทรีย์ที่สกัดได้จากตัวอย่างข้าวและสารมาตรฐาน As(III), DMA, As(V)



3.3 เมื่อนำตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีสกัดด้วยกรดไตรฟลูออโรอะซิติกไปหาปริมาณสารหนูอนินทรีย์ (Inorganic Arsenic (as As(V)) ด้วยเครื่อง HPLC-ICP-MS ได้ผลดังนี้

Table 3 แสดงปริมาณสารหนูอนินทรีย์ (Inorganic Arsenic (as As(V))) ในตัวอย่างข้าวหอมมะลิ ที่เตรียมตัวอย่างด้วยวิธีสกัดด้วยกรดไตรฟลูออโรอะซิติก

ตัวอย่างข้าว หอมมะลิ	น้ำหนัก ตัวอย่าง (g)	ค่าที่วัดได้ใน Blank (ng/g)	ค่าที่อ่านได้จาก กราฟมาตรฐาน (ng/g)	น้ำหนักหลัง ปรับปริมาตร ^(a) (g)	น้ำหนัก สาร สกัดที่ใช้ ^(b) (g)	น้ำหนักหลัง เติม H ₂ O ₂ ^(c) (g)	ปริมาณที่พบใน ตัวอย่าง (mg/kg)
1	0.4810	2.29	2.44	5.8376	2.0526	4.2777	0.0038
2	0.4716	2.29	2.47	5.8585	2.0578	4.2644	0.0046
3	0.5117	2.29	2.31	5.8641	2.0642	4.2727	0.0005
4	0.5518	2.29	2.96	5.6813	2.0651	4.2521	0.0142
5	0.5561	2.29	2.44	5.8689	2.0528	4.2325	0.0033
Mean							0.0053
SD							0.0052
%RSD							99.1715

$$\text{โดยคำนวณจากปริมาณอนินทรีย์ (as As(V))} = \frac{\{(\text{ค่าที่ได้จากกราฟ}-\text{ค่า Blank}) \times \text{Dilution factor} \times \text{Final Volume}\}}{1,000} \times \text{Weight}$$

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารหนูอนินทรีย์ (as As(V))

$$\text{ในตัวอย่างที่ 1 เท่ากับ} = \frac{\{(2.44 - 2.29) \times (4.2777/2.0526) \times 5.8376\}}{1,000} \times 0.4810 = 0.0038 \text{ mg/kg}$$

จากตารางพบว่า มีค่าเฉลี่ยของสารหนูอนินทรีย์ (as As(V)) เท่ากับ 0.0053 มิลลิกรัม/กิโลกรัม ซึ่งมีระดับความเที่ยงของวิธีการวิเคราะห์ (%RSD) อยู่ในระดับต่ำ^[6] โดยผลการวิเคราะห์มีหน่วยการวิเคราะห์อยู่ในระดับหนึ่งในล้านส่วน (ppm) ควรมีค่า %RSD อยู่ในช่วง 1-10%^[6] แต่ในการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีนี้ให้ค่า %RSD มากกว่า 35% แสดงว่ามีผลความเที่ยงไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3.4 เมื่อเปรียบเทียบวิธีการเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์หาสารหนูอนินทรีย์ ทั้ง 2 วิธี พบว่า วิธีสกัดด้วย กรดไตรฟลูออโรอะซิติก มีระดับความเที่ยงของการวิเคราะห์ตัวอย่าง (%RSD) ต่ำกว่าวิธีที่สกัดด้วยวิธีการสกัดด้วยเครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูงค่อนข้างมาก ซึ่งอาจมีสาเหตุจากการที่มีสิ่งรบกวน (Interference) ในโครมาโตแกรมของสารหนูอนินทรีย์ (as As(V)) ค่อนข้างมาก ทำให้เส้นฐาน (Baseline) ค่อนข้างสูงและไม่เรียบ (ดังรูปที่ 3) ค่าที่ได้อาจจะไม่ใช่ค่าที่แท้จริง ดังนั้นการสกัดตัวอย่างด้วยวิธีกรดไตรฟลูออโรอะซิติก จึงเป็นวิธีที่ไม่เหมาะสมกับการวิเคราะห์หาสารหนูอนินทรีย์ในข้าว

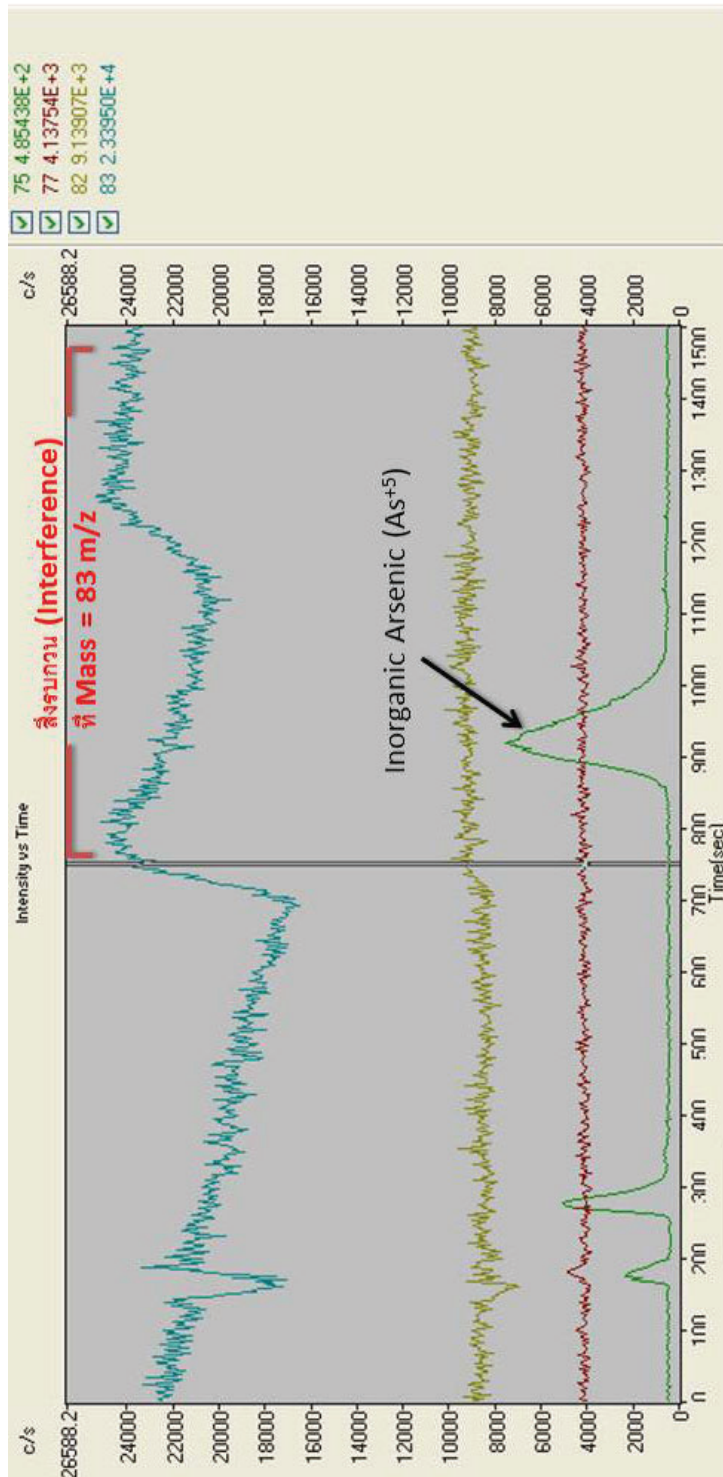


Figure 3 โครมาโตแกรมแสดงถึงสิ่งรบกวนบริเวณโครมาโตแกรมของ Inorganic Arsenic ($As(V)$)



3.5 ผลการทดสอบหาปริมาณสารหนูอนินทรีย์ในตัวอย่างข้าวโดยวิธีการสกัดด้วยเครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูง

Table 4 แสดงปริมาณสารหนู (Inorganic Arsenic (as As(V)) ในตัวอย่างข้าวหอมมะลิ ที่เตรียมตัวอย่างด้วยวิธีการสกัดด้วยเครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูง

ตัวอย่างข้าว หอมมะลิ	น้ำหนัก ตัวอย่าง (g)	ค่าที่วัดได้ใน Blank (ng/g)	ค่าที่อ่านได้จาก กราฟมาตรฐาน (ng/g)	น้ำหนักหลัง ปรับปริมาตร ^(a) (g)	น้ำหนัก สาร สกัดที่ใช้ ^(b) (g)	น้ำหนักหลัง เติม H ₂ O ₂ ^(c) (g)	ปริมาณที่พบใน ตัวอย่าง (mg/kg)
1	0.4754	0.77	1.69	9.6975	2.0043	4.1948	0.0393
2	0.5230	0.77	1.67	9.6992	2.0093	4.2134	0.0350
3	0.4943	0.77	1.64	9.1453	2.0306	4.2326	0.0336
4	0.4856	0.77	1.62	9.5843	2.0174	4.2182	0.0351
5	0.5802	0.77	1.69	10.2953	2.0536	4.2451	0.0337
6	0.5665	0.77	1.62	10.2308	2.0176	4.2782	0.0326
7	0.5415	0.77	1.76	9.8545	2.0306	4.2314	0.0375
Mean							0.0352
SD							0.0024
%RSD							6.7535

โดยคำนวณจากปริมาณอนินทรีย์ (as As(V)) = $\frac{(\text{ค่าที่ได้จากกราฟ} - \text{ค่า Blank}) \times \text{Dilution factor} \times \text{Final Volume}}{1,000}$

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารหนูอนินทรีย์ (as As(V))

ในตัวอย่างที่ 1 เท่ากับ = $\frac{\{(2.44 - 2.29) \times (4.2777/2.0526) \times 5.8376\}}{1,000} / 0.4810 = 0.0393 \text{ mg/kg}$

4. สรุป(Conclusion)

การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์สารหนูอนินทรีย์ในข้าวทำได้โดยด้วยวิธีการสกัดตัวอย่างข้าว 2 วิธี คือ วิธีการสกัดด้วยเครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูง (Solvent extraction with sonication) และวิธีสกัดด้วยกรดไตรฟลูออโรอะซิติก (Treatment with TFA) แต่พบว่าวิธีการเตรียมตัวอย่างโดยการสกัดด้วยเครื่องแยกสารด้วยเสียงที่มีความถี่สูง (Solvent extraction with sonication) มีความน่าเชื่อถือมากกว่า เนื่องจากให้ค่าระดับความเที่ยงอยู่ในเกณฑ์การยอมรับ ในขณะที่วิธี สกัดด้วยกรดไตรฟลูออโรอะซิติก มีค่าระดับความเที่ยงไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ ซึ่งจะต้องมีการพัฒนา ปรับปรุงต่อไป ทั้งนี้อาจมีสาเหตุเนื่องมาจากการสกัดด้วยวิธีนี้ไม่สามารถกำจัดสิ่งรบกวน (Interference) ในตัวอย่างสารสกัดข้าวได้หมด และจากการสำรวจข้อมูลเบื้องต้นของปริมาณสารหนูอนินทรีย์ในข้าวพบว่า ข้าวหอมมะลิในท้องตลาดที่ได้จากการสุ่มและนำมาใช้ในการศึกษาครั้งนี้มีสารหนูอนินทรีย์อยู่ในช่วง 0.032 – 0.039 มิลลิกรัม/กิโลกรัม

5. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Douglas T. Heitkemper, Nohora P. Vela, Kristen R. Stewart and Craig S. Westphal. 2001. Determination of total and speciated arsenic in rice by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal Anal. At. Spectrom.* 16, 299-306.
- [2] Kohnhorst, Andrew; Laird, Allan; Prayad, Pokethitiyoke; Suthida, Anyapo. 2002. "Groundwater arsenic in central Thailand". 28th WEDC Conference Calcutta. <http://wedc.lboro.ac.uk/conferences/pdfs/28/Kohnhorst.pdf>. Retrieved 2009-01-29
- [3] Williams P.N., A.H. Price, A. Raab, S.A. Hossain, J. Feldmann and A.A. MeHarg. 2005. Variation in Arsenic Speciation and concentration in paddy rice related to dietary exposure. *Environmental Science and Technology*. Vol.39, 5531-5540
- [4] Williams P.N., M.R. Islam, E.E. Adomako, A. Raab, S.A. Hossain, Y.G. Zhu, J. Feldmann and A.A. MeHarg. 2006. Increase in rice grain arsenic for regions of Bangladesh irrigating paddies with elevated arsenic in groundwaters. *Environmental Science and Technology*. Vol.40, 4903-4908
- [5] Tomohiro Narukawa, Kazumi Inagaki, Takayoshi Kuroiwa, Koichi Chiba. 2008. The extraction and speciation of arsenic in rice flour by HPLC-ICP-MS. *Talanta*, Vol. 77, 427-432
- [6] ทิพวรรณ นิ่งน้อย. 2549. แนวปฏิบัติการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ทางเคมีโดยห้องปฏิบัติการเดียว. *กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข*. 123



ครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากขิง

Facial scrub cream contained ginger-enzyme

จิราภรณ์ บุราคร^{1*} สุปงกช ทรัพย์แดง¹ จิตต์เรขา ทองมณี¹ และ ศรีสุมพร ปรีเปรม²

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากขิง โดยพบว่าเอนไซม์โปรติเอสจากขิง มีค่ากิจกรรมเอนไซม์ (enzyme activity) เท่ากับ 15 หน่วยเอนไซม์ต่อมิลลิกรัมโปรตีน และค่ากิจกรรมจำเพาะ (specific activity) เท่ากับ 377 หน่วยเอนไซม์ต่อมิลลิกรัมโปรตีน จากนั้นนำเอนไซม์โปรติเอสจากขิงมาผลิตเป็น เอนไซม์ผงแห้งด้วยวิธีอบแห้งแบบแช่เยือกแข็งและเพิ่มความเสถียรด้วยการเติมเคซีนและโบรอก เอนไซม์ผงแห้งจะมีค่ากิจกรรมจำเพาะเท่ากับ 1,025 หน่วยเอนไซม์ต่อมิลลิกรัมโปรตีน และเมื่อนำเอนไซม์โปรติเอสจากขิงไปเป็นส่วนผสม ในครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากขิงโดยให้มีเอนไซม์ร้อยละ 20 ของน้ำหนักรวมจะได้ค่ากิจกรรมเอนไซม์ 9.9 หน่วยเอนไซม์ต่อมิลลิกรัมโปรตีน หลังจากนั้นนำครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์ขิงไปทดสอบการระคายเคืองในสัตว์ทดลองพบว่า ไม่มีการระคายเคือง โดยค่าดัชนีการระคายเคืองเบื้องต้นเท่ากับ 0.6 จากการทดสอบประสิทธิภาพครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากขิงเปรียบเทียบกับครีมขัดผิวหน้าตัวอย่างควบคุมในอาสาสมัครผู้หญิงที่มีสุขภาพดี จำนวน 20 คน เป็นเวลา 14 วัน พบว่าครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากขิงและครีมขัดผิวตัวอย่างควบคุมมีประสิทธิภาพไม่แตกต่างกัน อย่างมีนัยสำคัญและไม่ก่อให้เกิดการระคายเคือง นอกจากนี้ยังพบว่าเม็ดสีเข้มที่กระจายเป็นจุดต่างดำนบนผิวหน้าลดลงอย่างชัดเจน และผลการตอบแบบสอบถามความพึงพอใจของอาสาสมัครจากการใช้ครีมขัดผิวด้านกลิ่นหอม เนื้อผลิตภัณฑ์ ความกระจ่างใส ความเรียบเนียน ความชุ่มชื้น การลดริ้วรอย และความพึงพอใจโดยรวม พบว่า อาสาสมัครมีความพึงพอใจครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากขิงมากกว่าครีมขัดผิวตัวอย่างควบคุมในทุกด้าน โดยมีความพึงพอใจโดยรวมครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากขิงและครีมขัดผิวตัวอย่างควบคุมเท่ากับร้อยละ 90 และ 64 ตามลำดับ

Abstract

This study was performed to develop facial scrub cream containing ginger enzyme. It was found that activity and specific activity of the crude ginger protease were 15 Units/ml/min and 377 Units/mg protein, respectively. First, a crude preparation of ginger protease was lyophilized using a freeze dryer. Its stability was improved by mixing casein and borax and the protease powder. The specific activity value of the stabilized ginger protease was 1,025 Units/mg protein. The stabilized ginger protease was mixed with scrub cream. The mixture contain 20% (w/w) of the enzyme, equivalent to 9.9 Unit/ml/min. Then, the ginger enzyme scrub cream was tested on animals for primary irritant properties. No irritation was observed, as indicated by the primary irritation index of 0.6. In the efficiency study, the ginger enzyme scrub cream and control scrub cream were used by 20 healthy female for 14 days. There were no significant difference between the ginger enzyme scrub cream and the control scrub cream. Besides, dark spots on faces of certain volunteers who used the ginger enzyme scrub cream were dramatically decreased. The volunteers' satisfaction on the quality, brightness, moisturizer, wrinkle and total satisfaction of the ginger enzyme scrub cream were evaluated by the questionnaires. The results showed that the volunteers were more satisfied with the ginger enzyme scrub cream than the control scrub cream, as shown by total satisfaction score of 90 and 64%, respectively.

คำสำคัญ : ขิง, เอนไซม์โปรติเอส, ครีมขัดผิว

Keywords : Ginger protease, Scrub cream, *Zingiber officinale*

¹สำนักเทคโนโลยีชุมชน กรมวิทยาศาสตร์บริการ

² คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

*E-mail address: bjiraporn@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

ขิง (ginger) มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Zingiber officinale* Roscoe อยู่ในวงศ์ Zingiberaceae เป็นพืชสมุนไพรที่มีสรรพคุณหลายอย่าง ได้แก่ ด้านการคลื่นไส้ อาเจียน ลดอาการจุกเสียด ขับลม ขับน้ำดี ด้านการเกิดแผลในกระเพาะอาหาร [1] ขิงมีฤทธิ์ด้านการอักเสบ โดยมีรายงานว่าสารสกัดขิงด้วยเอทานอลและน้ำสามารถต้านการอักเสบได้ [2][3] นอกจากนี้ยังมีเอนไซม์โปรติเอส (ginger protease หรือ zingibain) ซึ่งมีสมบัติช่วยย่อยโมเลกุลของโปรตีน [4][5] เอนไซม์โปรติเอสจากขิงค้นพบครั้งแรกโดย Ichikawa *et al.*, 1973 [6] ซึ่งเอนไซม์โปรติเอสจากขิงมีค่ากิจกรรมเอนไซม์สูงในการย่อยซับสเตรต (substrate) ที่เป็นโปรตีนชนิดต่าง ๆ ได้แก่ casein, bovine serum albumin, และ collagen [4][5][7] เอนไซม์โปรติเอสจากขิงจัดอยู่ในกลุ่มซีสเทอีนโปรติเอส (cysteine protease) เช่นเดียวกับเอนไซม์จากพืชอื่นๆ ได้แก่ เอนไซม์ปาเปน (papain) จากมะละกอ เอนไซม์แอคตินิดิน (actinidin) จากผลกีวี และเอนไซม์โบรมิเลน (bromelain) จากสับปะรด เป็นต้น เอนไซม์โปรติเอสจากขิงส่วนใหญ่นำมาประยุกต์ใช้ในด้านอาหาร เช่น การหมักเนื้อเพื่อให้เนื้อมีความนุ่ม การตกตะกอนน้ำมันในกระบวนการผลิตเนย การผลิต ginger milk curd [8] ผลิตภัณฑ์ขิงผงที่มีกิจกรรมเอนไซม์โปรติเอส ผลิตภัณฑ์น้ำมันถั่วเหลืองรสขิง [9] เป็นต้น มีรายงานการนำเอนไซม์ปาเปนซึ่งเป็นเอนไซม์กลุ่มเดียวกับเอนไซม์โปรติเอสจากขิงมาประยุกต์ใช้ในเครื่องสำอาง โดยเอนไซม์ปาเปนจะใช้ในการผลัดเซลล์ผิวที่ตาย ออกจากผิวชั้นนอก (stratum corneum) ใช้รักษาผิวหนังที่ชราหรือเสื่อมลง (aging skin) สำหรับลดริ้วรอย รักษาผิวที่ถูกทำลายด้วยแสงแดด สิว ผิวแห้ง และผิวอื่นๆ เอนไซม์ปาเปนสามารถใช้เป็นส่วนผสมในเจล โลชั่นและครีมได้ มีความอ่อนโยนต่อผิว ไม่ก่อให้เกิดการระคายเคือง ปัจจุบันมีครีมขัดผิวหน้าที่จำหน่ายทางการค้ามีส่วนประกอบของ Alphahydroxy acids (AHAs) เช่น glycolic acid และ lactic acid, Beta hydroxyl acids (BHAs) และ retinoids ซึ่งอาจเป็นสาเหตุของการเกิดการแพ้ ผิวแดง ผิวพุพอง โดยเฉพาะผิวที่ถูกทำลายด้วยแสงแดด ผิวที่ถูกแสงแดดเป็นประจำหรือผิวที่มีความไวต่อแสงมากเป็นพิเศษ โดยเฉพาะผู้ที่มีสีผิวเข้ม ดังนั้นจึงต้องการครีมขัดผิวหน้าที่มีประสิทธิภาพ ไม่ก่อให้เกิดการแพ้และระคายเคือง [10] งานวิจัยนี้จึงได้มีแนวทางการผลิตครีมขัดผิวหน้าที่มีส่วนประกอบของขิงสารจากธรรมชาติและสารสกัดสมุนไพร โดยนำเอนไซม์โปรติเอสจากขิงผสมในครีมขัดผิวหน้าเพื่อช่วยให้ผลัดเซลล์ผิวในชั้น stratum corneum ซึ่งให้สารจากธรรมชาติและสารสกัดสมุนไพร ได้แก่ สารสกัดบัวบก ว่านหางจระเข้ผง น้ำมันมะพร้าว น้ำมันงาและน้ำผึ้ง ที่ผสมในครีมสามารถซึมซาบเข้าสู่ผิวชั้นในได้อย่างดี เป็นการบำรุงและเพิ่มความชุ่มชื้นให้ผิว นอกจากนี้ในครีมขัดผิวหน้ายังใช้ขิงผง (ginger powder) เป็นเม็ดขัดผิวในผลิตภัณฑ์ทดแทนเม็ดขัดผิวอื่นๆที่ต้องนำเข้ามาจากต่างประเทศและมีราคาแพง การประยุกต์ใช้ขิง สารจากธรรมชาติและสารสกัดสมุนไพรเป็นส่วนประกอบในครีมขัดผิวหน้าเป็นการเพิ่มมูลค่าวัตถุดิบทางการเกษตร ช่วยลดปัญหาราคาผลผลิตตกต่ำในช่วงฤดูกาลผลิตโดยการนำมาแปรรูป ยังเป็นการยกระดับคุณภาพผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางให้มีคุณภาพ มีความปลอดภัยในการใช้และราคาไม่แพง จึงเป็นทางเลือกใหม่ให้ผู้บริโภคหันมาใช้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถผลิตขึ้นเองในประเทศนับเป็นการพัฒนาอย่างยั่งยืนภายใต้ทฤษฎีเศรษฐกิจพอเพียงอีกทางหนึ่ง



2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 วัสดุและสารเคมี

- ขิง (*Zingiber officinale* Roscoe)
- โบรอกซ์ (Borox: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
- เคซีน (Casein)
- กรดแลกติก (Lactic acid)
- กรดไฮโดรคลอริก (HCl)
- กรดไตรคลอโรอะซีติก (Trichloroacetic acid)
- โบวีนซีรัมอัลบูมิน (Bovine serum albumin; BSA)
- ทริส (ไฮดรอกซีเมทิล) อะมิโนมีเทน (Tris(hydroxymethyl)aminomethane)
- แอสคอร์บิก แอซิด (Ascorbic acid)
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
- สีย้อม (Dye reagent)
- สารมาตรฐานไทโรซีน (Tyrosine)

2.2 วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือ

- ตู้ปลอดเชื้อ (Biosafety cabinet Level II)
- ตู้บ่มควบคุมอุณหภูมิได้ (Incubator)
- ตู้เพาะเชื้อแบบใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 incubator)
- เครื่องทำแห้งแบบอบแห้งแช่เยือกแข็ง (Freeze dryer)
- เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV/VIS Spectrophotometer)
- เครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง (Centrifuge)
- เครื่องผสม (Homogenizer)
- เครื่องวัดความยืดหยุ่นและถ่ายภาพผิว Multi dermascope MDS 800
- เครื่อง Mexameter MX 18
- เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Balance)
- เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส (pH meter)
- เครื่องผสมสารละลาย (Vortex mixer)
- เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
- กระดาษกรอง Whatman® เบอร์ 1

2.3 การผลิตเอนไซม์จากซิง

นำซิงแก่ 1 กิโลกรัม ปอกเปลือก หั่นให้เป็นชิ้นเล็กๆ นำไปปั่นในโถปั่น แล้วนำไปแยกเอนไซม์ดิบ (crude enzyme) ออกจากส่วนของแข็งโดยเครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง ความเร็วรอบ 8,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส จะได้ส่วนสารละลายแยกออกมาเป็นส่วนเอนไซม์ดิบ จากนั้นนำไปผลิตเอนไซม์ผงโดยนำเอนไซม์ดิบปริมาณ 100 มิลลิลิตร ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร แช่แข็งตัวอย่าง (pre freeze) ที่อุณหภูมิ -20 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเอนไซม์ดิบกลายเป็นเกล็ดน้ำแข็ง แล้วนำไปทำแห้งด้วยเครื่องทำแห้งแบบอบแห้งแช่เยือกแข็ง ที่อุณหภูมิห้อง และลดความดันลง จะได้เอนไซม์ผง

2.3.1. การเพิ่มความเสถียรเอนไซม์

นำเอนไซม์ดิบและเอนไซม์ผงจากวิธีการข้อ 2.3 มาทำการทดลองเพิ่มความเสถียร วิธีการดัดแปลงจากสิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา (US patent 4,842,758) [11] ดังนี้

1) ชั่งเคซีน 20 กรัม ผสมกับ 0.17N NaOH 80 กรัม กวนให้เข้ากัน ให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียส เพื่อละลายเคซีน จากนั้นเติมเอนไซม์ 10 กรัม จะได้สารละลายเอนไซม์ผสมเคซีน จากนั้นเติม 1M Ascorbic acid 3 มิลลิลิตร

2) ชั่งโบรอก 113 กรัม ผสมกับสารละลายกรดแลกติกเข้มข้น 253 กรัม แล้วทำให้เป็นกลาง (Neutralized) ด้วย 12 N NaOH 115 กรัม ได้สารละลายกรดแลกติกผสมโบรอก นำสารผสมกรดแลกติกและโบรอกซ์มา 5 มิลลิลิตรผสมกับ 1M Ascorbic acid 5 มิลลิลิตร

3) นำสารละลายข้อ 1) (สารละลายเอนไซม์ผสมเคซีน) 24 กรัม ผสมกับสารละลายข้อ 2) (สารละลายกรดแลกติกผสมโบรอกซ์) 33 กรัม จะได้เอนไซม์ที่มีความเสถียร (Stabilized enzyme)

2.3.2. การวิเคราะห์ค่ากิจกรรมของเอนไซม์โปรติเอส (protease activity)

วิธีการดัดแปลงจาก Kunitz, 1947 [12]

สารละลายเคซีนในบัฟเฟอร์ทริส 0.05M pH 7.5 ความเข้มข้นร้อยละ 1 ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร ใช้เป็นซับสเตรต (substrate) นำไปป้อนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที เติมสารละลายเอนไซม์ 1 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน นำไปป้อนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที เพื่อให้เอนไซม์โปรติเอสย่อยสลายเคซีน หยุดปฏิกิริยาด้วยการเติมสารละลายกรดไตรคลอโรอะซีติกความเข้มข้นร้อยละ 30 ปริมาตร 1 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน เพื่อให้โปรตีนตกตะกอนแล้วนำไปป้อนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำไปปั่นแยกตะกอนที่ความเร็ว 8,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที แล้วนำส่วนใสมาวัดค่าการดูดกลืนแสง ที่ความยาวคลื่น 275 นาโนเมตร โดยใช้ น้ำกลั่นเป็น blank และคำนวณค่ากิจกรรมเอนไซม์จากกราฟมาตรฐานไทโรซีน

1 หน่วยของเอนไซม์ คือ ปริมาณเปปไทด์หรือกรดอะมิโนที่เกิดจากการย่อยเคซีนร้อยละ 1 ด้วยเอนไซม์ ที่ 40 องศาเซลเซียส ในเวลา 1 นาที ในสภาวะที่ทดลองโดยเปรียบเทียบเป็นไมโครโมลของไทโรซีน

2.3.3. การวิเคราะห์โปรตีนโดยวิธี Bradford

1) การเตรียมสารละลาย Dye reagent จากบริษัท BIORAD® dye reagent 10 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 40 มิลลิลิตร กรองผ่านกระดาษกรอง Whatman® เบอร์ 1 เก็บไว้ในตู้เย็น ไม่เกิน 2 สัปดาห์

2) สารละลาย BSA หรือสารละลายตัวอย่าง 800 ไมโครลิตร เติม dye reagent 200 ไมโครลิตร เขย่าให้เข้ากัน ด้วยเครื่องผสมสารละลาย ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 5 นาที วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 595 นาโนเมตร ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ โดยใช้ dye reagent ผสมน้ำกลั่นแทนเอนไซม์เป็น blank



2.4 การพัฒนาครีมขัดผิว

ทำการผลิตครีมขัดผิวโดยมีส่วนประกอบดังแสดงในตารางที่ 1 ดังนี้

- 1) นำส่วนประกอบ (ลำดับที่ 1-6) ซึ่งเป็นวัตถุดิบน้ำมัน ผสมกันในปิกเกอร์แล้วให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส
- 2) นำส่วนประกอบ (ลำดับที่ 7-8) ซึ่งเป็นวัตถุดิบน้ำ ผสมกันในปิกเกอร์แล้วให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส
- 3) นำส่วนผสมของวัตถุดิบน้ำมันในข้อ 1) ผสมกับวัตถุดิบน้ำในข้อ 2) แล้วผสมด้วยเครื่องผสมที่ความเร็วรอบ 550 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที
- 4) ทิ้งให้เย็นจนกระทั่งมีอุณหภูมิประมาณ 45-50 องศาเซลเซียส จะเกิดเนื้อครีม
- 5) ใส่ส่วนประกอบอื่นๆ (ลำดับที่ 9-16) ลงในเครื่องผสมจนกระทั่งส่วนผสมเข้ากันดี

Table 1 ตำรับครีมขัดผิวหน้า

ลำดับที่	ส่วนประกอบ	ตำรับขัดผิวหน้า (ร้อยละ)
วัตถุดิบน้ำมัน		
1	Coconut oil	3
2	Sesame oil	3
3	Stearic acid	3
4	Cetyl alcohol	3
5	Cremophor®A6	1.88
6	Cremophor®A25	6.46
วัตถุดิบน้ำ		
7	Propylene glycol	3
8	น้ำ	36.96
ส่วนประกอบอื่นๆ		
9	น้ำหอม กลิ่น Sunsilk	1
10	Germaben®II (0.5%)	0.5
11	วิตามินซี (1M Ascorbic acid)	15
12	น้ำผึ้ง	1
13	ขิงผง	2
14	สารสกัดบัวบก	0.1
15	ว่านหางจระเข้ผง	0.1
16	เอนไซม์จากขิง	20

2.4.1. การวิเคราะห์คุณภาพครีมขัดผิว

1) วิเคราะห์ทดสอบทางกายภาพ โดยสังเกตสี กลิ่น วิเคราะห์ความเป็นกรด-เบส

2) ทดสอบความคงตัวของสูตรด้วยวิธี Freeze-Thaw cycle โดยบ่มครีมขัดผิวในตู้บ่มควบคุมอุณหภูมิ จำนวน 5 รอบ โดยแต่ละรอบบ่มที่ อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สังเกตการเปลี่ยนแปลงของสี กลิ่น ความเป็นกรด-เบส รวมถึงการแยกชั้นของครีมขัดผิว

3) การวิเคราะห์ทางจุลชีววิทยา ตามวิธีมาตรฐานที่ระบุไว้ใน Bacteriological Analytical Manual (BAM)

2.5 การทดสอบการระคายเคืองของครีมขัดผิวในสัตว์ทดลอง (Primary Skin Irritation Test)

ทดสอบการระคายเคืองของครีมขัดผิวต่อผิวหนังของกระต่าย ณ กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข โดยใช้กระต่ายสายพันธุ์ albino ขนสีขาว ตาสีแดง น้ำหนักไม่น้อยกว่า 2 กิโลกรัม จำนวน 3 ตัว ทดลองทาครีมขัดผิวที่เวลา 24, 48 และ 72 ชั่วโมง ตรวจสอบดูลักษณะผิวหนังโดยบันทึกผลของการก่อให้เกิดความระคายเคืองในด้านความแดง (Erythema) และการบวม (Oedema) ของผิวหนัง

2.6 การทดสอบประสิทธิภาพครีมขัดผิวในอาสาสมัคร

ทดสอบประสิทธิภาพครีมขัดผิวในอาสาสมัคร ดำเนินการ ณ คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น โดยรับสมัครอาสาสมัครหญิงสุขภาพดี จำนวน 20 คน อายุระหว่าง 30 – 50 ปี เข้าสู่โครงการและตรวจสภาพผิวทั้งก่อนและหลังการใช้ครีมขัดผิว โดยทดสอบความยืดหยุ่นของผิวหนังด้วยเครื่องมือวัดความยืดหยุ่นและถ่ายภาพผิว Multi dermascope MDS 800 ทดสอบความเข้มของสีผิวด้วยเครื่องมือ Mexameter MX 18 ในการทดสอบประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์ สามารถแบ่งออกเป็น 2 ช่วง ดังนี้

1) ช่วงก่อนการทดลอง เป็นระยะเวลา 14 วัน เก็บข้อมูลเบื้องต้นของอาสาสมัคร ให้อาสาสมัครหยุดการใช้ผลิตภัณฑ์ขัดผิวที่ทำให้เกิดการผลัดเซลล์หรือหลุดลอกชนิดอื่นๆ ในบริเวณผิวหนังที่ทำการทดสอบตั้งแต่นั้นเป็นต้นไปจนสิ้นสุดการทดลอง ทำการตรวจสภาพผิวและทดสอบโดยวิธี patch test โดยทาผลิตภัณฑ์ที่ท้องแขนแล้วปิดทับด้วยพลาสติกไว้ไม่น้อยกว่า 1 ชั่วโมงเพื่อดูว่ามีอาการแพ้หรือไม่ หากอาสาสมัครคนใดมีอาการแพ้จะถูกคัดออกจากการทดลอง

2) ช่วงระยะการทดสอบประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์ ก่อนการทาผลิตภัณฑ์ขัดผิวบริเวณท้องแขนแต่ละข้างต้องล้างมือให้สะอาดแล้วเช็ดให้แห้ง โดยตักเนื้อสารด้วยช้อน (ปริมาณ 0.5 มิลลิกรัม) ที่เตรียมมาให้พูนขึ้นและปาดส่วนที่เกินออก นำตัวอย่างที่ได้รับทาลงบนผิวหนัง โดยทาครีมขัดผิวผสมเอนไซม์ซึ่งส่วนแก้ด้านซ้ายและทาครีมขัดผิวตัวอย่างควบคุมที่ข้อจากข้อกลางส่วนแก้ด้านขวา ขนาดเบาๆ เป็นวงกลมไปในทางเดียวกัน กำหนดพื้นที่ขนาด 4 x 4 ซม. เป็นเวลา 5 นาที แล้วล้างออกด้วยน้ำสะอาด เช็ดผิวให้แห้ง โดยให้อาสาสมัครทาผลิตภัณฑ์ขัดผิววันละ 1 ครั้งหลังอาบน้ำตอนเย็น เป็นระยะเวลาต่อเนื่อง 14 วัน และนัดอาสาสมัครมาเพื่อทำการประเมินสภาพผิววันแรก วันที่ 7 และวันที่ 14 นัดอาสาสมัครมาเพื่อทำการประเมินสภาพผิวและวัดความพึงพอใจต่อการใช้อย่างมีประสิทธิภาพโดยใช้แบบสอบถามให้อาสาสมัครตอบภายหลังการใช้ผลิตภัณฑ์เป็นเวลา 14 วัน

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 การผลิตเอนไซม์จากขิง

ขิงแก่เมื่อนำมาสกัดเอนไซม์จะได้สารละลายสีน้ำตาลเข้ม ทำให้เป็นผงด้วยวิธีทำแห้งแบบอบแห้งแช่เยือกแข็งแล้วเพิ่มความเสถียรของเอนไซม์ ตามวิธีข้อ 2.4 จากผลการทดลองดังตารางที่ 2 พบว่าเอนไซม์ดิบมีแอกติวิตี 15.48 หน่วยเอนไซม์ และมีความกิจกรรมจำเพาะ 377.56 หน่วยเอนไซม์ต่อมิลลิกรัมโปรตีน เมื่อนำเอนไซม์ดิบไปผ่านการทำแห้งแบบอบแห้งแช่เยือกแข็งและเพิ่มความเสถียรมีค่ากิจกรรมจำเพาะเพิ่มขึ้นเป็น 1,025 หน่วยต่อมิลลิกรัมโปรตีน



Table 2 แอคติวิตีของเอนไซม์ดิบและเอนไซม์ผงเมื่อผ่านกระบวนการเพิ่มความเสถียร

Sample	Enzyme activity (Unit/ml/min) ± SD	Protein (mg)	Specific activity (Unit/mg protein)
เอนไซม์ดิบ	15.48±0.25	0.041	377.56
เอนไซม์ดิบเพิ่มความเสถียร	0.76±0.24	0.013	58.46
เอนไซม์ผ่านการทำให้แห้งแบบแช่เยือกแข็ง	30.87±1.14	0.140	220.50
เอนไซม์ผ่านการทำให้แห้งแบบแช่เยือกแข็งเพิ่มความเสถียร	12.30±1.81	0.012	1,025.00

3.2 การพัฒนาครีมขัดผิว

จากการทดลองพัฒนาสูตรครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากขิง (ตารางที่ 1) ได้ครีมขัดผิวมีลักษณะเป็นครีมสีเหลืองอ่อน กลิ่นหอม มีค่าความเป็นกรดต่าง 5.5 มีความคงตัว ไม่แยกชั้นเมื่อผ่านกระบวนการทดสอบ ด้วยวิธี Freeze-Thaw cycle และมีจำนวนแบคทีเรียน้อยกว่า 10 โคโลนีต่อกรัม และจำนวนยีสต์และราที่น้อยกว่า 100 โคโลนีต่อกรัม ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ประกาศกระทรวงสาธารณสุข (ฉบับที่ 40) พ.ศ.2548 ที่ห้ามพบแบคทีเรีย ยีสต์และราที่ใช้อากาศเกินกว่า 1,000 โคโลนีต่อกรัมและเมื่อวิเคราะห์แอคติวิตีของเอนไซม์ในครีมขัดผิว ผลการทดลองดังตารางที่ 3 พบว่าเอนไซม์ผ่านการทำให้แห้งแบบอบแห้งแช่เยือกแข็งเพิ่มความเสถียรเมื่อผสมในครีมขัดผิวมีแอคติวิตี 9.9 หน่วยเอนไซม์



Figure 1 ครีมขัดผิวหน้า

Table 3 แอคติวิตีของเอนไซม์ในครีมขัดผิว

Sample	Enzyme activity (Unit/ml/min) ± SD
เอนไซม์ดิบผสมครีมขัดผิว	0.86±0.15
เอนไซม์ดิบเพิ่มความเสถียรผสมครีมขัดผิวหน้า	0.09±0.05
เอนไซม์ผ่านการทำให้แห้งแบบอบแห้งแช่เยือกแข็งเพิ่มความเสถียรผสมครีมขัดผิวหน้า	9.9±0.76

3.3 การทดสอบการระคายเคืองในสัตว์ทดลอง

ทดสอบการระคายเคืองของครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากซิงค์ต่อผิวหนังของกระต่ายจำนวน 3 ตัว พบว่าครีมขัดผิวหน้าไม่มีผลต่อการเกิดความแดงและบวมในกระต่าย มีค่าดัชนีการระคายเคืองเบื้องต้น (Primary irritation index, PII) เท่ากับ 0.6 ซึ่งไม่ก่อให้เกิดการระคายเคือง

3.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากซิงค์และครีมขัดผิวหน้าตัวอย่างควบคุมในอาสาสมัคร

อาสาสมัครผู้หญิงจำนวน 20 คน ทดลองใช้ครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากซิงค์บริเวณแก้มด้านซ้ายและใช้ครีมขัดผิวหน้าตัวอย่างควบคุมบริเวณแก้มด้านขวา ใช้หลังอาบน้ำทุกวันตอนเย็นอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 14 วัน แล้ววัดค่าความยืดหยุ่นของผิว การแดงของสีผิว ความชุ่มชื้นของสีผิว ทั้งก่อนและหลังใช้ครีมขัดผิว ผลการทดลองดังตารางที่ 4-6 พบว่าผิวหน้าของอาสาสมัครที่ใช้ครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากซิงค์มีความยืดหยุ่นของผิว ค่าความชุ่มชื้นของสีผิว และการแดงของผิว มากกว่าครีมขัดผิวหน้าตัวอย่างควบคุม เล็กน้อย และเมื่อเปรียบเทียบวันที่ทดสอบวันแรก วันที่ 7 และวันที่ 14 พบว่าความยืดหยุ่น ความชุ่มชื้นของสีผิว และการแดงของผิว เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าครีมขัดผิวหน้าทั้งสองชนิดเมื่อใช้ติดต่อกันเป็นเวลา 14 วัน ไม่ก่อให้เกิดการระคายเคือง ไม่ทำให้สีผิวเปลี่ยนและความยืดหยุ่นของผิวไม่เปลี่ยนไป และเมื่อให้อาสาสมัครตอบแบบสอบถามความพึงพอใจการใช้ครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากซิงค์และครีมขัดผิวหน้าตัวอย่างควบคุมด้านกลิ่นหอม เนื้อผลิตภัณฑ์ ความกระชับใส ความเรียบเนียน ความชุ่มชื้น การลดริ้วรอย ความพึงพอใจโดยรวม ผลการทดลองดังตารางที่ 7 พบว่าอาสาสมัครมีความพึงพอใจต่อครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากซิงค์มากกว่าครีมขัดผิวหน้าตัวอย่างควบคุมในทุกด้าน และมีความพึงพอใจโดยรวมร้อยละ 90 และร้อยละ 64 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบภาพถ่ายผิวหนังอาสาสมัครที่ทดลองใช้ครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากซิงค์ (รูปที่ 2) ในวันแรกที่ทดสอบ วันที่ 7 และวันที่ 14 พบว่าผิวหน้ามีความเรียบเนียนเพิ่มขึ้น ส่วนผิวที่มีจุดด่างดำลดจางลงอย่างชัดเจน

Table 4 เปรียบเทียบค่าความยืดหยุ่นของผิวของครีมขัดผิวหน้าเอนไซม์ซิงค์และครีมขัดผิวหน้าตัวอย่างควบคุม

วันที่ทดสอบ	ค่าความยืดหยุ่นของผิว	
	ครีมขัดผิวหน้าเอนไซม์ซิงค์ ± SD	ครีมขัดผิวหน้าตัวอย่างควบคุม ± SD
วันที่ 0	61.43±10.47	51.93±8.89
วันที่ 7	60.90±14.29	52.28±13.45
วันที่ 14	59.35±13.06	55.92±14.49



Table 5 เปรียบเทียบ ค่าความเข้มของสีผิว ของครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากขิงและครีมขัดผิวหน้าตัวอย่างควบคุม

วันที่ทดสอบ	ค่าความเข้มของสีผิว	
	ครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากขิง ± SD	ครีมขัดผิวหน้าตัวอย่างควบคุม ± SD
วันที่ 0	212.5±64.0	200.5 ±62.6
วันที่ 7	213.3 ±61.8	196.2 ±60.8
วันที่ 14	218.1±72.8	199.2±61.5

Table 6 เปรียบเทียบ ค่าการแดงของสีผิว ของครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากขิงและครีมขัดผิวหน้าตัวอย่างควบคุม

วันที่ทดสอบ	ค่าการแดงของสีผิว	
	ครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากขิง ± SD	ครีมขัดผิวหน้าตัวอย่างควบคุม ± SD
วันที่ 0	307.4±43.1	301.3±37.3
วันที่ 7	316.7±49.8	307.4±47.3
วันที่ 14	316.2±43.8	308.2 ±47.9

Table 7 คะแนนความพึงพอใจโดยรวมของอาสาสมัครจำนวน 20 คน เมื่อใช้ครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากขิงเปรียบเทียบกับครีมขัดผิวหน้า ตัวอย่างควบคุม

ความพึงพอใจ	ครีมขัดผิวหน้าเอนไซม์ขิง ± SD	ครีมขัดผิวหน้าตัวอย่างควบคุม ± SD
กลิ่นหอม	7.3±2.3	6.1±2.7
เนื้อผลิตภัณฑ์	8.7±1.4	5.9±2.9
ความกระจ่างใส	8.4±1.4	6.4±2.2
ความเรียบเนียน	8.3±1.4	7.0±2.3
ความชุ่มชื้น	7.8±1.9	7.1±2.1
การลดริ้วรอย	8.1±1.7	6.8±1.6
ความพึงพอใจโดยรวม	9.0±1.1	6.4±2.3

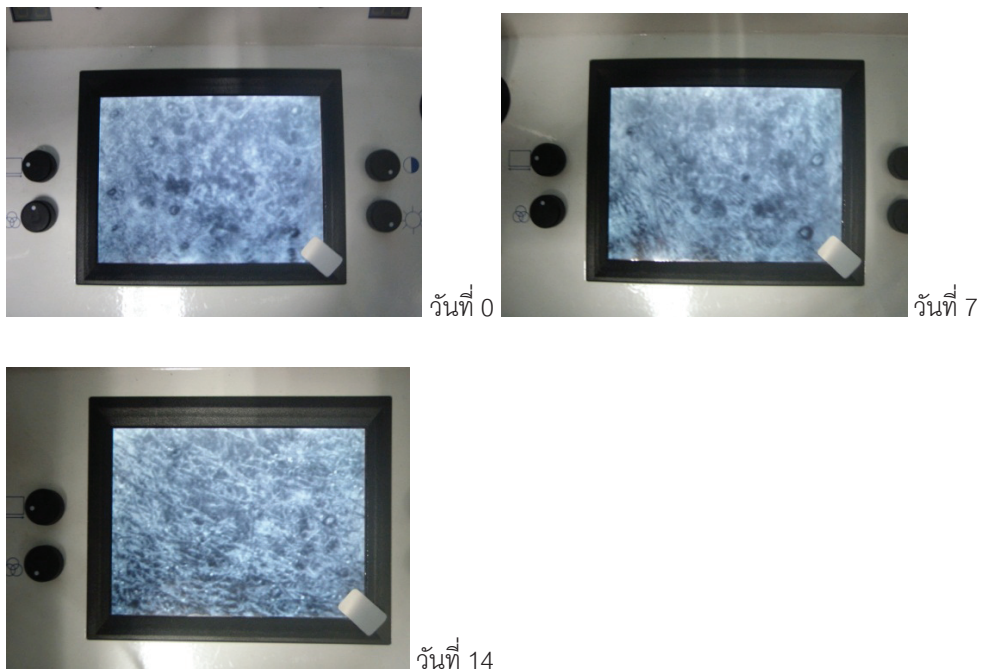


Figure 2 ผิวหน้าของอาสาสมัครเมื่อทดลองใช้ครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากซิงอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 14 วัน

4. สรุป (Conclusion)

เอนไซม์โปรติเอสจากซิงมีกิจกรรมจำเพาะเท่ากับ 377.56 หน่วยเอนไซม์ต่อมิลลิกรัมโปรตีน เมื่อนำเอนไซม์ดิบมาทำให้เป็นผงแห้งด้วยวิธีอบแห้งแช่เยือกแข็งแล้วนำผงเอนไซม์มาเพิ่มความเสถียร พบว่ามีกิจกรรมจำเพาะเท่ากับ 1,025 หน่วยเอนไซม์ต่อมิลลิกรัมโปรตีน นำเอนไซม์โปรติเอสที่เพิ่มความเสถียรแล้วไปเป็นส่วนผสมร้อยละ 20 ในครีมขัดผิวหน้า พบว่าครีมขัดผิวมีค่ากิจกรรมเอนไซม์ 9.9 หน่วยเอนไซม์ต่อมิลลิกรัมต่อวันที่ จากนั้นครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากซิงนำไปทดสอบการระคายเคืองในสัตว์ทดลอง พบว่าไม่มีการระคายเคือง โดยค่าดัชนีการระคายเคืองเบื้องต้น เท่ากับ 0.6 และทดสอบประสิทธิภาพครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากซิงเปรียบเทียบกับครีมขัดผิวหน้าตัวอย่างควบคุมในอาสาสมัครผู้หญิงอายุระหว่าง 30-50 ปี จำนวน 20 คน พบว่าครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากซิงและครีมขัดผิวตัวอย่างควบคุมมีความยืดหยุ่น ความชุ่มชื้นของผิวหนัง การแดงของผิว ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญและไม่ก่อให้เกิดการระคายเคือง เมื่อสอบถามความพึงพอใจการใช้ครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากซิงและครีมขัดผิวตัวอย่างควบคุมด้านกลิ่นหอม เนื้อผลิตภัณฑ์ ความกระชับใส ความเรียบเนียน ความชุ่มชื้น การลดริ้วรอย ความพึงพอใจโดยรวม พบว่าอาสาสมัครมีความพึงพอใจครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากซิงมากกว่าครีมขัดผิวตัวอย่างควบคุมในทุกด้าน โดยมีความพึงพอใจรวมครีมขัดผิวหน้าผสมเอนไซม์จากซิงและครีมขัดผิวตัวอย่างควบคุมเท่ากับ ร้อยละ 90 และ 64 ตามลำดับ



5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการที่ได้สนับสนุนทุนวิจัยตลอดโครงการนี้

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] ฐานข้อมูลสมุนไพร มหาวิทยาลัยมหิดล. [ออนไลน์] สามารถเข้าถึงได้จาก <http://www.medplant.mahidol.ac.th/pubhealth/zinoff.html>. 2555, เข้าถึงข้อมูลวันที่ 9 เมษายน 2555
- [2] [2] Mascolo N, Jain R, Jain SC, Capasso F. Ethnopharmacologic investigation of ginger (*Zingiber officinale*). *J Ethnopharmacol.* 1989, 27(1/2):129-40.
- [3] Basavarajaiah CR, Lucas DS, Anadarajashekhar R, Parmesh RR. Fundamentals of ayurvedic pharmaceticals: anti-inflammatory activity of different preparations of three medicinal plants. *J. Res. Edu. Ind. Med.* 1990, 9(3): 25-30
- [4] Thompson, E. H., and Allen, C. E. Ginger rhizome: a new source of proteolytic enzyme. *J. Food Sci.* 1973, 38, 652-655.
- [5] Choi, K. H., Laursen, R. A. and Allen, K. N. The 2.1A Structure of a cysteine protease with proline specificity from ginger rhizome, *Zingiber officinale*. *Biochem.* 1999, 38, 11624-11633.
- [6] Ichikawa, Y., Sasa, H., and Michi, K. Purification of ginger protease. *J. Jpn. Soc. Food Nutr.* 1973, 26, 377-383
- [7] Hashimoto, A., Takeuti, Y., Kawahara, Y., and Yasumoto, K. Proteinase and collagenase activities in ginger rhizome. *J. Jpn. Soc. Nutr. Food Sci.* 1991, 44, 127-132.
- [8] Su, H. P., Huang, M. J. and Wang, H. T. Characterization of ginger proteases and their potential as a rennin replacement. *J. Sci. Food. Agric.* 2009, 89, 1178-1185.
- [9] นันทพร สุขกระจ่าง. การแปรรูปและการใช้ประโยชน์ของผลิตภัณฑ์ซึ่งมีกิจกรรมของเอนไซม์ โปรติเอส. วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีอาหาร มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2548.
- [10] US Patent 6,416,769 B1. Cosmetic compositions comprising exfoliating enzymes and uses thereof. Jacob Vromen, Inventor. 2002.
- [11] US patent 4,842,758. Stabilized enzyme system for use in aqueous liquid built detergent compositions. Andre Crutzen, inventor. 1989.
- [12] Kunitz, M. Crystalline soybean Trypsin Inhibitor, II. General properties. *J. Gen. Physiology.* 1947, 30, no. 4, 291-310.

The Development of Durian Shell Biochar as a Nutrition Enrichment Medium for Agricultural Purpose : Part 1 Chemical and Physical Characterization

การพัฒนาถ่านชีวภาพจากเปลือกทุเรียนเพื่อใช้เป็นวัสดุปรับปรุงดิน

และเพิ่มธาตุอาหารสำหรับเกษตรกรรม

ตอนที่1 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพ

Saijit Daosukho^{1*}, Arun Kongkeaw¹, Urawan Oengeaw¹

สายจิต ดาวสุโข¹, อรุณ คงแก้ว¹, อุราวรรณ อุ่นแก้ว¹

บทคัดย่อ

การทดลองผลิตถ่านจากเปลือกทุเรียนเพื่อใช้เป็นวัสดุปรับปรุงดินและเพิ่มธาตุอาหารในดิน ทำได้โดยเผาเปลือกทุเรียนในสภาวะไร้อากาศที่ช่วงอุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส จะได้ผลผลิต ถ่านจากเปลือกทุเรียน 3-4 กิโลกรัมต่อเปลือกทุเรียนสด 100 กิโลกรัม ถ่านจากเปลือกทุเรียนถูกบดและ คัดแยกขนาดให้มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.3-1.7 มิลลิเมตร และมีความหนาแน่นปรากฏ 0.3 กรัม ต่อมิลลิเมตร เมื่อทำการวิเคราะห์โดยเครื่อง XRF พบว่า ถ่านจากเปลือกทุเรียนมีองค์ประกอบ ของธาตุฟอสฟอรัสและโปแตสเซียมมากกว่าถ่านชีวภาพจากวัสดุอื่นๆ เช่น แกลบ กะลาปาล์ม และไม้ไผ่ ถ่านจากเปลือกทุเรียนที่ได้สามารถปรับค่า pH ให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสมได้ด้วยสารละลายย่น้ำส้มคว้นไม้ ทำให้ถ่านจากเปลือกทุเรียนหลังการปรับสภาพแล้วมีค่า pH ที่เสถียรอยู่ในช่วง 6.5-7.5 เมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วย SEM และ เปรียบเทียบกับค่าไอโอดีนตามมาตรฐาน ASTM D 4607-94 พบว่า ถ่านจากเปลือกทุเรียนมีความพรุนตัวสูงกว่าถ่านชีวภาพจากวัสดุอื่นๆ (ขนาดรูพรุน 20 μm และค่าไอโอดีน 202.32 mg/g)

Abstract

The biochar from durian shell in this research was studied as the nutrition enrichment medium for a plant growing media. The durian biochar was pyrolysed in a non-oxygen condition at 400-500 °C which yielded of 3-4 kg durian shell biochar per 100 kg of fresh durian shell. The durian shell biochar was ground and separated to the size of 0.3 to 1.7 mm with the bulk density of 0.3 g/ml. The durian shell biochar had 28% volatile matters, 57% fixed carbon, and 15% ashes content. X-ray fluorescence (XRF) was used to analyze the chemical compositions of durian shell biochar's ashes. It was found that the durian shell biochar had higher phosphorus and potassium content than other biochars such as char from bamboo, palm shell and rice husk. The pH of durian shell biochar was adjusted with the wood vinegar solution. The obtained durian shell biochar from this experiment had a stable pH value in the range of 6.5 -7.0 for 20 days of storage. The surface morphology of the durian shell biochar was determined by scanning electron microscope (SEM) and surface porosity was estimated by iodine number using ASTM D 4607-94. It was found that the durian shell biochar had pore size of 20 μm and iodine number of 202.32 mg/g which showed higher porosity than the other biochars in this study.

คำสำคัญ : ถ่านชีวภาพ , เปลือกทุเรียน , วัสดุปรับปรุงดินและเพิ่มธาตุอาหาร

Keywords : Biochar , Durian shell , Nutrition enrichment , Planting media

¹ Department of Science Service

* corresponding author E-mail address: saijit@dss.go.th



1. Introduction

The discovery of Amazonian dark earth (terra preta) has led to the use of biochar as the soil conditioner to improve crops productivities. Biochar is a char from biomass that pyrolysed in a zero or low oxygen environment for which intended to improve soil functions and to reduce green house effects by carbon sequestration [1,2]. Adding biochar to soil shows many benefits such as increasing cation-exchange capacity, retaining nutrients, improving water and nutrients retention, and reducing metal contaminants [3-6]. Furthermore, the biochar is reported to show an interesting characteristic of slow-releasing major macro nutrients (N, P, and K) which are required for plant growth [7].

Durian, as known as “The King of Fruit”, is one of the most famous fruit in Thailand. The statistic data from office of Agricultural Economic shows that the Durian production in Thailand yields more than 600,000 metric tons per year during 2008-2009. Therefore, the durian shell waste can be up to 300,000 metric tons per year (considering the durian shell is 50% by weight).

Biochars are made from different raw materials such as nut shells, rice husks, and bagasse from sugar cane processing depending on the crop residues on specific location. However, not all agricultural wastes are considered good raw materials for biochar making [8]. It is reported that the most suitable green waste for high-yielded biochar production should have high lignin concentration because the formation of char from lignin occurred at a mild condition due to the breaking of relatively weak bond [9]. Durian shell has a potential to be activated carbon precursor due to its high lignin content [10]. Also durian fruit has high amount of potassium which is one of the major macro nutrient the plants needed. From these characteristic of durian makes its shell shows a fascinating material for biochar production.

The main aim of this study was to compare chemical and physical characterization of biochar made from durian shells and others biomass available in Thailand such as rice husks, coconut shells, and bamboos. Also the possibility of pH stabilization of the durian biochar was investigated.

2. Experimental

2.1 Materials

The durian shells were collected from the Marketing Organization for Farmer (MOF) in Bangkok, Thailand. The shells were sun-dried to reduce moisture content for 48 hours. The sun-dried shells were pyrolysed in a traditional kiln made from 200-liter barrel. The pyrolysis condition of the durian shells was done in an absence of oxygen, 400-500 °C and lasted for 8 hours. The durian biochar was then ground using hammer milled and sieved to 0.3-1.7 mm particle size range with the bulk density of 0.3 g/ml. The other biomasses, rice husks, coconut shells, and bamboos, were prepared at the same manner as above

2.2 Chemical Characterization

The volatile matters, fixed carbon, and ashes content of the biochars produced were characterized following standard methods of ASTM D3174-, ASTM D3175- and ASTM D3172-. The chemical compositions of all biochars in this study were analyzed using X-ray fluorescence (XRF, Fisons, ARL8410)

2.3 Physical Characterization

The morphologies of all biochars in this study were observed by scanning electron microscopy (SEM, Hitachi, S2500). The qualitative surface porosity of the biochars was estimated using iodine absorption technique from ASTM D4607-94.

2.4 Durian biochar pH stabilization

The pH of durian biochar was measured in a static condition. The grounded durian biochar weighing a total of 5 g was immersed in 50 mL of distilled water for 30 minutes. Then the mixture was filtered through filter paper (Whatman, Grade No. 1). The supernatant was measured using pH-meter (Corning, pH meter 240). The alterations of durian biochar's pH was done by mixing 200 mL of wood vinegar 10-50% v/v solution to 250 g of the grounded durian biochar and left the mixture in the ambient temperature until completely dry. To determine the pH stability, all samples were kept in an airtight container and measured pH value for 20 days in the same procedure as above. In addition, all samples were analyzed in triplicate.

3. Results and Discussion

3.1 Volatile matters, fixed carbon and ashes content of biochars

The volatile matters, fixed carbon, and ashes contents of the selected biochars are given in Table 1. The volatile matters content represented the amount of tars and releasable gasses in biochar. The fixed carbon content indicated the solid fuel and carbon content left after the volatile matter was driven off. The ashes content informed the amount of mineral matter and incombustible matter in biochars [11, 12]. Therefore, the biochar from rice husk which had 50% of ashes content should have the highest amount of inorganic mineral content than biochars made from other materials. However, the chemical composition of ashes content needed to be analyzed in details using XRF.

Table 1 The chemical content analysis of different type of biochars

Content		Type of Biochars			
		Durian Shell	Bamboo	Palm Shell	Rice Husk
Volatile Matters,	%	28	26	28	18
Fixed Carbon,	%	57	64	65	32
Ashes,	%	15	10	7	50

3.2 Chemical composition of biochars

The chemical composition analysis of different types of biochars is shown in Table 2. Interestingly, the ashes from durian shell biochar had very high amount of potassium (K) and phosphorous (P) which are the major macro nutrients required for plant growth, while the others had high amount of silica (Si) especially in rice husk biochar's ashes. The data from XRF analysis also informed that the raw materials which were the structural parts or hard protective shell of the plant contained high silica content. This explained the large fraction of silica in rice husk, palm shell, and bamboo respectively. However, the case of durian shell, the silica content was very low compared to the others while the potassium and phosphorous contents were high. When considering the durian shell structure closely, the shell had two layers, the hard and spiky outer shell and the soft and spongy inner shell. This structure of durian shell might contribute to the low silica content and high potassium and phosphorous contents of the ashes. Moreover, the chemical compositions of ashes from durian shell biochar mostly comprised of the major and minor macro nutrients beneficial to plant. Therefore, the durian shell biochar demonstrated the appealing chemical characteristic that was useful to plant than the others despite it had lower ashes content than the rice husk biochar.

**Table 2** The chemical compositions of biochars' ashes analyzed by XRF

Chemical Composition (%)	Type of Biochars' ashes			
	Durian Shell	Bamboo	Palm Shell	Rice Husk
K ₂ O	47.24	10.35	15.89	2.15
P ₂ O ₅	14.37	10.61	2.23	0.42
MgO	15.79	11.30	3.20	0.42
CaO	8.49	6.06	15.84	1.00
SiO ₂	6.25	31.72	53.62	86.90
Fe ₂ O ₃	1.74	27.05	3.71	0.10
SO ₃	3.23	1.27	2.44	0.17
Na ₂ O	0.24	0.23	-	0.48
Al ₂ O ₃	1.25	0.17	2.80	0.19
MnO	0.12	0.29	-	-

3.3 SEM analysis

The surface morphologies of different types of biochars in this study are presented in Figure 1-4. It was found that the biochars from durian shell and bamboo had high porous structure with numerous hollow cells. Contradictory the biochars from palm shell and rice husk had very rough surface with no pore. The reason for these different surface morphologies of each biochars should be the difference of cellular microstructure of each material. To serve the purpose of being the fruit's shell, the durian shell needed to be breathable and moisture controlled. To be breathable and moisture controlled, the cellular microstructure of durian shell should contain numerous interconnecting pores that allowed gasses to pass through selectively while maintained the right amount of water molecule inside. In the bamboo biochar case, the porous structure found was influenced by the water-conducting and food-conducting cells of the stem. Those cells were arranged end-to-end forming a system of tubes that conveys water and nutrients [13] which explained the systematically pores ordering in bamboo biochar. However, the pore size of the durian shell biochar was much smaller than the pores of bamboo biochar due to the selective permeable of gasses properties. While the other shells such as rice husk and palm shell were functioned to protect the seed, the breathability and moisture controlled characteristics were different from the fruit. To protect the seed, the shell needed to be tough and not allow anything harmful to get through the seed inside. Therefore, the surfaces of the rice husk and palm should have the very rough morphology to increase surface energy and no pores to repel contaminants away.

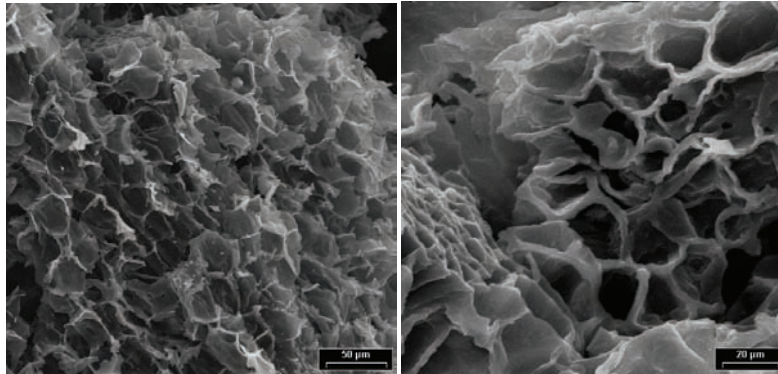


Figure 1 The SEM pictures of durian biochars' surface morphology

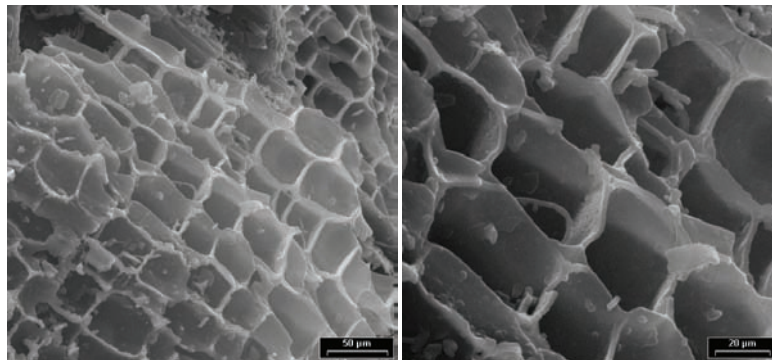


Figure 2 The SEM pictures of bamboo biochars' surface morphology

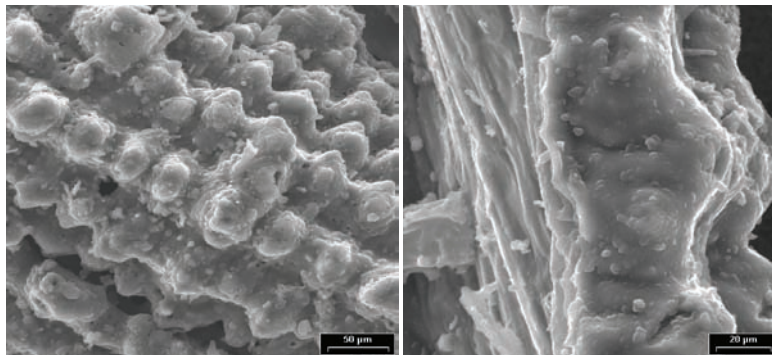


Figure 3 The SEM pictures of rice husk biochars' surface morphology

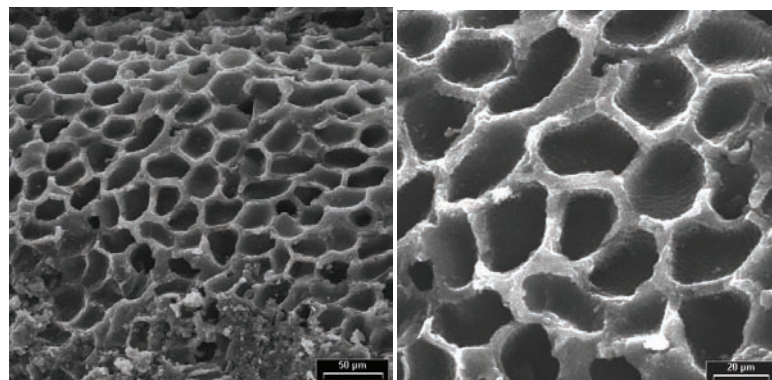


Figure 4 The SEM pictures of palm shell biochars' surface morphology



3.4 Iodine absorption analysis

The iodine absorption analysis was done to determine the surface porosity of biochars. The higher iodine number meant the higher porous on the surface which determined by iodine absorption. In the case of the activated carbon, a porous carbon uniquely famous for its high absorption activity, the iodine number was usually higher than 600 mg/g. This analysis provided a qualitative result for the level of biochars' porosity besides the quantitative results shown in the SEM pictures. The obtained iodine numbers clearly confirmed that durian shell biochar has the highest surface porosity of all other biochars in this study (Table 3). This result made the durian shell biochar a candidate for the nutrient enrichment medium used for soil because the durian shell biochar would increase the soil moisture by retaining water in its high porous structure.

Table 3 The iodine number of different type of biochars

Type of Biochars	Iodine Number (mg/g)
Durian Shell	202.32
Bamboo	177.66
Palm Shell	162.81
Rice Husk	67.41

3.5 pH stability determination

From the data acquired on chemical and physical properties, the durian shell biochar featured the fascinating characters for being the nutrition enrichment medium in soil. The pH value of material was also an important factor to be concerned. Most plants require the pH value around 6.5-7.5. However the pH value of durian shell biochar was measured to be 10 ± 0.1 . Therefore, the durian shell biochar needed to neutralize with some acid to lower the pH in the range that suitable for most plant. The wood vinegar was selected to be the acid solution for this study. The wood vinegar was a liquid by-product from vapor and smoke during pyrolysis. The pH of the wood vinegar solution used in this study is shown in Table 4.

Table 4 The pH value of wood vinegar solution

Wood Vinegar Solution Concentration (% v/v)	pH Value
50	3.17 ± 0.01
20	3.34 ± 0.01
10	3.26 ± 0.01

After mixing the wood vinegar solution with the durian shell biochar, the changes of pH value were measured in a function of storage time to determine the pH stability of the durian biochar. As shown in Figure 5, it was obvious that the pH value of the durian shell biochar treated with 50% wood vinegar solution considerable dropped to 6.5 ± 0.1 which fitted the proper range for plant growth. Also to test the pH stability of the biochar mixture, the pH of each biochar was measured after 20 days of storage. It was found that the pH of untreated durian shell biochar was dropped during day 3-5 of storage and then increased to its original pH value at 10 at the day 20. Since the pH of untreated durian shell biochar was measured to be stable at 10 ± 0.1 as discussed in the previous result, the change of untreated durian shell biochar's pH during day 3-5 of storage should come from measurement error. When consider the change of wood vinegar treated durian shell biochar, the data showed that the durian shell biochar treated with 50% wood vinegar had a slightly increase of pH when stored for 20 days while the pH of durian shell biochar treated with the lower concentrations of wood vinegar decreased. The graph showed that at the high concentration of wood vinegar the pH of durian shell biochar had drop significantly explaining the adequate amount of acid solution that can neutralized the basic durian shell biochar's surface. While at lower concentration (10% and 20%) of wood vinegar the acid concentration was not enough for the neutralized reaction to occur suddenly, but at the longer storage time the pH of the sample slowly dropped. However when considering the change of pH of all the treated durian shell biochars, it showed that the reaction was not reach its equilibrium at 20 days of storage. Therefore, the further study about the shelf life of wood vinegar treated durian shell biochar needed to be investigated for longer period of time. Though when taking the range of suitable pH for plant growth into account, it was found that the pH value of the durian shell biochar mixed with 50% wood vinegar solution was still in the range 6.5-7.0 for 20 days.

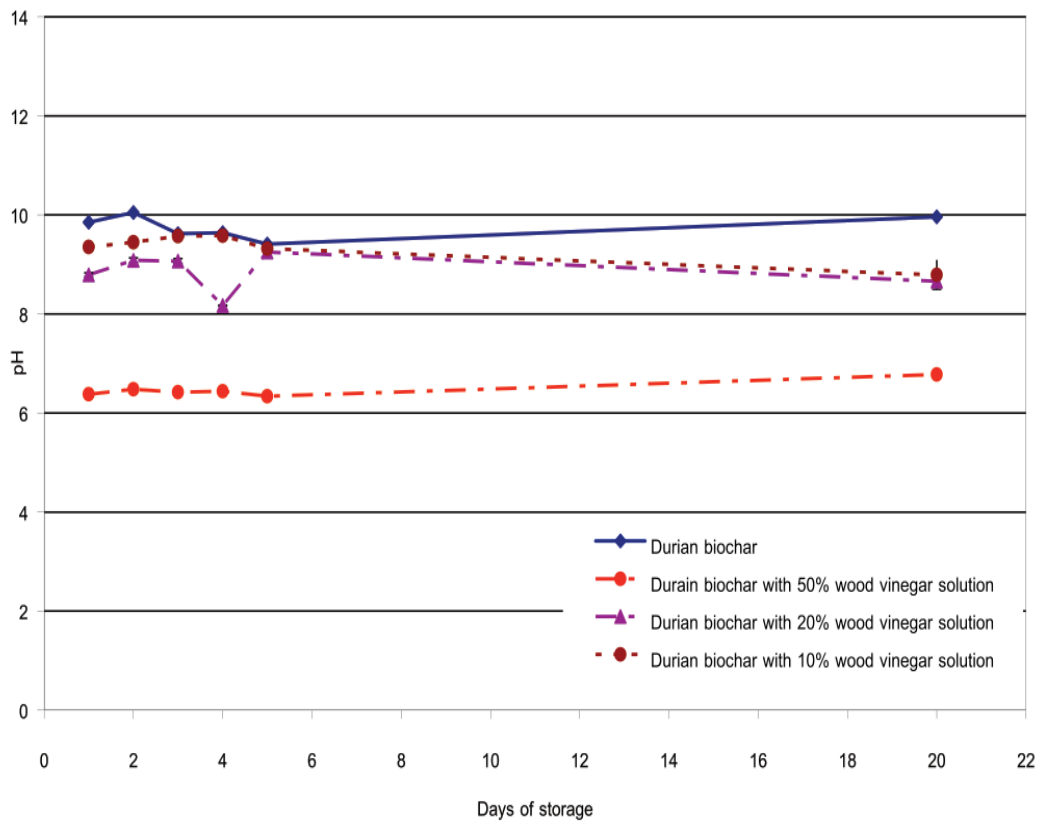


Figure 5 The stability of durian shell biochars' pH value in a function of storage time

4. Conclusion

In the present work durian shell biochar was found to have interesting characteristics which makes it the hopeful candidate for a nutrient enrichment medium in soil. The durian shell biochar has moderate inorganic contents which mostly consist of major and minor macronutrients the plant needed, especially P and K. These mineral contents in durian shell biochar make it distinguishes from other biochars made from bamboo, rice husk and palm shell. The surface properties of the durian shell biochars was investigated by SEM and iodine absorption analysis. Both techniques inform the high porosity on the surface of durian char even though the pyrolysis temperature is only at 400-500 °C. The high porous surface structure of the durian shell biochar could contribute to the high water absorption and retention which is qualify for holding moisture in soil. The high pH of the durian shell biochar can be decrease using the 50% wood vinegar solution. The pH value of the durian shell biochar after mixing with the wood vinegar solution is lower to 6.5-7.0 and stable for 20 days.

5. Acknowledgement

The authors thank the National Research Council of Thailand (NRCT) for funding this project.

6. References

- [1] Freibauer, A., Rounsevell, M.D.A., Smith, P. and Verhagen, J. "Carbon sequestration in agricultural soil of Europe." *Geoderma*, 2004, **122**: 1-23
- [2] Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G. and Zech, W. "The Terra Preta phenomenon - A model for sustainable agricultural in the humid tropics." *Naturwissenschaften*, 2001, **88**: 37-41
- [3] Lehmann, J., da Silva Jr., J.P., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W. and Glaser, B. "Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments." *Plant and Soil*, 2003a, **249**: 343-357
- [4] Lehmann, J. and Rondon, M. "Bio-char soil management on highly-weathered soils in the humid tropics". In Uphoff N (ed.), *Biological Approaches to Sustainable Soil Systems*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006, 517-530.
- [5] Lehmann, J. "Bio-energy in the black." *Front Ecol Environ*, 2007, **5**(7): 381-387
- [6] Trakel, L., Komarek, M., Szakova, J., Zemanova, V. and Tlustos, P. "Biochar application to metal-contaminated soil: Evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single- and multi-element sorption experiment." *Plant and Soil Environ*, 2011, **57**(8): 372-380
- [7] Ahmed Khan, M., Kim, K.W., Mingzhi, W. and Lim, B.K. "Nutrient-impregnated charcoal: an environmentally friendly slow-release fertilizer." *Environmentalist*, 2008, **28**: 231-235
- [8] Lehmann, J., Gaunt, J. and Rondon, M. "Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - a review." *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, **11**: 403-427
- [9] Demirbas, A. "Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004a, **72**: 243-248
- [10] Jun, T.Y., Arumugam, S.D., Abdul Latip, N.H., Abdullah, A.M. and Abdul Latif, P.A. "Effect of activation temperature and heating duration on physical characteristics of activated carbon prepared from agriculture waste." *EnvironmentAsia*, 2010, **3**(special issue): 143-148
- [11] McLaughlin, H., Anderson, P.S., Shields, F.E. and Reed, T.B. "All biochars are not created equal, and how to tell them apart." *North American Biochar Conference*, Boulder, CO, 2009
- [12] Veheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M. and Diafas, I. "Biochar application to soils - a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions." *JRC Scientific and Technical Reports, EUR 24099 EN*, Italy. ISSN 1018-5593, 2009
- [13] Campbell, N.A., Mitchell, L.G. and Reece, J.B. *Biology: concepts and connections*. The Benjamin/Cummings Publishing company, Inc. 1994.



การผลิตเครื่องดื่มไซเดอร์กล้วย

Banana Cider production

วรรณดี มหรรณพกุล¹, ชนิษฐา อินทร์ประสิทธิ์¹, ปิติ กาลธยานันท์¹ และ ปญญาศ มงคลชาติ¹

บทคัดย่อ

วิจัยการผลิตไซเดอร์จากกล้วย โดยศึกษาตัวแปร ได้แก่ สายพันธุ์กล้วย และ รูปแบบการเตรียมวัตถุดิบ ในการหมัก ผลการหมักไซเดอร์ โดยเปรียบเทียบกล้วย 3 ชนิด ได้แก่ กล้วยน้ำว้า กล้วยไข่ และกล้วยเล็บมือนาง การผลิตไซเดอร์ควบคุมคุณภาพในกระบวนการหมัก โดยการวิเคราะห์ค่าปริมาณแอลกอฮอล์ และค่าของแข็ง ที่ละลายน้ำได้ทั้งหมด ปริมาณน้ำตาล การหมักบ่มใช้เชื้อยีสต์ *Saccharomyces cerevisiae* ผสม 2 สายพันธุ์ คือ Rhone 2226 และ BDX วิธีการหมักไซเดอร์กล้วย ศึกษาเปรียบเทียบ 2 รูปแบบ คือการหมักโดยเติมหัวเชื้อในโหลแก้วที่มีน้ำกล้วย และการหมักโดยเติมหัวเชื้อในโหลแก้วที่มีเนื้อกล้วยหั่นเป็นชิ้นบางและสารละลายกรดซิตริก การหมักทั้ง 2 วิธีปรับปริมาณน้ำตาลเริ่มต้นที่ค่า 22 องศาบริกซ์ ($^{\circ}\text{Brix}$) ควบคุมอุณหภูมิการหมักที่ 22 องศาเซลเซียส เพื่อให้ยีสต์เปลี่ยนน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์ และกระบวนการหมักในช่วงท้ายได้ปริมาณแอลกอฮอล์ในระดับที่เหมาะสมก่อนนำไปปรุงแต่งรส ผลการศึกษา พบว่า สายพันธุ์กล้วยไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญต่อระยะเวลาในการหมักบ่ม ชนิดกล้วยไม่มีอิทธิพลต่อเชื้อยีสต์ในการเปลี่ยนน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์ในระหว่างการหมัก นั่นคือสายพันธุ์กล้วยที่ต่างกันเมื่อนำไปหมักบ่มไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($P \geq 0.05$) ของค่าการเปลี่ยนแปลงปริมาณน้ำตาล และปริมาณแอลกอฮอล์ที่เกิดขึ้นในขณะหมักบ่ม โดยค่าความหวาน ($^{\circ}\text{Brix}$) จะลดลงผกผันกับปริมาณแอลกอฮอล์ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อเวลาหมักบ่ม 8-10 วัน ได้ปริมาณแอลกอฮอล์ร้อยละ 12.5-14 น้ำกล้วยที่ได้จากการหมักกล้วยน้ำว้า ให้สี และกลิ่นรสที่อ่อนกว่ากล้วยไข่ และกล้วยเล็บมือนาง ผู้ชิมให้การยอมรับไซเดอร์กล้วยที่ผลิตจากกล้วยไข่และกล้วยเล็บมือนางที่มีสีและกลิ่นรสดีกว่าไซเดอร์ที่ผลิตจากกล้วยน้ำว้า การปรุงแต่งรสชาติไซเดอร์ โดยเติมน้ำกล้วยชนิดใดก็ได้จากเทคนิคแช่เยือกแข็งและน้ำอบเปิ้ล เพื่อปรับให้ได้เครื่องดื่มไซเดอร์ที่มีแอลกอฮอล์ ต่างกัน 2 ระดับ คือ ร้อยละ 6.0-6.5 และ ร้อยละ 8.0-8.5 และทำให้คะแนนการยอมรับในด้านสี กลิ่นรสดีมากขึ้น โดยยอมรับไซเดอร์ที่มีแอลกอฮอล์ในระดับต่ำ (ร้อยละ 6.0-6.5) ในคะแนนที่สูงมากกว่า

¹ สำนักเทคโนโลยีชุมชนกรมวิทยาศาสตร์บริการ

* corresponding author E-mail address: wannadee@dss.go.th

Abstract

In the experiment of Banana Cider production by studying the effect of Banana cultivar, and model of raw material prepare before fermentation. The result of Cider production compare Banana cultivar such as Glauy Num Waa, Glauy Kai and Glauy Leb Mue Nang. The result of Cider making by fermentation was quality control by analyze % alcohol and total soluble solids (degree Brix, refer sugar content) Fermentation was used mixed of *Saccharomyces cerevisiae* 2 stains ; Rhone 2226 and BDX for prepare starter. Method for Banana cider making was studied 2 model of composition prepare for fermentation are ; 1) fermentation by used banana juice mixed with yeast and fermented in bottle glass 2) fermentation by used pieces of thin slice banana, solution of citric acid mixed with yeast and fermented in bottle glass

Fermentation of Cider making was compare 2 model of composition prepare, its shown that using pieces of thin slice banana was good condition and easily to make cider. The Brix fermentation adjust Brix value begin 22 degree Brix, and control temperature at 22 degree celceuse and monitoring degree alcohol when fermented 8-10 days which at the last of fermentation, it was have alcohol 12.5-14 % At the appropriate alcohol level after fermented was used to improve taste and flavor for made Cider.

This study was shown that Banana cultivar don't effective to alcohol level in product. Banana cultivar, Glauy Num Waa, Glauy Kai and Glauy Leb Mue Nang, its shown that not significant difference ($P \geq 0.05$) for alcohol and sugar change during fermentation. Sugar or degree Brix will be decrease while % alcohol will be increase. When fermented go on 8-10 days alcohol was detected 13.5-14 %.

Cider which made from Glauy Num Waa will have light-color and mild flavor when compare with Glauy Kai and Glauy Leb Mue Nang. After fermented banana cider was clear by fulture and aging 1-1.5 month and was pass through membrane filtration. Clear Cider was improved color taste and flavor by adding banana juice which made by freezing technique extract. Adding banana juice and apple juice in Cider improve color and taste quality and also to adjust % alcohol in product. Taste panel Cider compare two level degree alcohol Cide ; 6.0-6.5 % alcohol and 8.0-8.5 % alcohol. Taste panel result shown that the lower % alcohol Cider was acceptance more than higher .

คำสำคัญ : กล้วย , เครื่องดื่มไซเดอร์

Keywords : Banana , Cider production



1. บทนำ (Introduction)

ไซเดอร์ คือ เครื่องดื่มไซเดอร์ชนิดที่ไม่มีแอลกอฮอล์ (non-alcoholic apple cider) หรือมีปริมาณแอลกอฮอล์ต่ำๆ เช่น ร้อยละ 0.5 ทำให้มีชื่อเรียก “soft cider” ซึ่งเป็นเครื่องดื่มที่ได้ในช่วงต้นของกระบวนการหมัก มีรสออกหวาน ซึ่งโดยปกติไม่มีการเติมสารเพิ่มความหวาน แต่จะเป็นรสชาติที่มาจากน้ำแอปเปิ้ล หรืออาจใช้น้ำแอปเปิ้ลผสมกับไซเดอร์ที่ได้จากการหมัก และคำว่า “hard cider” ใช้เรียกไซเดอร์ที่มีปริมาณแอลกอฮอล์ที่สูงขึ้น และในทางการค้านิยมผลิตที่มีแอลกอฮอล์ ร้อยละ 4.5 – 6.5

ไซเดอร์นอกจากผลิตจากน้ำแอปเปิ้ล ในบางประเทศผลิตจากน้ำแอปเปิ้ลผสมกับผลไม้ชนิดอื่น อีกร้อยละ 25 เช่น ผสมกับ pear juice นอกจากนี้มีรายงานว่าสามารถผลิตไซเดอร์จากผลไม้ชนิดต่างๆ ได้แก่ องุ่น เชอร์รี่ ราสเบอร์รี่ และแครนเบอร์รี่ ในสหรัฐอเมริกา มีบริษัทขนาดใหญ่ผลิตแอปเปิ้ลไซเดอร์ ไซเดอร์น้ำผึ้ง และไซเดอร์แพร์ ในปี 1998 มีปริมาณการผลิต 20,000 แกลลอน

ไซเดอร์ เป็นเครื่องดื่มที่บริโภคเพื่อสุขภาพ เนื่องจากไซเดอร์ผลิตจากผลไม้ จึงมีสารฟิโนลิก และสารต้านอนุมูลอิสระในปริมาณที่สูง มีประโยชน์ช่วยป้องกันการเกิดโรคหัวใจ มะเร็ง ในปัจจุบันไซเดอร์มีการผลิตในหลายประเทศ ได้แก่ อาร์เจนตินา ออสเตรเลีย เบลเยียม แคนาดา ชิลี เดนมาร์ก ฟินแลนด์ ฝรั่งเศส อิตาลี เยอรมัน ประเทศญี่ปุ่น และเกาหลีใต้ และนิยมดื่มในเทศกาลวันสำคัญ ๆ เช่น วันฮาโลวีน (Halloween) วันขอบคุณพระเจ้า (Thanksgiving day) และวันคริสต์มาส แอปเปิ้ลไซเดอร์ที่นิยมดื่มเพื่อสุขภาพส่วนใหญ่ผลิตแบบวิธีดั้งเดิม มีการผลิตในบริเวณที่เป็นแหล่งปลูกแอปเปิ้ล ซึ่งผลิตแบบ Home Scale ที่ไม่ใช้เครื่องมืออุปกรณ์ที่ซับซ้อน และไม่ผ่านความร้อนแบบพาสเจอร์ไรส์ ผลิตภัณฑ์จะเก็บรักษาในที่เย็นเพื่อไม่ให้เสื่อมคุณภาพ

กรมวิทยาศาสตร์บริการ (วศ.) ซึ่งเป็นหน่วยงานทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีที่สามารถนำเทคโนโลยีมาใช้ในการแปรรูปผลิตผลทางการเกษตรเพื่อสร้างมูลค่าเพิ่ม (value added) และต่อยอดภูมิปัญญาท้องถิ่น และจากคุณสมบัติไซเดอร์ที่จัดอยู่ในกลุ่มผลิตภัณฑ์เครื่องดื่มเพื่อสุขภาพจึงเป็นทางเลือกของผู้บริโภคอีกทางหนึ่ง กรมวิทยาศาสตร์บริการ โดยสำนักเทคโนโลยีชุมชน จึงทำการวิจัยพัฒนาผลิตภัณฑ์ไซเดอร์จากผลไม้ไทย คือ กล้วยจำนวน 3 ชนิดคือ กล้วยน้ำว้า กล้วยไข่ และกล้วยเล็บมือนาง ซึ่งเริ่มดำเนินการในปี พ.ศ. 2553 เพื่อให้ได้องค์ความรู้ถ่ายทอดสู่ชุมชน เพื่อเพิ่มเอกลักษณ์สินค้าชุมชน และส่งเสริมการผลิตในระดับอุตสาหกรรม เพื่อรองรับปัญหาผลผลิตทางการเกษตรที่มีราคาตกต่ำ ที่เกิดจากผลกระทบความแปรปรวนทางเศรษฐกิจในระดับโลก

ประเภทของไซเดอร์

ไซเดอร์มีรสชาติที่แตกต่างกัน และมีปริมาณแอลกอฮอล์ที่ระดับต่างๆ กัน โดยขึ้นกับกระบวนการและส่วนประกอบที่ใช้หมัก ไซเดอร์ที่ได้จากการหมักระยะสั้นๆ ไม่มีแอลกอฮอล์หรือมีปริมาณแอลกอฮอล์ต่ำๆ ผลิตภัณฑ์ยังคงมีกลิ่นรสของผลไม้ รสนุ่ม เรียกว่า “soft cider” ไซเดอร์ของฝรั่งเศสมีแอลกอฮอล์ ต่ำกว่าร้อยละ 3 ซึ่งแตกต่างกับไซเดอร์ดั้งเดิมของอังกฤษ ที่มีปริมาณแอลกอฮอล์ถึงร้อยละ 8.5 หรือสูงกว่า

ไซเดอร์แบ่งเป็นประเภทได้ ดังนี้

1. ไซเดอร์ชนิดดั้งเดิม (Traditional cider) แบ่งเป็น 3 ชนิด คือ

1.1 dry cider คือ ไซเดอร์รสเข้มข้นที่เรียกว่า ดราย เป็นไซเดอร์ที่ได้จากการหมักบ่มและน้ำตาลทั้งหมดถูกเปลี่ยนเป็นแอลกอฮอล์

1.2 sweet cider คือ ไซเดอร์ที่มีรสหวาน ซึ่งมีระยะเวลาการหมักบ่มสั้นๆ และยังคงเหลือน้ำตาลที่ไม่เปลี่ยนเป็นแอลกอฮอล์

1.3 medium cider คือ ไซเดอร์ที่มีรสชาติอยู่ระหว่าง ดราย และรสหวาน

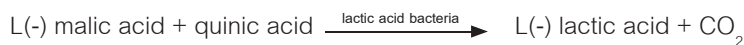
ไซเดอร์มีทั้งชนิดที่มีลักษณะขุ่น (cloudy) อันเนื่องมาจากมีตะกอน หรือมีลักษณะใส มีสีเหลืองทอง หรือมีสีออกน้ำตาล ไซเดอร์มีลักษณะแตกต่างกันทั้งในด้านความใสและสี โดยขึ้นกับเทคนิคการกรองภายในขั้นตอนการบีบอัดแยกน้ำผลไม้ และกระบวนการหมักบ่ม แอปเปิ้ลบางพันธุ์ใช้ผลิตไซเดอร์ที่ใสโดยไม่ผ่านการกรอง

กระบวนการผลิตไซเดอร์ ประกอบด้วยขั้นตอนการหมักที่สำคัญๆ 2 ขั้นตอน ดังนี้

1. การหมักระยะแรก หมักน้ำแอปเปิ้ล เกิดการเปลี่ยนน้ำตาลให้เป็นแอลกอฮอล์โดยอาศัยจุลินทรีย์ประเภทยีสต์ (Saccharomyces) ที่ได้จากการเติมยีสต์สายพันธุ์เฉพาะ หรือยีสต์ที่มีโดยธรรมชาติที่ติดมากับผิวแอปเปิ้ล นิยมหมักที่อุณหภูมิ 15-18 องศาเซลเซียส



2. การหมักระยะที่สอง เรียกว่า malo-lactic fermentation เป็นการหมักที่อุณหภูมิต่ำ เช่น 15 องศาเซลเซียส ซึ่งกรดมาลิก เปลี่ยนไปเป็นกรดแลกติกโดยแลกติกแบคทีเรีย ที่มีในน้ำ แอปเปิ้ล ขั้นนี้เป็นการหมักบ่มเพื่อให้ได้กลิ่นรสที่ดี



ในการผลิตไซเดอร์ จะใช้ไซเดอร์จากการหมักในครั้งต่าง ๆ กันนำมาผสมเพื่อให้ได้ไซเดอร์ที่มีรสชาติที่ต้องการ ไซเดอร์ที่มีปริมาณแอลกอฮอล์สูง (เช่น ร้อยละ 9-12) จะเจือจางด้วยน้ำแอปเปิ้ล นอกจากนี้อาจปรุงแต่งรส โดยเติมน้ำตาลเล็กน้อย และไซเดอร์บางชนิดมีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และก่อนผสมไซเดอร์ที่หมักได้มีการเติมสาร เช่น เบนโทไนท์ เจลาติน ไคติน เพื่อช่วยตกตะกอน จากนั้นนำไปกรองเพื่อให้ได้ไซเดอร์ที่ใสแวววาว แต่การผลิตในปัจจุบันนิยมใช้เครื่องกรองชนิด microfiltration systems ซึ่งมีแผ่นกรองที่มีความละเอียดสูง

การผลิตไซเดอร์ในระดับอุตสาหกรรม มีกรรมวิธีการทำลายจุลินทรีย์หลังกระบวนการหมักสิ้นสุดลง ในสองลักษณะคือ

วิธีที่ 1 การเติมสารประกอบซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่ระดับ 100-150 ppm

วิธีที่ 2 การใช้ความร้อนเพื่อพาสเจอร์ไรซ์ (pasteurize) ที่อุณหภูมิ 82.2 องศาเซลเซียส (180 องศาฟาเรนไฮต์) นาน 15 วินาที ตามข้อกำหนด ปี 2006 ขององค์การอาหารยา ประเทศสหรัฐอเมริกา (FDA)

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี

- 2.1.1. กล้วยไข่ กล้วยเล็บมือนาง และ กล้วยน้ำว้า
- 2.1.2. ยีสต์ผง RHONE 2226 และ BDX
- 2.1.3. กรดซิตริก (Citric acid)
- 2.1.4. น้ำตาลทราย
- 2.1.5. โพตัสเซียมเมตาไบซัลไฟต์ (Potassium metabisulfite หรือ KMS)
- 2.1.6. ไดแอมโมเนียมฟอสเฟต (DAP)
- 2.1.7. เบนโทไนท์ (Bentonite)
- 2.1.8. แคลเซียมคลอไรด์ (Calcium chloride)



2.2 เครื่องมือ

- 2.2.1. รีแฟรคโตมิเตอร์ ยี่ห้อ W.S
- 2.2.2. เทอร์โมมิเตอร์ ยี่ห้อ SATO
- 2.2.3. ไฮโดรมิเตอร์
- 2.2.4. เครื่องพีเอชมิเตอร์ ยี่ห้อ WTW รุ่น Inolab multi 740
- 2.2.5. เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Satorius รุ่น LP6200S
- 2.2.6. อีบูลิโอมิเตอร์ ยี่ห้อ Dujardin รุ่น 03329

2.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน

2.3.1. การศึกษากระบวนการหมักไซเดอร์กล้วย

2.3.1.1. การเตรียมหัวเชื้อยีสต์ตั้งต้น (starter)

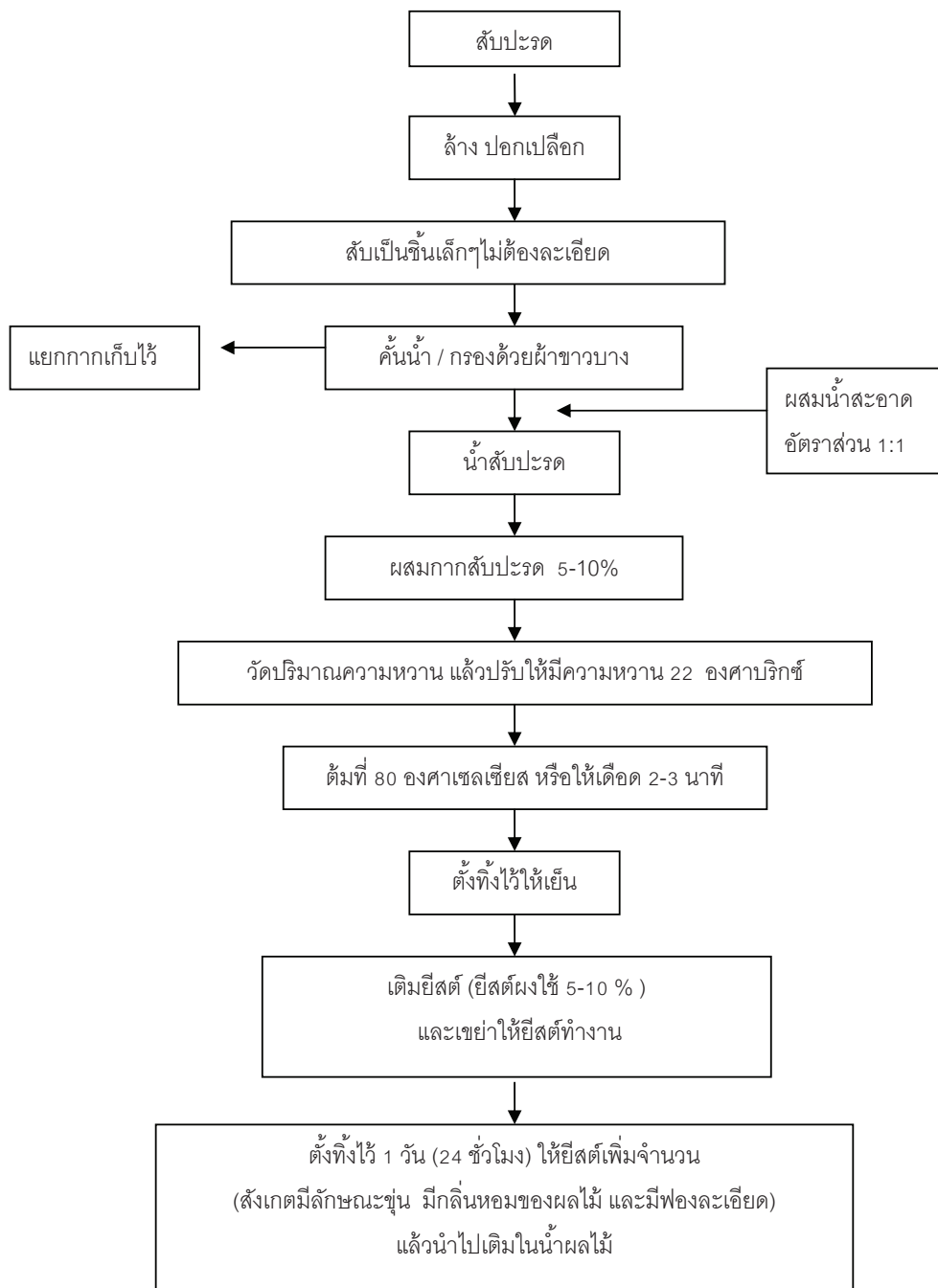
เตรียมหัวเชื้อยีสต์หมักไซเดอร์โดยเติมยีสต์ผง 1 กรัม/10 ลิตร ของปริมาตร น้ำสับปะรด (น้ำสับปะรด : น้ำ = 1:1) และเติมกากสับปะรด 10 กรัม หรือร้อยละ 1 ของปริมาตรน้ำสับปะรด เติมน้ำตาลทรายให้มีค่าความหวานเริ่มต้น 22 องศาบริกซ์ ($^{\circ}\text{Brix}$) ต้มฆ่าเชื้อที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทั้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ถ่ายเชื้อ เขย่าให้ยีสต์ทำงาน นำไปเก็บที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง วิธีการเตรียมหัวเชื้อยีสต์ ตั้งต้น รายละเอียดมีขั้นตอนตามแผนผังที่ 1 และแสดงในภาพที่ 1

2.3.1.2. การศึกษารูปแบบในการหมักไซเดอร์กล้วย

(1) การหมักไซเดอร์โดยเติมหัวเชื้อยีสต์ ในโหลแก้วที่มีน้ำกล้วย นึ่งน็อกกล้วยทั้งผล ให้อุณหภูมิจุดกึ่งกลางผลถึง 90 องศาเซลเซียส นาน 3 นาที แล้วดับกับสารละลายซิดริก ร้อยละ 0.16 ปริมาตร 3 เท่าของน้ำหนักรับน็อกกล้วย เติมหหัวเชื้อยีสต์ ปริมาตร ร้อยละ 10 ของน้ำกล้วย

(2) การหมักไซเดอร์โดยเติมหัวเชื้อยีสต์ในโหลแก้วที่มีน็อกกล้วยหั่นเป็นชิ้นบาง น็อกกล้วย หั่นเป็นชิ้นบาง แฉ่งลงในสารละลายกรดซิดริก ผสมแคลเซียมคลอไรด์ แช่ไว้เป็นเวลา 5 นาที นำน็อกกล้วยขึ้นสะเด็ดน้ำ เติมน้ำโดยใช้อัตราส่วน น็อกกล้วย : น้ำสะอาด (1 : 2) ปรับความหวานด้วยน้ำตาลทรายให้มีค่าความหวานเริ่มต้น 22 องศาบริกซ์ เติมน้ำ KMS 0.15% ของน้ำกล้วยทั้งหมด เพื่อฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ ทั้งไว้ 1 คืน เพื่อให้ KMS ระเหยออก

แผนผังที่ 1 ขั้นตอนการเตรียมหัวเชื้อตั้งต้น (Starter) อัตราส่วน 1 : 1

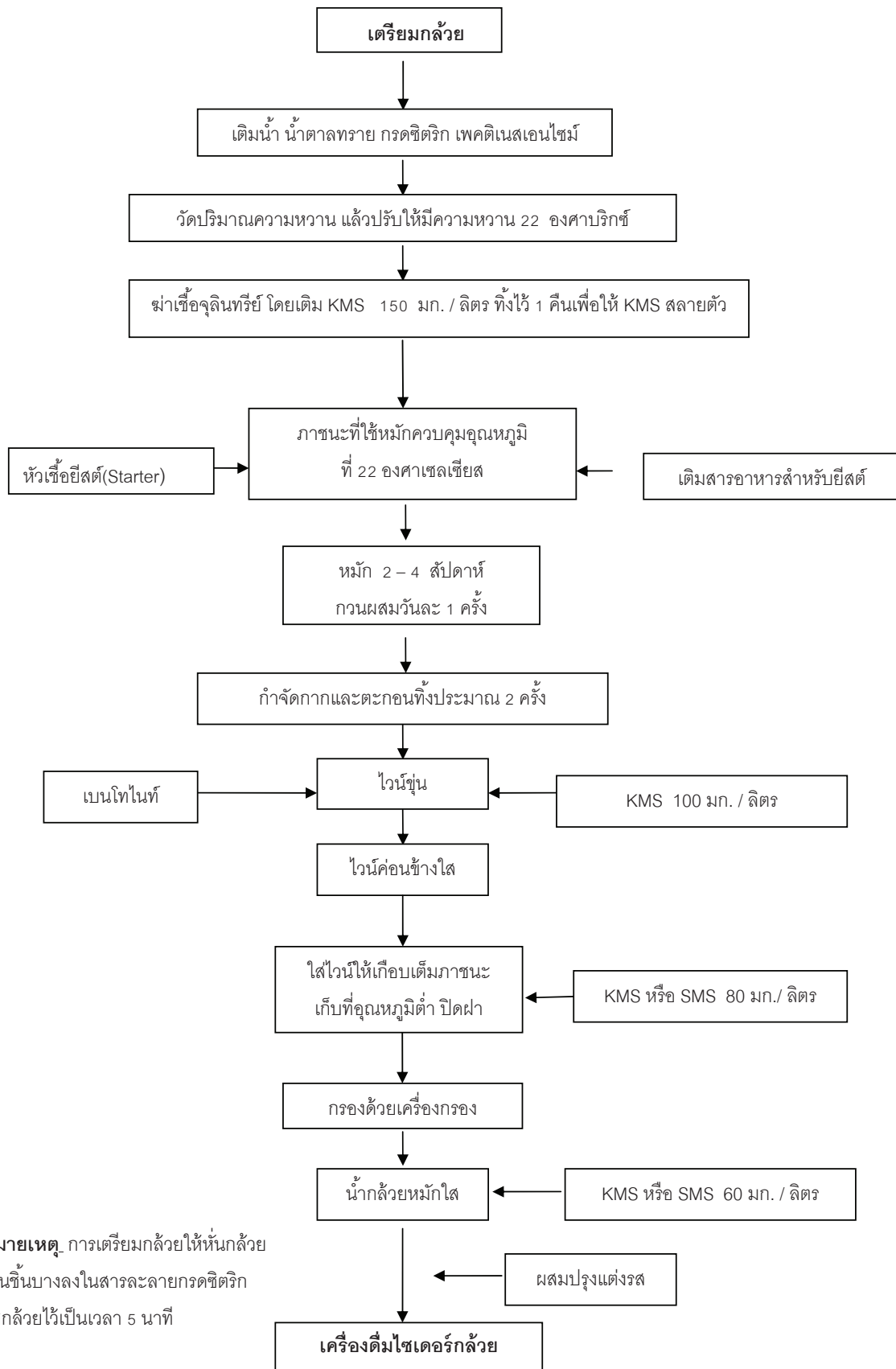


สูตรการคำนวณปริมาณน้ำตาล

ปริมาณน้ำตาลที่ต้องเติม (กิโลกรัม) $\text{Brix ที่ต้องการ} - \text{Brix เดิม} \times \text{ปริมาตรวัตถุดิบ (ลิตร)}$
 $100 - \text{Brix ที่ต้องการ}$



แผนผังที่ 2 ขั้นตอนการผลิตไซเดอร์กล้วย



หมายเหตุ การเตรียมกล้วยให้แห้งกล้วย
เป็นชิ้นบางลงในสารถละลายกรดซิตริก
แช่กล้วยไว้เป็นเวลา 5 นาที



Figure 1 ขั้นตอนการเตรียมหัวเชื้อยีสต์หมักไซเดอร์กล้วย

ขั้นตอนการเตรียมหัวเชื้อยีสต์หมักไซเดอร์กล้วย

ล้างสับปะรดทั้งผล ปอกเปลือก จิกตาสับปะรดออก (a) สับให้เป็นชิ้น (b) เนื้อสับปะรดสับ (c) ปั่นน้ำและกรองผ่านผ้าขาวบาง (d) ได้น้ำสับปะรดและกากสับปะรด (e) ปรับ °Brix (f) เติมหากากสับปะรด คิดเป็นร้อยละ 10 ของปริมาณน้ำสับปะรดทั้งหมด นำไปต้มฆ่าเชื้อ พักให้เย็น (g) เติมยีสต์แห้ง (h) เช็ดทำความสะอาดภายนอกขวดด้วยแอลกอฮอล์ (i) ปิดจุกด้วยสำลีปลอดเชื้อ (j) นำไปเก็บที่อุณหภูมิห้อง ปล่อยให้ทิ้งไว้เป็นเวลา 1 วัน

2.3.2. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการผลิตไซเดอร์กล้วย 3 ชนิด

ศึกษาการหมักไซเดอร์กล้วย โดยใช้กล้วย 3 ชนิด ได้แก่ : กล้วยน้ำว้า กล้วยไข่ กล้วยเล็บมือนาง ในกระบวนการผลิตไซเดอร์กล้วยใช้ยีสต์ 2 สายพันธุ์ผสมกัน ระหว่าง RHONE 2226 และ BDX (ข้อมูลวิจัย วศ. คัดเลือกสายพันธุ์ยีสต์ที่เหมาะสมในโครงการเมรัยผลไม้ไทย) เตรียมกล้วยไข่ กล้วยเล็บมือนาง และกล้วยน้ำว้า ใช้กล้วยที่ระยะความสุกมีผิวกล้วยสีเหลืองทั้งผล (แต่ไม่ใช่ที่สุกงอม) การเตรียมกล้วยเพื่อการหมักไซเดอร์ ประยุกต์วิธีวิจัยของกรมวิทยาศาสตร์บริการ โดยปอกเปลือกกล้วย หั่นเป็นชิ้นบางแช่ลงในสารละลายกรดซิตริก ผสมแคลเซียมคลอไรด์ แช่ไว้เป็นเวลา 5 นาที นำเนื้อกล้วยขึ้นสะเด็ดน้ำ เติมน้ำโดยใช้อัตราส่วนเนื้อกล้วย : น้ำสะอาด (1 : 2) ปรับความหวานด้วยน้ำตาลทรายให้มีค่าความหวานเริ่มต้น 22 องศาบริกซ์ เติม KMS 0.15% ของน้ำกล้วยทั้งหมด เพื่อฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ ทิ้งไว้ 1 คืนเพื่อให้ KMS ระเหยออก เติมหิวเชื้อยีสต์ นำไปหมักที่อุณหภูมิ 22 องศาเซลเซียส และหมักบ่ม 8-10 วัน เพื่อได้ปริมาณแอลกอฮอล์ ร้อยละ 12.5-14 ขั้นตอนการผลิตตามแผนผังที่ 2

2.3.3. ศึกษาการปรับปรุงรสชาติเครื่องดื่มไซเดอร์กล้วย

2.3.3.1. การปรับปรุงรสชาติโดยเติมน้ำกล้วยชนิดใสที่ได้จากเทคนิคการแช่เยือกแข็ง

การเตรียมน้ำกล้วยชนิดใสโดยเทคนิคการแช่เยือกแข็ง ใช้เนื้อกล้วยสุกทั้งผลหนึ่งให้อุณหภูมิจุดกึ่งกลางผลถึง 90 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที บดเนื้อกล้วยกับน้ำสะอาดปริมาตร 1.5 เท่า ของน้ำหนักเนื้อกล้วย นำไปแช่แข็งนาน 1 เดือน ละลายและกรอง ได้น้ำกล้วยสีเหลืองใสและกลิ่นหอม นำไปเติมผสมกับน้ำกล้วยที่ได้จากกระบวนการหมัก และมีปริมาณแอลกอฮอล์ในช่วงร้อยละ 12.5-14 ทั้งนี้ปรับปริมาณแอลกอฮอล์ให้ได้ค่าใน 2 ระดับ คือ ร้อยละ 6.0-6.5 และร้อยละ 8.0-8.5

2.3.3.2. การปรับปรุงรสชาติโดยการเติมผลไม้ชนิดอื่น เช่น น้ำแอปเปิ้ล ในอัตราส่วนร้อยละ 25-30 ร่วมกับการเติมน้ำกล้วยชนิดใสร้อยละ 20-25 และมีน้ำกล้วยที่ได้จากการหมักร้อยละ 45-55 รวมจำนวน 4 สูตร (T1, T2, T3 และ T4) ทั้งนี้ได้ไซเดอร์มีปริมาณแอลกอฮอล์ร้อยละ 6.45, 6.95, 7.35 และ 8.2 ตามลำดับ

2.3.4. ศึกษาทดสอบทางกายภาพ และเคมีของผลิตภัณฑ์

ช่วงกระบวนการหมักในข้อ 2.3.2 มีการตรวจวัดค่าความหวาน และปริมาณแอลกอฮอล์ ในทุกวัน ตั้งแต่ วันที่ 0-8 ของการหมัก นำค่าต่างๆ ที่ตรวจสอบได้นำมาเขียนกราฟแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงปริมาณน้ำตาล และปริมาณแอลกอฮอล์ ในช่วงวันต่างๆ ของการหมัก และนำผลมาวิเคราะห์ทางสถิติโดยใช้โปรแกรมสถิติสำเร็จรูป SAS System, Version 9.0



2.3.5. ศึกษาทดสอบการยอมรับผลิตภัณฑ์

ทดสอบการยอมรับเครื่องต้มไข่เดอรัล้วย 3 ชนิด มีการปรุงแต่งรส ผสมน้ำกล้วยที่ได้จากเทคนิคการผลิตโดยวิธีแช่เยือกแข็ง เพื่อการเพิ่มกลิ่นรสของกล้วย และเพื่อปรับให้ได้เครื่องต้มไข่เดอรัล้วยที่มีปริมาณแอลกอฮอล์ต่างกัน 2 ระดับ คือ ร้อยละ 6.0-6.5 และ 8.0-8.5 และทดสอบการยอมรับของผู้บริโภคโดยใช้วิธีแบบ 9 point hedonic และมีการประมวลผลด้วยโปรแกรมทางสถิติ SAS System, version 9.0

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 การศึกษารูปแบบในการหมักไข่เดอรัล้วย

จากการทดลองพบว่า วิธีการหมักไข่เดอรัล้วยโดยเติมหัวเชื้อยีสต์ ในโหลแก้วที่มีน้ำกล้วย ที่สกัดซึ่งได้จากการบดเนื้อกล้วยที่ผ่านการทำลายเอนไซม์ด้วยความร้อนโดยหนึ่งให้อุณหภูมิจุดกึ่งกลางผลถึง 90 องศาเซลเซียส นาน 3 นาที แล้วบดกับสารละลายชิตริก ร้อยละ 0.16 ปริมาตร 3 เท่าของน้ำหนักเนื้อกล้วย เติมหัวเชื้อยีสต์ตั้งต้นปริมาตร ร้อยละ 10 ของน้ำกล้วย เมื่อทิ้งไว้ให้เกิดการหมักพบว่า จะมีปัญหาการเดือดฟู ล้นภาชนะ และมีกลิ่นรสของกล้วยน้อย

ส่วนวิธีการหมักในรูปแบบการเติมหัวเชื้อในโหลแก้วที่มีสารละลายกรดชิตริกและมีน้ำกล้วยหั่นเป็นชิ้นบาง และเติมหัวเชื้อยีสต์ตั้งต้นปริมาตร ร้อยละ 10 ของน้ำกล้วย เมื่อทิ้งไว้ให้เกิดการหมักพบว่า หมักไว้ 8-10 วัน ได้ปริมาณแอลกอฮอล์ในระดับที่ต้องการคือ ร้อยละ 12.5-14.0 ซึ่งวิธีการนี้ให้ผลดี และสะดวกในการผลิตจึงเลือกใช้วิธีนี้ในการศึกษาการหมักบ่มไข่เดอรัล้วยชนิดต่างๆ

3.2 ศึกษากระบวนการหมักบ่มไข่เดอรัล้วย 3 ชนิด

จากการทดลองผลิตไข่เดอรัล้วย 3 ชนิด ณ สภาวะที่มีการควบคุมสายพันธุ์เชื้อ ปริมาณน้ำตาลเริ่มต้นอยู่ที่ 20-22 องศาบริกซ์ และที่อุณหภูมิหมักบ่ม 22 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 2

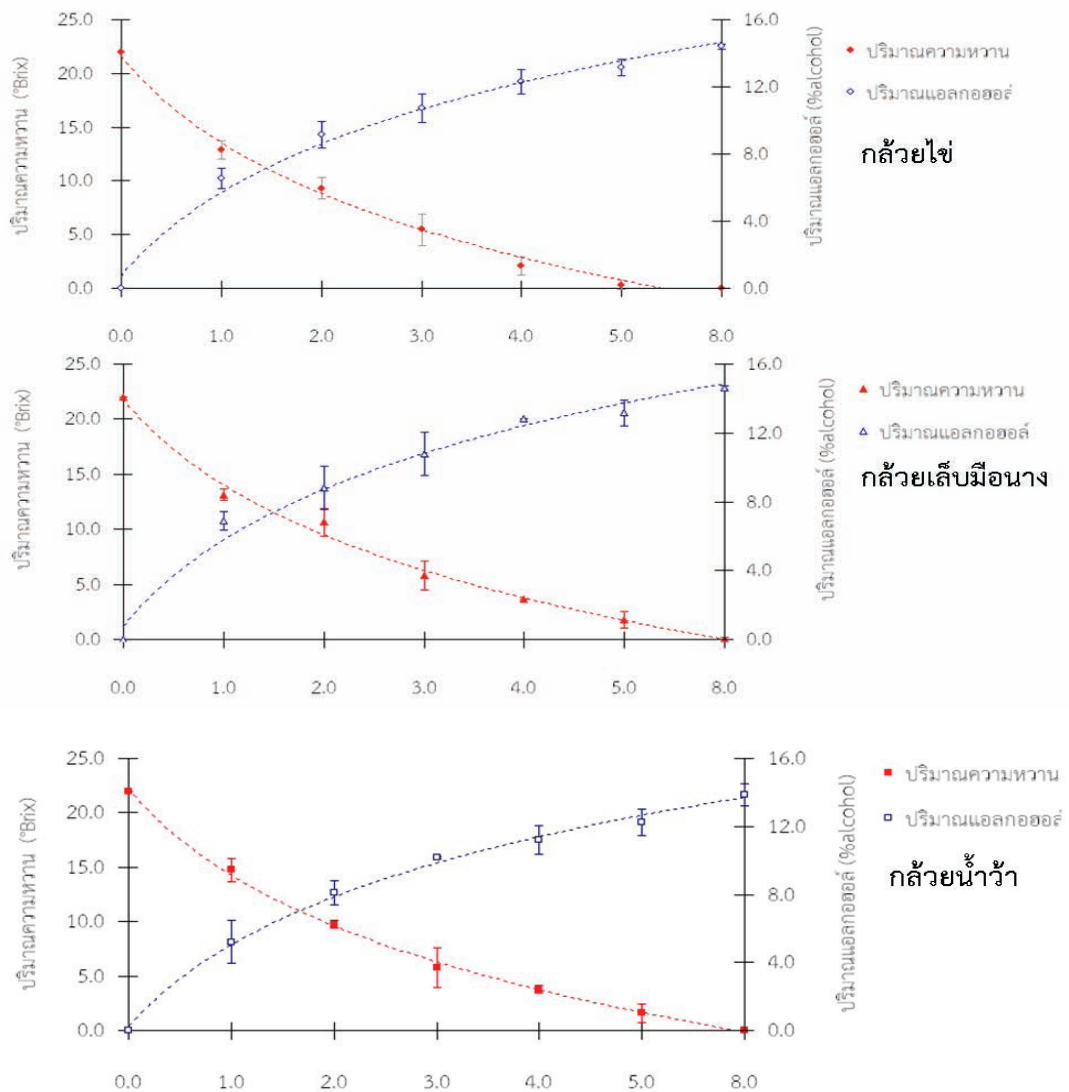


Figure 2 อัตราการลดลงของปริมาณน้ำตาลและอัตราการเพิ่มขึ้นของแอลกอฮอล์ในระหว่างขั้นตอนการหมักป่นที่เวลา 0-8 วัน



จากภาพที่ 2 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าความหวานและปริมาณแอลกอฮอล์ พบว่า ปริมาณน้ำตาลลดลง ปริมาณแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น เมื่อระยะเวลาในการหมักนานขึ้น แสดงว่าระยะเวลาที่ใช้ในการหมักมีผลต่อปริมาณน้ำตาลที่ลดลงและปริมาณแอลกอฮอล์ที่เพิ่มขึ้นในระหว่างการหมักไซเดอร์กล้วยทั้ง 3 ชนิด ที่อุณหภูมิ 22 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 วัน เมื่อพิจารณาผลของแต่ละปัจจัยพบว่าการใช้กล้วยต่างชนิดกันไม่มีผลต่อเชื้อยีสต์ในการเปลี่ยนน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์ ($p \geq 0.05$) ส่วนการทดสอบผลของระยะเวลาที่ใช้ในการหมักพบว่าอัตราการใช้น้ำตาลของยีสต์ในแต่ละวันของการหมัก มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น ($p < 0.05$) และในการวิเคราะห์ความแตกต่างของการเปลี่ยนน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์ของเชื้อยีสต์ในแต่ละวันด้วยการวิเคราะห์ความแตกต่างค่าเฉลี่ยด้วยวิธี Duncan ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95.0 พบว่าในวันที่ 1-5 ยีสต์มีอัตราการเปลี่ยนน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์แตกต่างกัน อย่างมีนัยสำคัญ โดยยีสต์ใช้น้ำตาลมากที่สุดในวันแรกของการหมักและจะลดลงตามระยะเวลาที่ใช้ในการหมัก ในวันที่ 4 และ 5 ของการหมัก อัตราการใช้น้ำตาลของเชื้อยีสต์เท่ากัน ในวันที่ 8 ของการหมัก ยีสต์เปลี่ยนน้ำตาล เป็นแอลกอฮอล์ได้ร้อยละ 14.0 จึงจบกระบวนการหมักของยีสต์

ผลการเปลี่ยนแปลงปริมาณน้ำตาลและปริมาณแอลกอฮอล์ของการหมักกล้วยแต่ละชนิดให้ผลในลักษณะเดียวกัน สืบเนื่องจากควบคุมกระบวนการหมักโดยใช้ปริมาณน้ำตาลเริ่มต้นเท่ากันใช้ยีสต์ 2 สายพันธุ์ และ หมักในสภาวะเดียวกัน กระบวนการหมักให้ได้แอลกอฮอล์ที่ต้องการจึงมีลักษณะคล้ายกันในกลุ่มแต่ละชนิดและ ใช้ระยะเวลาหมักที่ใกล้เคียงกัน

3.3 การพัฒนาผลิตภัณฑ์เครื่องดื่มไซเดอร์กล้วย

ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากการหมักบ่ม พบว่า เป็นผลิตภัณฑ์ไซเดอร์กล้วยที่มีปริมาณแอลกอฮอล์ อยู่ช่วงร้อยละ 12.5-14 ไซเดอร์กล้วยน้ำว่าจะให้สีและกลิ่นที่อ่อนกว่า ไซเดอร์กล้วยไข่ และไซเดอร์กล้วยเล็บมือนาง จึงเลือกไซเดอร์กล้วย 2 ชนิด ได้แก่ ไซเดอร์กล้วยไข่ และไซเดอร์กล้วยเล็บมือนาง มาพัฒนาเป็นเป็นเครื่องดื่มไซเดอร์กล้วยไข่ และเครื่องดื่มไซเดอร์กล้วยเล็บมือนาง โดยมีการเติมน้ำกล้วยที่ได้จากเทคนิคการผลิตโดยวิธีแช่เยือกแข็งเพื่อให้มีกลิ่นรสของกล้วยมากขึ้น และปรับให้ได้เครื่องดื่มไซเดอร์ที่มีปริมาณแอลกอฮอล์ต่างกัน 2 ระดับ คือร้อยละ 6.0-6.5 และ ร้อยละ 8.0-8.5 พบปัญหาด้านสี และรสฝาด จึงปรับปรุงโดยเติมน้ำแอปเปิ้ล เพื่อช่วยในด้านสี และปรับรสชาติแต่ยังคงกลิ่นกล้วยที่เป็นเอกลักษณ์จากการทดสอบการยอมรับผลิตภัณฑ์พบว่า ผู้บริโภคที่เป็นกลุ่มผู้หญิงชอบไซเดอร์ที่มีแอลกอฮอล์ (% alc) ในช่วงต่ำ และมีรสออกหวาน วัดค่าได้ในช่วง 4-5 องศาบริกซ์ ผู้บริโภคที่เป็นกลุ่มผู้ชายชอบ ไซเดอร์ที่มีแอลกอฮอล์ในช่วงสูง และมีรสไม่หวาน (1-2 องศาบริกซ์) แสดงในตารางที่ 1

3.3.1. การทดสอบการยอมรับผลิตภัณฑ์ไซเดอร์ในด้านสีของผู้บริโภค

จากการทดสอบการยอมรับของผู้บริโภคต่อคุณลักษณะด้านสีของไซเดอร์กล้วยจำนวน 4 สูตร ได้แก่ T1, T2, T3 และ T4 โดยใช้ผู้ทดสอบจำนวน 12 คน ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 1

Table 1 ผลการทดสอบการยอมรับของผู้บริโภคต่อคุณลักษณะด้านสีของไซเดอร์กล้วย

ไซเดอร์ (สูตร)	ค่าเฉลี่ยคะแนนความชอบสีของไซเดอร์กล้วย (mean $\pm$ S.D.)		
	ชาย*	หญิง*	รวม**
T1	7.00 $\pm$ 1.10 A	7.00 $\pm$ 0.63 A	7.00 $\pm$ 0.85 a
T2	7.00 $\pm$ 1.10 A	6.83 $\pm$ 0.75 A	6.92 $\pm$ 0.90 a
T3	7.00 $\pm$ 1.10 A	6.50 $\pm$ 1.38 A	6.75 $\pm$ 1.22 a
T4	7.00 $\pm$ 1.10 A	6.83 $\pm$ 0.98 A	6.92 $\pm$ 1.00 a

T1, T2, T3 และ T4 คือ ไชเดอร์ที่มีปริมาณแอลกอฮอล์ร้อยละ 6.45, 6.95, 7.35 และ 8.2 ตามลำดับ

เมื่อ *N = 6 และ ** N = 12

a ในแถวเดียวกัน ตัวอักษรเหมือนกันแสดงว่าไชเดอร์กล้วย T1-T4 ไม่มีความแตกต่าง อย่างมีนัยสำคัญ ($P \geq 0.05$)

A ในคอลัมน์เดียวกัน ตัวอักษรเหมือนกัน แสดงว่าผู้ทดสอบชายและหญิงมีความพึงพอใจต่อ ไชเดอร์กล้วยในใกล้เคียงกัน ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($P \geq 0.05$)

จากตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าการทดสอบการยอมรับของผู้บริโภคต่อคุณลักษณะด้านสีของผลิตภัณฑ์ไชเดอร์กล้วย พบว่าผู้ทดสอบเพศชายให้คะแนนความชอบด้านสีไม่แตกต่างจากผู้ทดสอบเพศหญิง โดยผู้ทดสอบเพศชาย ชอบสีของผลิตภัณฑ์ไชเดอร์โดยเฉลี่ย 7.00 คือ มีความชอบในระดับชอบปานกลาง และผู้ทดสอบเพศหญิงชอบสีของผลิตภัณฑ์ไชเดอร์โดยเฉลี่ย 6.79 คือ มีความชอบในระดับชอบปานกลางเช่นกัน โดยรวมแล้วความชอบสีของผลิตภัณฑ์ไชเดอร์กล้วยทั้ง 4 สูตร ที่มีค่าใกล้เคียงกัน ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($P \geq 0.05$) จึงสรุปได้ว่าอัตราส่วนของส่วนผสม ไชเดอร์ (น้ำแอปเปิ้ล : น้ำกล้วยสด : น้ำกล้วยหมักบ่ม) ที่ผสมในอัตราส่วนแตกต่างกันโดยรวมแล้ว มีสีไม่แตกต่างกัน และไม่มีผลกระทบต่อความชอบสีของไชเดอร์ของทั้งผู้ทดสอบเพศชายและผู้ทดสอบเพศหญิง

3.3.2. การยอมรับต่อกลิ่นของผลิตภัณฑ์ไชเดอร์กล้วยที่ปรุงแต่งรส

จากการทดสอบการยอมรับของผู้บริโภคต่อคุณลักษณะด้านกลิ่นของไชเดอร์กล้วยจำนวน 4 สูตร ได้แก่ T1, T2, T3 และ T4 โดยใช้ผู้ทดสอบจำนวน 12 คน ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 2

Table 2 ผลการทดสอบการยอมรับของผู้บริโภคต่อคุณลักษณะด้านกลิ่นของไชเดอร์กล้วย

ไชเดอร์ (สูตร)	ค่าเฉลี่ยคะแนนความชอบกลิ่นของไชเดอร์กล้วย (mean $\pm$ S.D.)		
	ชาย* A	หญิง* A	รวม**
T1	6.50 $\pm$ 1.87 A	6.83 $\pm$ 0.75 A	6.67 $\pm$ 1.37 a
T2	5.83 $\pm$ 1.72 A	5.83 $\pm$ 1.60 A	5.83 $\pm$ 1.59 a
T3	6.00 $\pm$ 1.41 A	6.00 $\pm$ 1.79 A	6.00 $\pm$ 1.54 a
T4	5.67 $\pm$ 1.51 A	6.67 $\pm$ 1.03 A	6.17 $\pm$ 1.34 a

T1, T2, T3 และ T4 คือ ไชเดอร์ที่มีปริมาณแอลกอฮอล์ร้อยละ 6.45, 6.95, 7.35 และ 8.2 ตามลำดับ

เมื่อ *N = 6 และ ** N = 12

a ในแถวเดียวกัน ตัวอักษรเหมือนกัน แสดงว่ากลิ่นของไชเดอร์กล้วย T1-T4 ไม่มีความ แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($P \geq 0.05$)

A ในคอลัมน์เดียวกัน ตัวอักษรเหมือนกัน แสดงว่าผู้ทดสอบชายและหญิงมีความพึงพอใจ ต่อกลิ่นของไชเดอร์กล้วยในใกล้เคียง กัน ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($P \geq 0.05$)



จากตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่าการทดสอบการยอมรับของผู้บริโภคต่อคุณลักษณะด้านกลิ่นของผลิตภัณฑ์ไซเดอร์กล้วย พบว่าผู้ทดสอบเพศชายให้คะแนนความชอบด้านกลิ่นไม่แตกต่างจากผู้ทดสอบเพศหญิง โดยผู้ทดสอบเพศชายชอบกลิ่นของผลิตภัณฑ์ไซเดอร์โดยเฉลี่ย 6.00 คือ มีความชอบในระดับชอบเล็กน้อย และผู้ทดสอบเพศหญิงชอบกลิ่นของผลิตภัณฑ์ไซเดอร์โดยเฉลี่ย 6.33 คือ มีความชอบในระดับชอบเล็กน้อยเช่นกัน ความชอบกลิ่นของผลิตภัณฑ์ไซเดอร์กล้วยทั้ง 4 สูตร ที่มีค่าใกล้เคียงกัน ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($P \geq 0.05$) จึงสรุปได้ว่าอัตราส่วนของส่วนผสมไซเดอร์ (น้ำแอปเปิ้ล : น้ำกล้วยสกัด : น้ำกล้วยหมักบ่ม) ที่ผสมในอัตราส่วนแตกต่างกันโดยรวมแล้วมีกลิ่นไม่แตกต่างกัน และไม่มีผลกระทบต่อความชอบกลิ่นของไซเดอร์ของผู้ทดสอบเพศชายและผู้ทดสอบเพศหญิง

3.3.3. การยอมรับต่อรสชาติของผลิตภัณฑ์ไซเดอร์กล้วย

จากการทดสอบการยอมรับของผู้บริโภคต่อคุณลักษณะด้านรสชาติของไซเดอร์กล้วยจำนวน 4 สูตร ได้แก่ T1, T2, T3 และ T4 โดยใช้ผู้ทดสอบจำนวน 12 คน ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3

Table 3 ผลการทดสอบการยอมรับของผู้บริโภคต่อคุณลักษณะด้านรสชาติของไซเดอร์กล้วย

ไซเดอร์ (สูตร)	ค่าเฉลี่ยคะแนนความชอบรสชาติของไซเดอร์กล้วย (mean $\pm$ S.D.)		
	ชาย*	หญิง*	รวม**
T1	5.83 $\pm$ 1.60 A	5.00 $\pm$ 2.00 A	5.42 $\pm$ 1.78 a
T2	5.50 $\pm$ 2.35 A	5.00 $\pm$ 1.26 A	5.25 $\pm$ 1.82 a
T3	6.50 $\pm$ 2.17 A	4.83 $\pm$ 2.23 A	5.67 $\pm$ 2.27 a
T4	5.33 $\pm$ 1.75 A	5.50 $\pm$ 1.97 A	5.42 $\pm$ 1.78 a

T1, T2, T3 และ T4 คือไซเดอร์ที่มีปริมาณแอลกอฮอล์ร้อยละ 6.45, 6.95, 7.35 และ 8.2 ตามลำดับ

เมื่อ *N = 6 และ ** N = 12

a ในแถวเดียวกัน ตัวอักษรเหมือนกันแสดงว่ารสชาติของไซเดอร์กล้วย T1-T4 ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($P \geq 0.05$)
A ในคอลัมน์เดียวกัน ตัวอักษรเหมือนกัน แสดงว่าผู้ทดสอบชายและหญิงมีความพึงพอใจต่อรสชาติของไซเดอร์กล้วยในใกล้เคียงกัน ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($P \geq 0.05$)

จากตารางที่ 3 แสดงให้เห็นว่าการทดสอบการยอมรับของผู้บริโภคต่อคุณลักษณะด้านรสชาติของผลิตภัณฑ์ไซเดอร์กล้วย พบว่า ผู้ทดสอบเพศชายให้คะแนนความชอบด้านรสชาติไม่แตกต่างจากผู้ทดสอบเพศหญิง โดยผู้ทดสอบเพศชายชอบรสชาติของผลิตภัณฑ์ไซเดอร์โดยเฉลี่ย 5.79 คือมีความชอบในระดับชอบปานกลาง ส่วน ผู้ทดสอบเพศหญิงชอบรสชาติของผลิตภัณฑ์ไซเดอร์โดยเฉลี่ย 5.08 คือ มีความชอบในระดับชอบปานกลาง ความชอบรสชาติของผลิตภัณฑ์ไซเดอร์กล้วยทั้ง 4 สูตร ที่มีค่าใกล้เคียงกัน ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($P \geq 0.05$) จึงสรุปได้ว่าอัตราส่วนของส่วนผสมไซเดอร์ (น้ำแอปเปิ้ล : น้ำกล้วยสกัด : น้ำกล้วยหมักบ่ม) ที่ผสมในอัตราส่วน แตกต่างกันโดยรวมแล้วมีรสชาติไม่แตกต่างกัน และไม่มีผลกระทบต่อความชอบรสชาติและกลิ่นของไซเดอร์ ของผู้ทดสอบ

3.3.4. การยอมรับต่อความชอบโดยรวมของผลิตภัณฑ์ไซเดอร์กล้วย

จากการทดสอบการยอมรับของผู้บริโภคต่อความชอบโดยรวมของไซเดอร์กล้วยจำนวน 4 สูตร ได้แก่ T1, T2, T3 และ T4 โดยใช้ผู้ทดสอบจำนวน 12 คน ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4

Table 4 ผลการทดสอบการยอมรับของผู้บริโภคต่อความชอบโดยรวมด้านกลิ่นของไซเดอร์กล้วย

ไซเดอร์ (สูตร)	ค่าเฉลี่ยคะแนนความชอบโดยรวมไซเดอร์กล้วย (mean $\pm$ S.D.)		
	ชาย*	หญิง*	รวม**
T1	6.67 $\pm$ 2.25 A	4.66 $\pm$ 1.75 A	5.67 $\pm$ 2.19 a
T2	5.83 $\pm$ 1.83 A	5.00 $\pm$ 1.10 A	5.42 $\pm$ 1.51 a
T3	6.67 $\pm$ 2.16 A	4.33 $\pm$ 2.07 A	5.50 $\pm$ 2.35 a
T4	5.67 $\pm$ 1.37 A	5.17 $\pm$ 1.83 A	5.42 $\pm$ 1.56 a

T1, T2, T3 และ T4 คือไซเดอร์ที่มีปริมาณแอลกอฮอล์ร้อยละ 6.45, 6.95, 7.35 และ 8.2 ตามลำดับ

เมื่อ *N = 6 และ ** N = 12

a ในแถวเดียวกัน ตัวอักษรเหมือนกัน แสดงว่าความชอบรวมของไซเดอร์กล้วย T1-T4 ไม่มี ความแตกต่าง อย่างมีนัยสำคัญ ($P \geq 0.05$)

A ในคอลัมน์เดียวกัน ตัวอักษรเหมือนกัน แสดงว่าผู้ทดสอบชายและหญิงมีความพึงพอใจ ต่อความชอบรวมของไซเดอร์กล้วย ใกล้เคียงกัน ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($P \geq 0.05$)

จากตารางที่ 4 แสดงให้เห็นว่าในการทดสอบการยอมรับของผู้บริโภคต่อคุณลักษณะด้านความชอบรวม ของผลิตภัณฑ์ไซเดอร์กล้วย พบว่าผู้ทดสอบเพศชายให้คะแนนความชอบโดยรวมแล้วชอบผลิตภัณฑ์ไซเดอร์โดยเฉลี่ย 6.21 คือ มีความชอบในระดับชอบเล็กน้อย ส่วนผู้ทดสอบเพศหญิงโดยรวมแล้วชอบผลิตภัณฑ์ไซเดอร์โดยเฉลี่ย 4.79 คือ มีความชอบในระดับเฉยๆ แต่พบว่าผลิตภัณฑ์ไซเดอร์ทั้ง 4 สูตร ได้รับความชอบโดยรวม ไม่แตกต่างกัน อย่างมีนัยสำคัญ ($P \geq 0.05$) จึงสรุปได้ว่าอัตราส่วนของส่วนผสมไซเดอร์ (น้ำแอปเปิ้ล : น้ำกล้วยสกัด : น้ำกล้วยหมักบ่ม) ที่ผสมในอัตราส่วนแตกต่างกัน โดยรวมแล้วไม่มีความแตกต่างกัน แต่มีผลกระทบต่อการยอมรับต่อผลิตภัณฑ์โดยรวม โดยผู้ทดสอบเพศชายมีความชอบและยอมรับต่อผลิตภัณฑ์ไซเดอร์ในการทดลองนี้ ได้มากกว่าผู้ทดสอบ เพศหญิง



4. สรุป (Conclusion)

4.1 ศึกษากระบวนการหมักบ่มไซเดอร์กล้วย 3 ชนิด

การหมักไซเดอร์กล้วย เลือกใช้ยีสต์แห้ง 2 สายพันธุ์ เนื่องจากงานวิจัย วศ.เดิมใน ค.เมรัยฯ พบว่า การใช้ ยีสต์แห้งสายพันธุ์ RHONE 2226 และ BDX ผสมกันเพื่อใช้ผลิตไวน์ที่มีกล้วยเป็นวัตถุดิบตั้งต้น ทำให้ได้กลิ่นรสที่ดี และปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหมาะสม ในการหมักไซเดอร์กล้วยนี้ ควบคุมอุณหภูมิในการหมักที่ 22 องศาเซลเซียส และพบว่า ในช่วงการหมักกล้วยทั้ง 3 ชนิดพบว่า ยีสต์ใช้น้ำตาลมากที่สุดในช่วงเริ่มต้นของการหมัก ค่าความหวาน ("Brix" จะค่อยๆ ลดลง และปริมาณแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นตามช่วงเวลาที่หมักนานขึ้น เมื่อเข้าสู่ช่วงวันที่ 8-10 ของกระบวนการหมักปริมาณแอลกอฮอล์จะเริ่มคงที่ (มีการเปลี่ยนแปลงน้อย) ผลิตภัณฑ์สุดท้ายมีปริมาณแอลกอฮอล์ร้อยละ 12.5-14 ผลการศึกษาครั้งนี้ พบว่า สายพันธุ์กล้วย ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณน้ำตาลหรือแอลกอฮอล์ คือไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ($p \geq 0.05$) แต่มีผลต่อลักษณะปรากฏของไซเดอร์ที่ได้จากการหมัก ไซเดอร์ที่ผลิตจากกล้วยน้ำว้ามีสีอ่อน และมีกลิ่นอ่อน มีกลิ่นกล้วยน้อยกว่า กล้วยชนิดอื่น กระบวนการหมักไซเดอร์กล้วยที่ดี ทำในลักษณะการหมักเนื้อกล้วยในรูปแบบที่หั่นชิ้นบางที่แช่ผสมในกรดซิตริกที่ความเข้มข้น ร้อยละ 0.16

4.2 พัฒนาผลิตภัณฑ์เครื่องดื่มไซเดอร์กล้วย

ไซเดอร์กล้วยไซ่ และไซเดอร์กล้วยเลิบบีอนาง เหมาะที่จะนำมาผลิตเป็นเครื่องดื่มไซเดอร์กล้วย มากกว่ากล้วยน้ำว้า เนื่องจากให้สี และกลิ่นรสที่ดีกว่า แต่ในบางครั้งของการผลิตพบปัญหาเรื่องสี และรสชาติที่ฝาดของผลิตภัณฑ์จึงมีการเติมผลไม้ชนิดอื่นลงไปเช่น เติมน้ำแอปเปิ้ล เพื่อช่วยทางด้านสี และรสชาติ และ พบว่า ผู้บริโภคกลุ่มผู้หญิงชอบผลิตภัณฑ์ที่มีแอลกอฮอล์ในช่วงต่ำ (ช่วง 6-6.5%) และชอบรสหวาน ส่วนผู้บริโภคกลุ่มผู้ชายชอบผลิตภัณฑ์ที่มีแอลกอฮอล์ในช่วงสูง (ในช่วง 8-8.5%) และมีรสไม่หวาน

4.3 การทดสอบการยอมรับไซเดอร์กล้วยของผู้บริโภค

เมื่อปรุงแต่งรสชาติไซเดอร์กล้วย ในอัตราส่วนผสมของไซเดอร์ (น้ำแอปเปิ้ล : น้ำกล้วยสกัด : น้ำกล้วยหมักบ่ม) ที่ผสมในอัตราส่วนแตกต่างกัน 4 สูตร คณะกรรมการทดสอบการยอมรับสรุปได้ดังนี้ สี กลิ่น และรสของไซเดอร์ ทั้ง 4 สูตรไม่แตกต่างกัน และไม่มีผลกระทบต่อความชอบสี กลิ่นและรสชาติของไซเดอร์ของทั้งผู้ทดสอบเพศชายและผู้ทดสอบเพศหญิง แต่อัตราส่วนผสมที่ต่างกัน 4 สูตรนี้มีผลกระทบต่อกรยอมรับโดยรวมของผลิตภัณฑ์ไซเดอร์ โดยผู้ทดสอบเพศชายมีความชอบและยอมรับต่อผลิตภัณฑ์ไซเดอร์มากกว่าผู้ทดสอบเพศหญิง

5. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] วรรณดี มหรรณพกุล และชนิษฐา อินทร์ประสิทธิ์ 2555. การผลิตเครื่องดื่มไซเดอร์กล้วย วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ 60 (188)
- [2] วรรณดี มหรรณพกุล และชนิษฐา อินทร์ประสิทธิ์ ปิติ กาลิยานันท์ และปัญญาศ มงคลชาติ 2552. ไซเดอร์ ...เครื่องดื่มรูปแบบใหม่เพื่อสุขภาพ สารความรู้ กรมวิทยาศาสตร์บริการ
- [3] Cider making process-Home Brewing WiKi [Online] [Cited 15 November 2009] Available from Internet:http://www.homebrewtalk.com/wiki/index.php/Cider_making_Process.
- [4] Inspecting Topics for Apple Cider.[Online][cited 2 January 2003] Available from internet: http://www.food-safety.wisc.edu/cider/inspect_5_log.html.
- [5] Life is Short-Drink the Best.[Online][cited 2 January 2003] Available from Internet: <http://shop.thecidery.com.au/store/list>.
- [6] Prohibition: Semi-Soft Cider-. [Online][cited 3December] Available from <http://www.time.com/time/mzgzine/article/0,9171,736347,00html>
- [7] Thames America gears up for cider breakthrough. Modern Brewery Age, Feb 2, 1998 [Online] [cited 16 August 2009] Available from Internet: http://findaticles.com/p/articles/mi_m3469/is_n5_v49/ai_20349058/
- [8] J.M. Trowbridge.1980. The cider maker's handbook: a complete guide for making and keeping pure cider
- [9] What is Hard Cider? .[Online][cited 3 December 2019] Available from Internet: <http://www.wisegEEK.com/what-is-hard-cider.htm>



เรือหุ่นยนต์สำหรับเก็บข้อมูลสิ่งแวดล้อมทางน้ำ

Robot Boat for Environmental Data Collection

ปาสาน กุลวานิช¹, สุรเดช สุรตติศักดิ์, ปรัชญา เปรมปรานีรัชต์²
Pasan Kulvanit¹, Suradej Surattisak¹, and Pradya Prempraneerach²

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการนำเทคโนโลยีหุ่นยนต์มาช่วยในการเก็บข้อมูลสิ่งแวดล้อมทางน้ำเพื่อประโยชน์ในการดูแลรักษาสิ่งแวดล้อมและการป้องกันอุทกภัย กรมวิทยาศาสตร์บริการ ได้ออกแบบและสร้างหุ่นยนต์ซึ่งอยู่ในรูปแบบของเรือหุ่นยนต์โดยใช้โครงสร้างพื้นฐานของเรือคายัคแบบที่นั่งเดียว ที่มีความคล่องตัวในการเคลื่อนที่บนผิวน้ำและการเคลื่อนที่ในที่แคบ ระบบขับเคลื่อนของเรือหุ่นยนต์ใช้เทคโนโลยี Podded Propulsion ในการควบคุมทิศทางและความเร็วของหุ่นยนต์โดยไม่ต้องใช้การบังคับหางเสือแบบเดิมซึ่งมีประสิทธิภาพและความคล่องตัวในการเลี้ยวน้อยกว่า และอาจมีปัญหาจากการสูญเสียแรงขับเคลื่อน (Rudder stall) เรือหุ่นยนต์สามารถเคลื่อนที่ได้สองแบบคือแบบควบคุมด้วยคลื่นวิทยุ 2.4 GHz จากระยะไกลในรัศมีไม่เกิน 1 กิโลเมตร และแบบเคลื่อนที่อัตโนมัติในน้ำร่องโดยอุปกรณ์บอกตำแหน่งบนพื้นผิวโลก (GPS) และ อุปกรณ์บอกทิศทางจากข้อมูลความเร่ง (IMU) โดยใช้หลักการควบคุมแบบ Double PD loop Control เพื่อสั่งการระบบสมองกลฝังตัว (Embedded Microcontroller) สำหรับการควบคุมมอเตอร์บังคับทิศทางและมอเตอร์ขับเคลื่อนเรือ เรือหุ่นยนต์สามารถติดตั้งระบบเซนเซอร์หรือเครื่องมือสำหรับงานทางด้านสิ่งแวดล้อม เช่น หัวเซนเซอร์ตรวจวัดคุณภาพน้ำ หัวเซนเซอร์โซนาสำหรับเก็บข้อมูลความลึกท้องน้ำ เครื่องเก็บตัวอย่างน้ำ เป็นต้น ผู้ใช้สามารถเรียกดูข้อมูลจากเรือได้ในเวลาจริง (Real Time) ผ่านโครงข่ายสื่อสารแบบไร้สายประเภท Wireless LAN, EDGE/GPRS, หรือ 3G ตามความเหมาะสม งานวิจัยนี้ได้ถูกนำไปใช้จริงแล้วในการช่วยเหลือทางด้านข้อมูลระหว่างเหตุการณ์มหาอุทกภัยปี 2554 โดยใช้เรือหุ่นยนต์ร่วมกับอุปกรณ์ตรวจหาความลึกในการหาจุดต้นเหินตามคูคลอง เพื่อประโยชน์ในการดำเนินการขุดลอกคูคลองหรือการจัดวางตำแหน่งเรือผลักดันน้ำ

¹ กรมวิทยาศาสตร์บริการ, กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

² ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

* ผู้ติดต่อ E-mail address : pasan@dss.go.th

Abstract

This work focuses on the usage of robotics technology in the process of environmental data collection for the purpose of environmental protection, water resource management, and flood protection. The Department of Science Service (DSS) has designed and built a field mobile robot in the form of modified single seat “sit-inside” touring kayak driven by a pod propulsion system. The kayak’s body can traverse a variety of water surfaces. The pod propulsion system is suitable for a kayak since the drive system is compact and it gives the kayak the agile movement. The use of rudder is replaced by the heading motor and trolling motor set which gives better maneuvering and stall-free motion. The robot boat can be controlled in two modes- Manual control and Autonomous waypoints tracking. In manual control mode users can control the robot remotely via 2.4 GHz radio system at the distance less than 1km. The Autonomous control is realized by the Double PD loop control algorithm which receives navigational data from a global positioning system (GPS) and an inertial measurement unit (IMU) and send command signal to the pod propulsor. The robot boat can be mounted with a variety of scientific instrument such as a multi-parameter head sensor, an echo sounder, and an automated water sampler system. The users can inquire real-time data from any sensors on the boat via wireless communication network such as WLAN, EDGE/GPRS, or 3G (subject to availability of the network). This research work was already put to work in real-world application in the event of the 2011 Thailand’s great flooding. The robot boat equipped with a single beam echo sounding system was used to acquire depth data of the canals to identify the clogging points. The data was use in planning the drainage of flooded water in Bangkok Metropolitan area.

คำสำคัญ : หุ่นยนต์เรือ, หุ่นยนต์ภาคสนาม, การบริหารจัดการน้ำ, การควบคุมระยะไกล, การนำทางด้วย GPS ,

Keywords : Robot boat, Field mobile robot, Field data collection, Autonomous waypoints tracking, GPS navigation



1. บทนำ (Introduction)

จากการสำรวจของหน่วยงานที่เกี่ยวข้องกับเศรษฐกิจและความเป็นอยู่ของมนุษย์เช่น World Bank และ United Nations (UN) ตาม [1] ได้กล่าวถึงความจำเป็นที่รัฐบาลและประชาชนของทุกประเทศควรให้ความสนใจกับประเด็นปัญหาเกี่ยวกับภัยพิบัติเนื่องจากหากมิได้เตรียมความพร้อมจะก่อให้เกิดความเสียหายต่อเศรษฐกิจของประเทศรวมทั้งชีวิตและทรัพย์สินของประชาชนอย่างไม้อาจนับมูลค่าได้ เหตุการณ์มหาอุทกภัยปี 2554 เป็นบทเรียนอันได้เป็นอย่างดีและเน้นย้ำถึงความจำเป็นที่ประเทศไทยต้องมีความพร้อมที่จะเตรียมรับมือเหตุการณ์ภัยพิบัติซึ่งการวางแผนเตรียมรับ ป้องกัน หรือแก้ไขภัยพิบัติจะต้องมีข้อมูลประกอบทางด้านสิ่งแวดล้อมที่เป็นปัจจุบันและมีความถูกต้องเชื่อถือได้เป็นส่วนสำคัญ

การใช้หุ่นยนต์และระบบอัตโนมัติในกิจกรรมเก็บข้อมูลทางด้านสิ่งแวดล้อมนั้นเริ่มเป็นที่แพร่หลายเนื่องจากความซับซ้อนของสิ่งแวดล้อมและสภาพแวดล้อมที่ไม่เป็นมิตรต่อผู้ปฏิบัติหน้าที่ หุ่นยนต์สามารถช่วยลดภาระงานเก็บข้อมูลหรือเก็บตัวอย่าง ทำให้การทำงานง่ายขึ้นและใช้เวลาอันน้อยลง ใช้จำนวนผู้ปฏิบัติหน้าที่รวมทั้งผู้เชี่ยวชาญน้อยลง รวมทั้งช่วยลดหรือป้องกันไม่ให้เกิดอันตรายต่อผู้ปฏิบัติหน้าที่อีกด้วย ในประเด็นของประสิทธิภาพของการเก็บข้อมูลหรือตัวอย่างนั้นในหลักปฏิบัติโดยทั่วไปของการตรวจเฝ้าระวังเซนเซอร์จะถูกวางไว้กับที่ ทำให้สามารถวัดข้อมูลได้เฉพาะจุดเท่านั้นการใช้ระบบหุ่นยนต์เคลื่อนที่นำเซนเซอร์เข้าสู่พื้นที่เป้าหมายทำให้ได้ข้อมูลที่มีความหลากหลายทั้งในเชิงมิติ (Dimensional) และเชิงเวลา (Temporal) ประกอบกับระบบการควบคุมและเก็บข้อมูลระยะไกลจะช่วยแก้ปัญหาที่กล่าวข้างต้นรวมถึงช่วยให้กระบวนการปฏิบัติการเก็บข้อมูลหรือเก็บตัวอย่างมีประสิทธิภาพ รวดเร็ว และปลอดภัยต่อผู้ปฏิบัติงาน

รูปแบบของหุ่นยนต์สำหรับใช้ทางน้ำมีหลากหลายรูปแบบดังที่ได้ถูกรวบรวมไว้ใน [2] ทั้งที่เป็นหุ่นยนต์แบบเรือคายัคความคล่องตัวสูงติดเครื่องที่ได้ทั้งเรือแบบถาวร [3] หุ่นยนต์เรือแบบท้องเรือแผ่เพื่อเสถียรภาพสูงสุดขณะเคลื่อนที่ [4] หุ่นยนต์เรือดัดแปลงจากทุ่นลุมินีเยมเพื่อให้มีน้ำหนักเบาแต่สามารถบรรจุอุปกรณ์วิทยาศาสตร์ได้หลากหลาย [5] เป็นต้น

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายที่จะสร้างระบบหุ่นยนต์เรือ (Unmanned surface vehicle หรือ USV) รวมทั้งระบบอัตโนมัติสำหรับช่วยในการเก็บข้อมูลและตัวอย่างจากสิ่งแวดล้อมทางน้ำที่สามารถทำงานได้จริงในสภาวะแวดล้อม “ภาคสนาม” ซึ่งไม่สามารถเข้าถึงได้ง่ายโดยมนุษย์ เช่นพื้นที่แหล่งน้ำขนาดใหญ่ คลอง แม่น้ำ พื้นที่ชายฝั่งทะเลของประเทศไทย

บทความวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 4 ส่วน ดังนี้ **ส่วนที่ 1 บทนำ** **ส่วนที่ 2 วิธีการวิจัย** เป็นการแนะนำลักษณะพื้นที่ที่หุ่นยนต์จะต้องลงปฏิบัติการรวมทั้งปัญหาที่ต้องการแก้ไขเพื่อให้ได้ระบบหุ่นยนต์ที่เหมาะสมกับความต้องการ และกล่าวถึงระบบหุ่นยนต์เรือของกรมวิทยาศาสตร์บริการ **ส่วนที่ 3 ผลและวิจารณ์** นำเสนอการลงพื้นที่ปฏิบัติงานจริงในเหตุการณ์มหาอุทกภัยปี 2554 และการสำรวจหาปริมาตรอ่างเก็บน้ำและ **ส่วนที่ 4** ส่วนสุดท้ายเป็นบทสรุปรวมถึงนำเสนองานที่จะต้องทำต่อไปเพื่อพัฒนาระบบเรือหุ่นยนต์ให้มีประสิทธิภาพและมีเสถียรภาพในการปฏิบัติหน้าที่ได้มากยิ่งขึ้น

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 ข้อกำหนดพื้นที่ปฏิบัติการของหุ่นยนต์เรือ

ความสามารถการปฏิบัติการของเรือหุ่นยนต์ขึ้นอยู่กับการออกแบบระบบให้เหมาะสมกับลักษณะของพื้นที่ปฏิบัติการ พื้นที่ปฏิบัติการของเรือหุ่นยนต์ที่เราสนใจจะเป็นคลองขนาดกลางเช่น คลองลาดพร้าว คลองเปรมประชากร และคลองขนาดเล็กเช่นคลองพระยาราชมนตรี คลองวัดวังสิต เป็นต้น ลักษณะทั่วไปจะเป็นคลองขนาดกว้างน้อยกว่า 20 เมตรน้ำตื้นที่สุดประมาณ 30-50 เซนติเมตร มีสะพานข้ามเป็นระยะ โดยเฉพาะสะพานข้ามคลองขนาดเล็กบางสะพานจะมีความสูงจากผิวน้ำน้อยกว่า 1.5 เมตร และมีระยะห่างระหว่างตอม่อไม่น้อยกว่า 1.5 เมตร บางครั้งคลองยังอาจจะถูกกีดขวางโดยคันกันหรือแหวนที่วางขวางไว้อีกด้วย เรือหุ่นยนต์ยังจำเป็นที่จะต้องมีความสามารถไต่คลื่นได้บ้างเนื่องจากคลื่นรบกวนจากเรือที่สัญจรไปมาในคลอง รวมทั้งเรือจะต้องสามารถสู้กระแสน้ำขนาดไม่เกิน 1 เมตรต่อวินาทีได้ นอกจากนั้นเรือหุ่นยนต์จำเป็นต้องมีความคล่องตัวในการเลี้ยวสูงเพื่อความสามารถในการหลบหลีกสิ่งกีดขวางได้น้ำหรือขยะ รวมทั้งจำเป็นต้องสามารถมีรัศมีวงเลี้ยวแคบที่สุดเพื่อประโยชน์ในการกลับหัวเรือ



Figure1 Canals around Bangkok Metropolitan are shallow, narrow and usually are crossed by low clearance bridges. Therefore, small draft and low clearance are the two important specifications of the robot boat. Robot in the kayak form has no problem getting through this environment.

นอกจากพื้นที่คูคลองแล้วพื้นที่ผิวน้ำเช่นอ่างเก็บน้ำหรือพื้นที่ชายฝั่งทะเลก็เป็นพื้นที่เป้าหมายที่เรือหุ่นยนต์จะต้องสามารถปฏิบัติการได้ ลักษณะของพื้นที่อ่างเก็บน้ำหรือพื้นที่ชายฝั่งทะเลจะไม่คับแคบและไม่ซับซ้อนเท่ากับพื้นที่คูคลองแต่จะมีอาณาบริเวณกว้าง โดย [4] ได้นิยามแหล่งน้ำขนาดเล็กให้มีพื้นที่น้อยกว่า 10,000 ตารางเมตร และ แหล่งน้ำขนาดกลางให้มีพื้นที่ระหว่าง 10,000 ตารางเมตรถึง 1 ตารางกิโลเมตร การวิ่งสำรวจในพื้นที่แหล่งน้ำนั้นจำเป็นต้องมีแบบแผนที่ชัดเจนเพื่อประโยชน์ในการกวาดพื้นที่ให้ได้ครอบคลุมมากที่สุดในระยะเวลานั้นที่สุดซึ่งเป็นการยากที่ผู้ปฏิบัติการจะต้องบังคับเรือตลอดเวลา ดังนั้นระบบบังคับเรือแบบอัตโนมัติจึงมีความจำเป็นอย่างมากในการลดภาระการบังคับด้วยมือของผู้ปฏิบัติการ

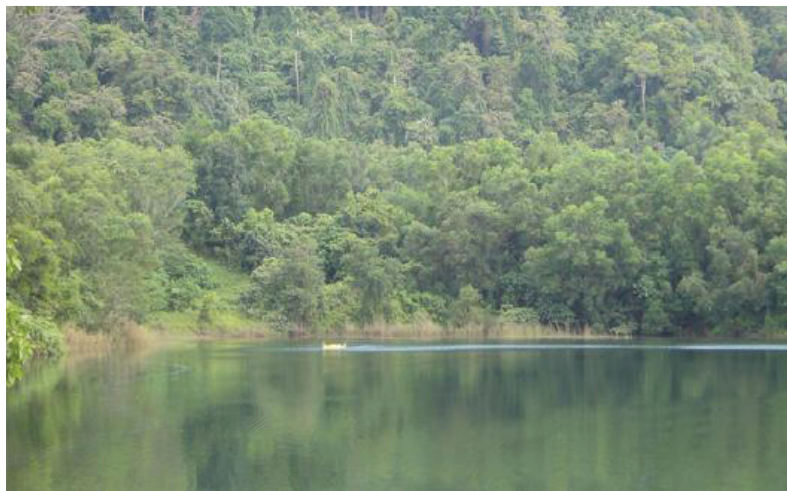


Figure 2 Small size reservoirs ($< 10,000 \text{ m}^2$) to medium size reservoirs ($10,000 \text{ m}^2$ to 1 km^2) are an ideal place for the robot boat to perform autonomous data acquisition or environmental sampling. This figure shows the robot boat performing a bathymetric operation in the $\sim 90,000 \text{ m}^2$ reservoir.



2.2 เรือหุ่นยนต์ของกรมวิทยาศาสตร์บริการ (DSS's Robot Boat)

จากข้อกำหนดข้างต้นเราสามารถเลือกรูปแบบเรือและระบบขับเคลื่อนได้ รูปแบบเรือที่ผู้วิจัยเลือกเป็นแบบเรือคายัคประเภทที่หนึ่งเดียวแบบนั่งในตัวเรือ (sit-inside) เรือชนิดนี้ถูกออกแบบให้สามารถใช้ท่อนชายฝั่งทะเล มีความจุในการบรรทุกประมาณ 100 กิโลกรัมซึ่งมากพอที่จะบรรจุอุปกรณ์เซนเซอร์หรืออุปกรณ์วิทยาศาสตร์อื่นๆ ลงไปในตัวเรือได้พอสมควร ลักษณะของเรือสามารถวิ่งตัดคลื่นได้ดีมีความเสถียรสูง ไม่พลิกคว่ำง่าย ในส่วนของระบบขับเคลื่อนเราเลือกใช้ระบบขับเคลื่อนแบบ pod propulsion ซึ่งเราได้ออกแบบและสร้างขึ้นเองให้สามารถติดตั้งที่ส่วนท้ายของเรือคายัค ระบบ Pod propulsion ประกอบไปด้วยมอเตอร์บังคับเลี้ยว (Heading Motor) ติดตั้งในแนวตั้งเพื่อหมุนเพลาลำที่ติดต่อกับมอเตอร์ขับเคลื่อน (Thrust or trolling motor) ซึ่งถูกติดตั้งอยู่ด้านล่างสุดของเพลาลำตามภาพที่ 3

มอเตอร์ควบคุมการเลี้ยวเป็นมอเตอร์แบบเซอร์โวเกียร์สามารถคุมตำแหน่งและความเร็วในการหมุนได้อย่างแม่นยำ มอเตอร์ขับเคลื่อนสามารถให้แรงขับได้มากที่สุด 40 ปอนด์ การควบคุมตำแหน่งของมอเตอร์บังคับเลี้ยวและความเร็วในการหมุนของมอเตอร์ขับเคลื่อนสามารถทำได้โดยใช้ระบบสมองกลฝังตัว (Microcontroller) แบบ ARM 7 ร่วมกับวงจรขยายสัญญาณไฟฟ้า โดยระบบขับเคลื่อนเรือจะถูกควบคุมอีกชั้นหนึ่งด้วยคอมพิวเตอร์ประจำเรือ (Main computing unit)

ระบบขับเคลื่อนทางกลของเรือหุ่นยนต์แบบ Pod propulsion มีข้อดีในด้านประสิทธิภาพในการบังคับเลี้ยวเรือ ซึ่งจะมีประสิทธิภาพดีกว่าแบบใช้หางเสือแบบทั่วไปเนื่องจากในขณะที่เรือเลี้ยวแรงผลักดันน้ำเกิดจากการผลักโดยตรงจากใบพัดเรือในทิศทางที่ควบคุมโดยมอเตอร์ควบคุมการเลี้ยว (Heading Motor) ซึ่งต่างจากการเลี้ยวแบบใช้หางเสือซึ่งแรงผลักดันน้ำถูกลดทอนลงไปจากการสัมผัสกับหางเสือ

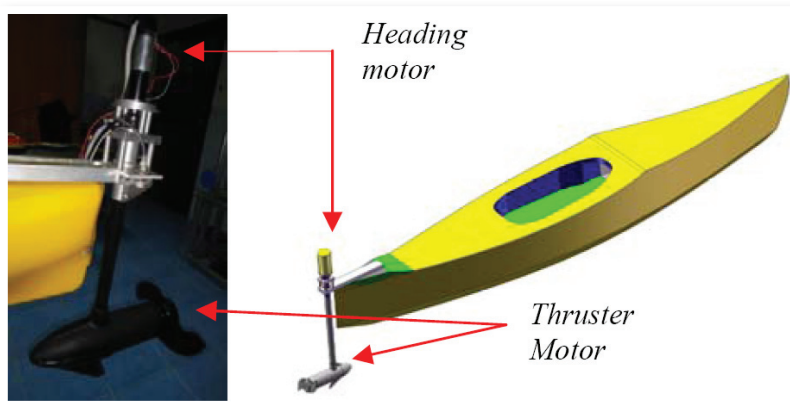


Figure 3 The boat driving mechanism or the pod propulsion system is composed of a heading motor mounted vertically and a thruster (trolling) motor connected to the shaft extended from the heading motor.

เรือหุ่นยนต์สามารถปฏิบัติการได้ในสองลักษณะคือ แบบบังคับมือผ่านทางคลื่นวิทยุ 2.4 GHz. และแบบขับเคลื่อนอัตโนมัติควบคุมตำแหน่งการเคลื่อนที่ด้วย GPS การควบคุมเรือทั้งสองลักษณะสามารถสลับเปลี่ยนได้จากตัวรีโมทคอนโทรล สำหรับใช้บังคับมือภาพที่ 4 แสดงภาพเรือหุ่นยนต์ในรูปแบบพร้อมปฏิบัติการติดตั้งระบบนำทาง ระบบสื่อสาร เครื่องท้ายและแบตเตอรี่

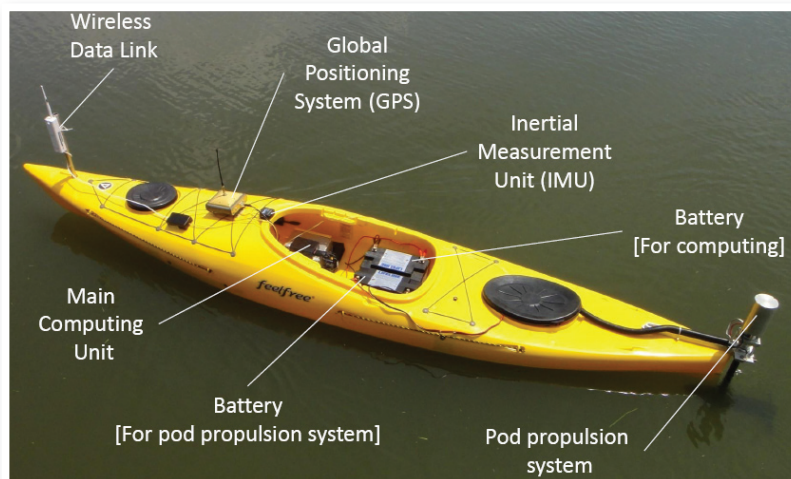


Figure 4 The DSS's robot boat is a modified kayak structure with motor. It is equipped with GPS and IMU for position and heading control. The pod propulsion system is used to drive the boat. The deep cycle battery is used to power the pod propulsion system, a computing unit, and a wireless data link unit.

Table 1 Robot boat's key performance parameters

Parameter	
Maximum speed	7 Km/hr. (2 m/sec)
Minimum turn angle	0 degree
Maximum angular speed	30 degree/sec
Battery life	1-1.5 Hr.
Maximum payload	100 Kg.
Width x Length	3.85 m x 68 cm
Head clearance	60 cm
Draft	50 cm

2.2.1. ระบบบังคับเรือหุ่นยนต์แบบบังคับมือ (Manual mode)

เราสามารถบังคับเรือหุ่นยนต์ได้จากระยะทางการส่งคลื่นวิทยุไม่เกิน 1 กิโลเมตร (line of sight) โดยใช้สัญญาณคลื่นวิทยุ 2.4 GHz แบบ 4 ช่องสัญญาณของ FUTABA ข้อมูลมุมเลี้ยวหัวเรือ ข้อมูลความเร็วเรือ และข้อมูลการเลือกกระหว่างการบังคับมือหรือแบบบังคับอัตโนมัติจะถูกส่งจากรีโมทคอนโทรลไปให้ตัวรับคลื่นสัญญาณวิทยุบนเรือ (receiver) จากนั้นตัวรับสัญญาณจะส่งสัญญาณ PWM ขนาดความถี่ 50 Hz ไปที่ไมโครคอนโทรลเลอร์ ARM7 โดยแยกการส่งเป็นสองลักษณะ (ข้อมูลมุมเลี้ยวหัวเรือและข้อมูลความเร็วเรือ) เพื่อให้ไมโครคอนโทรลเลอร์ประมวลผล จากนั้นข้อมูลการควบคุมมุมเลี้ยวหัวเรือจะถูกอุปกรณ์ operation amplifier (op-amp) ขยายสัญญาณเป็นแรงดันไฟฟ้าไม่เกิน 10 โวลต์เพื่อเป็น Set point ให้ระบบควบคุมตำแหน่งการหมุนของมอเตอร์บังคับเลี้ยว (Heading motor) ในส่วนของข้อมูลความเร็วเรื่อนั้นจะถูกส่งไปยังอุปกรณ์ MOSFET ในรูปแบบของสัญญาณ PWM ความถี่ 1 KHz เพื่อขยายสัญญาณและนำไปควบคุมความเร็วการหมุนของมอเตอร์ขับเคลื่อนเรือ (Trolling motor) เราสามารถสรุปการทำงานของระบบบังคับมือของเรือหุ่นยนต์ได้ตามภาพที่ 5



ในส่วนของการประมวลผลบนไมโครคอนโทรลเลอร์ ARM7 เราเขียนโปรแกรมโดยใช้ ภาษา C ในการควบคุม การปรับเปลี่ยนสัญญาณจากกล่องรับสัญญาณวิทยุสู่ระบบควบคุม pod propulsion (Heading motor and trolling motor)

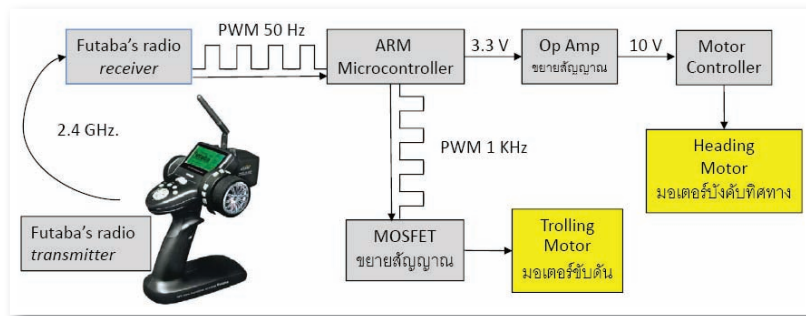


Figure 5 Diagram shows the control system via remote radio control.

2.2.2. ระบบบังคับเรือหุ่นยนต์แบบอัตโนมัติ (Autonomous mode)

เรือหุ่นยนต์สามารถปฏิบัติการในรูปแบบหุ่นยนต์อัตโนมัติได้ กล่าวคือเราสามารถโปรแกรมเส้นทางการเคลื่อนที่ของเรือล่วงหน้าโดยอ้างอิงจากพิกัด GPS เพื่อให้เรือสามารถเคลื่อนที่ผ่านจุดต่างๆ (Waypoints) เหล่านี้ได้โดยไม่ต้องมีคนบังคับ

2.2.2.1. Hardware สำหรับการควบคุมแบบอัตโนมัติ

สืบเนื่องจาก Hardware สำหรับการควบคุมแบบบังคับมือ เรายังคงระบบสั่งการ Pod propulsion ด้วยไมโครคอนโทรลเลอร์ ARM7 เอาไว้แต่จะดัดระบบควบคุมระยะไกลแบบใช้คลื่นวิทยุ 2.4 GHz ออกไปและนำคอมพิวเตอร์ประจำเรือแบบ Rugged PC มาใช้ในการรับค่าสัญญาณจากเซนเซอร์นำทาง (ผ่านทางพอร์ต RS-232) มาประมวลผลข้อมูล จากนั้นข้อมูลที่ถูกประมวลแล้วจะถูกส่งเป็นคำสั่งบังคับหัวเรือและคำสั่งควบคุมความเร็วเรือของ Pod propulsion นอกจากนั้นคอมพิวเตอร์ประจำเรือยังมีหน้าที่สั่งการหรือประสานการทำงานของระบบอื่นๆให้เข้ากับการควบคุมการเคลื่อนที่ของเรือเช่นการสั่งการระบบเก็บตัวอย่างน้ำอัตโนมัติ (หากติดตั้ง) เราสามารถสรุปการทำงานของระบบบังคับเรือหุ่นยนต์แบบอัตโนมัติได้ตามภาพที่ 6

คอมพิวเตอร์ประจำเรือใช้ของ Advantech Rugged PC รุ่น UNO 3282 ซึ่งมีความทนทานต่ออากาศร้อนและการทำงานสมบุกสมบันภาคสนาม เราพัฒนาซอฟต์แวร์ประมวลผลข้อมูลเองโดยใช้โปรแกรม LabVIEW 8.6 ซอฟต์แวร์จะบรรจุอยู่ในคอมพิวเตอร์ประจำเรือ เราสามารถติดตามการทำงานของระบบหรือเซนเซอร์ต่างๆบนเรือได้จากคอมพิวเตอร์ภาคพื้นดินผ่านทางระบบ WLAN เช่นการใช้ระบบ Remote Login ในการเข้าถึงคอมพิวเตอร์ประจำเรือ การใช้ระบบ TCP/IP ในการควบคุมเครื่องเก็บตัวอย่างน้ำ การใช้ระบบ TCP/IP ในการมอนิเตอร์ค่าจากเซนเซอร์บนเรือหุ่นยนต์ (เช่นค่าความลึกจาก Echo sounder ค่าพารามิเตอร์คุณภาพน้ำต่างๆ) เป็นต้น

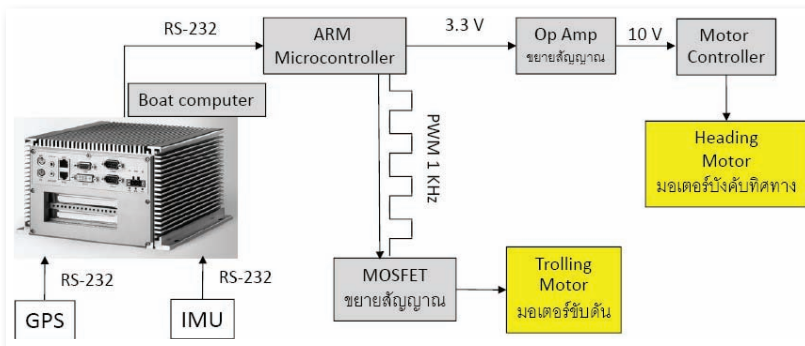


Figure 6 The diagram shows the control system in autonomous waypoints tracking mode

ในการควบคุมแบบอัตโนมัติหุ่นยนต์เรือต้องใช้ข้อมูลในการนำทางจากเซนเซอร์สองชนิดคือ เครื่องรับสัญญาณ GPS และ inertial measurement unit (IMU)

เครื่องรับสัญญาณ GPS ใช้ของ Topcon รุ่น Hiper GA (ภาพที่ 7 ขวา) สามารถรับค่าพิกัดจากดาวเทียม GPS (GPS Satellites) โดยใช้งานในรูปแบบ Real-time Kinematic (RTK) เพื่อความรวดเร็วและแม่นยำในการเก็บค่าตำแหน่งของเรือหุ่นยนต์ โดยความถี่ในการให้ค่าตำแหน่งคือ 5 Hz ที่ความแม่นยำในแนวราบประมาณ ± 2 เมตร ถ้าต้องการความแม่นยำในแนวราบมากขึ้นในระดับ ± 0.05 เมตร เราสามารถใช้เครื่องรับสัญญาณ GPS อีกตัวหนึ่งมาสร้างระบบ Base-Rover DGPS โดยให้ตัว Base GPS ซึ่งติดตั้งบนบกส่งสัญญาณค่าแก้มาให้ตัว Rover GPS ซึ่งติดตั้งบนเรือหุ่นยนต์ผ่านทางสัญญาณวิทยุ เครื่องรับสัญญาณ GPS เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ประจำเรือผ่านทางพอร์ต RS232 อินพุตของค่าพิกัด GPS ส่งคอมพิวเตอร์ประจำเรืออยู่ในรูปของ NMEA code



Figure 7 Two kinds of navigational sensors are used to control the robot in auto mode. RTK-GPS receiver from TOPCON Model Hiper GA (left) and IMU from MicroStrain Model 3DM-GX2 (right). A GPS gives real-time location of the robot boat. An IMU gives real-time heading angle information.



IMU หรือ Inertial measurement unit (IMU) ประกอบด้วย Accelerometer, Magnetometer, และ Gyro sensor รวมอยู่ในกล่องเดียวกันเมื่อประมวลผลภายในตามหลักการ Sensor fusion แล้วสามารถใช้สำหรับวัดค่ามุมการบิดตัวของเรือได้แก่มุม Roll มุม Pitch และ มุม Yaw โดยเฉพาะอย่างยิ่งมุม Yaw หรือมุมเลี้ยวของหัวเรือ ณ เวลาจริง เป็นมุมที่เราสนใจและเป็นพารามิเตอร์สำคัญในการควบคุมเรือให้มุ่งสู่เป้าหมายอย่างแม่นยำ ค่ามุมที่วัดได้จาก IMU จะเป็นแบบ Absolute angle คือมุม Roll – Pitch – Yaw จะวัดเทียบกับแกนอ้างอิง $X_{IMU}, Y_{IMU}, Z_{IMU}$ ตามลำดับ เราใช้ IMU ของ MicroStrain รุ่น 3DM-GX2 ดังภาพที่ 7 (ซ้าย) โดยมุมที่ได้จาก 3DM-GX2 จะมีค่าความผิดพลาดประมาณ ± 4 องศา IMU เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ประจำเรือผ่านทางพอร์ต RS232

2.2.2.2. การควบคุมเรือตามจุดพิกัดแบบวงควบคุมแบบย้อนกลับ 2 วง (Double PD control)

การทำงานในรูปแบบอัตโนมัติหรือ Waypoint Tracking Control นั้นได้ถูกนำเสนอในงานวิจัยของ[6] ซึ่งแม้เรือหุ่นยนต์จะสามารถเคลื่อนที่ตามที่กำหนดได้แม่นยำแต่สมการควบคุมมีความซับซ้อน [7] นำเสนอระบบควบคุมการเคลื่อนที่ที่มีประสิทธิภาพแต่จะต้องมี Model ทางคณิตศาสตร์ของเรือที่ค่อนข้างแม่นยำซึ่งการที่จะได้ Model ที่ใกล้เคียงของจริงนั้นทำได้ยาก

เพื่อให้การควบคุมเรือหุ่นยนต์แบบอัตโนมัติไม่ซับซ้อนเรานำเสนอการควบคุมเรือตามจุดพิกัดแบบวงควบคุมแบบย้อนกลับ 2 วง (Double PD control) ที่เข้าใจง่ายและสามารถใช้ได้ผลเป็นที่น่าพอใจในการปฏิบัติการจริง

การควบคุมเรือตามจุดพิกัดแบบวงควบคุมแบบย้อนกลับ 2 วงใช้วงของการควบคุมดังนี้คือ 1) วงควบคุมการเลี้ยวของเรือ (Heading control loop) 2) วงควบคุมระยะทางสู่จุดเป้าหมาย (Traversing speed control loop) ในส่วนของวงควบคุมการเลี้ยวเราจะควบคุมพารามิเตอร์ θ_{real} หรือมุมเลี้ยวหัวเรือ (Heading angle) ดังสมการที่ (1) ในส่วนของวงควบคุมระยะทางเราจะควบคุมพารามิเตอร์ d_{real} หรือระยะทางจากเรือสู่จุดเป้าหมายซึ่งได้มาจากการคำนวณระยะจากตำแหน่งเรือถึงจุดเป้าหมายโดยใช้ข้อมูลที่ได้จาก GPS ดังสมการที่ (2)

$$\theta_{real} \rightarrow \theta_{set} \quad (1)$$

$$d_{real} \rightarrow d_{set} = 0 \quad (2)$$

สามารถคำนวณหาค่า θ_{set} ได้จากสมการ (3)

$$\theta_{set} = \theta_{ATAN2} = ATAN2\left(\frac{Y_b - Y_{GPS}}{X_b - X_{GPS}}\right) \quad (3)$$

สามารถคำนวณหาค่า d_{real} ได้จากสมการที่ (4)

$$d_{real} = \sqrt{(X_{GPS} - X_b)^2 + (Y_{GPS} - Y_b)^2} \quad (4)$$

X_b, Y_b : ตำแหน่งค่า X และ Y ของเรือหุ่นยนต์ซึ่งได้จากค่า GPS ณ เวลานั้น

X_{GPS}, Y_{GPS} : ตำแหน่งค่า X และ Y ของจุดเป้าหมายซึ่งได้จากการกำหนดล่วงหน้าโดยผู้ปฏิบัติงาน (Waypoint or Goal Point) แสดงค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องในภาพที่ 8

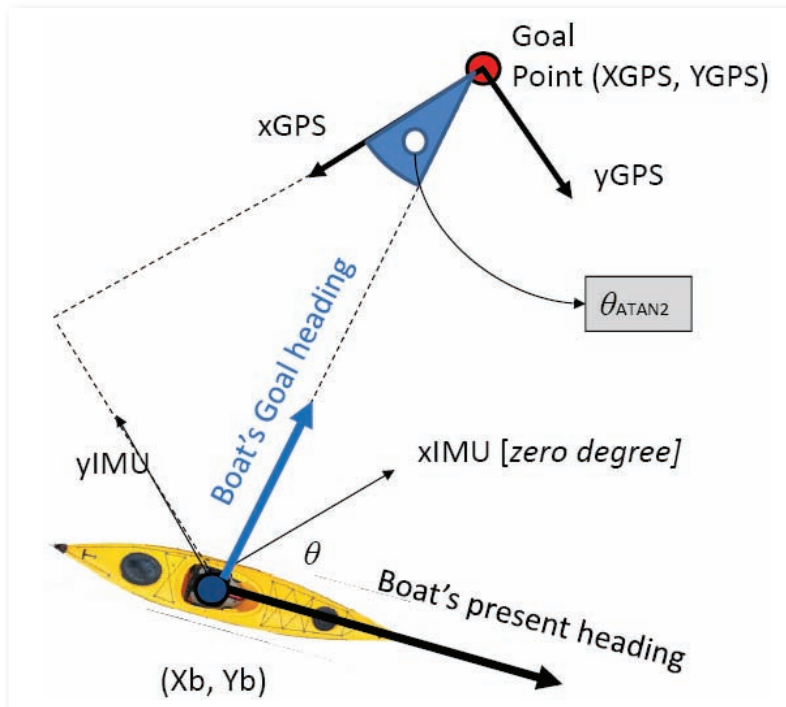


Figure 8 Diagram showing the parameters that are used in the double PD loop waypoints tracking control. Note that the IMU's frame of reference is always 180 degree different from the GPS's frame of reference.

วงควบคุมทั้งแบบควบคุมทิศทางหัวเรือและแบบควบคุมระยะทางจากเรือถึงจุดเป้าหมายจะใช้หลักการควบคุมย้อนกลับแบบ Proportional-Derivative control (PD control) สมการที่ (5) แสดงวงควบคุมทิศทางหัวเรือซึ่งผู้ใช้งานจะต้องปรับค่า Gain k_p และ k_d เพื่อให้ระบบมีเสถียรภาพและบรรลุจุดมุ่งหมายของการควบคุมดังสมการ (1)

$$\theta_{set} = k_p |\theta_{set} - \theta_{real}| + k_d |\dot{\theta}_{set} - \dot{\theta}_{real}| = \tau_{heading} \quad (5)$$

สมการที่ (6) แสดงวงควบคุมระยะทางจากเรือถึงจุดเป้าหมายซึ่งผู้ใช้งานจะต้องปรับค่า Gain k_{p2} และ k_{d2} เพื่อให้ระบบมีเสถียรภาพและบรรลุจุดมุ่งหมายของการควบคุมดังสมการ (2)

$$d_{set} = 0 = k_{p2} |d_{set} - d_{real}| + k_{d2} |\dot{d}_{set} - \dot{d}_{real}| = \tau_{dist} \quad (6)$$

เมื่อระบบหุ่นยนต์เรือทำงานตามสมการที่กล่าวมาข้างต้นโดยระบบบรรลุจุดมุ่งหมายของการควบคุมดัง (1) และ (2) หุ่นยนต์เรืออาจจะมีการเคลื่อนที่ดังตัวอย่างในภาพที่ 9 เนื่องจากเครื่องรับสัญญาณ GPS ตั้งความเร็วการรับค่าพิกัดไว้ที่ 5 Hz ดังนั้นทุกๆ 1 วินาทีจะมีการคำนวณของสมการ (3), (4), (5), (6) ห้าครั้งเพื่อบังคับให้เรือเข้าใกล้เป้าหมาย ณ จุดเป้าหมายจะตั้งค่า Threshold เป็นวงกลมรัศมี 1 เมตรไว้ เมื่อเรือหุ่นยนต์เข้าสู่รัศมีวงกลม 1 เมตรใกล้จุดเป้าหมายระบบควบคุมเรือจะเปลี่ยนจุดเป้าหมายเป็นจุดต่อไปทันที ในการทำงานจริงของเรือหุ่นยนต์ในลักษณะเคลื่อนที่อัตโนมัติจำเป็นต้องมีแผนที่จุดพิกัด GPS ที่แม่นยำอย่างน้อย ± 1 เมตร เมื่อได้จุดพิกัดที่ต้องการผู้ใช้งานสามารถดาวน์โหลดแผนที่ให้เรือหุ่นยนต์ได้ หรือสามารถเลือกกำหนดจุดพิกัดที่ต้องการให้เรือผ่านโดยการกำหนดจุดด้วยตัวเองผ่านทางโปรแกรมรับค่าพิกัด

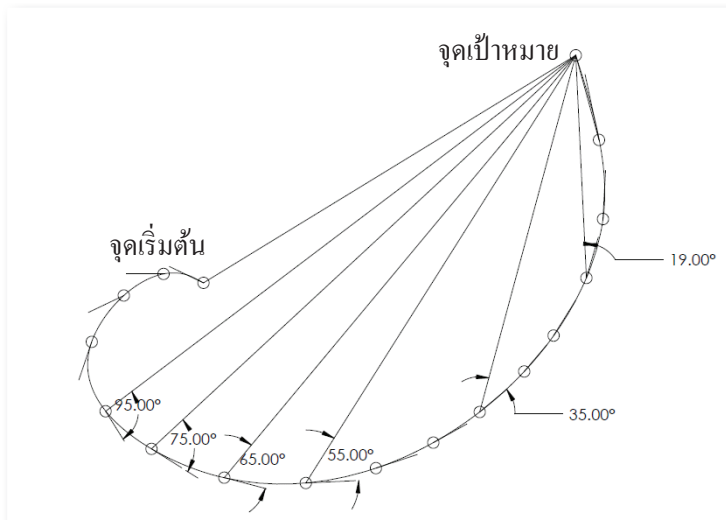


Figure 9 Simulation shows the conversion from an initial point toward the goal point. At each instance (200 milliseconds), the two loops are servoing heading angle toward the goal set angle and the distance to zero.

จากการทดสอบระบบ ณ อ่างเก็บน้ำของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรีผลที่ได้สามารถแสดงดังภาพที่ 10 จะเห็นได้ว่าเรือหุ่นยนต์สามารถเคลื่อนที่ไปตามจุดที่ตั้งจุดได้อย่างแม่นยำโดยเรือเริ่มเคลื่อนตัวจากกรอบด้านบนลงมา ณ จุดที่3 จากนั้นเรือจึงเคลื่อนที่ต่อไปยังจุดที่ 4-1-2 และกลับมา ณ จุดที่3 ดังเดิม ค่าคงที่หรือ Gain K_p , K_d , K_{p2} , K_{d2} ที่ปรับใช้งานจริงแสดงในตารางที่ 2 โดยค่า Gain ดังแสดงในตารางคำนวณจากการใช้หน่วยการวัดตำแหน่งของ GPS แบบ GPS Lat-Long และหน่วยของมุมเลี้ยวหัวเรือเป็นองศา (degree) และค่า Control action จะถูกจำกัดโดยประมาณอยู่ที่

$$-80^\circ < \tau_{heading} < 80^\circ$$

$$7 \text{ ปอนด์} < \tau_{dist} < 31.25 \text{ ปอนด์ (Thrust)}$$

อนึ่ง Thrust 31.25 ปอนด์จะผลักดันให้หุ่นยนต์เรือมีความเร็วสูงสุดที่ประมาณ 2 เมตรต่อวินาที

Table 2 Value of each Gain used in Double PD control loop

Gain	Value
K_p	8
K_d	3.3
K_{p2}	65000
K_{d2}	2000

Table 3 A set of four GPS waypoints in figure 10 that was used to test the navigational accuracy of the autonomous waypoint tracking control algorithm

จุดที่	ตำแหน่ง GPS
1	N 14 02.02961 E 100 43.54788
2	N 14 02.02981 E 100 43.52863
3	N 14 02.00563 E 100 43.52892
4	N 14 02.00504 E 100 43.54803

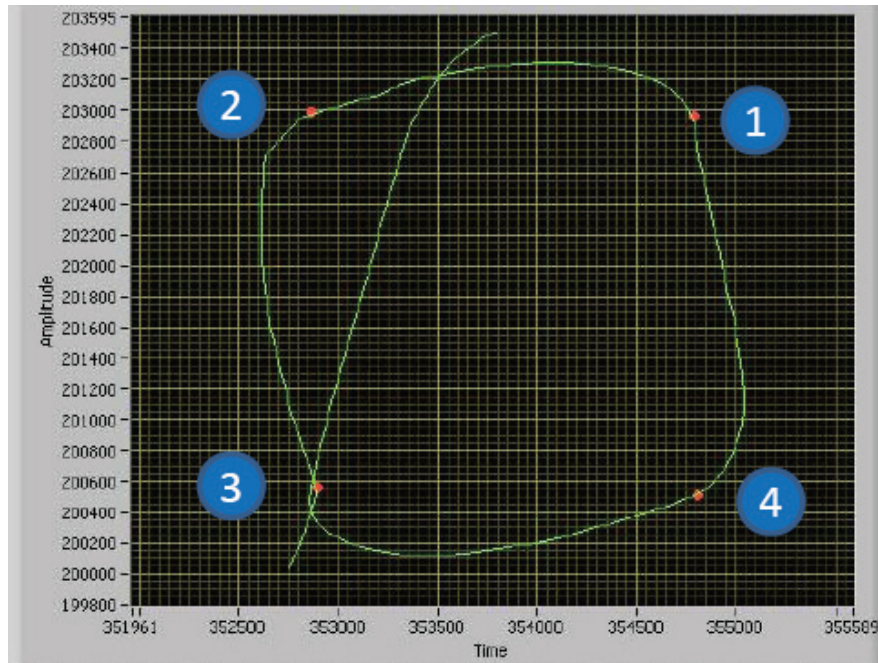


Figure 10 The trajectory of the robot boat during the way point tracking control test. The robot boat can perform the tracking of the four points well.

2.2.3. อุปกรณ์เสริม (Auxiliary equipment)

เรือหุ่นยนต์สามารถติดอุปกรณ์เสริมตามความต้องการของผู้ใช้ได้โดยน้ำหนักบรรทุกรวมไม่ควรเกิน 100 กิโลกรัม อุปกรณ์เสริมที่สามารถติดตั้งได้เช่น หัววัดคุณภาพน้ำแบบหลายหัว กล้องถ่ายภาพเคลื่อนไหวความละเอียดสูง หัววัดความลึกท้องน้ำ (echo sounder) เครื่องเก็บตัวอย่างน้ำอัตโนมัติ [8] ดังแสดงในภาพที่ 11 และ 12 เป็นต้น อุปกรณ์เสริมสามารถติดต่อกับคอมพิวเตอร์ประจำเรือเพื่อการรับส่งข้อมูลผ่านเครือข่าย WLAN (wireless local area network) หรือเครือข่ายการสื่อสารแบบอื่นเช่น EDGE/GPRS, 3G, COFDM (การสื่อสารโดยใช้คลื่นสัญญาณไมโครเวฟ) เป็นต้น



Figure 11 Echo sounder head and its installation at the bow of the kayak boat. The left figure shows the head during the deployment. The right figure shows the head in stowing position

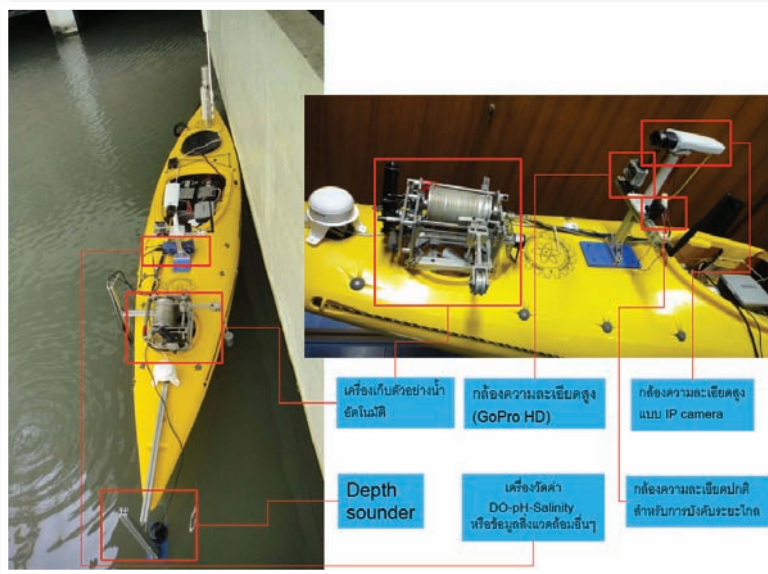


Figure 12 Auxiliary equipment can be installed on the robot boat such as the water auto-sampler, a high definition camera, and a multi-parameter head for water quality measurement.

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion) การใช้เรือหุ่นยนต์ในการปฏิบัติการเก็บข้อมูลความลึก

เรือหุ่นยนต์ติดตั้งอุปกรณ์ตรวจวัดทางวิทยาศาสตร์สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านการสำรวจเก็บข้อมูลทางน้ำได้หลากหลาย เช่นงานสำรวจแม่น้ำ คูคลอง การหาปริมาณอ่างเก็บน้ำ การสำรวจชายฝั่งทะเล เป็นต้น ระบบของ [9] เป็นตัวอย่างหนึ่งที่ใช้การวางพิกัดล่วงหน้าเพื่อให้เรือผ่านแบบอัตโนมัติ แต่เนื่องจากเรือมีขนาดเล็กจึงมีข้อจำกัดทางด้านการติดตั้งอุปกรณ์

ดังภาพที่ 13 เรือหุ่นยนต์สามารถสำรวจพื้นที่เพื่อหาค่าความลึกของอ่างเก็บน้ำและนำมาคำนวณหาปริมาตรได้ โดยใช้เวลาน้อยกว่า 3 ชั่วโมงในการสำรวจอ่างเก็บน้ำขนาดประมาณ 90,000 ตารางเมตร

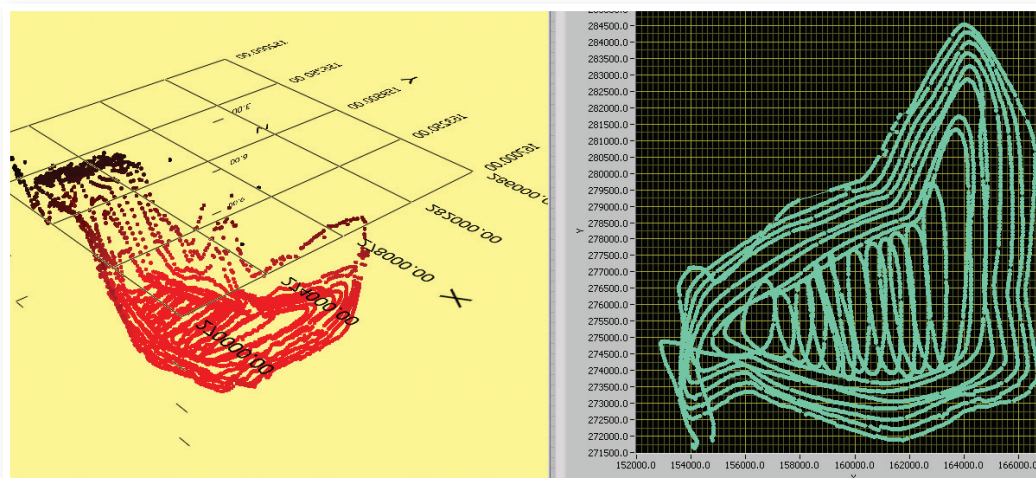


Figure 13 Another effective use of the robot boat is to survey the reservoir with the echo sounder in order to gain volumetric information. The bathymetric process using robot boat is preferred over the old method of manual measurement at each point because of the time saving and the great accuracy provided by the precise movement of the robot.

ในช่วงเดือนตุลาคมถึงพฤศจิกายน 2554 กรมวิทยาศาสตร์บริการร่วมมือกับศูนย์ปฏิบัติการช่วยเหลือผู้ประสบอุทกภัย (ศปภ.) ภายใต้การกำกับของคณะกรรมการบริหารจัดการระบายน้ำในพื้นที่ที่เกิดสาธารณภัยร้ายแรงปฏิบัติการกิจโดยใช้ระบบและเทคโนโลยีที่พัฒนาขึ้นจากความร่วมมือระหว่างสถาบันสารสนเทศทรัพยากรน้ำและการเกษตร และ กรมวิทยาศาสตร์บริการในการวัดระดับความลึกของคลองต่างๆ ในกรุงเทพมหานครและพื้นที่ใกล้เคียง ระบบที่ข้อมูลความลึก (ภาพที่ 14) มีบทบาทสำคัญในงานป้องกันอุทกภัยและการระบายน้ำ ข้อมูลความลึกที่ได้สามารถนำไปใช้ในการขุดลอกคูคลองหรือการวางจุดเรือผลักดันน้ำเพื่อประโยชน์ในการระบายน้ำออกจากพื้นที่ท่วมขังให้เร็วที่สุด

ระบบสามารถเก็บข้อมูลความลึกอ้างอิงตำแหน่งจากอุปกรณ์ GPS และระบบโซนาร์ ได้อย่างรวดเร็วแม่นยำกว่าวิธีการวัดแบบเดิมคือใช้การหยั่งและจดข้อมูลโดยคน รวมทั้งสามารถติดตั้งได้กับเรือหลายแบบเช่นเรือเก็บขยะของสำนักงานระบายน้ำ กรุงเทพมหานคร เรือปฏิบัติการโจมตีขนาดเล็กของกองทัพเรือ เรือหุ่นยนต์ของกรมวิทยาศาสตร์บริการ (ดังภาพที่ 15)



Figure 14 Example of the information giving out to the Army's Armed Forces Development Command. It is composed of GPS points and the depth information at each point plotted on Google Earth. As shown in the figure, the area near the junction point of Klong Ladprao and Klong Sanseab has shallow patch which needs to be cleared out for better drainage.



Figure 15 We used the kayak boat in manual mode equipped with echo sounding system to survey Bangkok Metropolitan's canals during the 2011 Thailand's great flooding. The system helped identifying the shallow spots. Such information was useful for pin pointing the digging operation in order to clear the canals for effective drainage of the flood water.

4. บทสรุป (Conclusions)

การเตรียมพร้อมวางแผนรับ/ป้องกันพิบัติภัยเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งยวดเพื่อป้องกันมิให้เกิดความสูญเสียต่อชีวิต ทรัพย์สินของประชาชน กรมวิทยาศาสตร์บริการได้พัฒนาระบบเรือหุ่นยนต์เพื่อใช้ในการเก็บข้อมูลและเก็บตัวอย่างสิ่งแวดล้อมทางน้ำ เรือหุ่นยนต์สามารถทำงานได้ทั้งในแบบควบคุมด้วยมือจากระยะไกลผ่านคลื่นวิทยุและในแบบเคลื่อนที่อัตโนมัติตามพิกัด GPS เรือหุ่นยนต์สามารถติดอุปกรณ์เครื่องเก็บตัวอย่างน้ำอัตโนมัติ หัวอ่านพารามิเตอร์คุณภาพน้ำแบบหลายหัว หัววัดความลึกของท้องน้ำ เป็นต้น เรือหุ่นยนต์อยู่ในขั้นพัฒนาพร้อมใช้งานและได้ถูกนำไปใช้เก็บข้อมูลความลึกคูคลองเพื่อการขุดลอกที่แม่นยำเพื่อประโยชน์ในการระบายน้ำท่วมขัง นอกจากนั้นยังได้นำเรือหุ่นยนต์ไปใช้หาปริมาณอ่างเก็บน้ำขนาดเล็กถึงขนาดกลางได้เป็นผลดี งานวิจัยพัฒนาในขั้นต่อไปจะเน้น 1) ความทนทานต่อการใช้งานในภาคสนาม 2) ความสามารถในการเอาตัวรอดของหุ่นยนต์ เช่นงานวิจัยทางด้านระบบหลบหลีกสิ่งกีดขวางอัตโนมัติ ระบบขับเคลื่อนด้วยมือผ่านทางระบบภาพระยะไกล การพัฒนาอุปกรณ์เสริมเสถียรภาพเช่นพ่นช่วยทรงตัว 3) ความสามารถในการทำงานร่วมกับหุ่นยนต์อื่นๆเช่นเรือหุ่นยนต์หลายลำ หรือหุ่นยนต์บินแบบ UAV สำหรับช่วยนำทางเรือหุ่นยนต์ 4) การปรับปรุงระบบขับเคลื่อนทางเลือกที่เป็นเครื่องยนต์ใช้น้ำมันสำหรับเพิ่มพิสัยการปฏิบัติการ 5) งานวิจัยทางด้านการพัฒนาอุปกรณ์สำรวจและระบบเก็บข้อมูลที่มีความแม่นยำ

5. เอกสารอ้างอิง (References)

- [6] "Natural hazards, unnatural disasters: The economics of effective prevention", The World Bank and The United Nations. 2010.
- [7] J. E. Manley, "Unmanned Surface Vehicles, 15 Years of Development", Proceedings of MTS/IEEE Oceans'08, 2008.
- [8] J. Curcio, J. Leonard, and A. Patrikalakis, "SCOUT- a Low Cost Autonomous Surface Platform for Research in Cooperative Autonomy." IEEE OCEANS, 2005.
- [9] M. Dunbabin and Lino Marques, "Robotics for Environmental Monitoring: Significant Advancements and Applications", IEEE Robotics and Automation Magazine, Vol. 19, No.1, 2012, pp.24-39.
- [10] M. Caccia, M. Bibuli, R. Bono, Ga. Bruzzone, Gi. Bruzzone, E. Spirandelli, "Unmanned Marine Vehicles at CNR-ISSIA", Proceedings of the 17th World Congress, The International Federation of Automatic Control (IFAC), 2008.
- [11] M. Bibuli, G. Bruzzone, M. Caccia, G. Indiveri, A.A. Zizzari, "Line following guidance control: Application to the Charlie unmanned surface vehicle", Proceedings of IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, 2008.
- [12] M. B. Greytak, "High Performance Path Following for Marine Vecicles Using Azimuthing Podded Propulsion." M.S. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2006.
- [13] P. Prempraneerach and P. Kulvanit, "Autonomous Robot Boat for Water Sampling and Environmental Data Acquisition Tasks", IEEE International Conference on Test and Measurement, 2010.
- [14] Y. Koda and K. Koda, "Unmanned Boat Automatic Survey System and Unmanned Boat Automatic Survey Method", United States Patent, US 2010/0131133 A1.



รูปแบบการเขียนบทความวิชาการ
เพื่อลงตีพิมพ์ในวารสารผลงานวิชาการกรมวิทยาศาสตร์บริการ
Bulletin of Applied Sciences

การเตรียมต้นฉบับ

ชื่อเรื่อง ภาษาไทย/อังกฤษ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 18 ตัวหนา จัดวางข้อความชื่อเรื่องตรงกึ่งกลางหน้ากระดาษ และชื่อเรื่องภาษาอังกฤษ คำขึ้นต้นให้พิมพ์ตัวใหญ่

ชื่อผู้วิจัย ผู้วิจัยร่วม ภาษาไทย/อังกฤษ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 12 ตัวปกติ จัดวางข้อความชื่อผู้วิจัย ผู้วิจัยร่วม ตรงกึ่งกลางหน้ากระดาษ ใช้เลข 1.2.3... โดยยกกำลังแสดงตรงชื่อ และเป็นเลขเดียวกันเพื่อแสดงที่อยู่และ e-mail address.

ตัวอย่าง

เมธิกุล เจียรวัฒนานนท์¹, ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ^{1*}, เทพีวรรณ จิตวัชรโกมล^{2**}

ชื่อหน่วยงาน ที่อยู่และ e-mail address ภาษาไทย/อังกฤษ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 12 ตัวปกติ จัดข้อความชื่อหน่วยงาน ที่อยู่และ e-mail address ชิดขอบด้านซ้าย

ตัวอย่าง

¹จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

²กรมวิทยาศาสตร์บริการ

* E-mail address: sirithan.j@chula.ac.th ,

**corresponding author E-mail address: tepiwan@dss.go.th

บทคัดย่อ ภาษาไทย หัวข้อบทคัดย่อตัวอักษร Cordia New ขนาด 16 ตัวหนา จัดข้อความชิดขอบด้านซ้าย เนื้อหาของบทคัดย่อ ภาษาไทย ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวปกติ จำนวน 250-300 คำ จัดข้อความชิดขอบด้านซ้าย

Abstract ภาษาอังกฤษ หัวข้อ Abstract ตัวอักษร Cordia New ขนาด 16 ตัวหนา

จัดข้อความชิดขอบด้านซ้าย เนื้อหาของ Abstract ภาษาอังกฤษ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวปกติ จำนวน 250-300 คำ จัดข้อความชิดขอบด้านซ้าย

คำสำคัญ : ภาษาไทย หัวข้อคำสำคัญ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย ข้อความคำสำคัญ คำที่ 1 คำที่ 2 คำที่ 3 ภาษาไทย ตัวอักษร Cordia New ขนาด 12 ตัวปกติ จำนวน 3-5 คำ เรียงตามตัวอักษร

Keywords : ภาษาอังกฤษ หัวข้อ Keywords ตัวอักษร Cordia New ขนาด 16 ตัวหนา

จัดชิดขอบด้านซ้าย ข้อความ Keywords คำที่ 1 คำที่ 2 คำที่ 3 ตัวอักษร Cordia New ขนาด 12 ตัวปกติ จำนวน 3-5 คำ เรียงตามตัวอักษร

เนื้อเรื่องแบ่งเป็นส่วนต่าง ๆ ดังนี้

1. **บทนำ (Introduction)** หัวข้อบทนำตัวอักษร Cordia New ขนาด 16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย เนื้อความบทนำ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวปกติ หัวข้อย่อย ตัวอักษรขนาด 14 ตัวหนา เนื้อหาบทนำ ตัวอักษร Cordia New 14 ตัวปกติ

2. **วิธีการวิจัย (Experimental)** หัวข้อวิธีการวิจัย ตัวอักษร Cordia New ขนาด 16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย เนื้อหาวิธีการวิจัย ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวปกติ 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 และหัวข้อย่อย ข้อความหัวข้อย่อย ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวหนา จัดชิดขอบซ้าย เนื้อหาตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวปกติ

รูปภาพและตาราง ชื่อรูปภาพและตารางใช้ชื่อภาษาอังกฤษ เป็น Figure / Table ตัวอักษร Cordia New ขนาด 12 ตัวหนา ชื่อรูปภาพและตารางให้จัดชิดซ้ายคอลัมน์ขอบภาพหรือตาราง คำบรรยายรูปภาพและตาราง ใช้ตัวอักษร Cordia New ขนาด 12 ตัวปกติ ให้วางอยู่ใต้รูปภาพ และจัดชิดขอบซ้าย

4. **สรุป (Conclusion)** หัวข้อสรุป ตัวอักษร Cordia New ขนาด 16 ตัวหนาจัดชิดขอบด้านซ้าย เนื้อหาตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวปกติ

5. **กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)** หัวข้อกิตติกรรมประกาศ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย เนื้อหา ตัวอักษร Cordia New 14 ตัวปกติ

6. **เอกสารอ้างอิง (References)** หัวข้อเอกสารอ้างอิง ตัวอักษร Cordia New ขนาด 16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย เนื้อหา ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวปกติ

ตัวอย่าง

- [1] Chan, A.H.S. and Lee, P.S.K. "Effect of display factors on Chinese reading times, comprehension scores and preferences." Behav. Info. Techn., 2005, 24 (2): 81-9
- [2] Cai, D., Chi, C.F. and You, M. "The legibility threshold of Chinese characters in three-type styles." Int. J. Industrial Ergonomics. 2001, 27, 9-17.
- [3] Bernard, M., Chaparro, B., Mills, M. and Halcomb, C. "Examining children's reading performance and preference for different computer-displayed text." Behav Info Techn. 2002, 21(2), 87-96.

การอ้างอิงเอกสาร ใส่หมายเลขเรียงลำดับที่อ้างถึงในบทความ โดยใส่ในวงเล็บ [] เรียงหมายเลขอ้างอิงจากมากไปหาน้อย



ดัชนีชื่อผู้แต่ง

วารสารผลงานวิชาการกรมวิทยาศาสตร์บริการ มกราคม – มิถุนายน 2555

	ก		ภ
กนิษฐ์ ตะปะสา	: 43	ภูวดี ตู๋จินดา	: 72
กัญญา ม่วงแก้ว	: 91		ล
	ข	ลดา พันธุ์สุขุมธนา	: 50
ชนินฐา อินทร์ประสิทธิ์	: 142	ลดา พันธุ์สุขุมธนา	: 59
	จ		ว
จิตต์เรขา ทองมณี	: 122	วรรณภา ศรีโยทัย	: 23
จิระฉัตร ศรีแสน	: 91	วรลี บางหลวง	: 50
จิราภรณ์ บุราคร	: 122	วรรณภา ต.แสงจันทร์	: 59
จารวี สุขประเสริฐ	: 99	วราภรณ์ กิจชัยนุกุล	: 91
	ณ	วสันต์ ธีระพยานนท์	: 91
ณตะวัน ทิพย์วิเศษ	: 91	วีรภัทร์ ทองอนันต์	: 91
	ด	วรรณดี มหรรณพกุล	: 142
ดวงนภา สุวรรณ	: 23		ศ
	ท	ศรีสมพร ปรีเปรม	: 122
เทพีวรรณ จิตรวัชรโกมล	: 43		ส
เทพวิฑูรย์ ทองศรี	: 91	สวรินทร์ สิ้นะวิวัฒน์	: 110
	ธ	สายจิต ดาวสุโข	: 133
ธิดารัตน์ เพ็ชรแก้ว	: 50	สิริวรรณ มิ่งบรรเจิดสุข	: 37
	น	สุธรรม ศรีหล่มสัก	: 50
นงนุช เมธิยนต์พิริยะ	: 110	สุบงกช ทรัพย์แดง	: 99
นිරะนาถ แจ้งทอง	: 30	สุบงกช ทรัพย์แดง	: 122
	ป	สุรเดช สุรัตติศักดิ์	: 158
ปาชาณ กุลวานิช	: 158		อ
ปรัชญา เปรมปราณีรัชต์	: 158	อนุดตรา นวมถนอม	: 10
ปราณี จันทร์ลา	: 59	อรุณ คงแก้ว	: 133
ปิติ กาลิยานนท์	: 142	อุรวรรณ ชุ่นแก้ว	: 133
บัญญัติ มงคลชาติ	: 142	เอกรัฐ มีชูวาศ	: 43
	ผ	อังก์วรา พูลเกษม	: 30
ผุสดี แสนดี	: 10		

AUTHOR INDEX

Bulletin of Applied Sciences January – June 2012

A		P	
Angwara Poolkasem	: 30	Pradya Prempraneerach	: 158
Anuttra Nuamthanom	: 10	Pranee Junlar	: 59
Arun Kongkeaw	: 133	Piti Kalthiyanant	: 142
D		S	
Doungnapa Suwan	: 23	Saijit Daosukho	: 133
E		Savarin Sinawiwat	: 110
Ekarat Meechoovas	: 43	Siriwan Mingbunjerdasuk	: 37
J		Srisomporn Preepram	: 122
Jaravee Sukprasert	: 99	Subongkoch Subtaeng	: 99
Jirachatr Srisane	: 91	Subongkoch Subtaeng	: 122
Jiraporn Burakhon	: 122	Suradej Surattisak	: 158
Jitrakha Thongmanee	: 122	Sutham Srilomsak	: 50
K		T	
Kanit Tapasa	: 43	Tepiwan Jitwatcharakomol	: 43
Kanya Muangkaew	: 91	Tepwitoon Thongsri	: 91
Khaniittha Inprasit	: 142	Thidarat Predkaew	: 50
L		U	
Lada Punsukmtana	: 50	Urawan Oengeaw	: 133
Lada Punsukmtana	: 59	V	
N		Vararee Bangluang	: 50
Natawan Thipvisaid	: 91	Veerapat Thonganan	: 91
Neeranart Changthong	: 30	W	
Noungnuch Mayteeyonpiriya	: 110	Wanna T.saengchantara	: 59
P		Wannadee Mahannopkul	: 142
Pasan Kulvanit	: 158	Woraprapa Sriyotai	: 23
Panyot Mongkolchat	: 142	Waraporn Kitchainukul	: 91
Phusadee Sandee	: 10	Wasan Tirapitayanon	: 91
Poovadee Tuchinda	: 72		



ดัชนีชื่อเรื่อง

วารสารผลงานวิชาการกรมวิทยาศาสตร์บริการ มกราคม – มิถุนายน 2555

ก

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีในระดับโมเลกุล
ของ โพลี(เอทิลีน-โค-โพรพิลีน-โค-บิวทีน)
เทอร์พอลิเมอร์ ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติก
เรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี : 10

การปรับปรุงสูตรแก้ว เพื่อการลดพลังงานการ
หลอมแก้ว : 43

การตรวจสอบความสมเหตุสมผลของวิธีการ
วิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียม
ในน้ำธรรมชาติโดยเทคนิคเฟรมอะตอมมิค-
แอบซอร์พชันสเปกโตรเมทรี : 30

การพัฒนากาชนะเซรามิกหุงต้มเนื้อคอร์เดียไรต์ : 59

การพัฒนากาชื้อภาพจากเปลือกทุเรียนเพื่อใช้
เป็นวัสดุปรับปรุงดินและเพิ่มธาตุอาหารสำหรับ
เกษตรกรรม ตอนที่1 การวิเคราะห์สมบัติทาง
เคมีและกายภาพ : 133

การผลิตเครื่องต้มไชเดอร์กล้วย : 142

การผลิตกระดาษอ้างอิงมาตรฐานสำหรับสอบ
เทียบเครื่องวัดความขาวสว่างของกระดาษ
ชนิด Fluorescence : 72

การศึกษาผลของสภาวะแวดล้อมที่มีต่อความ
ต้านแรงกระแทกของพลาสติก : 37

ก

การศึกษาวิธีหาปริมาณธาตุเหล็ก ในของเล่น
พลาสติกชนิดพีวีซี โดยเทคนิคแก๊สโครมาโท
กราฟีแมสสเปกโตรเมทรี : 23

การศึกษาผลของตัวทำละลาย ในการสกัด
สมุนไพรที่มีผลต่อการยับยั้งแบคทีเรีย : 99

การศึกษาเปรียบเทียบวิธีเตรียมตัวอย่าง
ข้าวเพื่อทดสอบสารหนูอินทรีย์ : 110

การสังเคราะห์ซิลเจล TEOS-SiO₂-PDMS
เพื่อเคลือบผิวเซรามิก ให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ : 50

การสำรวจคุณภาพน้ำของกลุ่มน้ำจั้น จังหวัด
เชียงราย : 91

ค

ครีมขัดผิวหน้า ผสมเอนไซม์จากขิง : 122

ร

เรื่อหุ่นยนต์สำหรับเก็บข้อมูลสิ่งแวดล้อม
ทางน้ำ : 158

TITLE INDEX

Bulletin of Applied Sciences January – June 2012

A

A study of the effect of outdoor exposure : 37
on the impact strength of plastics

A Study on the method comparison of rice : 110
sample preparation for inorganic arsenic
analysis

B

Banana Cider production : 142

D

Development of Cordierite Ceramic : 59
Cookware

F

Facial scrub cream contained : 122
ginger-enzyme

M

Method for determination of phthalate : 23
contents in PVC plastic toys using gas
chromatography/ mass spectrometry

M

Microstructural Analysis of Poly : 10
(ethylene-co-propylene-co-1-butene)
Terpolymers by Multidimensional
NMR Spectroscopy

Method validation for determination of : 30
lead
and cadmium in natural water using
flame atomic absorption spectrometry
(FAAS)

R

Robot Boat for Environmental Data : 158
Collection

S

Sol gel synthesis of TEOS-SiO₂-PDMS : 50
hydrophobic film for ceramic coating

T

The Development of Durian Shell : 133
Biochar as a Nutrition Enrichment
Medium for Agricultural Purpose : Part 1
Chemical and Physical Characterization

The effect of solvent on antimicrobial : 99
activity of medicinal plant extraction

The Water Quality Survey of Mae Chan : 91
Basin at Chiang Rai Province

To produce standard fluorescence : 72
reference paper for calibration of
brightness tester



กรมวิทยาศาสตร์บริการ
แหล่งรวมความเชี่ยวชาญ
ร่วมสร้างเศรษฐกิจอาเซียน

www.dss.go.th