



๖๖๕๕๖๕

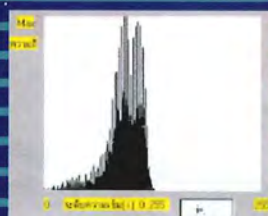
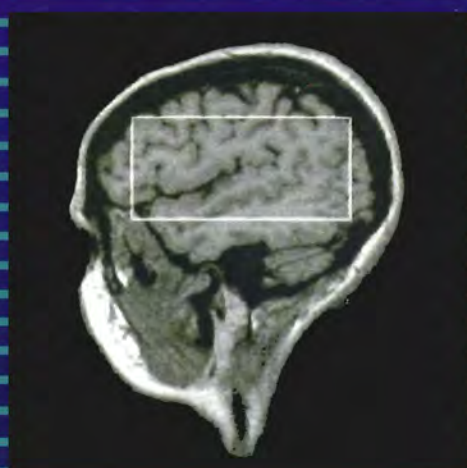
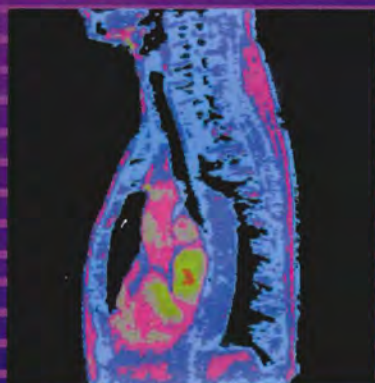
ISSN 0125 - 2364

วิทยาศาสตร์

K K U S C I E N C E J O U R N A L

ปีที่ 30 ฉบับที่ 1 (ม.ค. - มี.ค. 45)

Vol. 30 No. 1 (Jan. - Mar. '02)





วารสาร
วิทยาศาสตร์ปูช.
KKE SCIENCE JOURNAL

ISSN 0125-2364

เจ้าของ

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

สำนักงาน

คณะวิทยาศาสตร์ ตึก 6

มหาวิทยาลัยขอนแก่น

วัตถุประสงค์

1. เพื่อส่งเสริมและเผยแพร่วิทยาการ ในสาขาวิชาต่าง ๆ ทางด้านวิทยาศาสตร์
2. เพื่อเผยแพร่ผลงานด้านการวิจัย และการศึกษา ค้นคว้าของอาจารย์และนักศึกษา
3. เพื่อเป็นสื่อกลางการแลกเปลี่ยนความรู้และแนวความคิดทางวิชาการระหว่าง อาจารย์ นักศึกษาและผู้สนใจ ทั้ง ภายในและภายนอกสถาบัน

กำหนดออก

ปีละ 4 ฉบับ

- ฉบับที่ 1 มกราคม - มีนาคม
ฉบับที่ 2 เมษายน - มิถุนายน
ฉบับที่ 3 กรกฎาคม - กันยายน
ฉบับที่ 4 ตุลาคม - ธันวาคม

ค่าบำรุง ปีละ 75 บาท ข่ายปลีก เล่มละ 20 บาท

การบอกรับเป็นสมาชิก

แจ้งความจำนงค์เป็นจดหมาย หรือกรอกใบสมัครเป็นสมาชิก พร้อมส่งค่าบำรุงเป็นธนาคัติ หรือเช็คไปรษณีย์ในนามของนางบุญคุ้ม เหลือล้ำ ฝ่ายจัดการ ส่งจ่าย ป.ท.มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น 40002

ที่ปรึกษา

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
รองคณบดีฝ่ายวิชาการ

บรรณาธิการ

มานิตย์

โหมิตระกูล

กองบรรณาธิการ

เฉลิม

เรื่องวิริยะชัย

สมเดช

กนกเมธากุล

ศักดิ์สิทธิ์

จันทร์ไทย

บำรุง

สมสวัสดิ์

วิทยา

อมรกิจบำรุง

ประนอม

จันทร์โนทัย

นฤมล

แสงประดับ

เสาวนิต

ทองพิมพ์

พิสิฐฐ์

เจริญสุดใจ

เที่ยง

ภูมิสะอาด

อำนวยการ

มณีศรีวงศ์กุล

บุญทรัพย์

ไวก้า

ฝ่ายศิลป์และภาพ

กิเลน

ดิณนเรศรัฐ

บุญส่ง

ทองสุข

ฝ่ายเหรียญ

บุญคุ้ม

เหลือล้ำ

ฝ่ายจัดการและ

ทัศนีย์

จิตตะกวี

เลขานุการ

สมศักดิ์

อุ้นจันท์

สุคนธ์

กลินผกา

บทความและงานวิจัย

ได้รับการกลั่นกรอง

จากผู้ทรงคุณวุฒิ

บทความหรือข้อคิดเห็นใด ๆ ในวารสารนี้เป็นของผู้เขียน ไม่จำเป็นต้องสอดคล้องกับทัศนะของกองบรรณาธิการ

วารสาร

วิทยาศาสตร์ชุมชน.

K K U S C I E N C E J O U R N A L

ปีที่ 30 ฉบับที่ 1

Volume 30 Number 1

บรรณาธิการแถลง

บทความ

- An Edge Operator Based on a Cellular Automata Model
Sartra Wongthanavasul..... 1

- การตรวจสอบความเชื่อถือได้ของ
วิธีแคลลูลารี อิเล็กโทรโฟรีซิส
สุวรรณา วรรัตน์..... 13

- ขอบเขตและประโยชน์ของกฎ 18 อิเล็กตรอน
สมหญิง ลิลาทรัพย์เจริญ..... 24

งานวิจัย

- ซอฟต์แวร์แสดงบริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลง
ระหว่างกันของภาพ MRI (กรณีศึกษา :
การเดินของหัวใจ)
สันติ ทินตะนัย..... 33

- ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนฟีโบนอกชีและ
จำนวนคู่คัส
อัมพร อนันต์พิณจิวัฒนา..... 45

วารสาร

วิทยาศาสตร์ชุมชน

K K U S C I E N C E J O U R N A L

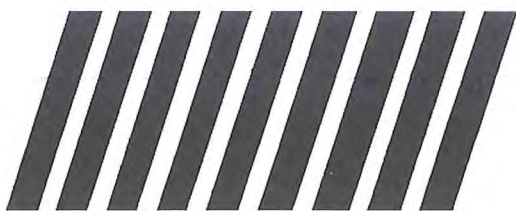
ปีที่ 30 ฉบับที่ 1

Volume 30 Number 1

- การศึกษาชีววิทยาของดอกกระท้อนพันธุ์ปูยฝ้าย
จรีรัตน์ นามประดิษฐ์
มานิตย์ โฉมิตตระกูล
สุนน มาสุรน
กวิศร์ วานิชกุล..... 52

- การวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอล เมทานอล
และกลีโคไลฟอร์มในเมล็ดองุ่น
จินดา หวังบุญสกุล
ณอม ขาวแก้ว
สุภาวดี คาวดี..... 64

มหาวิทยาลัยขอนแก่น



๖๖๖๖๖๖
วิทยาศาสตร์
KKU SCIENCE JOURNAL
ISSN 0125-2364

Publisher

Faculty of Science, Khon Kaen University,
Thailand.

Office

Faculty of Science, Building 6, Khon Kaen
University.

Objectives

1. To promote dissemination of knowledge in all fields of science.
2. To publish research results of faculty, researchers and students.
3. To be a medium for the exchange of knowledge and ideas among faculty, researchers and students of Khon Kaen University and other institutions.

Publishing frequency

KKU Science Journal is a quarterly journal.

Each volume consists of 4 numbers.

Number 1 January - March

Number 2 April - June

Number 3 July - September

Number 4 October - December

Subscription rate

75 baht per annum. Single issue price
20 baht.

Membership

Membership request can be made by letter or by completing the membership form, with the fee paid in the form of a postal order or postal cheque sent to Mrs. Boonkoom Lualon, Managing Committee, Khon Kaen University Post Office, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002.

Advisory Committee

Dean, Faculty of Science
Associate Dean for Academic Affairs

Editor

Manit Kositrakun

Editorial Board

Chalerm	Ruangviriyachai
Somdej	Kanokmedhakul
Saksit	Chanthai
Bamrung	Somswasdi
Vittaya	Amornkitbamrung
Pranom	Chantaranonthai
Narumon	Sangpradub
Saowanit	Tongpim
Pisit	Chareonsudjai
Tiang	Poomsa-ard
Amnuay	maneesriwongkul
Boonsup	Waikham

Artists

Kilen	Tinnoraset
Boonsong	Koungsook

Treasurer

Boonkoom	Lualon
----------	--------

Managing Staff and Secretary

Tassanee	Jittakhawee
Somsak	Unjantee
Sukhon	Klinpaka

**All articles published in
KKU Science Journal have been
peer reviewed.**

The views and opinions expressed in this journal are those of the author(s), and do not necessarily reflect the views and opinions of the editorial board.

บรรณานุกรม *แดง*

เรียน ท่านสมาชิกวารสาร ฯ และท่านผู้อ่านที่รัก

ในระยนี้บทความทางวิชาการส่วนใหญ่ที่ได้ผ่านการพิจารณาของผู้ทรงคุณวุฒิ จะอยู่ในรูปของบทความปริทัศน์ จึงทำให้วารสารวิทยาศาสตร์ มข. ปีที่ 30 ฉบับที่ 1 (ม.ค.-มี.ค. 45) มีสัดส่วนของบทความปริทัศน์มากกว่าปกติเมื่อเปรียบเทียบกับบทความวิจัย แต่ก็ยังถือว่ามีความหลากหลายของสาขาวิชาอยู่ในเกณฑ์ที่พอใช้ได้ แม้ว่าจะมีบทความทางด้านเคมีมากไปสักหน่อยก็ตาม

สวัสดิ์ศรี
บรรณาธิการ



An Edge Operator Based on a Cellular Automata Model

Sartra Wongthanavasu¹

Abstract

This paper presents a new edge detector based on a cellular automata model. A uniform cellular automaton rule using a von Neumann neighborhood is proposed for carrying out edge detection on binary and gray-scaled images. A computational model and a characterization of the state space of the rule are analyzed using a state graph, a deterministic finite automaton, and a finite state machine. The work shows that a cellular automata-based model often provides an optimum edge map on binary images, and on average is better than the compared edge operators for gray-scaled images.

Introduction

Cellular Automata (CA) are promising computer paradigms that can break through the von Neumann bottleneck. They were introduced by *Neumann* and *Ulam* (Codd, 1968) to provide a formal framework for investigating the behavior of spatiotemporal dynamic complex systems. CA comprises an array of cells, where each cell can be in one of a finite number of possible states, which is updated synchronously in discrete time steps according to local transition rules (*cell rules*). A state of a cell at the next time step is determined by its neighboring cell's current states (Toffoli and Margolus, 1987).

There are a number of papers which discuss a general two-dimensional CA, but applications to image processing based on this model are quite rare (Rosenfeld, 1983). The study by Chowdhury et al. (1994) proposed a basic framework to characterize the behavior of two-dimensional CA. Cattell et al. (1999) studied the theoretical aspects of 2-by-n hybrid CA using specific rules, and applied their works to VLSI testing to show that the proposed CA was superior to other methods. Preston et al. (1979) proposed cellular logic for some applications in medical image processing. Hernandez et al. (1996) presented CA for elementary image enhancement. Wongthanavasu et al. (2000) presented CA for pixel-level edge detection.

¹ Department of Computer Science, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002.
This paper is modified from the journal paper (Wongthanavasu et al., 2000) for simplicity.

This paper proposes an m -by- n CA with a regular configuration for edge detection. It starts by introducing algebraic computational definitions and background for proposed CA using a *finite state machine*. There are two important questions which have to be answered concerning the use of the m -by- n CA. The *first* concerns the two state-vector transition property. The *second* is the evaluation of the activity relation between Hamming distance and evolution time steps (Rietman, 1995). Both require a study of the global properties of the proposed CA. In addition, the computational model for the rule using a state graph is given. The deterministic finite automaton (DFA) used as a recognizer machine to determine if a particular configuration was derived from the proposed rule. The CA is extended to deal with 256 gray-scaled images. Finally, the results of CA-based model are discussed and summarized in comparison with the well-known edge operators.

Cellular Automata with a Regular Configuration

This section gives a necessary theoretical background on a finite state machine (FSM) (Stone, 1973) which was used to model the proposed two-dimensional m -by- n uniform CA. All arithmetic is performed in the decimal field before modulo by 5 with condition.

For our purposes, a finite state machine M comprises n single-bit memory elements and a transition function. The state of the i th memory element at time t is denoted v_i^t . The state of M at time t is denoted v^t . The transition function f determines the state of M at time $t+1$ from the state at time t : that is $v^{t+1} = f(v^t)$. The function f can be specified as n functions $f_1, f_2, \dots, f_n$, where the i th function calculates the next state of cell i : that is $v_i^{t+1} = f_i(v^t)$. In the context of CA, the function f_i is called the local transition function (or cell rule) for cell i . For simplicity, v is used to denote the present state and v^+ the next state. Similarly, v_i denotes the present state and v_i^+ the next state of cell i .

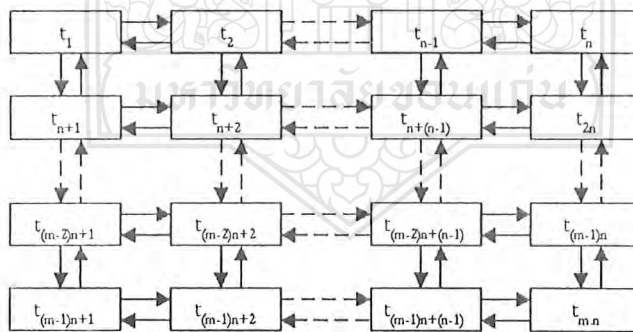


Fig. 1 Structure of a CA

Fig. 1 shows the interconnection structure of the m -by- n CA studied here. We use the variables $t_1, t_2, \dots, t_n, t_{n+1}, \dots, t_{m,n}$ to indicate the rule used by the cells, and use a rule vector $[[t_1, t_2, \dots, t_n], [t_{n+1}, t_{n+2}, \dots, t_{2n}], \dots, [t_{(m-1)n+1}, t_{(m-1)n+2}, \dots, t_{m,n}]]$ to identify a given m -by- n CA. The leftmost,

rightmost, topmost and bottom-most cells are assumed to have a constant-0 input on their left, right, top and bottom inputs, respectively (*omitted in the picture*). Such a CA is called an *m-by-n CA with a regular configuration*. At each time step, each cell calculates a new state using its cell rule. For our proposed CA, the same rule applies to all different cells, making the CA uniform. In addition, the CA are required to be fully connected, meaning that each cell receives inputs from all four of its nearest orthogonal neighbors, called a *von Neumann neighborhood*. Consequently, the cell rule f_i for cell i must be $f_i(v_c, v_n, v_e, v_s, v_w) = v_c^*$, where v_c denotes the present state of the center cell (cell i itself), $v_n(v_s)$ denotes the North (South) neighbor, $v_e(v_w)$ denotes the East (West) neighbor, and $v_c^* = (v_c + v_n + v_e + v_s + v_w) \bmod 5$. The v_c^* value is then filtered by the condition:

If $v_c^* = 0$, in other words $(v_c + v_n + v_e + v_s + v_w) \bmod 5 = 0$, then $v_c^* = 1$, otherwise $v_c^* = v_c$.

This rule coincides with the state table shown in Table 1. According to the uniform CA, the rule used by a cell can be encoded as a single bit "1".

The transition matrix T of a FSM defines the transition function algebraically, so that $v^* = v.T$. For CA, the transition matrix has a block structure. For example, the transition matrix of a simplified 5-by-5 CA has the block structure as shown in Fig. 2, where T_1, T_2, T_3, T_4 and T_5 are 5-by-5 *tridiagonal* matrices, I is a 5-by-5 *identity* matrix, and O is a 5-by-5 *zero* matrix. The details of this matrix are shown in Fig. 4, where the t_i ($25 \geq i \geq 1$) is "1" as previously stated. Note that the transition matrix of any m-by-n CA is symmetric.

As for a simplified 5-by-5 CA shown in Fig. 3, a node denotes a cell and a line connecting two nodes denotes that two cells are dependent on each other when evaluating their next states. Since the CA is uniform (applied one rule), the rule vector is represented as $[[1,1,1,1,1], [1,1,1,1,1], [1,1,1,1,1], [1,1,1,1,1], [1,1,1,1,1]]$.

$$\begin{pmatrix} T_1 & I & O & O & O \\ I & T_2 & I & O & O \\ O & I & T_3 & I & O \\ O & O & I & T_4 & I \\ O & O & O & I & T_5 \end{pmatrix}$$

Fig. 2 Block structure of T for a 5-by-5 CA

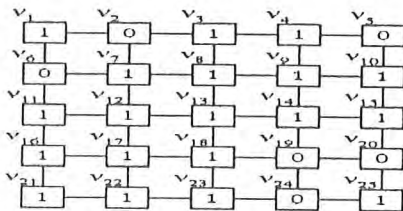


Fig. 3 A simplified 5-by-5 CA

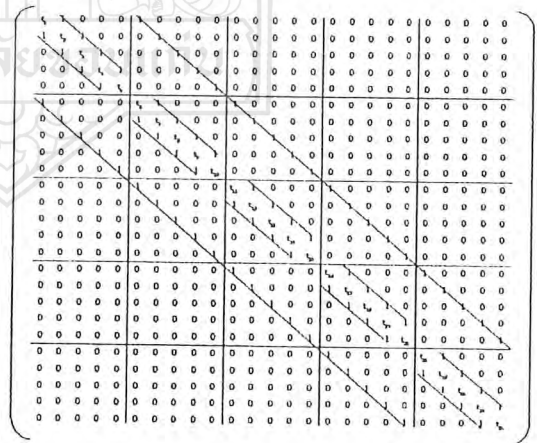


Fig. 4 Transition Matrix (T)

Let $v_i (25 \geq i \geq 1)$ be the present state of cell i , and v_i^+ be the next state. The next state functions (derived from operating t on v , i.e., $v^+ = v.T$) for some of cells are:

$$\begin{aligned}
 v_1^+ &= (v_1 + v_2 + v_6) \bmod 5 & v_{11}^+ &= (v_6 + v_{11} + v_{12} + v_{16}) \bmod 5 \\
 &= (1+0+0) \bmod 5 = 1 & &= (0+1+1+1) \bmod 5 = 3 \\
 &= v_1 \text{ (by condition)} = 1 & &= v_{11} \text{ (by condition)} = 1 \\
 v_3^+ &= (v_2 + v_3 + v_4 + v_8) \bmod 5 & v_{13}^+ &= (v_8 + v_{12} + v_{13} + v_{14} + v_{18}) \bmod 5 \\
 &= (0+1+1+1) \bmod 5 = 3 & &= (1+1+1+1+1) \bmod 5 = 0 \\
 &= v_3 \text{ (by condition)} = 1 & & \\
 v_7^+ &= (v_2 + v_6 + v_7 + v_8 + v_{12}) \bmod 5 & v_{21}^+ &= (v_{16} + v_{21} + v_{22}) \bmod 5 \\
 &= (0+0+1+1+1) \bmod 5 = 3 & &= (1+1+1) \bmod 5 = 3 \\
 &= v_7 \text{ (by condition)} = 1 & &= v_{21} \text{ (by condition)} = 1 \\
 v_{12}^+ &= (v_7 + v_{11} + v_{12} + v_{13} + v_{17}) \bmod 5, & v_{24}^+ &= (v_{19} + v_{23} + v_{24} + v_{25}) \bmod 5 \\
 &= (1+1+1+1+1) \bmod 5 = 0 & &= (0+1+0+1) \bmod 5 = 2 \\
 v_{17}^+ &= (v_{12} + v_{16} + v_{17} + v_{18} + v_{22}) \bmod 5 & &= v_{24} \text{ (by condition)} = 0 \\
 &= (1+1+1+1+1) \bmod 5 = 0 & &
 \end{aligned}$$

Using the next state functions, we evaluate a sequence of state vectors resulting in Table 2, where the initial state vector is given in Fig. 3; that is

$$[[v_1, v_2, v_3, v_4, v_5], [v_6, v_7, v_8, v_9, v_{10}], [v_{11}, v_{12}, v_{13}, v_{14}, v_{15}], [v_{16}, v_{17}, v_{18}, v_{19}, v_{20}]] = [[1, 0, 1, 1, 0], [0, 1, 1, 1, 1], [1, 1, 1, 1, 1], [1, 1, 1, 0, 0], [1, 1, 1, 0, 1]].$$

Explicitly, the CA in Table 2 produces the same state vector after the first time step of evolution. That is, the evolution leads to a stable configuration after a specific number of time steps, which is a global property of class II CA (Wolfram, 1984).

Table 1 A state table of the proposed CA using a von Neumann neighborhood

State (v_e, v_n, v_c, v_s, v_w)	v_c^+	State (v_e, v_n, v_c, v_s, v_w)	v_c^+	State (v_e, v_n, v_c, v_s, v_w)	v_c^+	State (v_e, v_n, v_c, v_s, v_w)	v_c^+
00000	0	01000	0	10000	1	11000	1
00001	0	01001	0	10001	1	11001	1
00010	0	01010	0	10010	1	11010	1
00011	0	01011	0	10011	1	11011	1
00100	0	01100	0	10100	1	11100	1
00101	0	01101	0	10101	1	11101	1
00110	0	01110	0	10110	1	11110	1
00111	0	01111	0	10111	1	11111	0

As previously stated, the rule algebraically defined is coincident with state table shown in Table 1, where each cell possesses two states (one or zero). The von Neumann neighborhood and the convention $(v_e, v_n, v_e, v_s, v_w) \rightarrow v_e^*$ for cell rules, where v_e, v_n, v_e, v_s and v_w are previously stated, are utilized. In this CA space, there are 32 (2^5) local transition functions (*cell rules*) and 2^{32} possible rules. More specifically, the rule defined in Table 1 is one of 2^{32} possible rules.

Table 2 A sequence of state vectors produced by the CA in Fig. 3

Time	Vector				
0	[1,0,1,1,0],	[0,1,1,1,1],	[1,1,1,1,1],	[1,1,1,0,0],	[1,1,1,0,1]
1	[1,0,1,1,0],	[0,1,0,0,1],	[1,0,0,1,1],	[1,0,1,0,0],	[1,1,1,0,1]
2	[1,0,1,1,0],	[0,1,0,0,1],	[1,0,0,1,1],	[1,0,1,0,0],	[1,1,1,0,1]
3	[1,0,1,1,0],	[0,1,0,0,1],	[1,0,0,1,1],	[1,0,1,0,0],	[1,1,1,0,1]
4	[1,0,1,1,0],	[0,1,0,0,1],	[1,0,0,1,1],	[1,0,1,0,0],	[1,1,1,0,1]
5	[1,0,1,1,0],	[0,1,0,0,1],	[1,0,0,1,1],	[1,0,1,0,0],	[1,1,1,0,1]

Characterization and Two State-Vector Transition Property

A certain observation can be drawn from the operation of the transition matrix (T) on the state vector (v), or from the direct use of the state table defined in Table 1. Considering the center cell of the rule in Table 1, all rule entries (*cell rules*) consisting of one or more 0-state will not change their states at the next time step. Only *one rule entry* composed of *all 1-state* changes its state (to zero). Since we are dealing with two states, the next state vector in terms of *von Neumann* neighborhood will comprise one or more 0-state, causing the state vectors to become stable after the first iteration as the CA proceeds to the next iteration.

An additional conclusion is drawn by considering the activity relation between the hamming distance and iterations. It is illustrated as:

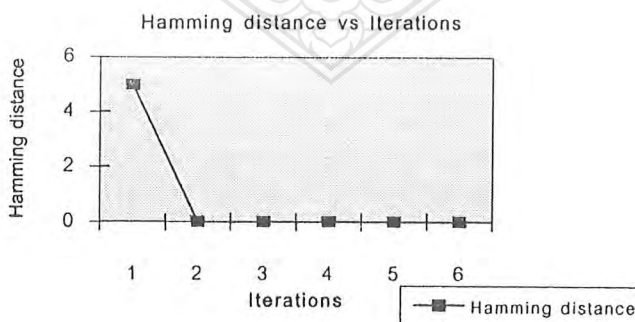


Fig. 5 An activity relation between Hamming distance and iterations for the example in Fig. 3

As shown in Fig. 5, after the first iteration Hamming distance becomes zero, meaning that the configurations do not change as they proceed to the next iteration. This activity relation can be thought of as entropy, which is used for quantitatively scaling the complexity in a dynamic complex system.

Computational Model of the Proposed Rule

The rule shown in Table 1 is now analyzed. To represent 32 cell rules using a state graph, 16 nodes and 32 arcs are utilized. Each arc represents one of the 32 cell rules and each node has two arcs spanning *in* and *out*. We employ 4-bit strings to represent 16 nodes, resulting in the state graph shown in Fig. 6. The *first four bits* of a cell rule are represented by the node which the arc leaves. The *last four bits* of the rule are represented by the node which the arc enters. The next state of any cell is found by matching its neighboring configuration of current states $(v_e, v_n, v_e, v_s, v_w)$ to a satisfied arc, meaning that we match the *first four bits* to the *starting node* and the *last four bits* to the following node, and that arc will define the next state (v_c^*) . Since each cell rule is defined as $(v_e, v_n, v_e, v_s, v_w) \rightarrow v_c^*$ and we are dealing with a two-dimensional space, it is robustly limiting to make use of tracing on the path to determine the next state of the cells besides those previously mentioned.

For simplicity, each node in the state graph (Fig. 6) is denoted as follows:

$$\begin{array}{llll}
 0000 = u_0, & 0001 = u_1, & 0010 = u_2, & 0011 = u_3, \\
 0100 = u_4, & 0101 = u_5, & 0110 = u_6, & 0111 = u_7, \\
 1000 = u_8, & 1001 = u_9, & 1010 = u_{10}, & 1011 = u_{11}, \\
 1100 = u_{12}, & 1101 = u_{13}, & 1110 = u_{14}, & 1111 = u_{15}.
 \end{array}$$

The regular grammar corresponding to the state graph is:

$$\begin{array}{llll}
 u_0 \rightarrow 0u_0, & u_0 \rightarrow 0u_1, & u_1 \rightarrow 0u_2, & u_1 \rightarrow 0u_3, \\
 u_2 \rightarrow 0u_4, & u_2 \rightarrow 0u_5, & u_3 \rightarrow 0u_6, & u_3 \rightarrow 0u_7, \\
 u_4 \rightarrow 0u_8, & u_4 \rightarrow 0u_9, & u_5 \rightarrow 0u_{10}, & u_5 \rightarrow 0u_{11}, \\
 u_6 \rightarrow 0u_{12}, & u_6 \rightarrow 0u_{13}, & u_7 \rightarrow 0u_{14}, & u_7 \rightarrow 0u_{15}, \\
 u_8 \rightarrow 1u_0, & u_8 \rightarrow 1u_1, & u_9 \rightarrow 1u_2, & u_9 \rightarrow 1u_3, \\
 u_{10} \rightarrow 1u_4, & u_{10} \rightarrow 1u_5, & u_{11} \rightarrow 1u_6, & u_{11} \rightarrow 1u_7, \\
 u_{12} \rightarrow 1u_8, & u_{12} \rightarrow 1u_9, & u_{13} \rightarrow 1u_{10}, & u_{13} \rightarrow 1u_{11}, \\
 u_{14} \rightarrow 1u_{12}, & u_{14} \rightarrow 1u_{13}, & u_{15} \rightarrow 0u_{15}, & u_{15} \rightarrow 1u_{14}.
 \end{array}$$

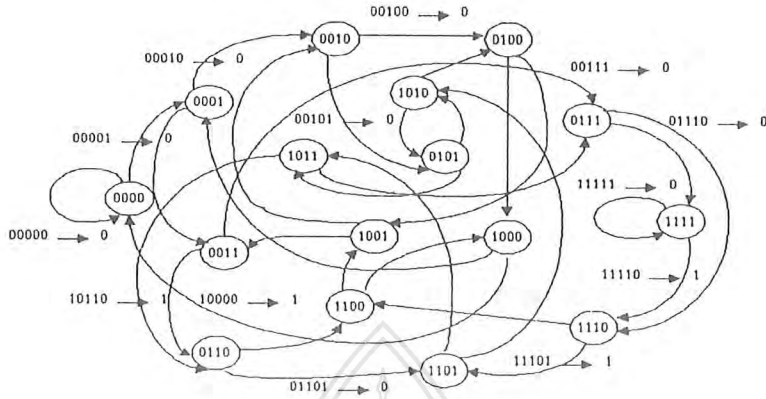


Fig. 6 A state graph of the rule defined in Table 1

We can now construct a deterministic finite automaton (DFA) from the regular grammar for the state graph by using the subset construction method (Rosen, 1999). The DFA will act as a recognizer machine to determine whether or not a test configuration was derived according to the rule in Table 1. By utilizing the subset construction method, the regular grammar for the DFA is now defined as follows:

$$\begin{aligned}
 \Psi_s(\text{start state}) &= \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}, u_{14}, u_{15}\} \\
 &\rightarrow 0 \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}, u_{14}, u_{15}\}, \\
 &\{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}, u_{14}, u_{15}\} \\
 &\rightarrow 1 \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}, u_{14}, u_{15}\}, \\
 &\{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}, u_{14}\} \\
 &\rightarrow 0 \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}, u_{14}, u_{15}\}, \\
 &\{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}, u_{14}\} \\
 &\rightarrow 1 \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}\}, \\
 &\{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}\} \\
 &\rightarrow 0 \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}, u_{14}, u_{15}\}, \\
 &\{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}\} \\
 &\rightarrow 1 \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}\}, \\
 &\{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}\} \\
 &\rightarrow 0 \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}, u_{14}, u_{15}\}, \\
 &\{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}\} \\
 &\rightarrow 1 \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7\}, \\
 &\{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7\} \\
 &\rightarrow 0 \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}, u_{14}, u_{15}\}, \\
 &\{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7\} \\
 &\rightarrow 1 \{ \}.
 \end{aligned}$$

For simplicity and readability, DFA nodes are denoted as follows:

$$\begin{aligned}
 \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}, u_{14}, u_{15}\} &= A, \\
 \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}, u_{14}\} &= B, \\
 \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}, u_{13}\} &= C, \\
 \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}\} &= D, \\
 \{u_0, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}\} &= E, \\
 \{\} &= \emptyset.
 \end{aligned}$$

The regular grammar for the DFA now becomes:

$$\begin{aligned}
 \Psi_s = \quad & A \rightarrow 0A, \quad A \rightarrow 1B, \quad B \rightarrow 0A, \quad B \rightarrow 1C, \quad C \rightarrow 0A, \\
 & C \rightarrow 1D, \quad D \rightarrow 0A, \quad D \rightarrow 1E, \quad E \rightarrow 0A, \quad E \rightarrow 1\emptyset,
 \end{aligned}$$

where A is the starting node and $\emptyset$ is the empty node. The DFA is shown in Fig. 7. To find out whether a particular configuration is determined by this rule, all cells have to be checked. A DFA *recognizes* a particular configuration c if $\forall v_i \in c$, a *string of states* in the order v_c, v_n, v_e, v_s, v_w is determined by the DFA. This occurs when we trace a path consisting of 5 consecutive arcs starting from the start node (A) in the DFA and ending at any node *except* $\emptyset$ which *satisfies* the given string of states.

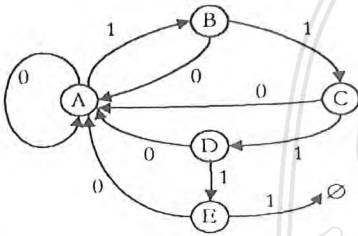


Fig. 7 DFA as a recogniser machine

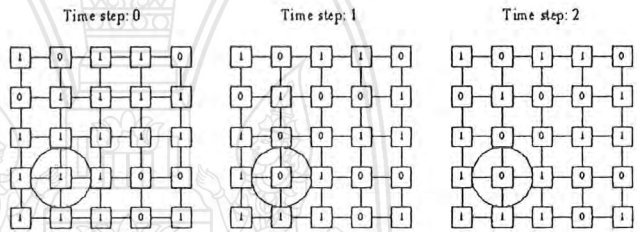


Fig. 8 An evolution sequence

As shown in Fig. 8 representing Table 2, the *circle* marked in the particular neighboring configuration at time step 0, i.e., $(1,1,1,1,1)$ in this case, is not recognized by the DFA because the path $(1,1,1,1,1)$ ends at $\emptyset$. However, the configurations at time steps 1 and 2 are recognized.

Application to Edge Detection

In this section, the proposed CA is applied to a test set of binary images. For comparison purposes, Sobel and Laplace edge detectors (Allen and Yung, 1995) were tested on the same set of images. The Laplace edge operator uses a *3-by-3 spatial convolution mask* to approximate the four second order derivatives of intensity with direction. The Sobel edge operator emphasizes edge detail using two *3-by-3 edge convolution operators*, one detecting X-gradients, the second Y-gradients, then using the sum of squares of each gradient to determine the magnitude and orientation of an edge.

An edge on binary images is defined as a *path* separating an object (*black cluster*) from a background (*white cluster*) and a 320-by-200 CA is utilized on the test set of images, using 320-by-200 resolution. Fig. 9 shows our approach and the compared methods as applied to the test image. The original image is shown in Fig. 9(a), and the corresponding edge detected images using the CA-based model, Sobel, and Laplace are shown in Fig. 9(b), 9(c), and 9(d) respectively. Table 3 compares the computation times for our CA-based model and the compared edge operators as applied to the binary images on a 100 MHz PC. The computation times of the CA algorithm are minimal, followed by Laplace and Sobel respectively.

Table 3 Computation times (seconds) for CA-based algorithm and the compared methods as applied to five 320-by-200 binary images

Images	CA	Sobel	Laplace
1	0.5494	1.4835	1.2087
2	0.4945	1.4835	1.2087
3	0.4945	1.5384	1.1538
4	0.5494	1.4835	1.2087
5	0.4945	1.5384	1.1538

Extension to 256 Gray-Scaled Images

The CA-based model is now extended to 256 gray-scaled images (*8-bit images*). Instead of two states as in the binary case, the 256 possible states are now considered. In this space, there exist $256^{1.1E+12}$ possible rules and each rule possesses 256^5 (or $1.1E+12$) rule entries (cell rules). By considering the rule entries given in Table 1, which deals with binary images, the relationship between the neighborhood state function ($f(v)$) and the state of a center cell at the next time step (v_c^+) is discovered as If $v_c \leq v_{\max} - v_{\min}$ then $v_c^+ = v_c$, otherwise $v_c^+ = v_{\max} - v_{\min}$, where v_c is the current state of the center cell, $v_{\max}$ is the maximum and $v_{\min}$ is the minimum states in the considered neighborhood. It is evident that the center cell will change its state when its current state is greater than the difference between the maximum and the minimum states in its neighborhood.

In the same manner, this rule can be extended to deal with 256 gray-scaled images. Unfortunately, due to the substantial state space, such an approach can not be represented using a state table. However, we take the conditional rule rather than the state table for computation.

Table 4 Computation times (seconds) for CA-based algorithm and the comparative edge operators as applied to five 320-by-200 8-bit images

Images	CA	Sobel	Laplace
1	1.5934	1.4835	1.2087
2	1.5934	1.5384	1.2087
3	1.6483	1.4835	1.2637
4	1.5934	1.5384	1.2637
5	1.5934	1.5384	1.2087

Table 4 compares the computation times for the CA algorithm and the compared methods as applied to the gray-scaled images. Laplace is the fastest method, followed by Sobel, and CA respectively. However, the computation times are not much different in a significant level.

Discussion and Conclusion

The two-dimensional uniform CA with a regular configuration is utilized to enhance the magnitude and orientation of edges on binary images. A transition matrix corresponding to the transition function was given. The analyses of the CA computation model using a state graph and a finite state machine were described. In this regard, the DFA was constructed as a recognizer machine to determine if a particular configuration could be derived by a given rule.

The rule was extended to deal with 256 gray-scaled images. Surprisingly, both are the same rule but deal with different state space. For comparison purposes, Sobel and Laplace edge operators were compared with our CA-based algorithm. An *optimum edge map* was defined as an image with well defined object boundaries (*edge maps*) which are unbroken (Allen and Yung, 1995). Each object boundary should ideally exhibit two criteria: 1) the edge defining the objects should ideally be one pixel wide, and 2) the edge boundary should have no breaks. A consideration of the binary images in Fig. 9 and Table 3 shows that the CA-based algorithm provides an *optimum edge map* quality and is the *fastest* method. For 256 gray-scaled images, the CA-based algorithm provides clear edge maps which have less noises. Sobel tends to produce thick edges maps, and adjacent boundaries tend to merge, while edges resulting from Laplace are quite thin, but they are rather messy and noisy. The computation times on gray-scaled images of these methods are close to one another; not significantly different as shown in Table 4. Based on computational times and edge-map quality, the CA-based algorithm on average exhibits performance characteristics better than the comparative edge operators.

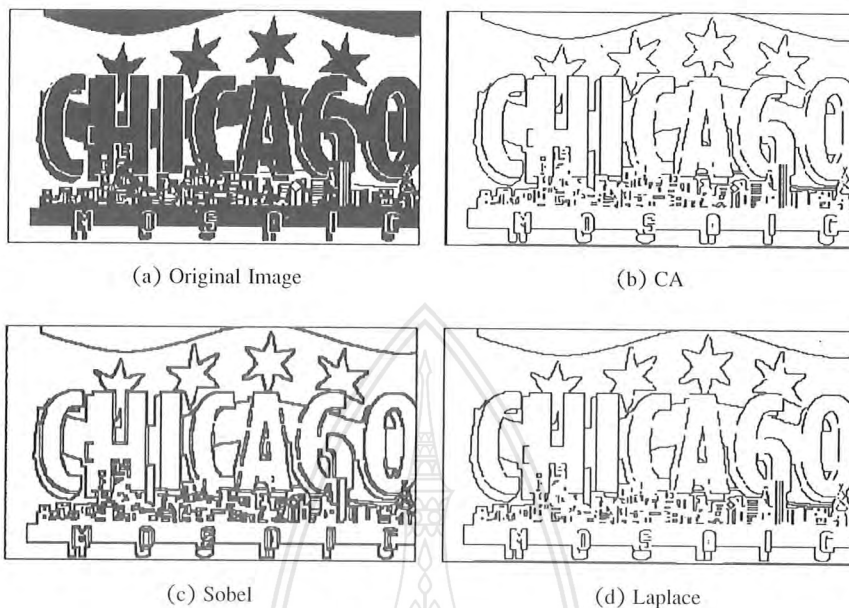


Fig. 9 Edge maps resulting from the CA-based model (b), Sobel (c), and Laplace (d) edge operators as applied to a binary image

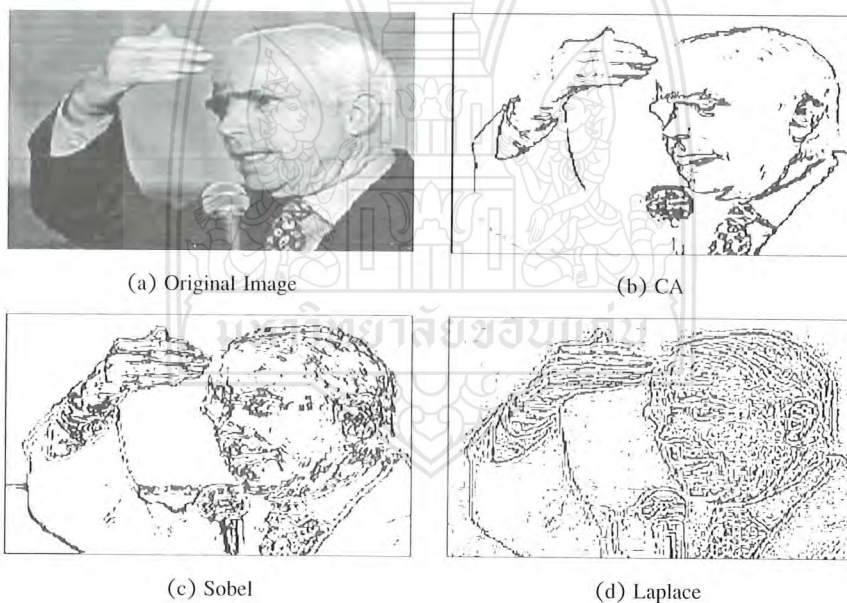


Fig. 10 Edge maps images resulting from the CA-based algorithm (b), Sobel (c), and Laplace (d) edge operators as applied to a gray-scaled image

References

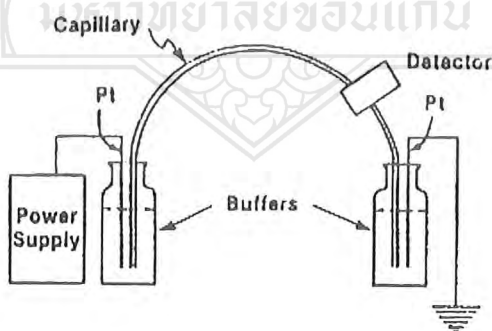
- Allen, C. R. and Yung, N. C. (1995). *Vision Assistant Software: A Practical Introduction to Image Processing and Pattern Classifiers*. London: Chapman & Hall. p. 42-51.
- Cattell, K., Zhang, S., Serra, M. and Muzio, J. C. (1999). 2-by-n Hybrid cellular automata with regular configuration: theory and application. *IEEE Transactions on Computers*. 3(48) : 285-295.
- Chowdhury, D. R., Sengupta, I. and Chaudhuri, P. P. (1994). A class of two-dimensional cellular automata and their applications in random pattern testing. *J. Electronic Testing : Theory and Applications*. 3 (5) : 67-82.
- Codd, E. F. (1968). *Cellular Automata*. New York : Academic Press. p. 7-16.
- Hernandez, G. and Herrmann, H. J. (1996). Cellular automata for elementary image enhancement. *GMIP: Graphical Models and Image Processing*. 4(58) : 82-89.
- Preston, Jr., K. and Uhr, L. (1979). Basics of cellular logic with some applications in medical image processing. *Proc. IEEE*. (67): 826-857.
- Rietman, E. (1996). *Creating Artificial Life: Self-Organization*. Pennsylvania: Windcrest/McGraw-Hill, Inc. p. 170-173.
- Rosen, K. H. (1999). *Discrete Mathematics and its Applications*. 4th ed. Singapore: McGraw-Hill. p. 250-271.
- Rosenfeld, A. (1983). Parallel image processing using cellular arrays. *Computer*. 4(16) : 22-34.
- Stone, H. S. (1973). *Discrete Mathematical Structures and their Applications*. New York : Science Research Associates, Inc. p. 51-58.
- Toffoli, T. and Margolus, N. (1987). *Cellular Automata Machines*. Cambridge, Massachusetts : The MIT Press. p. 5-12.
- Wolfram, S. (1984). *Cellular Automata and Complexity*. Singapore : Addison-Wesley Publishing Company. p. 115-158.
- Wongthanavas, S. and Sadananda, R. (2000). Pixel-Level Edge Detection on Binary Images Using a Cellular Automata-based Model. *Advances in Intelligent Systems: Theory and Applications*. Vol. 59. The Netherlands: IOS Press. p. 343-351.
- Wongthanavas, S., Sadananda, R., and Qi, Y. (2000). A cellular automata-based model for edge detection on gray-scaled images. *International Journal of Machine Graphics and Vision (MG&V)*. 4 (9) : 775-796.

การตรวจสอบความเชื่อถือได้ ของวิธี แคปิลลารี อิเล็กโทรโฟรีซิส

สุวรรณา วรรณรัตน์¹

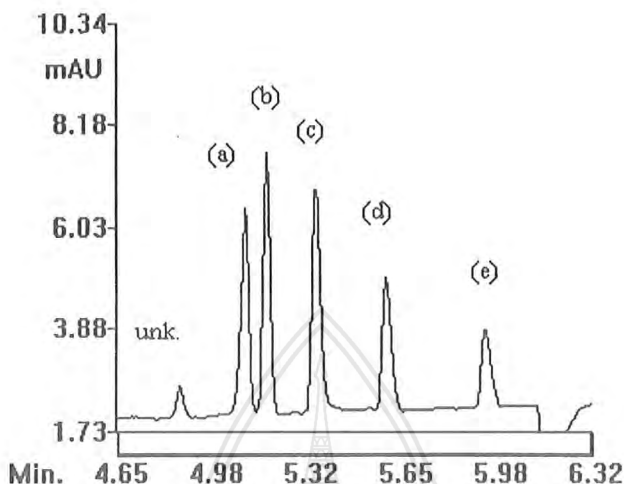
บทนำ

แคปิลลารี อิเล็กโทรโฟรีซิส (capillary electrophoresis, CE) เป็นเครื่องมือที่ถูกพัฒนาขึ้นมาใช้ในการแยกสารด้วยกระแสไฟฟ้า (electrophoresis) ในหลอดรูเล็ก (capillary) ที่บรรจุด้วยบัฟเฟอร์ ในช่วงแรกๆของการพัฒนา CE เหมาะกับการแยกสารที่เป็นไอออน ไม่ว่าจะเป็นประจุลบหรือประจุบวก ต่อมา Terabe et al. (1984) ได้คิดค้นและพัฒนา CE ให้สามารถใช้แยกสารที่เป็นกลางได้ โดยใช้ไมเซลล์ (micelle) ซึ่งจะเรียกวิธีการนี้ว่า ไมเซลล์าร์ อิเล็กโทรไคเนติกโครมาโทกราฟี (micellar electrokinetic chromatography, MEKC) เครื่องมือแคปิลลารี อิเล็กโทรโฟรีซิส จะประกอบด้วยส่วนสำคัญ ๆ ดังรูปที่ 1 คือ หลอดรูเล็กที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 50-100 ไมโครเมตร ผนังด้านนอกของหลอดรูเล็กจะถูกเคลือบด้วยโพลีอิมิด (polyimide) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้แก่หลอดรูเล็ก, แหล่งกำเนิดความต่างศักย์ (voltage power supply) ที่ติดอยู่กับขั้วไฟฟ้า (electrode) ซึ่งทำให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้นภายในหลอดรูเล็ก, ตัวตรวจวัด (detector) ซึ่งเป็น on-line detection อยู่ด้านปลายหลอดรูเล็กด้านขาออก (capillary outlet) และเครื่องมือ ประมวลผลข้อมูล (data acquisition) รูปที่ 2 แสดงตัวอย่างอิเล็กโทรฟีโรแกรม (electropherogram) ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CE ซึ่งแกนตั้งจะแสดงถึงสัญญาณตอบสนองของพีค และแกนนอนแสดงถึงเวลา (migration time, tm) ที่สารเคลื่อนที่จากด้านปลายหลอดรูเล็กด้านขาเข้า (capillary inlet) ถึงตัวตรวจวัด



รูปที่ 1 แสดงส่วนประกอบของเครื่องมือแคปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส (Issaq et al., 1991)

¹ ภาควิชาเภสัชเคมี คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ขอนแก่น 40002



รูปที่ 2 แสดงตัวอย่างของอิเล็กโทรโฟโกราฟีที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CE

การนำ แคพิลลารี อิเล็กโทรโฟรีซิส มาใช้วิเคราะห์หาปริมาณสารต่าง ๆ เริ่มมีมากขึ้น ดังนั้น วิธีการวิเคราะห์ที่ใช้เครื่องมือ CE ก็มีความจำเป็นที่จะต้องถูกตรวจสอบความเชื่อถือได้ (validate) เหมือนวิธีอื่น ๆ เพื่อให้ผู้วิเคราะห์มีความมั่นใจว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นมาให้ผลถูกต้องและเชื่อถือได้

การตรวจสอบความเชื่อถือได้ (validation) หมายถึง กระบวนการทางห้องปฏิบัติการที่ใช้ศึกษาว่าวิธีวิเคราะห์นั้น มีคุณลักษณะเหมาะสมเป็นไปตามความมุ่งหมายของวิธีวิเคราะห์นั้น ๆ หรือหมายถึง การประเมินผลอย่างมีระบบ เพื่อแสดงว่าวิธีวิเคราะห์ถูกต้องเป็นวิทยาศาสตร์ในขอบเขตงานที่ใช้

พารามิเตอร์(parameters) ที่ใช้ในการตรวจสอบความเชื่อถือได้ของวิธีวิเคราะห์ที่ใช้ CE จะคล้ายคลึงกับการตรวจสอบความเชื่อถือได้ของวิธีวิเคราะห์ที่ใช้กับ เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (high performance liquid chromatography, HPLC) ซึ่งประกอบไปด้วย พิสัยที่สารแปรผันตรงกับการวัด (linearity), ความแม่นยำ (precision), ความถูกต้อง (accuracy), พิกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจพบ (limit of detection), พิกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดปริมาณได้ (limit of quantitation), ความจำเพาะของวิธี (selectivity), ความไวของวิธี (sensitivity) และความแกร่งของวิธี (robustness)

พิสัยที่สารแปรผันตรงกับการวัด (Linearity)

พิสัยที่สารแปรผันตรงกับการวัด เป็นช่วงที่สัญญาณตอบสนอง (signal response) แปรผันตรงกับความเข้มข้นของสารในตัวอย่าง ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าวสามารถนำมาเขียนเป็นกราฟเส้นตรงที่เรียกว่า กราฟมาตรฐาน (calibration curve) สัญญาณตอบสนอง ใน CE อาจจะเป็น ความสูงของพีค (peak height), พื้นที่ภายใต้พีค (peak area) หรือ corrected peak area ซึ่งเรียกอีกอย่างว่า normalized peak areas หาได้จากพื้นที่ภายใต้พีค หารด้วย เวลาที่สารใช้เคลื่อนที่ (tm) การทำ calibration curve สามารถทำได้โดยเตรียมสารมาตรฐานความเข้มข้นต่าง ๆ กัน ไม่น้อยกว่า 5 ความเข้มข้น ความเข้มข้นที่ใช้จะอยู่ระหว่าง 50-150% ของความเข้มข้นที่จะตรวจวัดในสารตัวอย่าง แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์ นำผลวิเคราะห์ที่ได้มาพล็อตกราฟ

และสมการเส้นตรงที่คำนวณได้เรียกว่าวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (ordinary least square, OLS) (Miller and Miller, 1988) ซึ่งจะเท่ากับ

$$y = a + bx \quad (1)$$

y = สัญญาณตอบสนอง (แกนตั้ง)

a = จุดตัดบนแกนตั้ง (intercept)

b = ความชัน (slope)

x = ความเข้มข้น (แกนนอน)

นอกจากนี้การที่จะบอกว่า กราฟที่ได้มีความเป็นเส้นตรง จะหาได้จาก correlation coefficient (r) ซึ่ง r จะมีค่า $-1 \leq r \leq +1$

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2\}^{1/2}} \quad (2)$$

จาก OLS สามารถคำนวณหาค่าความชัน (b) และ จุดตัดบนแกนตั้ง (a) ได้ดังนี้

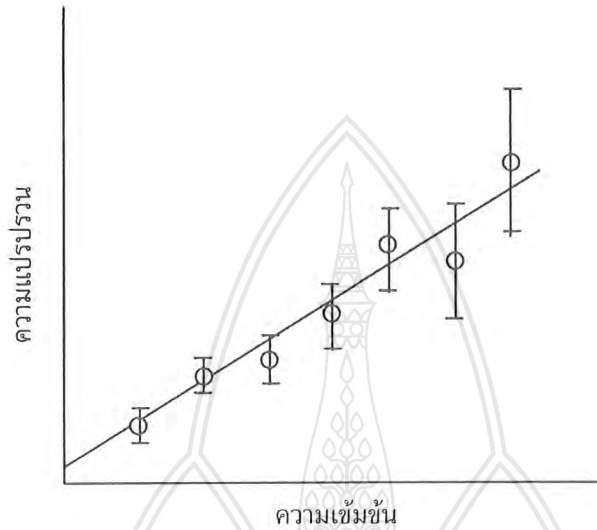
$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (4)$$

เมื่อ X_i และ Y_i เป็นความเข้มข้นและสัญญาณตอบสนองแต่ละจุด
X และ Y เป็นความเข้มข้นและสัญญาณตอบสนองเฉลี่ย

พิธีที่สารแปรผันตรงกับกราวด์ ส่วนใหญ่ใช้สมการ OLS ดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งการใช้ OLS ได้ก็ต่อเมื่อค่าความแปรปรวน (variance) ของสัญญาณตอบสนอง จะต้องไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสาร เรียกคุณสมบัตินี้ว่า homoscedasticity (Massart et al., 1988) แต่เมื่อใดที่ค่าความแปรปรวนของสัญญาณตอบสนองขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้น โดยที่ค่าความแปรปรวนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น จะเรียกคุณสมบัตินี้ว่า heteroscedasticity (Baumann and Watzig, 1995) ดังรูปที่ 3 ดังนั้น สมการที่ใช้จะต้องถูกถ่วงน้ำหนัก (weighted) ก่อน ซึ่งจะเรียกสมการนี้ว่า กำลังสองน้อยที่สุดถ่วงน้ำหนัก (weighted least squares, WLS) การใช้ WLS จะลดความผิดพลาดแบบสุ่ม (random error) ทำให้ค่าจุดตัดบนแกนตั้ง (a) เข้าใกล้ศูนย์ และการคำนวณหาความเข้มข้นจะใกล้เคียงความเป็นจริงมากกว่าเมื่อใช้ OLS กับข้อมูล heteroscedastic

มีผู้พบว่า ข้อมูลที่ได้จาก CE จะเป็น heteroscedasticity (Baumann and Watzig, 1995) โดยเฉพาะเมื่อวิเคราะห์ที่ความเข้มข้นสูง ดังนั้น การที่จะเลือกใช้สมการแบบไหนใน CE ควรที่จะมีการตรวจสอบค่าความแปรปรวนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เสียก่อน เพื่อลดความผิดพลาดที่จะเกิดขึ้น



รูปที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแปรปรวนกับความเข้มข้นในข้อมูลแบบ heteroscedastic

การคำนวณ WLS (Miller and Miller, 1988) ทำได้ดังนี้

$$W_i = S_i^{-2} / (\sum S_i^{-2} / n) \quad (5)$$

$$b = \frac{\sum W_i X_i Y_i - n \bar{X}_w \bar{Y}_w}{\sum W_i X_i^2 - n \bar{X}_w^2} \quad (6)$$

$$a = \bar{Y}_w - b \bar{X}_w \quad (7)$$

$$\text{ส่วน } r_w = \frac{\sum \{ (X_i - \bar{X}_w) (Y_i - \bar{Y}_w) \}}{\{ [\sum (X_i - \bar{X}_w)^2] [\sum (Y_i - \bar{Y}_w)^2] \}} \quad (8)$$

เมื่อ S_i = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) ของการวิเคราะห์ในแต่ละค่าความเข้มข้น

n = จำนวนคู่ของข้อมูล (number of data pairs)

ตัวอย่างการคำนวณ WLS (Miller and Miller, 1988)

ความเข้มข้น, $\mu\text{g/ml}$	0	2	4	6	8	10
ค่าสัญญาณตอบสนอง	0.009	0.158	0.301	0.472	0.577	0.739
ความแปรปรวน	0.001	0.004	0.010	.013	0.017	0.022

จากตาราง ค่า $n = 6$

X_i	Y_i	S_i	$1/S_i^2$	W_i	$W_i X_i$	$W_i Y_i$	$W_i X_i Y_i$	$W X_i^2$
0	0.009	0.001	1000000	5.535	0	0.0498	0	0
2	0.158	0.004	62500	0.346	0.692	0.0547	0.1093	1.384
4	0.301	0.010	10000	0.055	0.220	0.0166	0.0662	0.880
6	0.472	0.013	5917	0.033	0.198	0.0156	0.0935	1.188
8	0.577	0.017	3460	0.019	0.152	0.0110	0.0872	1.216
10	0.739	0.022	2066	0.011	0.110	0.0081	0.0813	1.100
ผลรวม :			1083943	5.999	1.372	0.1558	0.4380	5.768

$$\bar{Y}_w = 0.1558/6 = 0.0260$$

$$\bar{X}_w = 1.372/6 = 0.229$$

$$b = \frac{0.438 - (6 \times 0.229 \times 0.026)}{5.768 - (6 \times (0.229)^2)} = 0.0738$$

$$a = 0.0260 - (0.0738 \times 0.229) = 0.0091$$

ดังนั้น WLS จะได้สมการ $Y = 0.0091 + 0.0738X$

แต่ถ้าคำนวณโดยใช้ OLS จะได้ $b = 0.0725$ และ $a = 0.0133$

ซึ่งจะเห็นว่า ค่าจุดตัดบนแกนตั้งที่ได้จาก WLS มีค่าเข้าใกล้ศูนย์มากกว่าค่าที่ได้จาก OLS ส่วนความชันจากทั้งสองสมการจะมีค่าใกล้เคียงกัน

ความแม่นยำ (Precision)

ความแม่นยำของวิธีการวิเคราะห์ จะเป็นการหาความสอดคล้องกันของผลการวิเคราะห์ที่ได้ในแต่ละครั้งที่ทำการวิเคราะห์ซ้ำกันหลายๆ ครั้ง หรือพูดอีกนัยหนึ่งก็คือ วัดการกระจาย หรือวัดความแปรปรวนของผลการวิเคราะห์ที่ทำการวิเคราะห์ซ้ำๆ กัน ซึ่งวัดได้จากค่า coefficient of variation (CV) หรือ relative standard deviation (RSD)

$$\text{ซึ่ง } \%CV \text{ หรือ } \%RSD = \frac{sd \times 100}{\bar{X}} \quad (9)$$

ดังนั้น ในการหาความแม่นยำของวิธีการวิเคราะห์จะต้องทำการวิเคราะห์ซ้ำกันหลายครั้ง และนำผลที่ได้มาคำนวณหาค่าเฉลี่ย ($\bar{X}$) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (sd) วิธีการวิเคราะห์ที่มีค่า $\%CV$ ต่ำ แสดงถึงว่าวิธีนั้นมีความแม่นยำสูง ให้ผลใกล้เคียงกัน

การหาความแม่นยำสามารถแบ่งได้เป็น 3 ระดับ (Huber, 1998)

1. การหาความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์โดยใช้ห้องปฏิบัติการอื่น (reproducibility)
2. การหาความแม่นยำระดับกลาง (intermediate precision) เป็นการหาความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์โดยใช้ห้องปฏิบัติการเดียวกัน (within laboratory) แต่ทำการวิเคราะห์กันคนละวัน หรือใช้นักวิเคราะห์คนอื่น หรือใช้เครื่องมือชนิดเดียวกัน แต่เป็นเครื่องอื่นแทน หรือใช้สารเคมีต่างรุ่น หรือต่างบริษัท
3. การหาความแม่นยำโดยการวัดซ้ำ (repeatability) เป็นการหาความแม่นยำของวิธี วิเคราะห์ ในช่วงระยะเวลาหนึ่งวัน โดยวัดซ้ำกันหลายๆ ครั้ง โดยนักวิเคราะห์คนเดียวกัน เครื่องมือเครื่องเดียวกัน ในห้องปฏิบัติการเดียวกัน

ค่าความแม่นยำใน CE จะใช้ค่าเวลาที่สารใช้เคลื่อนที่จากด้านขาเข้าของหลอดรูปเล็ก จนถึงตัวตรวจวัด (t_m), พื้นที่ภายใต้พีค (peak area), ความสูงของพีค (peak height) หรือพื้นที่ภายใต้พีค ทหารด้วยเวลาที่สารใช้เคลื่อนที่ (corrected peak area) มาคำนวณหา $\%CV$ CE จะมีค่า $\%CV$ มากกว่า ค่า $\%CV$ ของ HPLC (Prunonosa et al., 1992; Jimidar et al., 1993)) ดังนั้น เพื่อเป็นการทำให้ $\%CV$ มีค่าต่ำลง จึงนิยมใช้สารมาตรฐานภายใน (internal standard) ใน CE เพื่อลดค่าของการแปรปรวนจากการฉีดสารในแต่ละครั้ง (Dose and Guiochon, 1991) นอกจากนี้มีผู้พบว่า CE จะมีความเอนเอียงในการตรวจวัด (detection bias) เกิดขึ้น เนื่องจากพีคที่เคลื่อนที่ไปได้ช้าจะมีขนาดของพีคใหญ่กว่าพีคที่ไปได้เร็ว ดังนั้น การใช้พื้นที่ภายใต้พีคหารด้วยเวลาที่สารใช้เคลื่อนที่จะทำให้ค่า $\%CV$ ดีขึ้น เนื่องจากลดค่าความแปรปรวนของความเร็วของพีคในการฉีดแต่ละครั้ง (Lee and Yeung, 1992) HPLC จะไม่มี detection bias เนื่องจากพีคแต่ละอันจะเคลื่อนที่ไปยังตัวตรวจวัดด้วยความเร็วที่เท่ากัน ซึ่งเท่ากับความเร็วของวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase)

นอกจากนี้พบว่า การล้างผนังด้านในของหลอดรูปเล็กด้วยต่างอ่อน หรือกรดอ่อนแล้วตามด้วยน้ำ หลังการวิเคราะห์สารในแต่ละครั้ง จะทำให้ค่าความแม่นยำดีขึ้น (Shihabi and Hinsdale, 1995) อย่างเช่น การวิเคราะห์สารพวกโปรตีน พบว่า โปรตีนสามารถไปเกาะที่ผนังด้านในของหลอดรูปเล็ก ทำให้ค่า electroosmotic flow (EOF) ในแต่ละครั้งไม่เท่ากัน ส่งผลให้เวลาที่สารใช้เคลื่อนที่ และสัญญาณตอบสนองเปลี่ยนไป ดังนั้น การล้างผนังด้านในจะเป็นการจัดสารที่เกาะกับผนังภายในหลอดรูปเล็ก ทำให้ค่า EOF คงที่และค่า $\%CV$ ดีขึ้น

ความถูกต้อง (Accuracy)

การวัดความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ จะเป็นการวัดความใกล้เคียงกันของผลการวิเคราะห์ที่ได้กับค่าปริมาณที่มีอยู่จริง ซึ่งแสดงผลความถูกต้องด้วยค่า $\%recovery$ หรือ $\%bias$

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\text{ปริมาณที่ตรวจพบ} \times 100}{\text{ปริมาณที่มีอยู่จริง}} \quad (10)$$

$$\% \text{ Bias} = \frac{\text{ปริมาณที่ตรวจพบ} - \text{ปริมาณที่มีอยู่จริง} \times 100}{\text{ปริมาณที่มีอยู่จริง}} \quad (11)$$

การวัดความถูกต้องด้วยเครื่อง CE สามารถทำได้โดยการเติม (spike) สารมาตรฐานที่ทราบน้ำหนักแน่นอนลงในสารตัวอย่าง แล้วทำการวิเคราะห์ ดังนั้น ผลการวิเคราะห์จะประกอบด้วย ส่วนที่เติมและส่วนที่มีอยู่เดิม ซึ่งเมื่อหักปริมาณสารตัวอย่างที่มีอยู่เดิมจากผลที่ได้ก็จะได้ % recovery ของสารมาตรฐานที่เติม

พิกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจพบ (Limit of detection, LOD)

พิกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจพบ คือ ความเข้มข้นของสารที่ต่ำสุดที่สามารถตรวจพบ แต่ไม่สามารถวัดหาปริมาณได้อย่างถูกต้อง เนื่องจากมีความเบี่ยงเบนสูง

การหาค่าพิกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจพบ จากวิธีวิเคราะห์โดยใช้ CE หาได้จากอิเล็กทรอนิกส์โปรแกรม ซึ่งจะวัดจากค่าความเข้มข้นของสารที่ให้สัญญาณที่มีต่อสาร (signal) ต่อค่าสัญญาณที่เกิดจากการรบกวนของเครื่อง (noise) ควรเท่ากับ 2 หรือ 3 เท่าเป็นอย่างน้อย (signal-to-noise ratio = 2 หรือ 3) (USP XXII, 1990) ซึ่งจะเหมือนการหาพิกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจพบของ HPLC

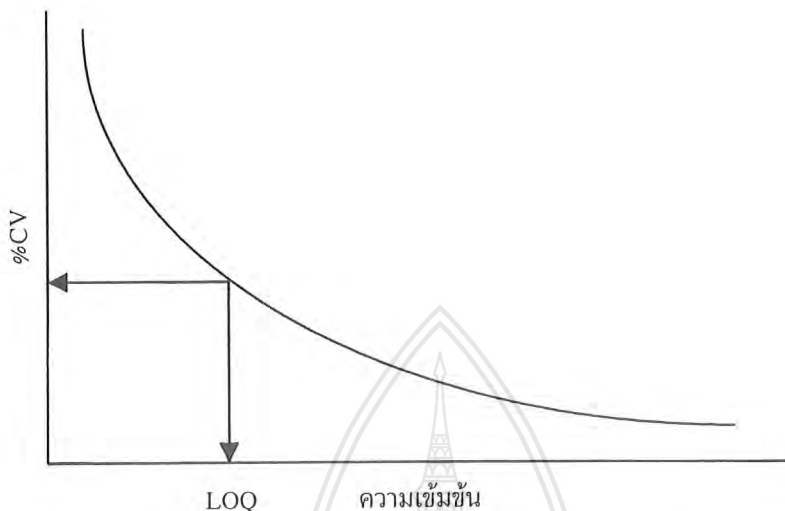
พิกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดปริมาณได้ (Limit of quantitation, LOQ)

พิกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดปริมาณได้คือความเข้มข้นของสารที่ต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดปริมาณได้โดยมีค่าความแม่นยำและความถูกต้องเป็นที่ยอมรับ

ค่าพิกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดปริมาณได้ ของ CE สามารถหาได้จาก

1. ความเข้มข้นของสารที่ให้สัญญาณที่มีต่อสารต่อค่าที่เกิดจากการรบกวนของเครื่องควรเท่ากับ 10 (signal-to-noise ratio = 10)

2. ค่าความเข้มข้นที่ให้ค่า %CV เท่ากับที่ตั้งไว้ (Huber, 1998) ซึ่งหาได้จากการเตรียมสารที่มีความเข้มข้นเจือจางลงเรื่อยๆ และสารแต่ละความเข้มข้นจะถูกวิเคราะห์ซ้ำ 5-6 ครั้งคำนวณหา %CV ที่แต่ละความเข้มข้นแล้วนำไปพล็อตกราฟ โดยที่ %CV เป็นแกนตั้ง และค่าความเข้มข้นเป็นแกนนอน จากนั้นลากเส้นตรงตัดกราฟที่ %CV ที่ตั้งไว้ ลงมาตัดแกนนอน ก็จะได้ LOQ ดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 การหา LOQ จาก %CV ที่ตั้งไว้ (Huber, 1998)

ความจำเพาะของวิธี (Selectivity or specificity)

ความจำเพาะของวิธี เป็นการวัดความเฉพาะของวิธีที่มีต่อสารที่จะวิเคราะห์ ซึ่งอยู่ในตัวอย่างที่อาจจะประกอบด้วยสิ่งรบกวนอื่นๆ (interferences) (USP XXII, 1990)

สิ่งรบกวน (interferences) อาจจะเป็น

- สารสำคัญ (active ingredients)
- สารช่วย (excipients)
- สารเจือปน (impurities)
- สารเสื่อมสลาย (degradation products)

การวัดความจำเพาะของวิธีทำได้โดยเปรียบเทียบผลวิเคราะห์ที่ได้จากตัวอย่างที่มีสิ่งรบกวน กับตัวอย่างที่ไม่มีสิ่งรบกวน หรือสารละลายมาตรฐาน

การวัดความจำเพาะของวิธี CE จะเปรียบเทียบเวลาที่สารใช้เคลื่อนที่จากด้านขาเข้าของหลอดรูเล็ก จนถึงตัวตรวจวัด (tm) ของพีคของสารที่จะวิเคราะห์ในสารตัวอย่าง กับของสารมาตรฐาน ซึ่งสามารถที่จะแสดงค่าความจำเพาะเป็นค่าของ relative migration time (Rtm) (พวงแก้ว ลักขณาธิพาพร และ สุมนา คมวิไล, 1997)

$$Rtm = \frac{tm \text{ ของสารตัวอย่าง}}{tm \text{ ของสารมาตรฐาน}} \quad (12)$$

ใน CE สามารถที่จะปรับค่าตัวแปรของบัฟเฟอร์ เช่น ความเข้มข้นของบัฟเฟอร์, ความเป็นกรดเป็นด่าง (pH) ของบัฟเฟอร์, ความเข้มข้นของคู่อิออน (ion pairing), ร้อยละของตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) และการเติมสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ในบัฟเฟอร์ เพื่อให้ได้วิธีที่มีความจำเพาะกับสารที่จะตรวจวัดมากขึ้น

ความไวของวิธีวิเคราะห์ (Sensitivity of the method)

นอกจากคุณสมบัติต่าง ๆ ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น บางวิธีจะระบุความไวของวิธีด้วย ความไวของวิธี คือ ความเข้มข้นต่ำสุดที่วิธีวิเคราะห์สามารถจะบอกค่าได้ แม้จะเป็นค่าที่น้อยมาก ความไวของวิธีวิเคราะห์ อาจหาได้จากความชันของกราฟเส้นตรง

กราฟเส้นตรงที่มีค่าความชันมากแสดงว่าวิธีนั้นมี ความไวสูง

กราฟเส้นตรงที่มีค่าความชันต่ำแสดงว่าวิธีนั้นมี ความไวต่ำ

ความแกร่งของวิธี (Robustness)

การทดสอบความแกร่งของวิธี เป็นการดูว่ามีตัวแปรหรือปัจจัยใดที่มีผลต่อผลการวิเคราะห์ตัวแปร หรือปัจจัยนั้นจะเป็นตัวแปรของวิธีการทดลอง เช่น การเปลี่ยนความเป็นกรดเป็นด่างของบัฟเฟอร์, ความเข้มข้นของบัฟเฟอร์, ปริมาณของสารที่ฉีด (injection volume) เป็นต้น โดยที่ค่าตัวแปรจะเปลี่ยนไปไม่มาก จากค่ามาตรฐาน ดังตัวอย่างตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงตัวอย่างปัจจัยในการทดสอบความแกร่งของวิธี

ปัจจัย	ระดับ		
	-1	0	+
ความเข้มข้นของบัฟเฟอร์ (M)	0.085	0.09	0.095
ความเป็นกรดเป็นด่างของบัฟเฟอร์	8.8	9	9.2
ค่าความต่างศักย์ (Voltage, kV)	18	20	22
เวลาที่ฉีดสาร (injection time, sec.)	9	10	11

หมายเหตุ 0 คือ การทดลองมาตรฐาน
-1 คือ การทดลองที่ค่าตัวแปรลดลง
+1 คือ การทดลองที่ค่าตัวแปรเพิ่มขึ้น

การวางแผนการทดลองความแกร่งของวิธีก็สามารถทำได้หลายวิธี อาจจะเป็น fractional factorial design, half factorial design หรือ Youden Ruggedness test

การตรวจสอบความเชื่อถือได้ของวิธีวิเคราะห์บางครั้งไม่จำเป็นต้องทำในทุกหัวข้อดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น การที่จะตรวจสอบหัวข้อไหนบ้างขึ้นอยู่กับลักษณะตัวอย่างและวัตถุประสงค์ในการวิเคราะห์ เภสัชตำรับของอเมริกา (USP XXII, 1990) ได้แบ่งประเภทตามวิธีการวิเคราะห์ไว้ 3 ประเภท ดังนี้

ประเภทที่ 1 เป็นวิธีวิเคราะห์หาปริมาณสารที่เป็นวัตถุดิบ หรือสารสำคัญในเภสัชภัณฑ์ต่าง ๆ รวมทั้งวัตถุกันเสีย (preservatives)

ประเภทที่ 2 เป็นวิธีวิเคราะห์สำหรับตรวจขีดจำกัด (limit test) หรือวิเคราะห์หาปริมาณ (quantitative) สิ่งเจือปนในยาที่เป็นวัตถุดิบ หรือสารเสื่อมสลาย (degradation compound) ในเภสัชภัณฑ์

ประเภทที่ 3 เป็นวิธีวิเคราะห์สำหรับวัดคุณสมบัติของเภสัชภัณฑ์ เช่น การละลาย (dissolution), การปลดปล่อยตัวยา (drug release)

วิธีวิเคราะห์ประเภทหนึ่ง ๆ ต้องการข้อมูลจากการตรวจสอบความเชื่อถือได้ไม่เหมือนกัน ซึ่งได้แสดงไว้ในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ข้อมูลที่ต้องการ (USP XXII, 1990)

หัวข้อที่ต้องตรวจสอบ	ประเภทที่ 1	ประเภทที่ 2		ประเภทที่ 3
		การหาปริมาณ	การตรวจสอบซ้ำ	
ความแม่นยำ	ต้องการ	ต้องการ	ไม่ต้องการ	ต้องการ
ความถูกต้อง	ต้องการ	ต้องการ	*	*
พิกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจพบ	ไม่ต้องการ	ไม่ต้องการ	ต้องการ	*
พิกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดปริมาณได้	ไม่ต้องการ	ต้องการ	ไม่ต้องการ	*
ความจำเพาะของวิธี	ต้องการ	ต้องการ	ต้องการ	*
พิสัยที่สารแปรผันตรงกับการวัด	ต้องการ	ต้องการ	ไม่ต้องการ	*
ความแรงของวิธี	ต้องการ	ต้องการ	ต้องการ	ต้องการ

* บางครั้งต้องการ ขึ้นอยู่กับการทดสอบวิธีนั้น ๆ

จากตารางที่ 2 จะเห็นว่า ถ้าต้องการวิเคราะห์สารสำคัญในเภสัชภัณฑ์ (ประเภทที่ 1) พารามิเตอร์ที่ต้องตรวจสอบ คือ ความแม่นยำ, ความถูกต้อง, ความจำเพาะของวิธี, พิสัยที่สารแปรผันตรงกับการวัด และความแรงของวิธี แต่ถ้าเป็นการวิเคราะห์หาปริมาณสิ่งเจือปนในยาที่เป็นวัตถุอันตราย หรือสารเสื่อมสลาย (ประเภทที่ 2) พารามิเตอร์ที่ต้องตรวจสอบเพิ่มเติมจากประเภทที่ 1 คือ พิกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดปริมาณได้

บรรณานุกรม

- พวงแก้ว ลักขณาธิพาพร และ สุมานา คมวิไล. (1997). เอกสารประกอบการบรรยาย เรื่อง Validation of Analytical Methods and Equipment. ใน: การประชุม Quality Assurance System (Theory & Application). 26-28 พ.ค. 1997. กรุงเทพฯ.
- Baumann, K. and Watzig, H. (1995). Appropriate calibration functions for capillary electrophoresis. II. Heteroscedasticity and its consequences. J Chromatography A. 700:9-20.
- Dose, E.V. and Guiochon, G.A. (1991). Internal standardization technique for capillary zone electrophoresis. Analytical Chemistry. 63:1154-1158.
- Huber, L. (1998). Validation of analytical methods: review and strategy. LC/GC International. 11(2): 96-105.

- Issaq, H.J., Janini, G.M., Atamna, I.Z. and Muschik, G.M. (1991). Separation by high performance liquid chromatography and capillary zone electrophoresis. *J. Liquid Chromatography*. 14: 817-845.
- Jimidar, M., Hartmann, C., Cousement, N. and Massart, D.L. (1993). Comparison of capillary zone electrophoresis with high performance liquid chromatography for the determination of additives in foodstuffs. *J. Chromatography*. 636: 179-186.
- Lee, T.T and Yeung, E.S. (1992). Compensating for instrumental and sample biases accompanying electrokinetic injection in capillary zone electrophoresis. *Analytical Chemistry*. 64:1226-1231.
- Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Demine, S.N., Michotte, Y. and Kaufman, L. (1988). *Chemometrics*. (2). Amsterdam: Elsevier Sciences Publisher. p.255-260.
- Miller, J.C. And Miller, J.N. (1988). *Statistics for Analytical Chemistry*: 2nd ed. Chichester: Ellis Horwood. p.101-136.
- Prunonosa, J., Obach, R., Diez-Cascon, A. and Gouesclou, L. (1992). Comparison of high performance liquid chromatography and high performance capillary electrophoresis for the determination of cimetidine in plasma. *J. Chromatography*. 581:219-226.
- Shihabi, Z.K. and Hinsdale, M.E. (1995). Some variables affecting reproducibility in capillary electrophoresis. *Electrophoresis*. 16:2159-2163.
- Terabe, S., Otsuka, K., Ichikawa, K., Tsuchiya, A. and Ando, T. (1984). Electrokinetic separations with micellar solutions and open-tubular capillaries. *Analytical Chemistry*. 56:111-113.
- The United States Pharmacopoeia XXII. (1990). Rockville(MD): The United States Pharmacopoeial Convention, INC. p.1711-1712.

ขอบเขตและประโยชน์ของกฎ 18 อิเล็กตรอน

สมหญิง สีสาทย์เจริญ¹

บทนำ

กฎ 18 อิเล็กตรอน ซึ่งมีที่มาจากออร์บิทัลทั้ง 9 หรือจากความสัมพันธ์กับแก๊สมีตระกูล หรือกฎออฟเฟคทีฟอะตอมิกนัมเบอร์ (effective atomic number rule, EAN rule) ได้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางสำหรับการอธิบายสัดส่วนและโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนแทรนซิชัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบจำพวกโลหะคาร์บอนิล (metal carbonyl complexes) และสารประกอบออร์แกโนเมทัลลิก (organometallic complexes) โดยอาศัยหลักการพื้นฐานว่า สารประกอบใดที่อะตอมโลหะมีอิเล็กตรอนวงนอกสุด (valence shell electron) ครบ 18 อนุภาค จะมีความเสถียรมากกว่าสารประกอบที่อะตอมโลหะมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดน้อยกว่าหรือมากกว่า 18 อนุภาค และกฎนี้ยังมีประโยชน์ในการทำนายการเกิดปฏิกิริยา และกลไกการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย

ที่มา

ตัวเลข 18 ซึ่งเกี่ยวข้องและมีความสัมพันธ์กับความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนอาศัยหลักการคล้ายกันกับกฎออกเทต (octet rule) โดยอ้างอิงจากจำนวนอิเล็กตรอนที่มากที่สุดที่จะสามารถบรรจุลงในออร์บิทัลวงนอกสุด (valence shell orbital) ทั้ง 9 ของอะตอมโลหะ แล้วเป็นผลให้เกิดการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนแบบปิด (closed shell) เหมือนอย่างการจัดเรียงอิเล็กตรอนของแก๊สมีตระกูล ออร์บิทัลดังกล่าวได้แก่ $(n-1)d$ จำนวน 5 ออร์บิทัล ns จำนวน 1 ออร์บิทัล และ np จำนวน 3 ออร์บิทัล เมื่อ n เป็นระดับพลังงานนอกสุด ออร์บิทัลเหล่านี้เป็นอะตอมิกออร์บิทัล (atomic orbital, AO) ที่ต้องเกี่ยวข้องโดยตรงกับการสร้างโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (molecular orbital, MO) ส่วนอิเล็กตรอนนั้นได้มาจากผลรวมของอิเล็กตรอนใน d -ออร์บิทัลของอะตอมโลหะในสารประกอบกับอิเล็กตรอนที่ได้รับจากลิแกนด์ และ/หรือกับอิเล็กตรอนที่เข้าร่วมกันระหว่างอะตอมโลหะและลิแกนด์การนับอิเล็กตรอนสามารถจำแนกได้ 2 ประเภท คือ การนับโดยพิจารณาเลขออกซิเดชัน (oxidation state electron count) และการนับแบบอะตอมที่เป็นกลาง (neutral atom electron count) ถึงแม้วิธีการนับทั้ง 2 จะต่างกันแต่ให้ผลลัพธ์เหมือนกัน โดยวิธีการนับประเภทหลังมีข้อดี คือ ไม่จำเป็นต้องรู้เลขออกซิเดชันของโลหะในสารประกอบ (Spessard and Miessler, 1977)

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ขอนแก่น 40002

ในการวิเคราะห์ความเสถียรของสารประกอบอีกวิธีหนึ่งสามารถพิจารณาได้จาก EAN ซึ่งเป็นตัวเลขที่ได้จากจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดของอะตอมโลหะรวมกับอิเล็กตรอนที่ได้รับจากลิแกนด์และ/หรือกับอิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกันระหว่างอะตอมโลหะและลิแกนด์โดยสารประกอบจะเสถียรเมื่อค่านี้เท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนของแก๊สมีตระกูล ได้แก่ 36 สำหรับคริปตอน (krypton, Kr), 54 สำหรับซีนอน (xenon, Xe) หรือ 86 สำหรับเรดอน (radon, Rn)

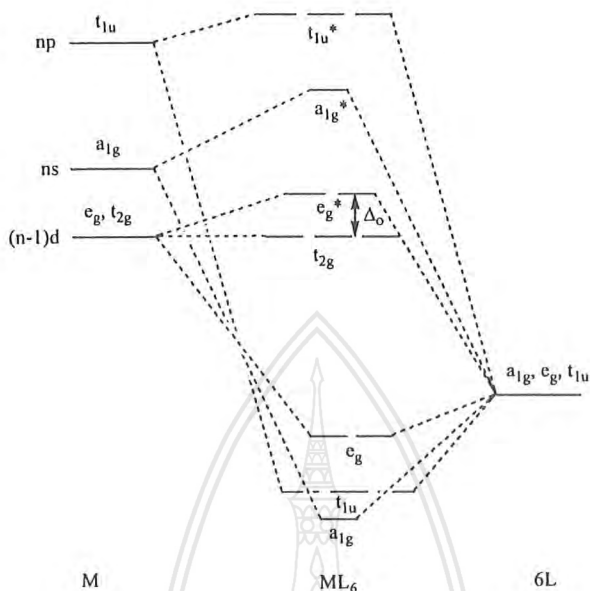
จะเห็นว่า หลักการทั้งหมดที่กล่าวข้างต้นยังคงยึดอยู่กับแก๊สมีตระกูลนั่นเอง เพียงแต่แตกต่างกันที่การพิจารณาอิเล็กตรอนว่า จะยึดอิเล็กตรอนเฉพาะในส่วนของ d-ออร์บิทัล หรือทั้งหมดของอะตอมโลหะ ซึ่งส่วนใหญ่แล้วจะนิยมใช้แบบแรกเพราะสัมพันธ์กับเลขตัวเดียว คือ 18 ไม่ว่าจะเป็นสารประกอบใด เนื่องจากเกี่ยวข้องกับออร์บิทัลวงนอกสุดเท่านั้น ส่วนกฎ EAN ต้องคำนึงถึงจำนวนอิเล็กตรอนของแก๊สมีตระกูลในแต่ละคาบขึ้นอยู่กับชนิดของอะตอมโลหะในสารประกอบ เช่น $\text{Cr}(\text{CO})_6$ เป็นสารประกอบที่เสถียรโดยมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดเป็น 18 อนุภาค และมี EAN เป็น 36 เท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนของ Kr ตัวอย่างการพิจารณาแสดงได้ดังนี้

กฎ 18 อิเล็กตรอน		กฎ EAN	
Cr	6 อิเล็กตรอน	Cr	24 อิเล็กตรอน
6 CO	12 อิเล็กตรอน	6 CO	12 อิเล็กตรอน
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	18 อิเล็กตรอน	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	36 อิเล็กตรอน

ขอบเขต

ถึงแม้กฎ 18 อิเล็กตรอนจะใช้บ่งชี้ความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อน แต่ยังมีสารประกอบที่เสถียร แม้ว่าอิเล็กตรอนในออร์บิทัลวงนอกสุดของอะตอมโลหะจะไม่ใช่ 18 อนุภาค เช่น $\text{V}(\text{CO})_6$, สารประกอบคาร์บอนิลของโคบอลต์ (Co) และของโรเดียม (Rh) บางตัว รวมถึงสารประกอบเชิงซ้อนบางจำพวกของโลหะทรานซิชันคาบที่ 1 เป็นต้น ดังนั้น จึงสามารถจำแนกสารประกอบเชิงซ้อนได้เป็น 3 กลุ่ม ดังนี้ (Mitchell and Parish, 1969)

1. กลุ่มที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนไม่เป็นไปตามกฎ จำนวนอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัลรวมกับอิเล็กตรอนจากลิแกนด์มีค่าน้อยกว่าหรือมากกว่า 18 อนุภาค เมื่อพิจารณาสารประกอบออกเตดรีล (ML₆) ในกรณีทีลิแกนด์สร้างพันธะซิกมา (σ-bond) กับอะตอมโลหะ จะได้แผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัลดังแสดงในรูปที่ 1 (Huheey et al., 1993)



รูปที่ 1 แผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัลชนิดพันธะซิกมาของสารประกอบออกเตดรีรัล

จะพบว่าจำนวนอิเล็กตรอนที่น้อยที่สุดที่เป็นไปได้คือ 12 อนุภาค โดยบรรจุลงในโมเลกุลาร์ออร์บิทัล ชนิดสร้างพันธะ (bonding molecular orbital, BMO) ทั้ง 6 คือ a_{1g} , t_{1u} และ e_g ซึ่งอาจพิจารณาว่าอิเล็กตรอนได้มาจากลิแกนด์เท่านั้นและโลหะไม่มีอิเล็กตรอนเลย แต่ถ้าโลหะมีอิเล็กตรอนด้วย จำนวนอิเล็กตรอนที่เป็นไปได้มากที่สุดของสารประกอบ คือ 22 อนุภาค โดยนอกจากบรรจุลงในออร์บิทัลทั้ง 6 ข้างต้นแล้ว ยังสามารถบรรจุลงในออร์บิทัลที่ไม่ใช่สร้างพันธะ (non-bonding orbital, NB) คือ t_{2g} เพิ่มได้อีก 3 ออร์บิทัล และโมเลกุลาร์ออร์บิทัลชนิดต้านพันธะ (antibonding molecular orbital, AMO) คือ e_g^* เพิ่มขึ้นอีก 2 ออร์บิทัล การที่จะสามารถบรรจุอิเล็กตรอนลงในกรณีหลังสุดได้นี้ค่าพลังงานการแยกของสนามลิแกนด์ (ligand field splitting energy, Δ_o) จะต้องมีค่าน้อย ซึ่งหมายความว่า ออร์บิทัลชนิดต้านพันธะจะแสดงผลของชนิดของออร์บิทัลอย่างเบาบางและสามารถให้อิเล็กตรอนบรรจุอยู่ได้โดยไม่ทำให้สารประกอบสูญเสียพลังงานมากนัก สารประกอบในกลุ่มนี้ได้แก่ สารประกอบส่วนใหญ่ของโลหะแทรนซิชันคาบที่ 1 เพราะโลหะเหล่านี้มี Δ_o น้อย จึงทำให้อิเล็กตรอนมากกว่า 18 อนุภาค ส่วนโลหะทางซ้ายมือในตารางธาตุมีอิเล็กตรอนวงนอกน้อย ดังนั้น ถ้าจะให้อิเล็กตรอนครบ 18 อนุภาค จำเป็นต้องมีลิแกนด์จำนวนมาก เช่น $[\text{TiF}_6]^{3-}$ ซึ่งต้องการลิแกนด์ถึง 9 ลิแกนด์ แต่โลหะเหล่านี้มีขนาดเล็กจึงไม่สามารถโคออร์ดิเนตกับลิแกนด์จำนวนมากนี้ได้ ทำให้อิเล็กตรอนของสารประกอบน้อยกว่า 18 อนุภาค ตัวอย่างของสารประกอบกลุ่มนี้แสดงไว้ในตารางที่ 1 (Mitchell and Parish, 1969)

ตารางที่ 1 ตัวอย่างสารประกอบที่มีอิเล็กตรอนน้อยกว่าและมากกว่า 18 อนุภาค

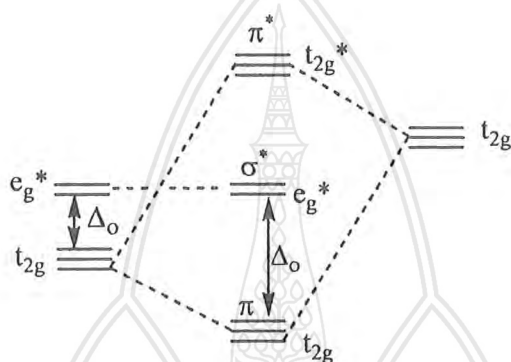
สารประกอบ	จำนวนอิเล็กตรอน		สารประกอบ	จำนวนอิเล็กตรอน	
	d shell	รวม		d shell	รวม
$[\text{TiF}_6]^{2-}$	0	12	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	6	18
$[\text{VCl}_6]^{2-}$	1	13	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	7	19
$[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	2	14	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	8	20
$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$	3	15	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	9	21
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$	4	16	$[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$	10	22
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	5	17			

2. กลุ่มที่มีอิเล็กตรอนในออร์บิทัลวงนอกสุดไม่เกิน 18 อนุภาค ในกรณีนี้เกิดจากสารประกอบที่มีค่าของพลังงานการแยกของสนามลิแกนด์ในโมเลกุลาร์ออร์บิทัลกว้างมาก ดังนั้น จำนวนอิเล็กตรอนที่มากที่สุดที่จะบรรจุได้จึงมีเพียง 18 อนุภาค ใน 9 ออร์บิทัล (โมเลกุลาร์ออร์บิทัลชนิดสร้างพันธะทั้ง 6 และโมเลกุลาร์ออร์บิทัลที่ไม่เกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะอีก 3 ออร์บิทัลในรูปที่ 1) กรณีนี้เกิดกับสารประกอบที่อะตอมโลหะมีเลขออกซิเดชันสูง ๆ หรือเป็นโลหะแทรนซิชันในคาบที่ 2 หรือ 3 รวมไปถึงสารประกอบที่มีลิแกนด์อยู่ลำดับสูงของอนุกรมสเปกโทรเคมี (spectrochemical series) เช่น ไซยาไนด์ไอออน (CN^-) ตัวอย่างสารประกอบในกลุ่มนี้แสดงไว้ในตารางที่ 2 (Mitchell and Parish, 1969; Huheey et al., 1993)

ตารางที่ 2 ตัวอย่างสารประกอบที่มีอิเล็กตรอนไม่เกิน 18 อนุภาค

สารประกอบ	จำนวนอิเล็กตรอน		สารประกอบ	จำนวนอิเล็กตรอน	
	d shell	รวม		d shell	รวม
$[\text{ZrF}_6]^{2-}$	0	12	$[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$	1	17
$[\text{ZrF}_7]^{3-}$	0	14	$[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$	2	18
$[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$	0	16	PtF_6	4	16
WCl_6	0	12	PtF_6^-	5	17
$[\text{WCl}_6]^-$	1	13	$[\text{PtF}_6]^{2-}$	6	18
$[\text{WCl}_6]^{2-}$	2	14	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	8	16
$[\text{TcF}_6]^{2-}$	3	15	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	6	18
$[\text{OsCl}_6]^{2-}$	4	16	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$	8	18

3. กลุ่มที่มีอิเล็กตรอนเป็นไปตามกฎอย่างเคร่งครัด สารประกอบในกลุ่มนี้มีลิแกนด์อยู่ตำแหน่งท้ายสุดของอนุกรมสเปกโทรเคมี คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide, CO) และไตรฟลูออโรฟอสฟีน (trifluorophosphine, PF_3) เนื่องจากลิแกนด์เหล่านี้สามารถสร้างพันธะพาย (π -bond) ได้อย่างแข็งแกร่งกับโลหะโดยใช้ส่วนของออร์บิทัลที่ไม่ใช่สร้างพันธะคือ t_{2g} ทั้งหมด และส่งผลให้ Δ_o มีค่ามาก ดังแสดงในรูปที่ 2 (Huheey et al., 1993) ดังนั้นสารประกอบจึงมีอิเล็กตรอนเป็น 18 อนุภาคเท่านั้น และถ้าหากมีการใช้ออร์บิทัลดังกล่าวเพียงบางส่วนจะทำให้โมเลกุลไม่เสถียรเนื่องจากการลดลงของพลังงานพันธะ ตัวอย่างสารประกอบที่เป็นไปตามกฎ 18 อิเล็กตรอนแสดงในตารางที่ 3 (Mitchell and Parish, 1969)



รูปที่ 2 การเปลี่ยนแปลง Δ_o ของการเกิดพันธะพายใน ML_6

ตารางที่ 3 ตัวอย่างสารประกอบที่มี 18 อิเล็กตรอน

สารประกอบ	จำนวนอิเล็กตรอน		สารประกอบ	จำนวนอิเล็กตรอน	
	d shell	รวม		d shell	รวม
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	6	18	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	10	18
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	7	18	$\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$	9	18
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	6	18	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	6	18
$\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$	8	18	$\text{Ni}(\text{CNR})_4$	10	18

ในกรณีที่โลหะมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ อิเล็กตรอนเดี่ยวที่เหลือจะจับคู่กันโดยการสร้างพันธะระหว่างโลหะ หรือบางกรณีจะเกิดการสร้างสะพานลิแกนด์เชื่อมระหว่างโลหะ เช่น $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ และ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ แต่จะมีสารประกอบบางตัวที่เสถียรด้วยอิเล็กตรอน 17 อนุภาค เช่น $\text{V}(\text{CO})_6$ และ $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+$ เป็นต้น (Mitchell and Parish, 1969)

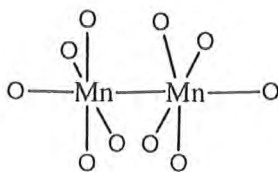
นอกจากสารประกอบที่ไม่เป็นไปตามกฎ 18 อิเล็กตรอนดังบรรยายมาแล้ว ยังมีข้อยกเว้นที่ไม่เข้าข่ายตามหลักการนั้นอีก คือ สารประกอบที่อะตอมโลหะมีโครงสร้างอิเล็กตรอนวงนอกสุดเป็น d^8 และเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับสี่ โดยมากจะมีโครงสร้างทางเรขาคณิตเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบ (square planar) และ

อิเล็กตรอน 16 อนุภาค ถึงแม้ว่าโลหะจะมีเลขออกซิเดชันสูงๆ เช่น $[\text{AuCl}_4]^-$ หรือมีลิแกนด์อยู่ในช่วงท้ายของอนุกรมสเปกโทรเคมี เช่น $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ก็ตาม สารประกอบประเภทนี้สามารถมีอิเล็กตรอน 18 อนุภาคได้ก็ต่อเมื่อรับลิแกนด์เพิ่มอีก 1 ลิแกนด์ (2 อิเล็กตรอน) และทำให้เลขโคออร์ดิเนชันเป็นห้า แต่โอกาสที่จะเกิดเช่นนี้มีน้อยมาก ทั้งนี้เลขโคออร์ดิเนชันขึ้นอยู่กับปัจจัยหลัก 2 ประการ ประการแรก คือ ความเหมาะสมของออร์บิทัลที่มาสสร้างพันธะของโลหะและลิแกนด์ โดยต้องพิจารณาทั้งในด้านพลังงานและสมมาตร ส่วนประการที่สอง คือ หลักความเป็นกลางทางอิเล็กตรอน ซึ่งก็คือความสมดุลของประจุบวกจากอะตอมโลหะและประจุลบที่ได้จากลิแกนด์ หลักการอันหลังนี้จะมีผลทำให้เลขโคออร์ดิเนชันสูงขึ้นได้ก็ต่อเมื่อ (1) โลหะอยู่ในสภาวะที่มีเลขออกซิเดชันสูง จึงสามารถรับประจุลบจากลิแกนด์ได้ (2) ลิแกนด์ที่เพิ่มเข้าไปไม่ก่อให้เกิดภาวะขัดแย้ง (nonpolarizable) เช่น F^- , O^{2-} เพราะจะไม่กระทบต่อประจุที่โลหะมากนัก ทำให้ไม่ค่อยมีการเปลี่ยนแปลงประจุ หรือ (3) ลิแกนด์เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี (π - acceptor) จึงสามารถเคลื่อนย้ายประจุบางส่วนบนโลหะได้โดยการสร้างพันธะซิกมา ดังนั้นสารประกอบที่โลหะมีโครงสร้างอิเล็กตรอนเป็น d^8 จะมีโคออร์ดิเนชันเท่ากับห้า เมื่อลิแกนด์สามารถสร้างพันธะพายที่แข็งแรง เช่น $\text{Fe}(\text{CO})_5$ และ $\text{Fe}(\text{CNR})_5$ แต่ถ้าลิแกนด์ที่สร้างพันธะพายไม่แข็งแรง เช่น ฟอสฟิน หรือไซยาไนด์ ไอออน จะส่งผลให้สารประกอบมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับสี่ และมีอิเล็กตรอน 16 อนุภาคเท่านั้น (Mitchell and Parish, 1969)

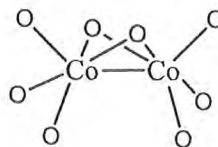
ประโยชน์

1. ทำนายความเสถียรและโครงสร้างของสารประกอบ นอกจากอาศัยหลักการที่สารประกอบจะเสถียรเมื่อมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดครบ 18 อนุภาคแล้ว โดยทั่วไปกฎ 18 อิเล็กตรอน ยังสามารถบอกได้ว่า สารประกอบควรจะเป็นโมโนเมอร์ (monomer) หรือไดเมอร์ (dimer) และไดเมอร์ควรจะมีพันธะระหว่างโลหะ (metal-metal bond) หรือไม่ ลิแกนด์ที่โคออร์ดิเนตกับโลหะจะอยู่ในลักษณะใด เช่น แบบเส้นตรง (linear) หักงอ (bent) อยู่ปลาย (terminal) หรือเป็นสะพานเชื่อมระหว่างโลหะ (bridging) เป็นต้น เช่น $\text{Cr}(\text{CO})_6$ เป็นสารประกอบที่เสถียรเพราะมีอิเล็กตรอนวงนอกสุด 18 อนุภาค ส่วน $\text{Mn}(\text{CO})_5$ นับอิเล็กตรอนได้ 17 อนุภาค จึงไม่เสถียร ดังนั้น เพื่อปรับให้มีความเสถียรภาพมากขึ้น สารประกอบต้องรับอิเล็กตรอนเพิ่มโดยอยู่ในรูปของแอนไอออน คือ $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ หรือเกิดเป็นไดเมอร์โดยมีพันธะเดี่ยวระหว่างโลหะ ซึ่ง 1 พันธะเกิดจาก 2 อิเล็กตรอนได้เป็น $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ในทำนองเดียวกัน $\text{Co}(\text{CO})_4$ จะเสถียรเมื่อเป็น $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ หรือ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ โดยเกิดพันธะเดี่ยวเช่นกันระหว่างโคบอลต์ (Huuehy et al., 1993)

แต่อย่างไรก็ตาม บางกรณีกฎ 18 อิเล็กตรอนไม่สามารถบอกโครงสร้างของสารประกอบได้ เช่น การโคออร์ดิเนตของ CO ในไดเมอร์ของตัวอย่างทั้งสองข้างต้นว่าเป็นแบบอยู่ที่ปลายหรือเป็นสะพานเชื่อมระหว่างโลหะ แต่ด้วยการศึกษาโดยวิธีอื่นๆ ด้วย พบว่าในสภาวะที่เสถียรการโคออร์ดิเนตของ CO เป็นแบบอยู่ที่ปลาย และเป็นแบบสะพานเชื่อมในสารประกอบ $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ และ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3



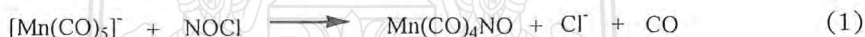
3.1



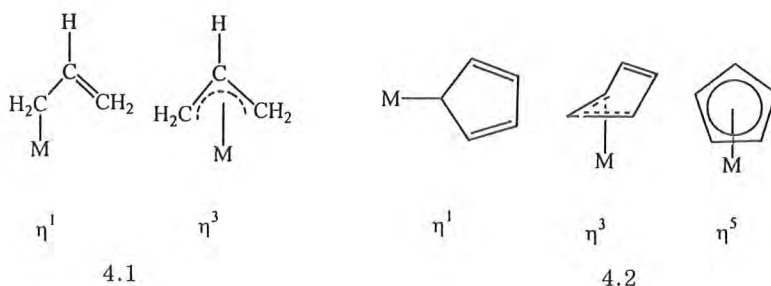
3.2

รูปที่ 3 รูปแบบการโคออร์ดิเนตของลิแกนด์ CO ใน 3.1.) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ และ 3.2.) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; (o = CO)

การที่ไม่สามารถบอกความแตกต่างการโคออร์ดิเนตชั้นของ CO กับโลหะได้ เนื่องจาก CO ให้อิเล็กตรอนแก่โลหะ 2 อนุภาค ไม่ว่าเป็นการโคออร์ดิเนตแบบใด แต่ถ้าหากเป็นลิแกนด์อื่นที่ให้อิเล็กตรอนต่างกันในการโคออร์ดิเนตในแต่ละลักษณะ เราสามารถทำนายได้ว่าลิแกนด์อยู่แบบใดจึงเสถียร เช่น ลิแกนด์ NO สามารถโคออร์ดิเนตกับโลหะได้ 2 แบบ คือ แบบตรง และแบบหักงอ ซึ่งจะให้อิเล็กตรอนแก่โลหะ 3 และ 1 อนุภาค ตามลำดับ (ในกรณีนี้แบบอะตอมที่เป็นกลาง) โดยการโคออร์ดิเนตแบบตรงนั้น ไนโตรเจนและออกซิเจนใน NO เกิดพันธะสาม (triple bond) และไนโตรเจนมีไฮบริดเซชันชนิด sp ส่วนการโคออร์ดิเนตแบบหักงอ ไนโตรเจนและออกซิเจนใน NO เกิดพันธะเดี่ยว (single bond) และไนโตรเจนมีไฮบริดเซชันชนิด sp^2 โดยมีอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยว (lone paired electrons) อยู่ที่อะตอมไนโตรเจน ซึ่งส่งผลให้ NO โคออร์ดิเนตในรูปหักงอนั่นเอง ดังนั้น NO ในผลิตภัณฑ์ที่แสดงในสมการที่ 1 จะเกาะกับแมงกานีส (Mn) ในลักษณะเส้นตรง เพื่อให้อิเล็กตรอนครบ 18 อนุภาค และเสถียรกว่าการจับแบบหักงอซึ่งมีอิเล็กตรอนเพียง 16 อนุภาคเท่านั้น (Caulton, 1975)



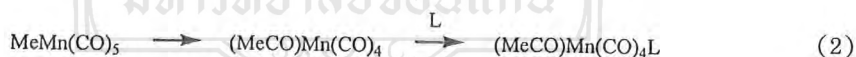
ในทำนองเดียวกัน การนับอิเล็กตรอนช่วยบอกรูปแบบการโคออร์ดิเนตของลิแกนด์ จำพวกออร์แกนิกไม่อิ่มตัวที่สามารถโคออร์ดิเนตกับโลหะได้มากกว่า 1 รูปแบบ เช่น อัลลิล (allyl, C_3H_5^-) หรือ cyclopentadienyl (C_5H_5^- , Cp) ได้ การระบุใช้สัญลักษณ์ η^x (hapticity) โดย x คือ จำนวนอะตอมคาร์บอนที่มีส่วนร่วมในการสร้างพันธะกับโลหะในขณะนั้น อัลลิลสามารถโคออร์ดิเนตกับโลหะได้ 2 รูปแบบ คือ η^1 (monohapto) และ η^3 (trihapto) ส่วน Cp โคออร์ดิเนตได้ 3 รูปแบบ คือ η^1 , η^3 , และ η^5 (pentahapto) ดังแสดงในรูปที่ 4 ดังนั้น Cp ทั้งสองในสารประกอบ $\text{Cp}_2\text{W}(\text{CO})_2$ โคออร์ดิเนตในรูปแบบ η^3 และ η^5 จึงจะทำให้สารประกอบเสถียร โดยมีอิเล็กตรอนครบ 18 อนุภาค (Huheey et al., 1993) แต่ถ้าโคออร์ดิเนตในรูปแบบอื่นจะทำให้สารประกอบไม่เสถียร เนื่องจากอิเล็กตรอนมีจำนวนน้อยกว่า หรือมากกว่า 18



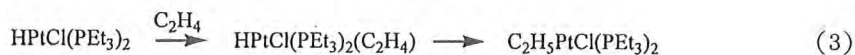
รูปที่ 4 ลักษณะการโคออร์ดิเนตของลิแกนด์ 4.1.) อัลลิล และ 4.2.) Cp

2. ทำนายการเกิดปฏิกิริยา และกลไกของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับขบวนการเร่งปฏิกิริยาในระบบเอกพันธ์ (homogeneous catalysis) ปัจจุบันสารออร์แกโนเมทัลลิกมีบทบาทมากในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ในการผลิตยา ผลิตภัณฑ์ทางเกษตร สารให้กลิ่นและรส รวมถึงสารกึ่งตัวนำ เป็นต้น อีกทั้งมีแนวโน้มที่จะใช้มากขึ้นในอนาคตอันใกล้ การพิจารณาความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาจึงเป็นสิ่งจำเป็นพื้นฐานอย่างยิ่งที่จะนำไปสู่การดำเนินการขั้นต่อไป และในการนี้กฎ 18 อิเล็กตรอน เป็นเครื่องมือสำคัญเบื้องต้นในการวินิจฉัย

โดยทั่วไปสารตั้งต้นที่เป็นไปตามกฎ 18 อิเล็กตรอนจะไม่ทำปฏิกิริยากับสารอื่นใดหรือรับลิแกนด์อีก เช่น จากปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าของลิแกนด์ (ligand association) หรือออกซิเดทีฟแอดดิชัน (oxidative addition) เพราะหมายความว่า จำนวนอิเล็กตรอนจะเพิ่มขึ้นเป็นเหตุให้สารประกอบนั้นไม่เสถียร แต่จะเกิดได้เมื่อสารประกอบมีการปรับซึ่งอาจเป็นการขจัด โยกย้าย หรือจัดเรียงลิแกนด์เสียก่อน เช่น มีการหลุดออกของลิแกนด์ (ligand dissociation) การแทรกสอด (insertion) การเคลื่อนย้ายลิแกนด์ (migration) หรือรีดักทีฟอีลิมีเนชัน (reductive elimination) เป็นต้น เพื่อให้อิเล็กตรอนลดลง ตัวอย่างที่แสดงในสมการที่ 2 เป็นปฏิกิริยาระหว่าง MeMn(CO)_5 ซึ่งมี 18 อิเล็กตรอน และ L เมื่อ $L = \text{PPh}_3$ หรือ P(OPh)_3 ปฏิกิริยาจะเกิดได้เมื่อสารตั้งต้นลดจำนวนอิเล็กตรอนลง โดยมีการเคลื่อนย้าย CH_3 ไปที่คาร์บอนของ CO ได้เป็น $(\text{MeCO})\text{Mn(CO)}_4$ ที่มี 16 อิเล็กตรอน แล้วจึงรับลิแกนด์ L ได้ผลิตภัณฑ์ คือ $(\text{MeCO})\text{Mn(CO)}_4\text{L}$ ซึ่งมี 18 อิเล็กตรอนดังเดิม (Calderazzo, 1977)



ในกรณีสารประกอบเสถียรเมื่อมีอิเล็กตรอน 16 ตัว อาจรับอิเล็กตรอนเพิ่มได้จากลิแกนด์โดยไม่ต้องลดจำนวนอิเล็กตรอนก่อน ถ้าหากโครงสร้างของสารตั้งต้นมีที่ว่างพอที่จะให้ลิแกนด์โคออร์ดิเนต แต่จะได้สปีชีส์ (species) ที่ไม่เสถียรและเกิดกลไกอื่นต่อไปเพื่อเปลี่ยนเป็นสารประกอบที่เสถียรขึ้น ดังตัวอย่างที่แสดงในสมการที่ 3 (Chatt and Shaw, 1962) สารเข้าทำปฏิกิริยาโคออร์ดิเนตกับสารตั้งต้นเกิดสารมัธยันต์ไฮโดรโด-โอลิฟิน (hydrido-olefin intermediate) ทำให้อิเล็กตรอนเพิ่มจาก 16 เป็น 18 อนุภาค จากนั้นมีการแทรกสอดของไฮไดรด์ ได้ผลิตภัณฑ์ที่มี 16 อิเล็กตรอน



จะเห็นได้ว่า การนับอิเล็กตรอนช่วยทำนายแนวโน้มการเกิดปฏิกิริยาได้ โดยดูว่าผลิตภัณฑ์ที่คาดว่าจะได้รับนั้นเป็นไปได้หรือไม่ และถ้าหากเป็นไปได้เพราะไม่เสถียร นั่นคือ มีอิเล็กตรอนมากกว่า 18 อนุภาค ในกรณีของสารที่เป็นไปตามกฎ 18 อิเล็กตรอน หรือจำนวนเกินกว่าที่สารประกอบนั้นควรจะได้รับ ตามข้อมูลในหัวข้อขอบเขตของบทความนี้ ก็สามารถทำนายได้ว่า ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยานั้นควรจะเป็นอย่างไร โดยสารตั้งต้นจะเกิดกลไกเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างให้เหมาะสม และเมื่อทราบสมบัติของโลหะลิแกนด์ และสารเข้าทำปฏิกิริยาเหล่านั้น เป็นต้นว่า ความเป็นขั้ว สมบัติทางอิเล็กตรอน หรือความแข็งแรงพันธะ จะสามารถทำนายกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวได้ ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับ 18 และ 16 อิเล็กตรอน (Collman, 1968) และทำนายผลิตภัณฑ์ได้อย่างมีเหตุมีผล ในทางกลับกัน ถ้าหากรู้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาก็สามารถทำนายกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ในทำนองเดียวกันซึ่งนำไปใช้ได้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา

สรุป

บทความนี้เป็นการรวบรวมและสรุปขอบเขต ข้อจำกัด และประโยชน์ของกฎ 18 อิเล็กตรอน เพื่อง่ายต่อการมองภาพทั่วไป จะเห็นว่าสารประกอบที่เป็นไปตามกฎได้ดีประกอบด้วยอะตอมโลหะที่มีอิเล็กตรอนจำนวนมาก หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือ มีเลขออกซิเดชันต่ำ และลิแกนด์สามารถสร้างพันธะพายได้อย่างแข็งแรง สำหรับสารประกอบที่ได้รับอิทธิพลจากสนามลิแกนด์น้อยจะไม่เป็นไปตามกฎ 18 อิเล็กตรอน แต่ในทางตรงกันข้าม ถ้าผลของสนามลิแกนด์มีมาก โดยเฉพาะกรณีทีลิแกนด์สร้างพันธะซิกมา จะส่งผลให้จำนวนอิเล็กตรอนน้อยกว่า 18 อนุภาคได้

ส่วนสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบ p-ออร์บิทัลจะไม่ถูกใช้เนื่องจากมีพลังงานสูง เพราะฉะนั้น การที่จะทำให้สารประกอบเหล่านี้มี 18 อิเล็กตรอนโดยการเพิ่มลิแกนด์เข้าไปอีกจึงเป็นไปได้ยาก สารประกอบกลุ่มนี้จึงเสถียรเมื่อมี 16 อิเล็กตรอน

จากขอบเขต และข้อจำกัดของกฎ 18 อิเล็กตรอน ทำให้สามารถประยุกต์ใช้กฎนี้ในการทำนายการเกิดผลิตภัณฑ์ ลำดับ ขั้นตอน ประเภท รวมถึงรูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมได้ และนำไปสู่ความเข้าใจต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา

บรรณานุกรม

- Calderazzo, F. (1977). Synthetic and mechanistic aspects of inorganic insertion reactions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16:299-311.
- Caulton, K. G. (1975). Synthetic methods in transition metal nitrosyl chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 14:317-358.
- Chatt, J. and Shaw, B. L. (1962). Hydrido complexes of platinum (II). *J. Chem. Soc.* : 5075-5084.
- Collman, J. P. (1968). Patterns of organometallic reactions related to homogeneous catalysis. *Acc. Chem. Res.* 1:136-143.
- Huheey, J. E., Keiter, E. A. and Keiter, R. L. (1993). *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 4th ed. New York : R. R. Donnelley & Sons. p.417-630.
- Mitchell, P. R. and Parish, R. V. (1969). The eighteen-electron rule. *J. Chem. Ed.* 46:811-814.
- Spessard, G. O. and Miessler, G. L. (1977). *Organometallic Chemistry*. New Jersey: Prentice-Hall. p. 41-45.

ซอฟต์แวร์แสดงบริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลงระหว่างกัน ของภาพ MRI (กรณีศึกษา : การเต้นของหัวใจ)

สันติ ทินตะนัย¹

บทคัดย่อ

ซอฟต์แวร์แสดงบริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลงระหว่างกันของภาพ MRI ทำการสร้างโดยอาศัยหลักการของการประมวลผลภาพ (image processing) ซึ่งจะนำเอาชุดภาพ MRI (magnetic resonance imaging) แบบเกรสเกล (gray scale) ที่มีหลาย ๆ เฟรม มาใช้วิธีการหาผลต่างของภาพ (image subtraction) โดยประมวลผลความแตกต่างระหว่างภาพหลักกับภาพเฟรมต่อไป สิ่งที่ต้องพิจารณาเพิ่มเติมในการหาความแตกต่าง คือ ระดับความแตกต่างที่จะถือว่าเป็นจุดแตกต่างกัน เพราะว่าในภาพ MRI จะมีสัญญาณรบกวนบางจุดอยู่ในระดับที่สายตามนุษย์สังเกตได้ยากหรือมองไม่เห็น (ภาพมีระดับความเข้มถึง 256 ระดับ) และทำการแสดงความแตกต่างอีกในลักษณะหนึ่ง คือ ใช้วิธีการแยกระดับความเข้มของภาพ MRI ออกเป็น 8 ระดับ ซึ่งจะแทนระดับด้วยสีที่แตกต่างกัน (pseudo-color image processing) หลังจากนั้นนำผลของภาพที่ได้จากทั้ง 2 วิธี มาทำภาพเคลื่อนไหว โดยใช้ระบบไทมเมอร์ (timer) ของคอมพิวเตอร์ ช่วยในการควบคุมระดับความเร็วของการแสดงผล ซึ่งสามารถปรับความเร็วนี้ได้ จะทำให้เห็นลักษณะพื้นที่ที่มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งได้

ภาพ MRI ต่าง ๆ ถูกนำมาทำการปรับปรุงคุณภาพได้โดยใช้วิธีการปรับปรุงภาพ (image enhancement) และสามารถเลือกบริเวณพื้นที่ของภาพมาทำการขยาย (zoom) หรือทำฮิสโทแกรม (histogram) ได้ ซึ่งจะช่วยให้ผู้วินิจฉัยทางการแพทย์สามารถดูรายละเอียดข้อมูลในภาพได้เพิ่มเติมขึ้น เพื่อประกอบการวินิจฉัยดังกล่าว

มหาวิทยาลัยขอนแก่น

Abstract

Software to demonstrate the area of change between MRI images (case study : heart beat) has been written using principles of image processing. The MRI image is a monochrome image and is two-dimensional with 256 gray levels. The MRI images in this study consist of many frames. Two methods are used for MRI image processing. The first is image subtraction. This method computes the difference between all pairs of corresponding pixels between two frames. The MRI images have noise. Therefore, noise level has to be considered when the difference intensity between

¹ ภาควิชาวิทยาการคอมพิวเตอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ขอนแก่น 40002

two frames is determined. The second is pseudo-color image processing. This method separates levels of gray scale from 256 levels to 8 levels. This method processes all frames of MRI images. The output images from two methods are animated by the computer system timer. This controls the speed of animation.

This software can improve the quality of MRI images by image enhancement. It can also select sub-areas of an image for zooming or histogram processing.

ความสำคัญและที่มา

ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีด้านการวิจัยทางการแพทย์ โดยเฉพาะการวิเคราะห์อวัยวะภายในร่างกาย ซึ่งต้องการข้อมูลรูปภาพภายในร่างกายนั้นมาวินิจฉัย โดยภาพที่ได้มาจากวิธีการต่างๆ เช่น ระบบรังสีเอกซเรย์ (X-ray), ระบบคลื่นแสง (OCT) หรือระบบสนามแม่เหล็กและคลื่นวิทยุ (MRI) เป็นต้น ระบบที่ใช้ MRI ซึ่งเป็นอีกระบบหนึ่งที่สามารถได้ภาพภายในร่างกายในลักษณะชุดภาพตัดขวางที่มีหลายเฟรม (frame) แล้วนำมาแสดงเป็นภาพเคลื่อนไหว (animation) จึงมีแนวคิดที่ว่าภาพแต่ละภาพนั้นควรนำมาประมวลผลภาพโดยใช้คอมพิวเตอร์ เพื่อให้แสดงเฉพาะบริเวณพื้นที่ที่มีการเปลี่ยนแปลงไปจากภาพหลัก ในลักษณะการเคลื่อนไหวเช่นกัน ซึ่งจะช่วยให้ประกอบการวินิจฉัยให้แก่แพทย์หรือผู้เกี่ยวข้องดังกล่าว เช่น กรณีการเต้นของหัวใจ ก็จะแสดงภาพการเต้นของหัวใจแต่ละเฟรม พร้อมกับแสดงเฉพาะบริเวณพื้นที่ของภาพที่มีการเปลี่ยนแปลงไปจากภาพหลักในแต่ละเฟรมคู่กันไป โดยแสดงผลได้ทั้งแบบการเคลื่อนไหวต่อเนื่อง หรือให้หยุดดูทีละเฟรม ทำให้ผู้วินิจฉัยสามารถเห็นความแตกต่างที่เปลี่ยนแปลงไปของพื้นที่ดังกล่าวได้ เป็นต้น วัตถุประสงค์ของการวิจัยนี้เพื่อพัฒนาโปรแกรมหรือซอฟต์แวร์ ในการนำภาพ MRI หลายๆ ภาพที่มีการเคลื่อนไหวมาแสดงบริเวณพื้นที่ เฉพาะที่มีการเปลี่ยนแปลงไปจากภาพหลักในแต่ละเฟรมคู่กันไป รวมทั้งปรับปรุงคุณภาพของภาพ MRI โดยการประมวลผลภาพด้วย

วิธีการและหลักการที่ใช้วิจัย

คุณสมบัติของภาพ MRI

ภาพ MRI ที่ทำเป็นภาพขาวดำ โดยมีระดับความเข้ม (มืด ถึง สว่าง) จำนวน 256 ระดับ คือ ระดับ 0 ถึงระดับ 255 ที่เรียกว่า เกรสเกล (gray scale) ซึ่งตัวเลขค่าความเข้มจะสัมพันธ์กับระดับความมืดสว่าง คือ 0 หมายถึงมืดหรือดำ แล้วก็ขยับระดับขึ้นมาเรื่อยๆ จนกระทั่งถึงระดับ 255 หมายถึง สว่างหรือขาว ซึ่งแหล่งของภาพ MRI ได้มาจากเครื่อง MRI ห้องปฏิบัติการภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ และจากห้องปฏิบัติการ MRI ภาควิชารังสีวิทยา (โรงพยาบาลศรีนครินทร์) คณะแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ภาพ MRI มีตำแหน่งของแต่ละจุดหรือพิกัด (pixel) ตามลักษณะของแกน X และ แกน Y คือ จุดพิกัด $P(x, y)$ เช่น $P(2,1)$ หมายถึง ตำแหน่งตามแกน x อยู่ที่ตำแหน่ง 2 และตำแหน่งตามแกน y อยู่ที่ตำแหน่ง 1 และแต่ละพิกัด $P(x,y)$ มีค่าระดับความเข้ม = I ซึ่งค่า I มีค่าอยู่ระหว่างระดับ 0 ถึงระดับ 255

การประมวลผลความแตกต่างระหว่างกันของภาพ MRI

ทำการแสดงความแตกต่างระหว่างกันของภาพ โดยใช้หลักของ image subtraction สมมุติว่ามีภาพเฟรมที่ 1 และภาพ เฟรมที่ 2 โดยที่ $P_1(x,y)$ = พิกัดตำแหน่งที่ x, y ของภาพเฟรมที่ 1 ส่วน $P_2(x,y)$ = พิกัดตำแหน่งที่ x,y ของภาพเฟรมที่ 2 ดังนั้น สมการโดยทั่วไปของ image subtraction คือ $I(x,y) = I_1(x,y) - I_2(x,y)$ (Gonzalez and Woods, 1992) เมื่อ $I_1(x,y)$ คือ ความเข้มที่พิกัด $P_1(x,y)$ ของเฟรมที่ 1 ส่วน $I_2(x,y)$ คือ ความเข้มที่พิกัด $P_2(x,y)$ ของเฟรมที่ 2 ซึ่งค่าความเข้ม I_1 และ I_2 มีค่าอยู่ระหว่างระดับ 0 ถึงระดับ 255 ดังนั้น จึงกระทำกับทุกพิกัดก็จะได้ความแตกต่างระหว่างภาพเฟรมที่ 1 กับเฟรมที่ 2 ซึ่งเมื่อยึดภาพหลักเป็นเฟรมที่ 1 จึงประมวลผลความแตกต่างระหว่างเฟรมที่ 1 กับ 2 ต่อมาก็ เฟรม 1 กับ 3 ลักษณะนี้ไปจนถึงเฟรมสุดท้าย ก็จะได้ชุดภาพของความแตกต่างออกมา

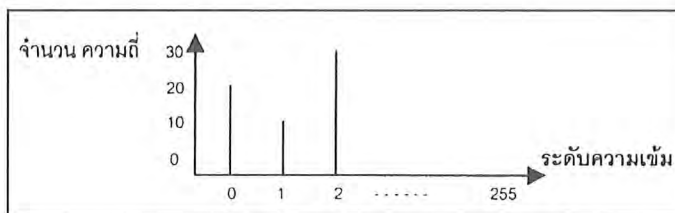
ทำการแสดงความแตกต่างระหว่างกันของภาพในอีกลักษณะ คือ pseudo-color image processing โดยการแบ่งแยกระดับความเข้มของภาพ MRI ทุกเฟรมออกเป็น 8 ระดับ หรือ 8 กลุ่ม แล้วแทนระดับต่าง ๆ ด้วยสีที่แตกต่างกัน ในการแบ่งระดับได้ใช้ระดับความเข้มของภาพเดิม จำแนกออกเป็นกลุ่ม กลุ่มละ 32 ระดับเดิม (เช่น ระดับความเข้มเดิม 0 ถึง 31 คือ กลุ่มที่ 1, 32 ถึง 63 คือกลุ่มที่ 2 ตามลำดับ เป็นต้น) สมการโดยทั่วไป คือ $I(x,y) = C_k$: if $I(x,y) \in R_k$ (Gonzalez and Woods, 1992) เมื่อ $I(x,y)$ คือ ความเข้มที่พิกัด $P(x,y)$ ของเฟรมที่ประมวล, C_k คือ สีที่ใช้แสดงในกลุ่มที่ K และ R_k คือ ช่วงของความเข้มในกลุ่มที่ K ซึ่งกระทำกับทุกเฟรม เมื่อนำไปแสดงภาพเคลื่อนไหวของภาพชุดที่ได้ ก็จะทำให้เห็นบริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลงไปอีกแบบหนึ่ง

ทำภาพเคลื่อนไหว (Animation)

โดยนำภาพ MRI แต่ละชุด ซึ่งประกอบด้วยจำนวนภาพหลายๆ ภาพ (เฟรม) โดยแสดงภาพขึ้นทีละเฟรม 1, 2, 3, ..., N ตามลำดับ โดยใช้ความเร็วของการแสดงภาพที่ตำแหน่งเดียวกัน ก็จะทำให้เห็นว่า รูปวัตถุที่อยู่ในภาพมีการเคลื่อนไหว หรือเปลี่ยนแปลงลักษณะไป หลังจากนั้นจะวนรอบใหม่อีกครั้งไปเรื่อย ๆ ดังนั้น ขณะที่แสดงภาพเฟรมใด ก็จะนำเฟรมที่เป็นผลลัพธ์ความแตกต่าง ๆ ที่คู่กันกับเฟรมดังกล่าวมาแสดงประกอบกันด้วยเป็นคู่ ๆ จึงทำให้มองเห็นว่า เมื่อภาพเปลี่ยนไปจากภาพหลักแล้ว ตำแหน่งใดของภาพที่มีการเปลี่ยนแปลงไป และระบบจะสามารถแสดงภาพเคลื่อนไหวต่อเนื่องกัน หรือดูทีละเฟรม หรือปรับความเร็วในการแสดงภาพได้ เพราะใช้ระบบไทมเมอร์ (timer) ของคอมพิวเตอร์ ซึ่งเป็นตัวควบคุมช่วงเวลาของการแสดงผล รวมทั้งทำให้ความเร็วของการแสดงผลในแต่ละเฟรมสม่ำเสมอ

ทำฮิสโทแกรม (Histogram)

ฮิสโทแกรมเป็นวิธีการที่ใช้หลักของการแจกแจงความถี่ (frequency distribution) ดังนั้น จึงเรียกว่าเป็นฮิสโทแกรมความถี่ (frequency histogram) (Jähne, 1992; ชัชวาลย์ เรื่องประพันธ์, 2539) หลักการเบื้องต้นคือ เมื่อต้องการดูฮิสโทแกรมความถี่ของภาพใด ก็นำภาพนั้นมาพิจารณาว่า ข้อมูลหรือจุดพิกัดในภาพมีระดับความเข้มเท่าใดบ้าง ซึ่งความเข้มมีค่าตั้งแต่ 0 ถึง 255 แล้วทำการนับว่า มีจำนวนจุดหรือพิกัดกี่จุดที่มีระดับความเข้ม 0, ความเข้ม 1, ..., ความเข้ม 255 ตามลำดับ แล้วนำค่าจำนวนจุดของแต่ละระดับที่ได้มาแสดงเป็นรูปกราฟแท่งตามตัวอย่าง ดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 ภาพหลักการของฮิสโทแกรมความถี่

ตีความจากรูป หมายถึง ที่ระดับความเข้ม 0 (i_0) มีจำนวนจุด (f_0) ที่มีความเข้มนี้อยู่ 20 จุด, ที่ระดับความเข้ม 1 (i_1) จะมีจำนวนจุด (f_1) ที่มีความเข้มนี้อยู่ 10 จุด, ที่ระดับความเข้ม 2 (i_2) มีจำนวนจุด (f_2) ที่มีความเข้มนี้อยู่ 30 จุด, ที่ระดับความเข้มนอกนั้นก็คิดลักษณะเดียวกัน เป็นต้น ฮิสโทแกรมช่วยในการพิจารณาลักษณะข้อมูลภายในภาพว่ามีการกระจายข้อมูลเป็นอย่างไร การเปลี่ยนแปลงของข้อมูลระหว่างบริเวณเป็นอย่างไร นอกจากนี้ยังได้คำนวณค่าทางสถิติที่จะนำไปประกอบการพิจารณาเพิ่มเติมดังนี้

$$\text{ค่าเฉลี่ยความเข้มของภาพ (Average)} = \frac{\sum_{n=0}^{255} (i_n \cdot f_n)}{\sum_{n=0}^{255} f_n} = \frac{\text{ผลรวมของผลคูณระหว่างค่าความเข้มที่ } m \text{ กับจำนวนจุดที่ความเข้มที่ } m}{\text{ผลรวมของจำนวนจุดทั้งหมดที่ทุกความเข้ม}}$$

$$\text{ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานความเข้มของภาพ (standard deviation)} = \sqrt{\frac{\left[\sum_{n=0}^{255} f_n \cdot (i_n^2) \right] - \frac{\left(\sum_{n=0}^{255} f_n \cdot i_n \right)^2}{N}}{N}} ; N = \sum_{n=0}^{255} f_n$$

(ชัชวาล เรืองประพันธ์, 2539)

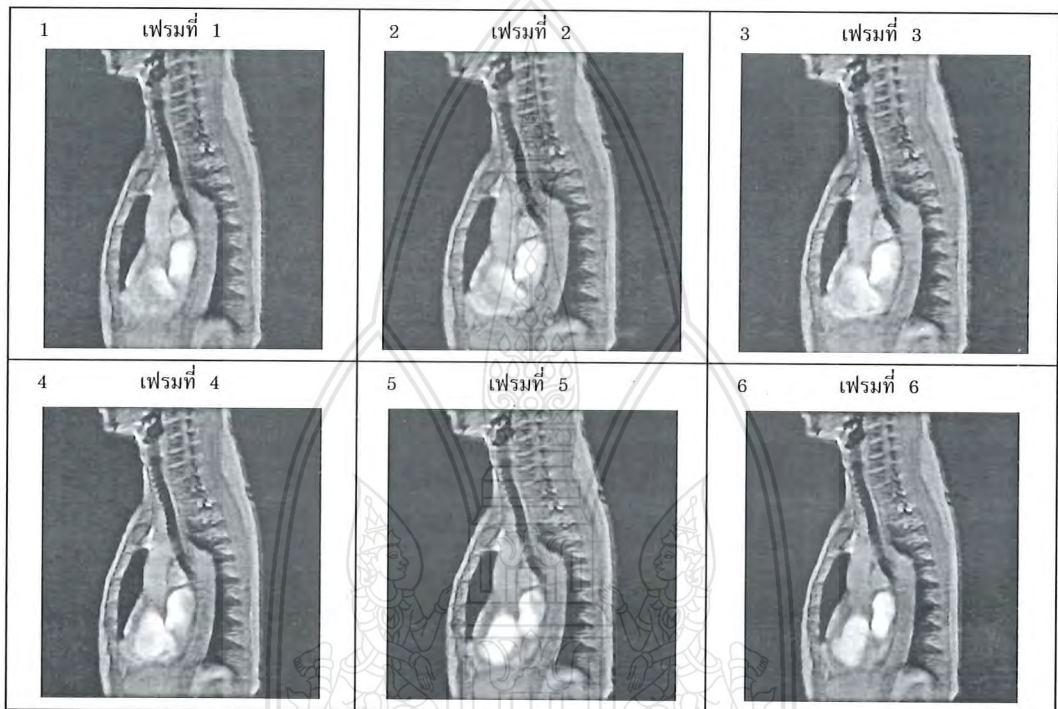
การปรับปรุงคุณภาพของภาพด้วยวิธี image enhancement

การปรับปรุงคุณภาพของภาพมีหลายวิธี ซึ่งในที่นี้ได้ใช้วิธีเบื้องต้นที่จำเป็น เช่น การปรับความเข้มและการแสดงภาพเนกาทีฟ เป็นต้น หลักการของวิธีการปรับปรุงคุณภาพดังกล่าว คือ ทำการประมวลผลทุกพิกัดของภาพที่ต้องการ ซึ่งจะได้ความเข้มใหม่ของภาพผลลัพธ์ที่พิกัด (x, y) คือ $I_R(x, y) = F(I_0(x, y))$ (Gonzalez and Woods, 1992) เมื่อ $I_0(x, y)$ คือ ความเข้มของภาพเดิมที่พิกัด (x, y) และ $I_R(x, y)$ คือ ความเข้มของภาพใหม่ที่พิกัด (x, y) ส่วน F เป็นฟังก์ชันของการทำ enhance ใดๆ เช่น $F(I_0(x, y)) = I_0(x, y) + D$ ซึ่งค่า D เป็นค่าที่ต้องการปรับความเข้มเพิ่มขึ้น หรือลดลง เป็นต้น

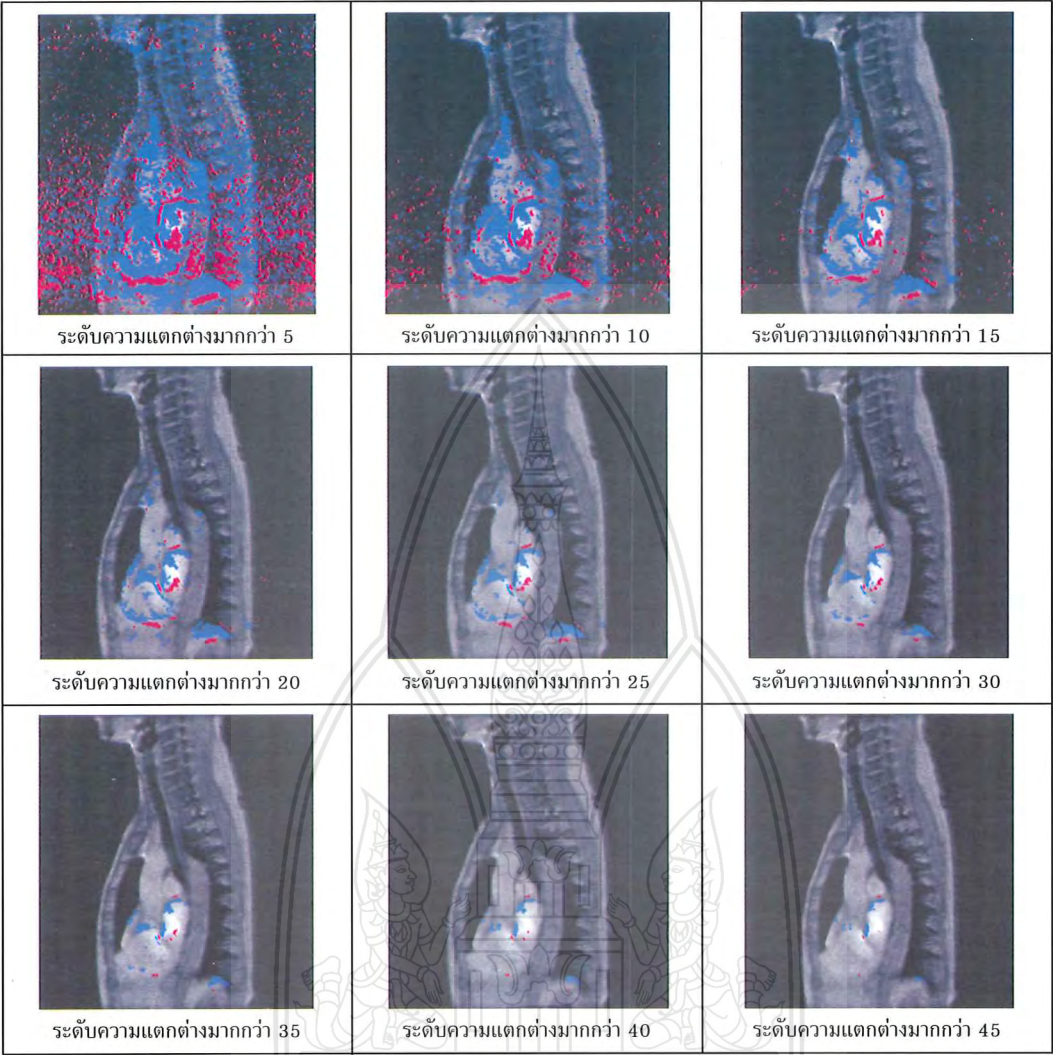
ผลการวิจัย

ได้นำภาพ MRI รูปการการเดินของหัวใจที่มีลักษณะเป็นเฟรมๆ แล้วนำมาเข้ากระบวนการประมวลผลความแตกต่างตามกรรมวิธีที่กล่าวมา ในการทำการประมวลผลสามารถปรับระดับความแตกต่างของความเข้มได้ แต่ความแตกต่างระดับใดจึงถือว่าแตกต่าง ถ้าไม่พิจารณาจุดนี้ ภาพ MRI ที่ได้จะมีสัญญาณรบกวน จึงแสดงการแยกความแตกต่างที่ระดับต่างๆ กัน ตัวอย่างดังรูปที่ 2 และรูปที่ 3 ซึ่งในรูปที่ 3 มีบริเวณสีแดงและสีน้ำเงินเป็นบริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลง โดยสีแดงหมายถึงบริเวณที่มีระดับความเข้มต่ำกว่าภาพหลัก และสีน้ำเงินหมายถึงบริเวณที่มีระดับความเข้มสูงกว่าภาพหลัก จะเห็นว่า ถ้าเลือกความ

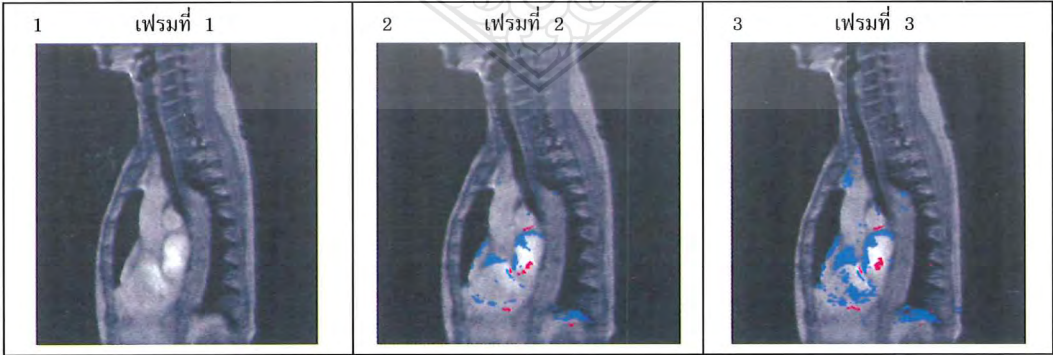
แตกต่างกันน้อยจะมีสัญญาณรบกวนมาก (สังเกตจากความแตกต่างที่บริเวณพื้นหลังซึ่งไม่ใช่เนื้อเยื่อ) แต่ถ้าเลือกความแตกต่างมาก อาจทำให้บริเวณเนื้อเยื่อที่มีการเปลี่ยนแปลงจริงๆ นั้นถูกตัดออกไปด้วย (ไม่ถูกแสดงออกมา) ดังนั้น จึงอาจต้องทดสอบกับภาพ MRI ที่ได้มาเพื่อดูระดับดังกล่าวก่อน ได้ทำการทดลองระดับความแตกต่างมากกว่า 30 ได้ผลดังรูปที่ 4 ซึ่งแสดงให้เห็นเพียง 3 เฟรม ส่วนอีกวิธีหนึ่งได้ทำการประมวลผลความแตกต่างระหว่างกันของภาพ MRI แบบที่ 2 (8 ระดับ) ดังรูปที่ 5 แสดงให้เห็นเพียง 3 เฟรม ดังนั้นผลที่ได้จาก 2 วิธีเมื่อนำมาแสดงภาพเคลื่อนไหว จะทำให้ผู้วินิจฉัยทางการแพทย์เห็นการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ในแต่ละช่วงเวลาต่างๆ ได้ และในที่นี้มีตัวอย่างภาพอื่นๆ แสดงมาด้วย



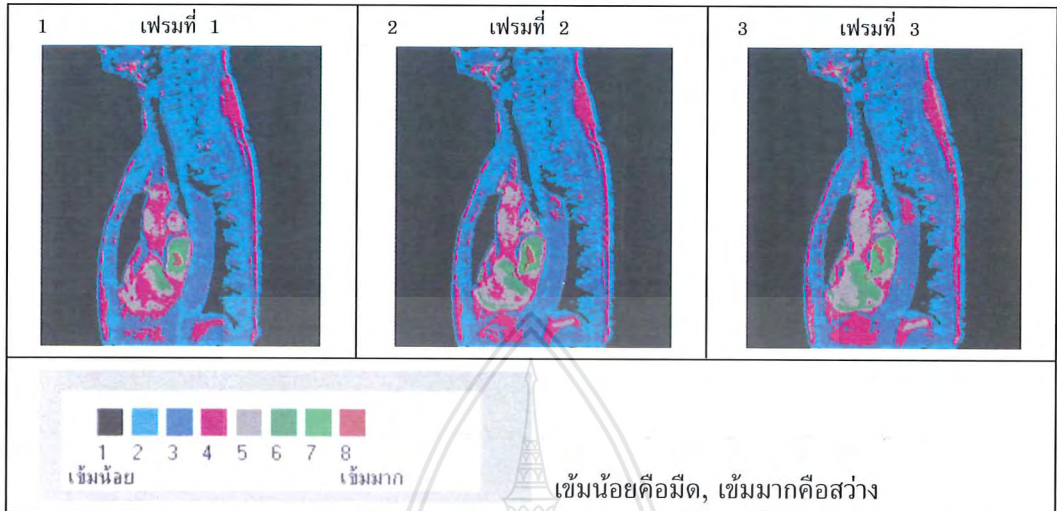
รูปที่ 2 ภาพต้นแบบเฟรมที่ 1 ถึงเฟรมที่ 6



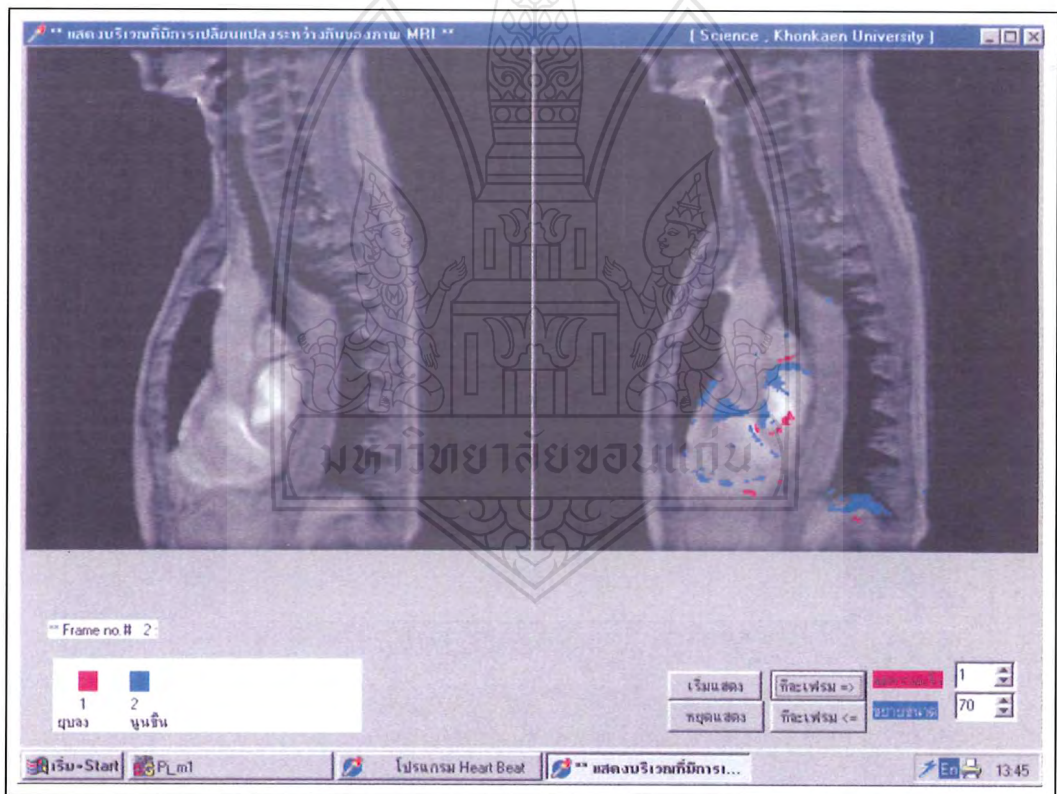
รูปที่ 3 ภาพผลลัพธ์ความแตกต่างระหว่างเฟรมที่ 1 กับเฟรมที่ 2 ที่ระดับต่างๆ กัน



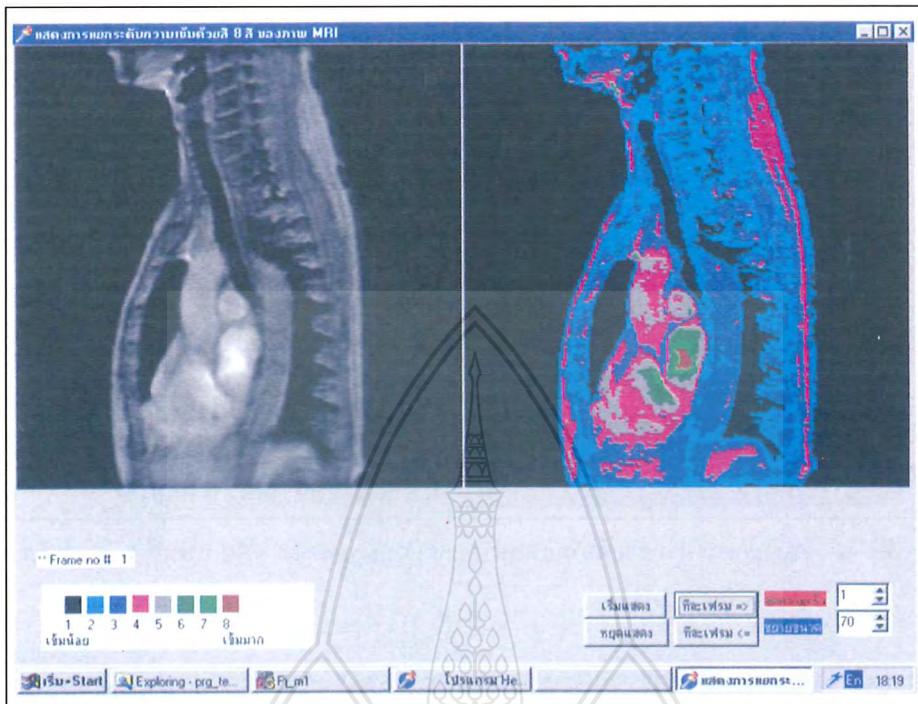
รูปที่ 4 ภาพผลการประมวลผลความแตกต่างระหว่างกันของภาพ MRI แบบที่ 1 แสดงเพียง 3 เฟรม



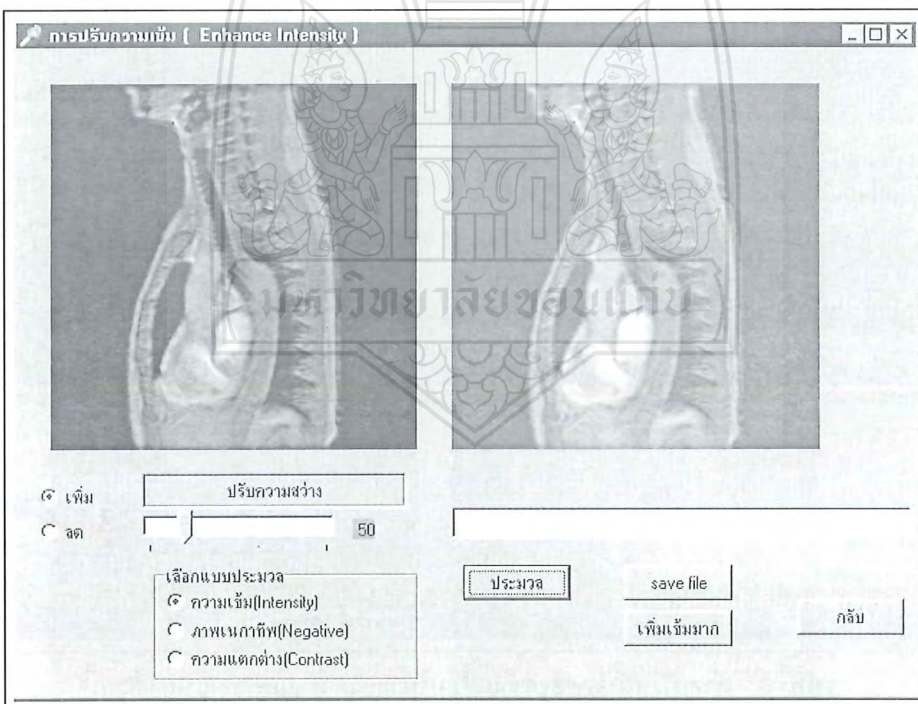
รูปที่ 5 ภาพผลการประมวลผลความแตกต่างระหว่างกันของภาพ MRI แบบที่ 2 (8 ระดับ) แสดงเพียง 3 เฟรม



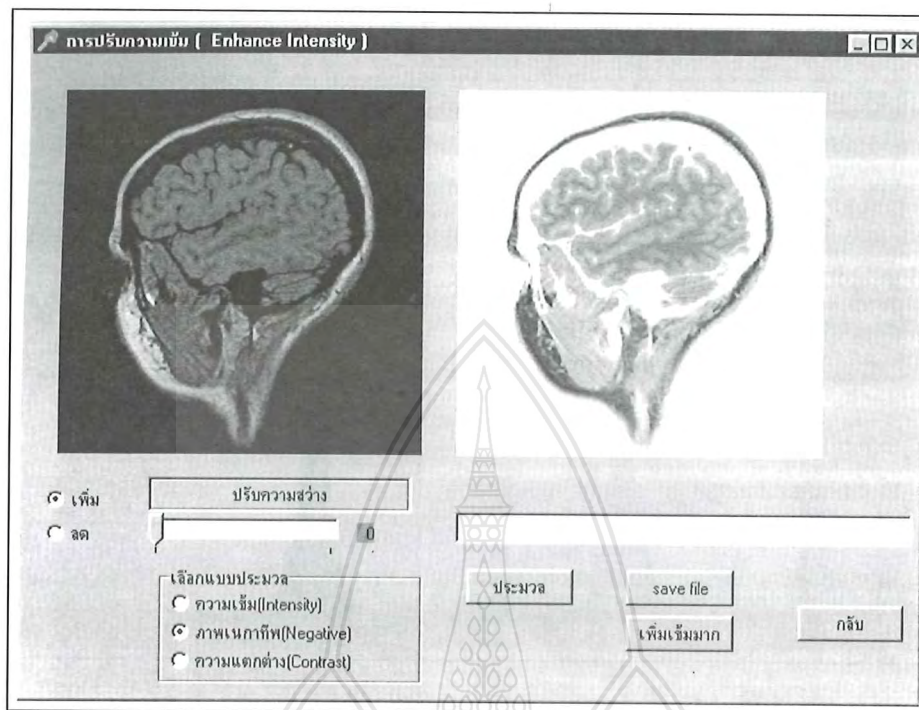
รูปที่ 6 ตัวอย่างหน้าจอของการเคลื่อนไหวของความแตกต่างแบบวิธีแรก



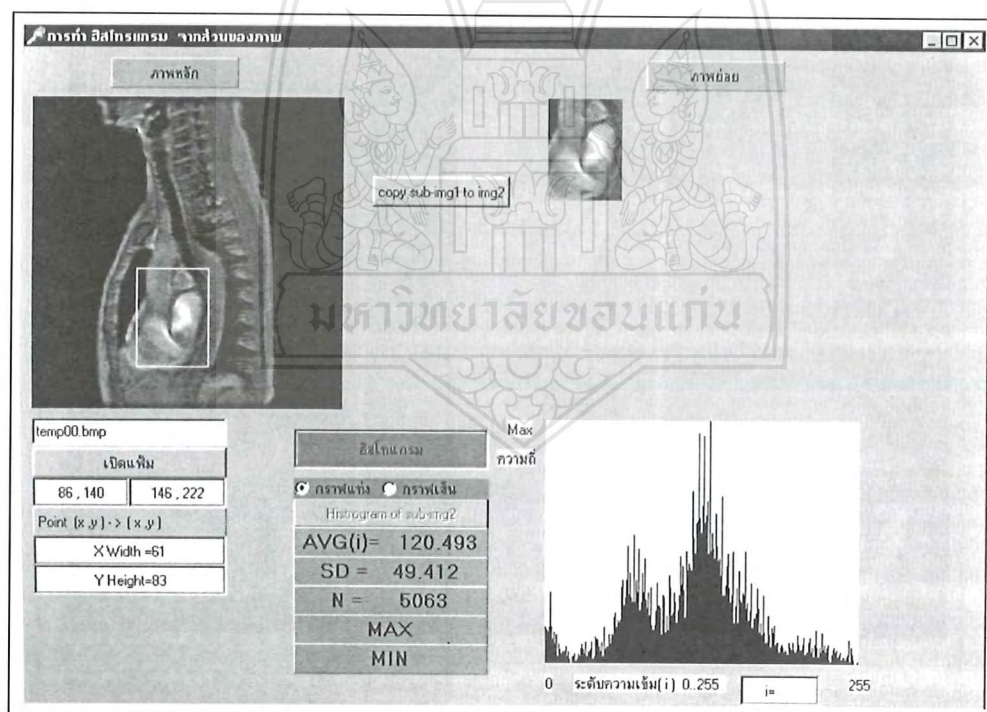
รูปที่ 7 ตัวอย่างหน้าจอของการเคลื่อนไหวของความแตกต่างแบบวิธีที่ 2



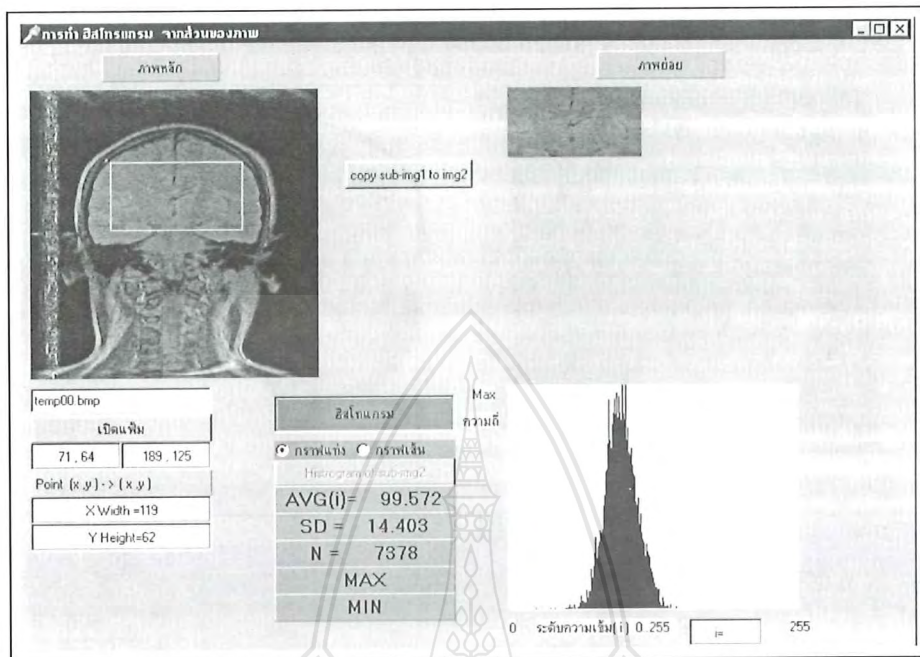
รูปที่ 8 ตัวอย่างหน้าจอการทำ image enhancement ของลำตัว



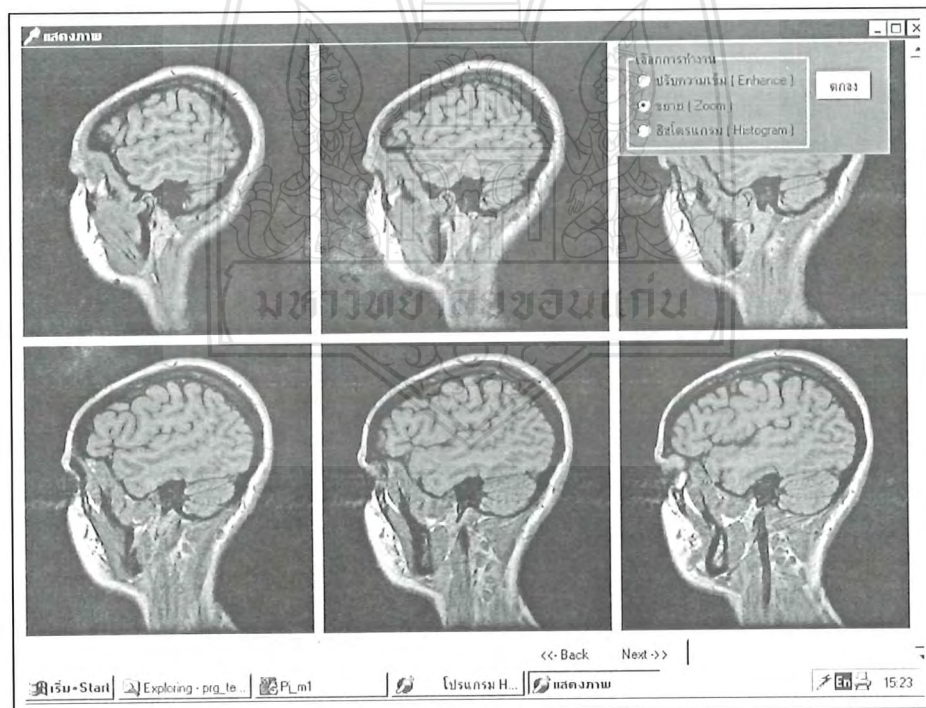
รูปที่ 9 ตัวอย่างหน้าจอการทำ image enhancement ของสมอง



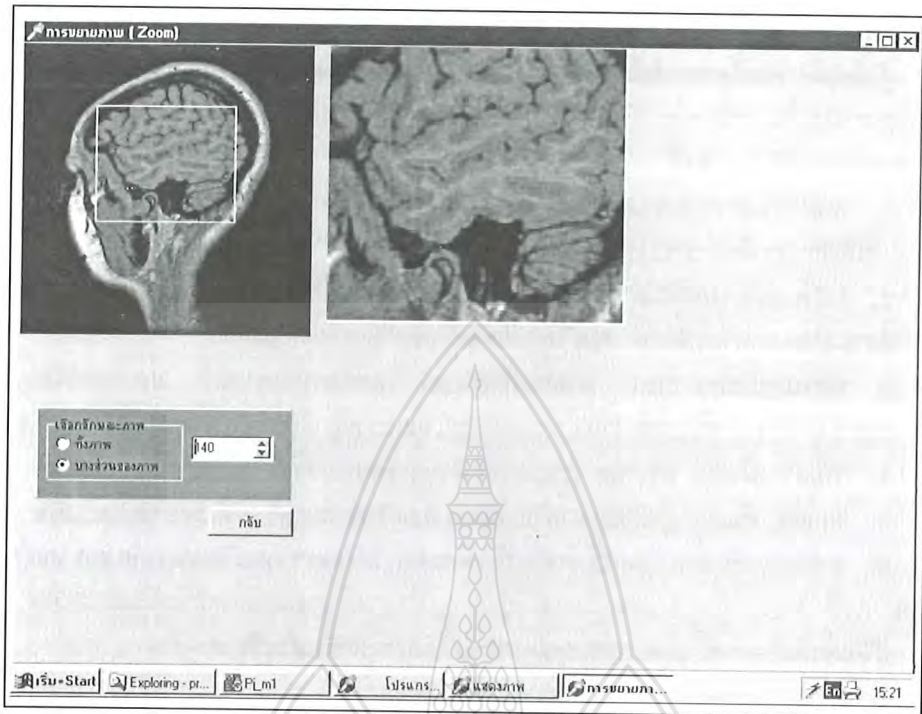
รูปที่ 10 ตัวอย่างหน้าจอทำการประมวลฮิสโทแกรมของหัวใจ



รูปที่ 11 ตัวอย่างหน้าจอทำการประมวลฮิสโตแกรมของสมอง



รูปที่ 12 ตัวอย่างหน้าจอแสดงผลภาพหลายๆ ภาพบนหนึ่งหน้าจอ



รูปที่ 13 ตัวอย่างหน้าจอแสดงการขยายส่วนของภาพ

สรุปผลการวิจัย

ชุดภาพ MRI เมื่อนำมาประมวลหาบริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลงระหว่างกันของภาพ MRI จะมีสัญญาณรบกวน ได้พิจารณาระดับความแตกต่างที่ถือว่าเป็นจุดแตกต่างกันจริง โดยทดลองที่ระดับค่าดังนี้ คือ มากกว่าค่า 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ตามลำดับ ซึ่งตัวอย่างผลภาพใช้มากกว่า 30 แต่ซอฟต์แวร์ที่สามารถให้เลือกระดับความแตกต่างได้ถึง 255 ระดับ เพราะหากมีการเลือกระดับที่ไม่เหมาะสม จะทำให้ข้อมูลภาพเนื้อเยื่อจริงนั้นอาจหายไปได้ ทั้งนี้อาจขึ้นกับเครื่อง MRI แต่ละชนิดหรือคุณภาพของภาพที่ได้มาจากเครื่องนั้นๆ หลังจากที่ได้ผลภาพจากการประมวลดังกล่าว เมื่อนำมาแสดงภาพเคลื่อนไหว จะเห็นบริเวณภาพที่มีความแตกต่างระหว่างภาพหลักกับภาพเฟรมต่อไปได้ แม้ความแตกต่างจะมีค่าน้อยก็ตาม

ได้ทำการทดสอบความแตกต่างระหว่างกันของภาพ MRI อีกลักษณะหนึ่ง คือ การแทนระดับความเข้ม เป็น 8 กลุ่ม (ทำเป็น 8 ระดับ) แล้วให้ใช้สีที่แตกต่างกัน 8 สี เมื่อประมวลแล้วนำมาแสดงภาพเคลื่อนไหว จะทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ได้เช่นกัน

ได้ทำการปรับปรุงคุณภาพของภาพ MRI โดยนำภาพหลายๆ ภาพ มาแสดงพร้อมกันบนจอภาพเหมือนสไลด์ แล้วเลือกการปรับระดับความเข้มของภาพ ผลที่ได้ทำให้บริเวณภาพเดิมที่โดยสายตาปกติมองไม่เห็นถูกแสดงขึ้นมาได้ ซึ่งซอฟต์แวร์ที่ทำให้สามารถเลือกปรับหรือลดความเข้มของภาพได้ เมื่อเลือกบริเวณของภาพมาทำสีโทแกรม สามารถคำนวณแสดงกราฟได้ และสามารถทำการขยายบริเวณของภาพที่เลือกมาได้

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยได้ทำวิจัยเรื่องซอฟต์แวร์แสดงบริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลงระหว่างกันของภาพMRI จนบรรลุตามจุดมุ่งหมายได้นั้น เนื่องจากได้รับการสนับสนุน ส่งเสริม และได้รับคำชี้แนะแนวทางการทำวิจัยจากบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ดังนี้

1. คณะกรรมการกองทุนพัฒนาและส่งเสริมด้านวิชาการ ของ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ได้พิจารณาจัดสรรงบประมาณเงินรายได้ปี พ.ศ. 2544 สนับสนุนโครงการวิจัยนี้
2. ที่ปรึกษาโครงการวิจัย อาจารย์ ดร. จันทรเพ็ญ ส.โทมัส, อาจารย์ เอียน โทมัส (Ian Thomas) ห้องปฏิบัติการ MRI ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
3. ห้องปฏิบัติการ MRI ภาควิชารังสีวิทยา คณะแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น รศ.พญ. เอมอร ไม้เรียง, อาจารย์เพชรกร หาญพานิชย์, คุณบรรจง เชื้อนแก้ว, คุณวุฒิสักดิ์ บุญผ่องเสถียร
4. รศ.ดร. อนันท์ ตริวานิช ภาควิชาสถิติ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
5. ผศ.ดร. พัฒนา ภูวนิชย์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
6. อาจารย์รุจชัย อึ้งอารุณยะวี ภาควิชาวิศวกรรมคอมพิวเตอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ผู้วิจัยจึงถือโอกาสนี้ ขอขอบพระคุณทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้นเป็นอย่างยิ่ง

เอกสารอ้างอิง

- ชีवालย์ เรื่องประพันธ์. (2539). สถิติพื้นฐาน. (1) & (2). ขอนแก่น : คลังนานาวิทยา .
- Gonzalez, R. C. and Woods, R. E. (1992). Digital Image Processing. New York : Addison - Wesley.
- Jähne, B. (1992). Digital Image Processing. Berlin : Springer - Verlag.

มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนฟีโบนัคชีและจำนวนลูคัส

อัมพร อนันต์พินิจวัฒนา¹

บทคัดย่อ

การศึกษาสัมบัติต่างๆ ในทฤษฎีจำนวนโดยเฉพาะเรื่องเกี่ยวกับจำนวนเต็มบวก โดยทั่วไปจะใช้วิธีอุปนัยเชิงคณิตศาสตร์ (mathematical induction) ในงานวิจัยฉบับนี้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนฟีโบนัคชี (Fibonacci numbers) และจำนวนลูคัส (Lucas numbers) โดยวิธีอุปนัยเชิงคณิตศาสตร์ จำนวน 12 ทฤษฎีบท

Abstract

Generally, mathematical induction is used to study the properties of number theory especially in positive integer. In this research, the relations between Fibonacci numbers and Lucas numbers were investigated, employing 12 theorems of mathematical induction.

บทนำและความรู้พื้นฐาน

นิยาม 1 ลำดับฟีโบนัคชี (Fibonacci sequence) หมายถึง ลำดับ $F_0, F_1, F_2, F_3, \dots, F_n, \dots$ โดยที่ $F_0 = 0, F_1 = 1, F_{n+1} = F_n + F_{n-1}$ เมื่อ n เป็นจำนวนเต็มบวก และ F_n คือจำนวนฟีโบนัคชีตัวที่ n

นิยาม 2 ลำดับลูคัส (Lucas sequence) หมายถึง ลำดับ $L_0, L_1, L_2, L_3, \dots, L_n, \dots$ โดยที่ $L_0 = 2, L_1 = 1, L_{n+1} = L_n + L_{n-1}$ เมื่อ n เป็นจำนวนเต็มบวก และ L_n คือจำนวนลูคัสตัวที่ n

Freeman (1996) ได้ศึกษาความเชื่อมโยงของจำนวนฟีโบนัคชีและจำนวนลูคัสเป็นจำนวน 4 ทฤษฎีบท และ อัมพร อนันต์พินิจวัฒนา (2541 และ 2542) ได้ศึกษาสมบัติของจำนวนฟีโบนัคชีไว้ 8 ทฤษฎีบท และศึกษาความสัมพันธ์ของจำนวนฟีโบนัคชีที่สัมพันธ์กับจำนวนลูคัสและสูตรของไบเนตโดยได้ผลดังนี้

$$\text{ทฤษฎีบทที่ F-1} \quad F_{n+r+1} = F_{r+1} F_{n+1} + F_r F_n, r, n \in \mathbb{N}$$

$$\text{ทฤษฎีบทที่ 5} \quad F_{2n} = L_n F_n, n \in \mathbb{N}$$

$$\text{ทฤษฎีบทที่ 6} \quad L_n^2 = L_{n+1}^2 = 5[F_n^2 + F_{n+1}^2], n \in \mathbb{N}$$

¹ ภาควิชาคณิตศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ต.ขามเรียง อ.กันทรวิชัย จ.มหาสารคาม 44150

จำนวนฟีโบนัชชี และจำนวนลูคัส เป็นจำนวนสองชนิดที่มีความใกล้เคียงกันในแง่ของนิยาม แต่มีสมบัติที่ต่างกันและสมบัติของทั้งสองเรื่องที่มีความสัมพันธ์กันอย่างน่าสนใจก็มีอยู่มากมายหลายข้อ ในการศึกษาความสัมพันธ์ของสองเรื่องนี้ใช้การพิสูจน์ด้วยวิธีอุปนัยเชิงคณิตศาสตร์ (mathematical induction) ร่วมกับสมบัติพื้นฐานที่มีอยู่แล้ว เป็นเครื่องมือในการศึกษาความสัมพันธ์ของเรื่องทั้งสอง

วิธีดำเนินการ

รวบรวมและศึกษาทฤษฎีบทที่เป็นความสัมพันธ์กันระหว่างจำนวนฟีโบนัชชีและจำนวนลูคัส และทำการพิสูจน์ความสัมพันธ์เหล่านั้น โดยใช้วิธีอุปนัยเชิงคณิตศาสตร์

ผลการศึกษา

ทฤษฎีบทที่ 1

$$\begin{aligned} 5F_{n+2} &= L_{n+1} + L_{n+3} \\ &= L_{n+2} + 2L_{n+1} \\ &= L_{n+5} - 2L_{n+2} \end{aligned}$$

พิสูจน์ ตอนที่ 1 จะพิสูจน์ $L_{n+1} + L_{n+3} = L_{n+2} + 2L_{n+1} = L_{n+5} - 2L_{n+2}$ ก่อน

$$\begin{aligned} L_{n+2} + 2L_{n+1} &= L_{n+1} + L_n + L_{n+1} + L_{n+1} \\ &= L_{n+1} + L_n + L_{n+1} \\ &= L_{n+1} + L_{n+3} \\ &= L_{n+1} + 2L_{n+2} + L_{n+3} - 2L_{n+2} \\ &= L_{n+1} + L_{n+2} + L_{n+2} + L_{n+3} - 2L_{n+2} \\ &= L_{n+3} + L_{n+4} - 2L_{n+2} \\ &= L_{n+5} - 2L_{n+2} \end{aligned}$$

โดยนิยาม L_n
โดยนิยาม $L_n \#$
โดยนิยาม L_n
โดยนิยาม L_n

ตอนที่ 2 จะพิสูจน์ $5F_{n+2} = L_{n+1} + L_{n+3}$
สำหรับจำนวนเต็มบวก n ใดๆ ให้ $P(n) : 5F_{n+2} = L_{n+1} + L_{n+3}$

1. พิจารณา $P(1) : 5F_3 = L_2 + L_4$
เนื่องจาก $F_3 = 2, L_2 = 3, L_4 = 7$
ดังนั้น $5(2) = 3 + 7$
ดังนั้น $5F_3 = L_2 + L_4$
ดังนั้น $P(1)$ เป็นจริง

2. สำหรับทุกจำนวนเต็มบวก k ให้ $P(m)$ เป็นจริง เมื่อ $m < k$

ดังนั้น $5F_{k+1} = L_k + L_{k+2}$ และ $5F_k = L_{k-1} + L_{k+1}$

จะแสดงว่า $P(k)$ เป็นจริง นั่นคือ จะแสดงว่า $5F_{k+2} = L_{k+1} + L_{k+3}$

พิจารณา $5F_{k+2} = 5(F_{k+1} + F_k)$ โดยนิยาม F_n
 $= 5F_{k+1} + 5F_k$

$$\begin{aligned}
 &= L_k + L_{k+2} + L_{k-1} + L_{k+1} \\
 &= L_{k+1} + L_{k+2} + L_{k+1} \\
 &= L_{k+3} + L_{k+1}
 \end{aligned}$$

โดยนิยาม L_n
โดยนิยาม L_n

ดังนั้น $P(k)$ เป็นจริง

จากข้อ 1. และ 2. จะได้ว่า $5F_{n+2} = L_{n+3} + L_{n+1}$ สำหรับทุกจำนวนเต็มบวก n

จากตอนที่ 1 และตอนที่ 2 จะได้ $5F_{n+2} = L_{n+1} + L_{n+3} = L_{n+2} + 2L_{n+1} = L_{n+5} - 2L_{n+2} \#$

ทฤษฎีบทที่ 2
$$L_{n+2} = F_{n+3} + F_{n+1}$$

พิสูจน์ ตอนที่ 1 จะพิสูจน์ $F_{n+3} + F_{n+1} = F_{n+2} + 2F_{n+1}$

โดยนิยาม $F_{n+3} + F_{n+1} = F_{n+1} + F_{n+2} + F_{n+1}$

$$= F_{n+2} + 2F_{n+1} \#$$

ตอนที่ 2 จะพิสูจน์ $L_{n+2} = F_{n+2} + 2F_{n+1}$

สำหรับจำนวนเต็มบวก n ใดๆ ให้ $P(n) : L_{n+2} = F_{n+2} + 2F_{n+1}$

1. พิจารณา $P(1) : L_3 = F_3 + 2F_2$

เนื่องจาก $L_3 = 4, F_3 = 2$ และ $F_2 = 1$

ดังนั้น $4 = 2 + 2(1)$

ดังนั้น $L_3 = F_3 + 2F_2$ $L_3 = F_3 + 2F_2$

ดังนั้น $P(1)$ เป็นจริง

2. สำหรับทุกจำนวนเต็มบวก k ให้ $P(m)$ เป็นจริง เมื่อ $m < k$

ดังนั้น $L_{k+1} = F_{k+1} + 2F_k = F_{k+1} + 2F_k$

$$L_k = F_k + 2F_{k-1}$$

จะแสดงว่า $P(k)$ เป็นจริง นั่นคือ จะแสดงว่า $L_{k+2} = F_{k+2} + 2F_{k+1}$

พิจารณา $L_{k+2} = L_{k+1} + L_k$ โดยนิยาม L_n

$$= F_{k+1} + 2F_k + F_k + 2F_{k-1}$$

$$= F_{k+2} + 2(F_k + F_{k-1})$$

$$= F_{k+2} + 2F_{k+1}$$

โดยนิยาม F_n

โดยนิยาม F_n

ดังนั้น $P(k)$ เป็นจริง

จากข้อ 1. และข้อ 2. จะได้ $L_{n+2} = F_{n+2} + 2F_{n+1}$ สำหรับทุกจำนวนเต็มบวก n

จากตอนที่ 1 และตอนที่ 2 จะได้ $L_{n+2} = F_{n+3} + F_{n+1} = F_{n+2} + 2F_{n+1}$ สำหรับทุกจำนวนเต็มบวก

$n \#$

ทฤษฎีบทที่ 3 พิสูจน์	$2F_{n+1} = F_n + L_n$ $F_n + L_n = F_n + F_n + 2F_{n-1}$ $= 2(F_n + F_{n-1})$ $= 2F_{n+1}$	โดย ท.บ. 2 โดยนิยาม $F_n \#$
ทฤษฎีบทที่ 4 พิสูจน์	$2F_{n+2} = 3F_n + L_n$ $3F_n + L_n = 2F_n + F_n + L_n$ $= 2F_n + 2F_{n+1}$ $= 2(F_n + F_{n+1})$ $= 2F_{n+2}$	โดย ท.บ. 3 โดยนิยาม $F_n \#$
ทฤษฎีบทที่ 5 พิสูจน์	$2L_{n+1} = L_n + 5F_n$ $L_n + 5F_n = L_n + L_{n-1} + L_{n+1}$ $= L_{n+1} + L_{n+1}$ $= 2L_{n+1} \#$	โดย ท.บ. 1 โดยนิยาม L_n
ทฤษฎีบทที่ 6 พิสูจน์	$2L_{n+2} = 3L_n + 5F_n$ $3L_n + 5F_n = 3L_n + L_{n+3} - 2L_n$ $= L_n + L_{n+3}$ $= L_n + L_{n+2} + L_{n+1}$ $= L_{n+2} + L_{n+2}$ $= 2L_{n+2} \#$	โดย ท.บ. 1 โดยนิยาม L_n
ทฤษฎีบทที่ 7 พิสูจน์ เนื่องจาก พิจารณา	$L_{n+1}^2 + L_n^2 = 5F_{2n+1}$ $L_{n+1}^2 + L_n^2 = 5(F_n^2 + F_{n+1}^2)$ $F_{2n+1} = F_{n+n+1}$ $= F_{n+1} F_{n+1} + F_n F_n$ $= F_{n+1}^2 + F_n^2$ $ดังนั้น L_{n+1}^2 + L_n^2 = 5F_{2n+1} \#$	โดยอ้างอิง [2] ท.บ. 6 โดยอ้างอิง [1] ท.บ. F-1
ทฤษฎีบทที่ 8 พิสูจน์	$F_{2n+1} = F_{n+1} L_{n+1} - F_n F_n$ $F_{n+1} L_{n+1} - F_n F_n = F_{2(n+1)} - F_{2n}$ $= F_{2n+2} - F_{2n}$ $= F_{2n+1} + F_{2n} - F_{2n}$ $= F_{2n+1} \#$	โดยอ้างอิง [2] ท.บ. 5 โดยนิยาม F_n

ทฤษฎีบทที่ 9

พิสูจน์

$$\begin{aligned}
 L_{2n+1} &= F_{n+1} L_{n+1} + F_n L_n \\
 F_{n+1} L_{n+1} + F_n L_n &= F_{2n+2} + F_n \\
 &= F_{2n+1} + F_{2n} + F_{2n} \\
 &= 2F_{2n} + F_{2n+1} \\
 &= F_{2n-1} + L_{2n-1} + F_{2n+1} \\
 &= L_{2n} + L_{2n-1} \\
 &= L_{2n+1}
 \end{aligned}$$

โดยอ้างอิง [2] ท.บ. 5
โดยนิยาม F_n
โดย ท.บ. 3
โดย ท.บ. 2
โดยนิยาม L_n #

ทฤษฎีบทที่ 10

พิสูจน์

เมื่อ $F_n L_m = F_{n+m} + (-1)^m F_{n-m}$ เมื่อ $n \geq m$
สำหรับทุกจำนวนเต็มบวก n ให้

$P(n, r) : F_n L_r = F_{n+r} + (-1)^r F_{n-r}$ สำหรับทุกจำนวนเต็มบวก r

1. พิจารณา $P(n, 1) : F_n L_1 = F_{n+1} + (-1)^1 F_{n-1}$

เนื่องจาก $L_1 = 1$ ดังนั้น $F_n = F_{n+1} - F_{n-1}$ เป็นจริง

ดังนั้น $P(n, 1)$ เป็นจริง

2. สำหรับจำนวนเต็มบวก k ทุกตัว ให้ $P(n, t)$ เป็นจริง สำหรับ $t < k$

ดังนั้น $F_n L_{k-1} = F_{n+k-1} + (-1)^{k-1} F_{n-k+1}$

และ $F_n L_{k-2} = F_{n+k-2} + (-1)^{k-2} F_{n-k+2}$

ต้องการแสดงว่า $P(n, k)$ เป็นจริง นั่นคือ จะแสดงว่า

$$F_n L_k = F_{n+k} + (-1)^k F_{n-k}$$

พิจารณา $F_n L_k = F_n (L_{k-1} + L_{k-2})$

$$= F_n L_{k-1} + F_n L_{k-2}$$

$$= F_{n+k-1} + (-1)^{k-1} F_{n-k+1} + F_{n+k-2} + (-1)^{k-2} F_{n-k+2}$$

$$= F_{n+k} + (-1)^{k-2+1} F_{n-k+1} + (-1)^{k-2} F_{n-k+2}$$

โดยนิยาม F_n

$$= F_{n+k} + (-1)^{k-2} (-F_{n-k+1} + F_{n-k+2})$$

$$= F_{n+k} + (-1)^k (F_{n-k} + F_{n-k+1} - F_{n-k+1})$$

โดยนิยาม F_n

$$= F_{n+k} + (-1)^k F_{n-k}$$

ดังนั้น $P(n, k)$ เป็นจริง

จากข้อ 1. และข้อ 2. จะได้ว่า $F_n L_m = F_{n+m} + (-1)^m F_{n-m}$ สำหรับทุกจำนวนเต็มบวก n และ m ที่

$n \geq m$ #

ทฤษฎีบทที่ 11

พิสูจน์

$$L_n F_m = F_{n+m} - (-1)^m F_{n-m} \text{ เมื่อ } n \geq m$$

สำหรับทุกจำนวนเต็มบวก n ให้ $P(n, l) : L_n F_r = F_{n+r} - (-1)^r F_{n-r}$

1. พิจารณา $P(n, 1) : L_n F_1 = F_{n+1} - (-1)^1 F_{n-1}$

เนื่องจาก $F_1 = 1$

ดังนั้น $L_n = F_{n+1} + F_{n-1}$ ซึ่งเป็นจริงโดย ท.บ. 2

ดังนั้น $P(n, 1)$ เป็นจริง

2. สำหรับจำนวนเต็มบวก k ทุกตัวให้ $P(n, t)$ เป็นจริง สำหรับ $t < k$

$$\text{ดังนั้น } L_n F_{n-k-1} = F_{n+k-1} - (-1)^{k-1} F_{n-k+1}$$

$$\text{และ } L_n F_{n-k-2} = F_{n+k-2} - (-1)^{k-2} F_{n-k+2}$$

ต้องการแสดงว่า $P(n, k)$ เป็นจริง นั่นคือ จะแสดงว่า

$$L_n F_n = L_{n+k} - (-1)^k F_{n-k}$$

$$\text{พิจารณา } L_n F_n = L_n (F_{n-k-1} + F_{n-k-2}) \quad \text{โดยนิยาม } F_n$$

$$= L_n F_{n-k-1} + L_n F_{n-k-2}$$

$$= F_{n+k-1} - (-1)^{k-1} F_{n-k+1} + F_{n+k-2} - (-1)^{k-2} F_{n-k+2}$$

$$= F_{n+k} + (-1)^k F_{n-k+1} - (-1)^k F_{n-k+2}$$

$$= F_{n+k} + (-1)^k F_{n-k+1} - (-1)^k [F_{n-k+1} + F_{n-k}] \quad \text{โดยนิยาม } F_n$$

$$= F_{n+k} + (-1)^k F_{n-k+1} - (-1)^k F_{n-k+1} - (-1)^k F_{n-k}$$

$$= F_{n+k} - (-1)^k F_{n-k}$$

ดังนั้น $P(n, k)$ เป็นจริง

จากข้อ 1. และข้อ 2. จะได้ว่า $L_n F_m = F_{n+m} - (-1)^m F_{n-m}$ สำหรับทุกจำนวนเต็มบวก n และ m ที่ $n \geq m \#$

ทฤษฎีบทที่ 12
พิสูจน์

$$2L_{n+m} = L_m F_n + 5F_n F_m$$

สำหรับทุกจำนวนเต็มบวก n ให้

$$P(n, r) : 2L_{n+r} = L_r L_n + 5F_r F_n \quad \text{สำหรับทุกจำนวนเต็มบวก } r$$

$$1. \text{พิจารณา } P(n, 1) : 2L_{n+1} = L_1 L_n + 5F_1 F_n$$

$$\text{เนื่องจาก } L_1 = 1 \text{ และ } F_1 = 1$$

$$\text{ดังนั้น } 2L_{n+1} = L_n + 5F_n \text{ เป็นจริงโดย ท.บ. 5}$$

ดังนั้น $P(n, 1)$ เป็นจริง

2. สำหรับจำนวนเต็มบวก k ทุกตัวให้ $P(n, t)$ เป็นจริง สำหรับ $t < k$

$$\text{ดังนั้น } 2L_{n+k-1} = L_{k-1} L_n + 5F_{k-1} F_n$$

$$\text{และ } 2L_{n+k-2} = L_{k-2} L_n + 5F_{k-2} F_n$$

ต้องการแสดงว่า $P(n, k)$ เป็นจริง นั่นคือ

$$\text{ต้องแสดงว่า } 2L_{n+k} = L_k L_n + 5F_k F_n$$

$$\text{พิจารณา } 2L_{n+k} = 2[L_{n+k-1} + L_{n+k-2}]$$

$$= 2L_{n+k-1} + 2L_{n+k-2}$$

$$= L_{k-1} L_n + 5F_{k-1} F_n + L_{k-2} L_n + 5F_{k-2} F_n$$

$$= L_n (L_{k-1} + L_{k-2}) + 5F_n (F_{k-1} + F_{k-2})$$

$$= L_n L_k + 5F_n F_k$$

ดังนั้น $P(n, k)$ เป็นจริง

จากข้อ 1. และข้อ 2. จะได้ว่า $2L_{n+m} = L_m L_n + 5F_m F_n$ สำหรับทุกจำนวนเต็มบวก n และ $m \#$

แนวทางดำเนินการต่อ

ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนฟีโบนัชชีและจำนวนลูคัสยังมีอีกมากมายหลายรูปแบบ อีกทั้งจำนวนฟีโบนัชชีสามารถเชื่อมโยงไปยังเรื่องอื่นๆ ได้อีกหลายเรื่อง เช่น ชุดสามจำนวนพิทาโกรัส (Pythagorean triple) จำนวนสามเหลี่ยม (triangular numbers) เป็นต้น

เอกสารอ้างอิง

- อัมพร อนันต์พินิจวัฒนา. (2541). สมบัติของจำนวนฟีโบนัชชี. วารสารวิทยาศาสตร์ มข. 26(4): 265-272.
- อัมพร อนันต์พินิจวัฒนา. (2542). ฟีโบนัชชีสัมพันธ์. วารสารวิทยาศาสตร์ มข. 27(1):18-25.
- Freedman, D.L. (1996). Fibonacci and Lucas connections. The Mathematics Teacher. 89(8): 624-625.



การศึกษาชีววิทยาของดอกกระทอนพันธุ์ปุยฝ้าย

จรีรัตน์ นามประดิษฐ์¹, มานิตย์ โฆษิตตระกูล²,
สุมน มาสุธน³ และ กวิศร์ วานิชกุล⁴

บทคัดย่อ

การศึกษาชีววิทยาของดอกกระทอนพันธุ์ปุยฝ้ายที่สวนไม้ผลด.คลองน้ำเค็มอ.แหลมสิงห์จ.จันทบุรี ระหว่างเดือนธันวาคม 2542 ถึงเดือนกุมภาพันธ์ 2543 พบว่า การเจริญของช่อดอกใช้เวลาโดยเฉลี่ยจาก เริ่มแทงช่อดอกจนกระทั่งดอกแรกบาน 28-30 วัน ดอกแรกบานจนดอกสุดท้ายบานเฉลี่ย 18 วัน จำนวน ดอกบานสูงสุดต่อช่อดอกเฉลี่ย 22.1 ดอก ในวันที่ 39-41 หลังแทงช่อดอก ลำดับการบานของดอกไม่มี รูปแบบที่แน่นอน มีจำนวนดอกย่อยต่อช่อดอกเฉลี่ย 177 ดอก ความยาวช่อดอกโดยเฉลี่ย 18.57 เซนติเมตร ดอกกระทอนประกอบด้วยกลีบเลี้ยง 5 กลีบ กลีบดอก 5 กลีบ เกสรเพศผู้ 10 อัน เกสรเพศเมีย 1 อัน การเจริญของดอกตั้งแต่เริ่มสังเกตเห็น จนกระทั่งดอกบานใช้เวลาโดยเฉลี่ย 16 วัน ดอกเริ่มบานเวลา 05.30 น. - 07.00 น. อับเรณูแตกเวลา 04.00 น. - 05.30 น. ยอดเกสรเพศเมียพร้อมรับการผสมเวลา 05.00 น. - 11.00 น. ของวันแรกที่ดอกบาน เรณูมีเปอร์เซ็นต์ความมีชีวิตเท่ากับ 84.66 และจากการ ทดสอบหาเปอร์เซ็นต์ความงอกไม่พบการงอกใน Brewbaker's solution ที่มีระดับน้ำตาลซูโครส 10 และ 15% เรณูมีเปอร์เซ็นต์ความงอกสูงสุดที่ระดับน้ำตาลซูโครส 30% รองลงมาคือ 25 และ 20% โดยมี เปอร์เซ็นต์ความงอกเท่ากับ 16.90, 11.25 และ 3.66 ตามลำดับ

Abstract

A study on floral biology of santol (*Sandoricum koetjape* (Burm.f.) Merr.) cv. Pui-phai was conducted at a fruit orchard in Klongnamkem subdistrict, Laemsing district, Chanthaburi province during December 1999-February 2000. It was found that inflorescence development from emergence to first bloom was 28-30 days. The time between the first and the last bloom within the panicle was 18 days in average. The maximum number of anthesis per panicle was 22.1 at 39-41 days after emergence. There was no order of blossoming. The average number of flowers per panicle was 177. The average

¹ สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตร เขตที่ 6 อำเภอลแหลมสิงห์ จันทบุรี 22190

² ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ขอนแก่น 40002

³ ภาควิชาพฤกษศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพฯ 10900

⁴ ภาควิชาพืชสวน คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ อำเภอกำแพงแสน นครปฐม 73140

length of a mature panicle was 18.57 cm. The flower consisted of 5 sepals, 5 petals, 10 stamens and 1 pistil. The time taken for floral development from emergence to anthesis was 16 days. The flowers started to blossom during 05.30–07.00 a.m. Pollen shed occurred between 04.00 and 05.30 a.m. The stigma became receptive from 05.00 to 11.00 a.m. on the first day of anthesis. Pollen viability was 84.66%. Pollen germination did not occur in Brewbaker's solutions containing 10 and 15% sucrose. The pollen germination percentages of 16.90, 11.25 and 3.66 were obtained in the solutions containing 30, 25 and 20% sucrose, respectively.

คำนำ

กระท้อน (santol) มีชื่อวิทยาศาสตร์ว่า (*Sandoricum koetjape* (Burm.f.) Merr. หรือมีชื่อพ้องว่า *Sandoricum indicum* Cav. เป็นไม้ผลยืนต้นอยู่ในวงศ์ Meliaceae (เต็ม สมิตินันท์, 2523; สะอาด บุญเกิด และคณะ, 2525) ชื่อท้องถิ่นในประเทศไทยเรียกแตกต่างกันไปตามภาค เช่น ภาคกลาง เรียก กระท้อน หรือสะท้อน ภาคเหนือ และภาคตะวันออกเฉียงเหนือ เรียก มะตั้น หรือมะตอง และภาคใต้เรียก ท้อน ล่อน และเตียน (กรมป่าไม้, 2491) มีถิ่นกำเนิดแถบอินโดจีนและทางตะวันตกของมาเลเซีย ปัจจุบันมีปลูกทั่วไปในเขตร้อนของทวีปเอเชีย โดยเฉพาะประเทศอินโดนีเซีย ฟิลิปปินส์ มาเลเซีย เวียดนาม อินเดีย และไทย (Sotto, 1991) กระท้อนเป็นไม้ผลกิ่งผลัดใบขนาดกลางถึงใหญ่ ลำต้นอาจสูงถึง 30 เมตร และเส้นผ่าศูนย์กลางลำต้นอาจมีขนาดถึง 90 เซนติเมตร (Sotto, 1991) ทรงพุ่มมีขนาดใหญ่ เป็นรูปทรงระฆัง การจัดเรียงตัวของกิ่งในทรงพุ่มของแต่ละพันธุ์จะแตกต่างกัน ใบเป็นใบประกอบแบบขนนกที่มีใบย่อย 3 ใบ ใบย่อยของกระท้อนมีรูปร่างแบบรูปไข่ (ovate) หรือรูปรี (elliptic) ปลายใบมีทั้งแบบเรียวแหลม (acuminate) แหลม (acute) หรือปลายตัด (truncate) ฐานใบมี 3 แบบ คือ ฐานใบแหลม (acute) กลม (rounded) หรือค่อนข้างปลายตัด (truncate) ก้านใบย่อยมีขนหรือไม่มีขน (อัมพิกา ปุนนิจิต, 2537) ใบในระยะใบอ่อนมีสีเขียวอ่อน ใบแก่สีเขียวเข้ม และเปลี่ยนเป็นสีแดงก่อนที่จะร่วงหล่นไป

กระท้อนต้องการช่วงแล้งระยะหนึ่งก่อนการออกดอก (วัฒนา สวรรยาธิปัตติ, 2526; สุขวัฒน์ จันทรปรณิก, 2537) ดาดอกแทงออกจากยอดอ่อนที่ผลิใหม่บริเวณซอกก้านใบ ในยอดหนึ่งประกอบด้วยช่อดอก 4–6 ช่อ ช่อดอกเป็นแบบ panicle ดอกย่อยเป็นดอกสมบูรณ์เพศที่มีกลีบเลี้ยง (sepal) 5 กลีบ เชื่อมติดกันเป็นรูปถ้วย สีเขียวอมเหลือง กลีบดอก (petal) 5 กลีบ สีขาวอมเหลือง เกสรเพศผู้ 10 อัน เชื่อมติดกันเป็นหลอดล้อมรอบเกสรเพศเมียซึ่งมี 1 อัน (Sotto, 1991) ผลกระท้อนจัดเป็นผลที่มีเนื้อหลายเมล็ด (Coronel, 1983) ลักษณะของผลในแต่ละพันธุ์แตกต่างกันทั้งรูปร่างและสีผล มีทั้งผลกลม ผลแป้น ผิวผลสีเขียว หรือสีอ่อน โดยทั่วไปแล้วผลที่ยังอ่อนมีสีเขียวและค่อนข้างกลม แต่เมื่อผลสุกมีสีเขียว หรือน้ำตาลอ่อน ใน 1 ผลมีเมล็ด 3–5 เมล็ด (Sotto, 1991)

กระท้อนในประเทศไทยแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ ได้แก่ กลุ่มกระท้อนเปรี้ยว และกลุ่มกระท้อนหวาน กลุ่มกระท้อนเปรี้ยวเป็นกระท้อนพื้นเมือง หรือกระท้อนป่า พบขึ้นเองตามป่าทั่วทุกภาคของประเทศไทย ลักษณะผลเล็ก เปลือกบางและแข็ง มีรสฝาด เนื้อในที่หุ้มเมล็ดมีน้อย มีรสเปรี้ยวมากกว่าหวาน ไม่ค่อยได้รับความสนใจในเรื่องของการรับประทานผลสด กระท้อนพื้นเมืองนี้มีลักษณะต้นใหญ่ และแข็งแรง ทนทานต่อสิ่งแวดล้อมต่างๆ ได้ดี (วัฒนา สวรรยาธิปัตติ, 2526; วรวรรณ (นามแฝง), 2527)

จึงมีการใช้เมล็ดกระท้อนเปรี้ยวมาเพาะเป็นต้นต่อสำหรับติดตา ทาบกิ่ง หรือเสียบยอด ส่วนพันธุ์กระท้อนหวานซึ่งเกษตรกร นิยมห่อผล จึงเรียกอีกชื่อหนึ่งว่ากระท้อนห่อเนื้ มีลักษณะผลใหญ่ กลมแป้นกว่ากระท้อนพื้นเมือง เปลือกหนา อ่อนนุ่ม เนื้อในหนานุ่มเป็นปุย รสหวานอมเปรี้ยวเล็กน้อย นิยมบริโภคสด กระท้อนพันธุ์ปุยฝ้ายเป็นพันธุ์กระท้อนที่สำคัญพันธุ์หนึ่งในประเทศไทย ได้รับความนิยมจากผู้บริโภคอย่างแพร่หลาย โดยมีลักษณะเด่นที่ผลมีขนาดกลางถึงใหญ่ เนื้อหนานุ่ม เปลือกหวานอมเปรี้ยว ไม่ฝาด เนื้อหุ้มเมล็ดหนาฟู รสหวานจัด อย่างไรก็ตามก็มี ข้อด้อยที่ให้ผลผลิตน้อยไม่ดก (สุณีย์ ธัญญ์โนทัย, 2533) จัดเป็นกระท้อนพันธุ์หนัก มีอายุการเก็บเกี่ยวผลช้า น้ำหนักผลประมาณ 400-800 กรัม ทรงผลกลมสูงเล็กน้อย ก้นผลเรียบ ขั้วผลสั้น เมล็ดมีขนาดโตแบน แก่จัดสีไม่เป็นน้ำหมาก (ทวีศักดิ์ ตัวทอง, 2535)

ความรู้ในเรื่องของสัณฐานวิทยา และชีววิทยาของดอกมีความสำคัญต่อการปรับปรุงพันธุ์พืชต่าง ๆ (Chundawat et al., 1979) นอกจากนี้ยังมีความสำคัญในด้านอื่นๆ อีก เช่น การจำแนกพันธุ์ (วัลลชีย์ หลานนท์, 2522) ตลอดจนการเพิ่มผลผลิตหรือเพิ่มการติดผลโดยการช่วยผสมเกสรในทุเรียน เป็นต้น (ทรงพล สมศรี, 2530) Percival (1965) ได้ให้ความหมายของชีววิทยาของดอกว่า เป็นการศึกษาเกี่ยวกับชีวิตของดอก เริ่มจากการบานของดอก สิ้นสุดเมื่อเกสรเพศผู้หยุดการปล่อยเรณูและยอดเกสรเพศเมียหยุดรับเรณูแล้ว วี เสธฐภักดี (มปป.) เพิ่มเติมว่า ชีววิทยาของดอกครอบคลุมถึงการศึกษาการแตกของอับเรณู ความมีชีวิตของเรณู ความพร้อมรับการผสมของเกสรเพศเมีย แต่ลักษณะเหล่านี้มีอิทธิพลของสิ่งแวดล้อม เช่น แสง อุณหภูมิ ความชื้น และองค์ประกอบทางพันธุกรรมเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ทำให้ช่วงเวลาในการบานของดอก ความพร้อมในการผสมของเกสรเพศผู้และเกสรเพศเมีย ความสมบูรณ์ของเรณู เปลี่ยนแปลงไปตามสถานที่และฤดูกาลที่พืชขึ้นเจริญเติบโต วัลลชีย์ หลานนท์ (2522) กล่าวว่า การศึกษาชีววิทยาของดอก เป็นการศึกษาเกี่ยวกับรูปร่างและสีของดอก ระยะที่เริ่มแทงช่อดอก จนกระทั่งสิ้นสุดการบานของดอก เส้นผ่าศูนย์กลางดอกเมื่อดอกบานที่สุก ลักษณะการบานของช่อดอก ช่วงเวลาของการแตกของอับเรณู และความพร้อมผสมของเกสรเพศเมีย ระยะที่ดอกเริ่มบาน จนกระทั่งติดผล ปัจจุบันมีการศึกษาชีววิทยาของดอกในไม้ผลหลายชนิดด้วยกัน เช่น ท้อ (อัมพิกา ปูนนิจ, 2526) มะกอกน้ำ (กานดา ใหม่คามิ, 2542) พุทรา (Chundawat et al., และคณะ, 1979) มะม่วง (McGregor, 1976) ลิ้นจี่ (มนตรี ทศานนท์ และคณะ, 2529) ทุเรียน (ไพโรจน์ ผลประสิทธิ์, 2503; มंत्री วงษ์รักพานิช, 2518) ชมพู่ (อมรธัช อุณจะนำ, 2510) กีวีฟรุต (อุษณีย์ ปักษาสร, 2531) และทามาริลโล (Lewis and Considine, 1999) เป็นต้น

สำหรับการศึกษาชีววิทยาของดอกกระท้อนนั้น ได้มีการศึกษาในประเทศฟิลิปปินส์ โดย Pimentel (1980) รายงานว่า กระท้อนพันธุ์ Bangkok เริ่มออกดอกในสัปดาห์สุดท้ายของเดือนธันวาคม โดยช่อดอกเมื่อโตเต็มที่มีความยาว 16.7 เซนติเมตร มีจำนวนดอกย่อยเฉลี่ยช่อละ 185 ดอกขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางดอกขณะดอกบานเท่ากับ 1.48 เซนติเมตร ความยาวดอก 1.65 เซนติเมตร ดอกบานในช่วงเวลา 18.00-19.00 น. ส่วนพันธุ์พื้นเมืองออกดอกในสัปดาห์แรกของเดือนมกราคม มีความยาวช่อดอก 14.3 เซนติเมตร จำนวนดอกย่อยเฉลี่ย 119 ดอก ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางดอกขณะดอกบานเท่ากับ 1.02 เซนติเมตร ความยาวดอก 1.04 เซนติเมตร ดอกบานเวลา 18.00-20.00 น. ดอกกระท้อนทั้งสองพันธุ์มีการแตกของอับเรณูก่อนดอกบานไม่กี่ชั่วโมง และเกสรเพศเมียพร้อมรับการผสมก่อนดอกบานเล็กน้อย และพร้อมรับการผสมอยู่ได้นาน 12 ชั่วโมง ลำดับการบานของดอกย่อยในช่อดอกไม่มีทิศทางที่แน่นอน จากการศึกษา

เปอร์เซ็นต์ความมีชีวิตของเรณู พบว่า พันธุ์ Bangkok มีเปอร์เซ็นต์ความมีชีวิตของเรณูเท่ากับ 78.8 และ พันธุ์พื้นเมือง เท่ากับ 71.2

จากการศึกษาในพืชชนิดต่างๆ จะเห็นได้ว่า พืชต่างชนิดกันมีชีววิทยาของดอกที่แตกต่างกันไป และในพืชชนิดเดียวกันแต่ต่างพันธุ์กันก็อาจมีชีววิทยาของดอกที่แตกต่างกันได้ ดังนั้น ในการปรับปรุงพันธุ์พืชใดก็ตามจึงควรมีการศึกษาเฉพาะเจาะจงลงไปตามชนิดและพันธุ์พืชนั้นๆ การศึกษาชีววิทยาของ ดอกกระถ่อนจึงนับเป็นสิ่งสำคัญยิ่งประการหนึ่งในอันที่จะทำให้การปรับปรุงพันธุ์ประสบความสำเร็จได้รวมทั้งเพื่อประโยชน์ในการวิเคราะห์เพื่อแก้ปัญหาเกี่ยวกับการติดผลของกระถ่อนต่อไป

อุปกรณ์และวิธีการ

การศึกษาแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ

ส่วนที่ 1 การศึกษาลักษณะ ขนาด และการเจริญของดอก

โดยเลือกช่อดอกกระถ่อนพันธุ์ฝ้ายในระยะที่เริ่มแทงช่อดอก มีความยาวช่อดอกประมาณ 0.5 เซนติเมตร จำนวน 20 ช่อดอก ผูกป้ายช่อดอก เก็บข้อมูลเจริญของช่อดอกตั้งแต่ช่อดอกยาว 0.5 เซนติเมตร จนถึงระยะที่ดอกสุดท้ายบาน ทำการศึกษาและจดบันทึกตำแหน่งของช่อดอก ลักษณะ และโครงสร้างของดอก แผนผังดอก สูตรดอก จำนวนดอกต่อช่อ วัดความยาวของก้านช่อดอกทุกสัปดาห์ และวัดความยาวของก้านดอกย่อย ความกว้างและความยาวของดอกทุก 2 วัน ด้วยเวอร์เนียร์ แคลลิเปอร์ ช่วงเวลาตั้งแต่เริ่มแทงช่อดอกจนถึงดอกแรกบาน จำนวนดอกที่บานในแต่ละวัน ช่วงเวลาที่อับเรณูแตก ปลดปล่อยเรณู (pollen shed) ช่วงเวลาที่เกสรเพศเมียพร้อมจะรับการผสม (stigma receptive) และระยะเวลาที่ดอกบาน

ส่วนที่ 2 การศึกษาความมีชีวิตและการงอกของเรณู

ศึกษาความมีชีวิตโดยวิธีย้อมสีเรณูจากดอกที่บานวันแรกด้วย 1% acetocarmine ปิดทับด้วย cover glass นับจำนวนเรณูที่ติดสีและไม่ติดสีภายใต้กล้องจุลทรรศน์ ทำการสุ่มตรวจนับ 10 บริเวณ (field) เรณูที่ย้อมติดสีแดงตรงส่วนโปรโทพลาสต์จะเป็นเรณูที่มีชีวิต ส่วนเรณูที่ไม่ติดสีเป็นเรณูที่ไม่มีชีวิต

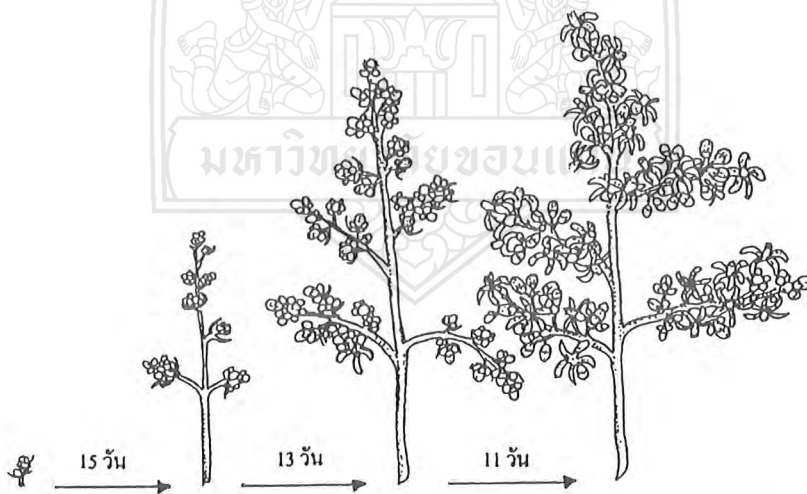
ศึกษาความงอกของเรณูโดยวิธี hanging drop โดยใช้สูตรอาหารเพาะเรณู Brewbaker's solution ซึ่งประกอบด้วย H_2BO_3 100 ppm, KNO_3 100 ppm, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 200 ppm, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 300 ppm, วุ้น 4% และน้ำตาลซูโครส ความเข้มข้น 5 ระดับ ได้แก่ 10, 15, 20, 25 และ 30% ตามลำดับ สุ่มตรวจนับเรณูที่มีการงอกของหลอดเรณูภายใต้กล้องจุลทรรศน์ จำนวน 10 ตำแหน่ง

ทำการศึกษาดังแต่ ธันวาคม 2542 - กุมภาพันธ์ 2543 ณ สวนไม้ผล คุณสมหมาย-คุณอุบล โอภาณี ต.คลองน้ำเค็ม อ.แหลมสิงห์ จ.จันทบุรี และห้องปฏิบัติการศูนย์วิจัยพืชสวนจันทบุรี อ.แหลมสิงห์ จ.จันทบุรี

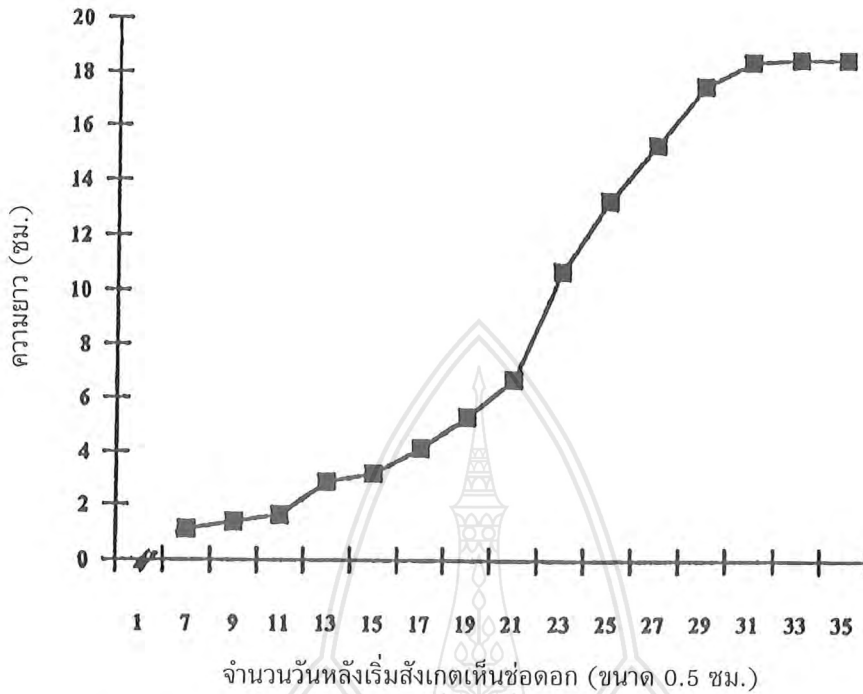
ผลการศึกษา

จากการศึกษาชีววิทยาของดอกกระท้อนพันธุ์ปูยฝ้าย พบว่า กระท้อนเริ่มแทงช่อดอกในสัปดาห์แรกของเดือนธันวาคม ตำแหน่งของช่อดอกอยู่ตรงชอกก้านใบของยอดอ่อนที่แตกใหม่ โดย 1 ยอดประกอบด้วย 4-6 ช่อดอก ช่อดอกเป็นชนิดช่อแยกแขนง (panicle) แกนกลางของช่อดอกมีการแตกแขนงเป็นช่อดอกย่อย ใน 1 ช่อดอกประกอบด้วยดอกย่อยเฉลี่ยช่อละ 177 ช่อ

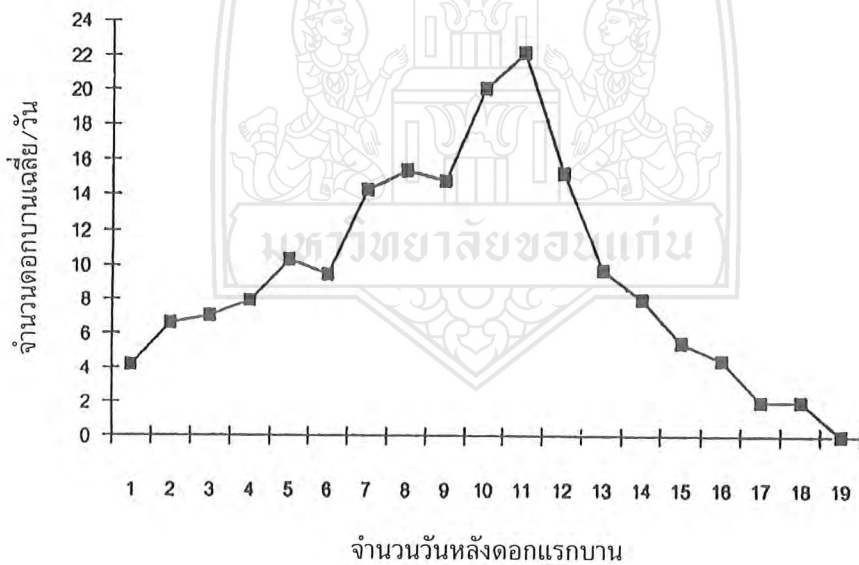
การพัฒนาของช่อดอกแบ่งเป็น 3 ระยะ (รูปที่ 1, 2) ระยะที่ 1 เริ่มตั้งแต่มองเห็นช่อดอกได้ชัดเจน ขนาดความยาวช่อดอกตั้งแต่ 0.5 เซนติเมตร จนถึง 6 เซนติเมตร ก้านช่อดอกมีการยืดยาวค่อนข้างช้า ดอกย่อยแต่ละดอกอยู่ติดกันแน่น ก้านดอกสั้นมาก รายละเอียดของดอกย่อยไม่ชัดเจน ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางดอกประมาณ 1-2 มิลลิเมตร มีใบประดับรูปหอกรองรับอยู่ แกนกลางช่อดอกมีการแตกแขนงช่อดอกย่อย 2-5 แขนง ระยะนี้ใช้เวลาประมาณ 15 วัน ระยะที่ 2 เป็นระยะที่ต่อจากรยะที่ 1 ช่อดอกมีการยืดยาวอย่างรวดเร็ว แกนกลางช่อดอกมีการแตกแขนงช่อดอกย่อยประมาณ 5-10 แขนง ดอกย่อยและก้านดอกย่อยของแต่ละดอกชัดเจน ระยะนี้จะพบว่าในแต่ละแขนงช่อดอกมีดอกย่อยขนาดต่างๆ กัน โดยดอกย่อยอยู่กันเป็นกลุ่มๆ แต่ละกลุ่มประกอบด้วยดอกย่อยประมาณ 7 ดอก ดอกที่อยู่ตรงกลางมีขนาดใหญ่ที่สุด ระยะนี้สิ้นสุดที่ช่อดอกมีดอกบานดอกแรก โดยก้านกลางช่อดอกมีความยาวเฉลี่ยประมาณ 17.55 เซนติเมตร หรือเป็นเวลา 13 วันต่อจากรยะที่ 1 ส่วนระยะที่ 3 นั้น ความยาวของช่อดอกมีการเพิ่มขึ้นน้อยมากและคงที่ในเวลาต่อมา ช่อดอกมีความยาวสูงสุด 18.57 เซนติเมตร ดอกทยอยกันบาน ลำดับการบานของดอกไม่มีรูปแบบที่แน่นอน แต่โดยทั่วไปแล้วดอกที่อยู่ตรงกลางของแต่ละกลุ่มดอกจะบานก่อน จำนวนดอกบานในแต่ละวันแตกต่างกันไปทั้งนี้จะค่อยๆ เพิ่มจำนวนขึ้นจนสูงสุดในวันที่ 10-11 หลังดอกแรกบาน แล้วจึงค่อยๆ ลดลง วันที่ดอกบานสูงสุดมีจำนวนประมาณ 22.1 ดอกต่อช่อดอก การบานของดอกนับระยะเวลาจากดอกแรกบานจนถึงดอกสุดท้ายบานใช้เวลาประมาณ 18 วัน (รูปที่ 3)



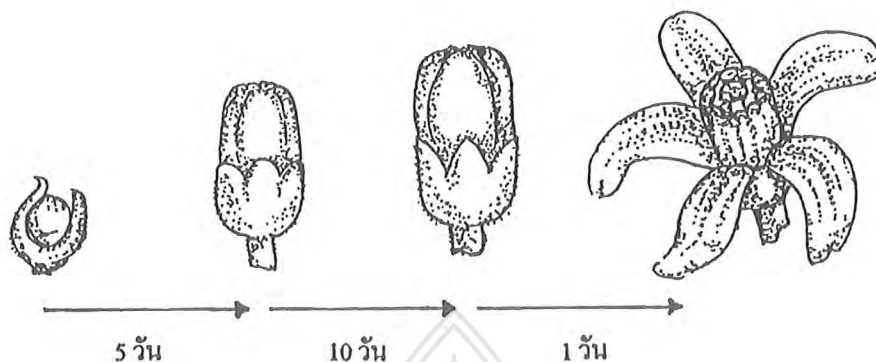
รูปที่ 1 การเจริญของช่อดอกกระท้อนพันธุ์ปูยฝ้ายในระยะต่างๆ ตั้งแต่เริ่มสังเกตเห็นช่อดอกจนกระทั่งดอกบาน 50%



รูปที่ 2 ความยาวช่อดอกตั้งแต่เริ่มสังเกตเห็นจนกระทั่งช่อดอกหยุดยืดยาว



รูปที่ 3 การบานของดอกเฉลี่ยต่อวัน ตั้งแต่ดอกแรกบานจนถึงดอกสุดท้ายบาน



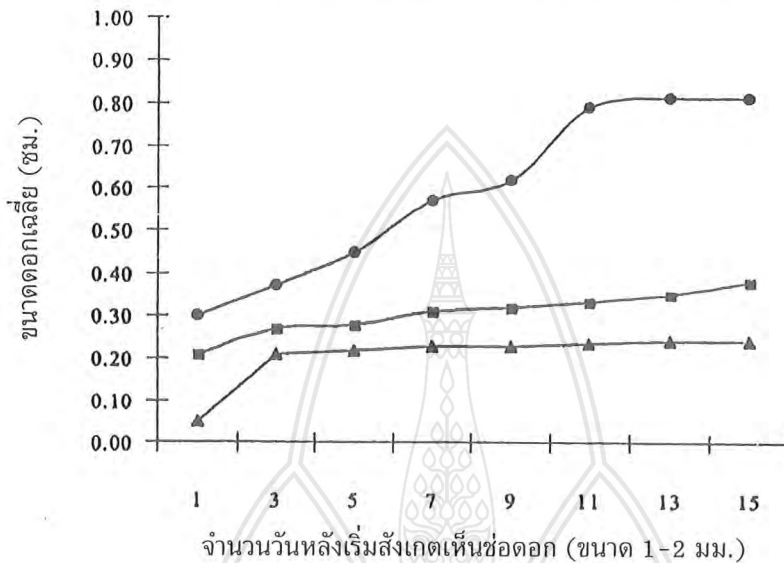
รูปที่ 4 การเจริญของดอกกระถ่อนพันธุ์ฝ้ายตั้งแต่เริ่มสังเกตเห็นจนกระทั่งดอกบานวันแรก

การเจริญของดอกย่อย เริ่มตั้งแต่ดอกย่อยเริ่มปรากฏให้เห็นได้ด้วยตาเปล่า ขนาดประมาณ 1-2 มิลลิเมตร มีใบประดับห่อหุ้มอยู่ไปจนถึงดอกบาน ใช้เวลาประมาณ 16 วัน (รูปที่ 4,5) แบ่งได้เป็น 3 ระยะ ระยะที่ 1 เริ่มตั้งแต่ดอกย่อยมีขนาดเล็ก 1-2 มิลลิเมตร มีใบประดับห่อหุ้ม ไม่เห็นก้านดอกย่อย หรืออาจเห็นแต่สั้นมาก จนกระทั่งก้านดอกย่อยยืดอก ทำให้ส่วนของดอกโผล่พ้นใบประดับขึ้นมา วงกลีบเลี้ยง และวงกลีบดอกชัดเจนขึ้น ความยาวของวงกลีบเลี้ยงประมาณครึ่งหนึ่งของความยาวดอก และเส้นผ่าศูนย์กลางดอกมีขนาดประมาณ 2 ใน 3 ของความยาวดอก ปลายกลีบเลี้ยงโค้งมน กลีบดอกเกาะกันแน่น ระยะนี้ใช้เวลา 5 วัน ระยะที่ 2 ความยาวก้านดอก และเส้นผ่าศูนย์กลางดอกค่อยๆ เพิ่มขึ้นในอัตราที่ค่อนข้างคงที่ แต่ความยาวดอกเพิ่มขึ้นค่อนข้างชัดเจน และในที่สุดดอกจะหยุดการเพิ่มขนาดด้านยาว มีปลายกลีบเลี้ยงหักแหลม กลีบดอกเกาะกันหลวมขึ้น เส้นผ่าศูนย์กลางมีขนาดประมาณครึ่งหนึ่งของความยาวดอก ดอกมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางสูงสุดประมาณ 0.38 เซนติเมตร และยาวประมาณ 0.81 เซนติเมตร ระยะนี้ใช้เวลา 10 วัน ระยะที่ 3 เป็นระยะดอกบาน ต่อเนื่องจากระยะที่ 2 ดอกเริ่มบาน และสิ้นสุดการบานภายใน 3-4 วัน ดอกเมื่อบานเต็มที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1.36 เซนติเมตร ยาว 0.81 เซนติเมตร ความยาวก้านดอก 0.24 เซนติเมตร ดอกที่บานวันแรกปลายยอดของเกสรเพศเมียมีสีขาว และอับเรณูมีสีเหลือง แล้วค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลมากขึ้นในวันต่อๆ มา ดอกที่ไม่ได้รับการผสมจะร่วงหล่นภายใน 3-4 วัน

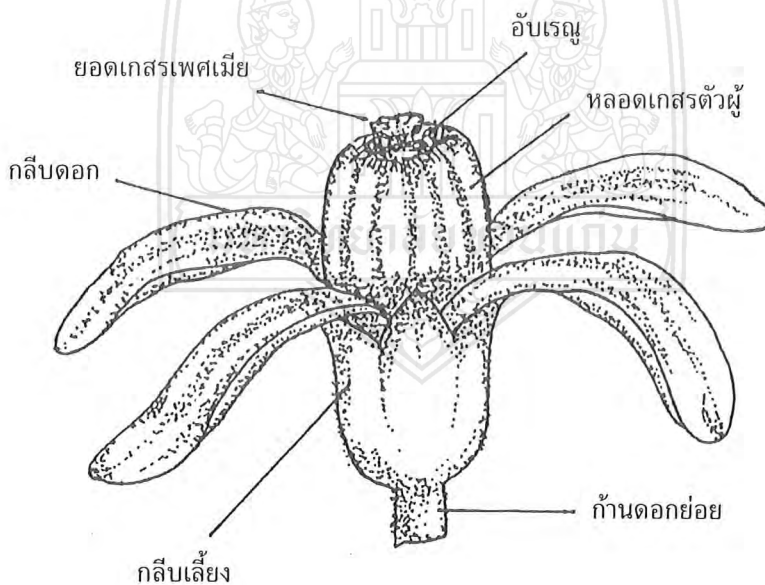
ดอกกระถ่อนเป็นดอกสมบูรณ์ มีองค์ประกอบครบ 4 ส่วน ได้แก่ กลีบเลี้ยง กลีบดอก เกสรเพศผู้ และเกสรเพศเมีย ลักษณะของดอกมีสมมาตรตามรัศมี (radial symmetry) ชั้นกลีบเลี้ยงสีเขียวอมเหลืองทอง จำนวน 5 กลีบ เชื่อมติดกันเป็นรูปถ้วยปากหยัก ชั้นของกลีบดอกโผล่พ้นชั้นของกลีบเลี้ยงขึ้นมาจำนวน 5 กลีบ กลีบดอกแต่ละกลีบมีรูปร่างยาวรี เมื่อบานเต็มที่กว้าง 0.33 เซนติเมตร ยาว 0.84 เซนติเมตร มีสีขาวอมเหลืองตรงกลาง และปลายกลีบมีสีขาวอมเขียว (รูปที่ 6)

เกสรเพศผู้ จำนวน 10 อัน ประกอบด้วยก้านชูอับเรณูที่มีสีขาวอมเหลืองและมีขนอ่อนปกคลุมจำนวน 10 อัน เชื่อมติดกันเป็นหลอดเกสรตัวผู้รูปทรงกระบอกล้อมรอบเกสรเพศเมียซึ่งมีเพียง 1 อัน ปลายก้านชูอับเรณูแต่ละอันมีอับเรณูสีเหลืองรูปไข่ยาวรี จำนวน 2 พู ติดอยู่ และโค้งเข้าหาศูนย์กลางดอก

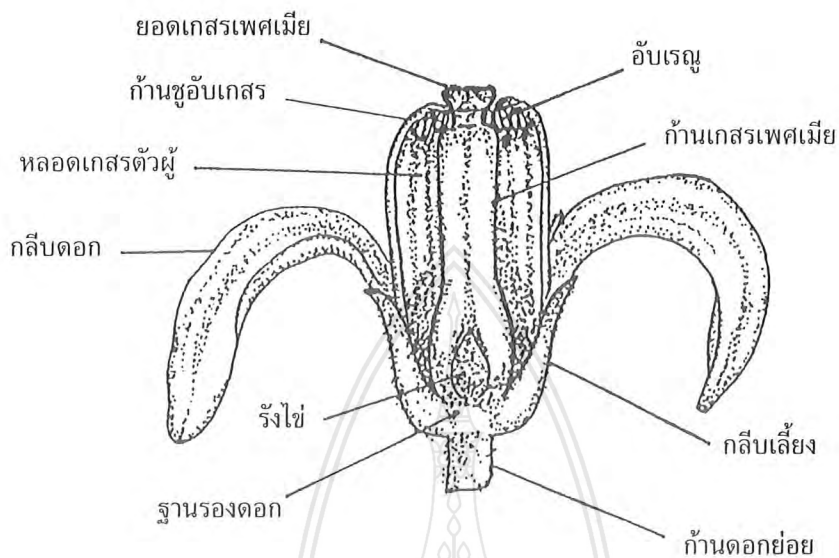
อับเรณูขณะดอกบานมีขนาดประมาณ 0.7 เซนติเมตร ก้านเกสรเพศเมียมีสีขาวอมเหลืองเช่นกัน ยอดเกสรเพศเมียแผ่กางออกเล็กน้อยและมีสีขาว อยู่สูงกว่าปลายยอดอับเรณูเล็กน้อย โคนก้านเกสรเพศเมียปกคลุมด้วยขนอ่อนสีน้ำตาลและมีต่อมน้ำหวานอยู่ รังไข่แบ่งเป็น 5 ช่องๆ ละ 1 ออวูล การเรียงตัวของออวูล มีพลาเซนทารอบแกนร่วม (axile placentation) และจัดเป็นดอกที่มีรังไข่เหนือวงกลีบ (รูปที่ 7, 8)



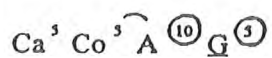
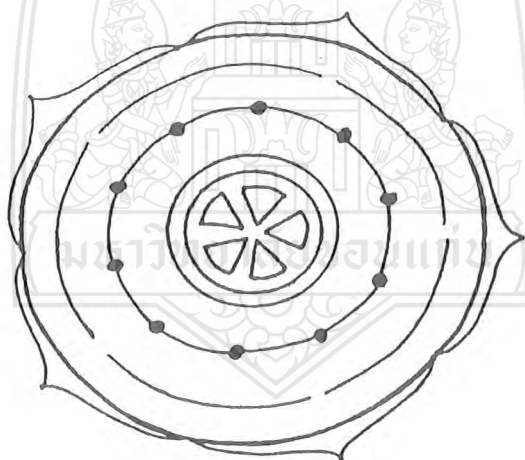
รูปที่ 5 เส้นผ่าศูนย์กลางดอก (■) ความยาวดอก (●) และความยาวก้านดอกตูม (▲)



รูปที่ 6 ดอกกระถ่อนพันรุ่มฝ้าย



รูปที่ 7 ภาพตัดตามยาวของดอกกระท้อนพันธุ์ปุยฝ้าย



รูปที่ 8 แผนผังดอก (floral diagram) และสูตรดอก (floral formula) ของกระท้อนพันธุ์ปุยฝ้าย

การบานของดอก ดอกเริ่มบานตอนเช้าตรู่ เวลาประมาณ 05.30-07.00 น. ใช้เวลาตั้งแต่กลีบดอกเริ่มคลี่จนถึงดอกบานเต็มที่ประมาณ 30-60 นาที อับเรณูแตกเวลาประมาณ 04.00-05.30 น. ลักษณะของเรณูเป็นผงละเอียดคล้ายแป้งสีเหลืองอ่อน เกสรเพศเมียพร้อมที่จะรับการผสมตั้งแต่เวลา 05.00 น. โดยสังเกตได้จากสารเหนียวที่ปล่อยออกมาที่บริเวณปลายยอดเกสรเพศเมีย ทำให้เห็นเป็นลักษณะเงามัน ปลายยอดเกสรเพศเมียใช้เวลาประมาณ 11.00-12.00 น. และเปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีน้ำตาล

จากการตรวจสอบความมีชีวิต (viability test) ของเรณูด้วย acetocarmine 1% พบว่า มีเปอร์เซ็นต์ความมีชีวิตเฉลี่ยเท่ากับ 84.66 ขณะที่การตรวจสอบความงอก (germination test) โดยการเลี้ยงเรณูในอาหารสูตร Brewbaker's solution ที่มีความเข้มข้นของน้ำตาลในระดับต่าง ๆ พบว่า เรณูมีการงอกสูงสุดที่ระดับน้ำตาล 30% มีเปอร์เซ็นต์ความงอกเท่ากับ 16.90 รองลงมาคือที่ 25 และ 20% โดยมีเปอร์เซ็นต์งอกเท่ากับ 11.25 และ 3.66 ตามลำดับ ส่วนที่ระดับน้ำตาล 10% และ 15% ไม่ปรากฏการงอกของเรณู

วิจารณ์

จากการสุ่มนับจำนวนดอกต่อช่อดอกพบว่าดอกกระท้อนพันธุ์ปูยฝ้ายมีจำนวนดอกเฉลี่ย 177 ดอกต่อช่อ และช่อดอกมีความยาวสูงสุดเฉลี่ย 18.57 เซนติเมตร ขณะที่ Pimentel (1980) รายงานว่า กระท้อนพันธุ์ Bangkok มีจำนวนดอกเฉลี่ย 185 ดอกต่อช่อ ความยาวช่อดอกเฉลี่ย 16.7 เซนติเมตร ส่วนพันธุ์พื้นเมืองมี 119 ดอกต่อช่อ ความยาวช่อดอก 14.3 เซนติเมตร จะเห็นได้ว่า ทั้งพันธุ์ปูยฝ้ายและพันธุ์ Bangkok ซึ่งเป็นพันธุ์กระท้อนหอหรือกระท้อนหวานเหมือนกัน มีจำนวนดอกต่อช่อและความยาวก้านช่อดอกไม่แตกต่างกันมากนัก เทียบกับพันธุ์พื้นเมืองแล้วค่อนข้างจะเห็นความแตกต่างได้ชัดเจน โดยพันธุ์กระท้อนหวานมีจำนวนดอกและความยาวก้านช่อดอกมากกว่ากระท้อนพันธุ์พื้นเมือง เมื่อพิจารณาขนาดของดอกขณะบานเต็มที่ มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย 1.38 เซนติเมตร ยาว 0.81 เซนติเมตร ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางดอกเล็กกว่าพันธุ์ Bangkok แต่ใหญ่กว่าพันธุ์พื้นเมือง ส่วนความยาวดอกนั้นน้อยกว่าทั้งพันธุ์ Bangkok และพันธุ์พื้นเมือง (Pimentel, 1980) อย่างไรก็ตาม ขนาดของดอกอาจผันแปรตามสภาพแวดล้อมที่พืชนั้นขึ้นอยู่ รวมทั้งการปฏิบัติดูแลรักษา

ช่วงเวลาตั้งแต่เริ่มแทงช่อดอกจนดอกแรกบานในกระท้อนพันธุ์ปูยฝ้ายใช้เวลา 28 วัน น้อยกว่าทุเรียน (มนตรี วงษ์รักพานิช, 2518) กีวีฟรุต (อุษณีย์ ปักษาศร, 2531) มะกอกน้ำ (กานดา ไหมคามิ, 2542) และชมพู (อมรรัช อุณจะนำ, 2510) แต่มากกว่าพุทรา (Chundawat et al., 1979) ลำดับการบานของดอกมีรูปแบบไม่แน่นอนเช่นเดียวกับการบานของดอกกระท้อนพันธุ์ Bangkok และพันธุ์พื้นเมือง (Pimentel, 1980) ระยะเวลาจากดอกแรกบานถึงดอกสุดท้ายบานใช้เวลา 18 วัน นับเป็นช่วงเวลาที่ยาวนานพอสมควร นักปรับปรุงพันธุ์สามารถเลือกวันที่จะทำการผสมเกสรได้ค่อนข้างกว้าง แต่อย่างไรก็ตาม ควรมีการศึกษาว่าในช่วงเวลาดังกล่าววันใดหรือช่วงใดที่เมื่อทำการผสมแล้วมีเปอร์เซ็นต์การติดผลสูงที่สุด ดอกกระท้อนพันธุ์ปูยฝ้ายเริ่มบานตอนเช้าตรู่ อับเรณูแตกปลดปล่อยเรณูเวลา 04.00-05.30 น. เกสรเพศเมียพร้อมที่จะรับการผสมตั้งแต่ 05.00 น. เป็นต้นไป จนถึง 11.00 น. จะเห็นได้ว่า ช่วงเวลาที่เกสรเพศผู้และเกสรเพศเมียพร้อมที่จะรับการผสมมีการซ้อนทับ (overlap) กันเพียงครึ่งชั่วโมง นับเป็นระยะเวลาที่สั้นมาก โอกาสที่จะเกิดการผสมจึงต่ำด้วย นอกจากนี้ ตำแหน่งของเกสรเพศผู้และเกสรเพศเมียก็

ไม่เอื้ออำนวยให้เกิดการผสมภายในดอกเดียวกันได้ โดยยอดเกสรเพศเมียอยู่ในระดับที่สูงกว่าปลายยอด อับเรณูเล็กน้อย ลักษณะดังกล่าวน่าจะเป็นปัจจัยสำคัญอีกประการหนึ่งที่ทำให้กระถ่อนพันธุ์ปุยฝ้ายแม้จะมีดอกจำนวนมากแต่มีอัตราการติดผลต่ำ ช่วงเวลาที่ดอกเริ่มบาน และช่วงเวลาที่พร้อมรับการผสมของ กระถ่อนพันธุ์ปุยฝ้ายแตกต่างจากพันธุ์ Bangkok และพันธุ์พื้นเมืองที่ Pimentel (1980) ได้รายงานไว้ ซึ่งความแตกต่างนี้อาจเนื่องมาจากเป็นลักษณะประจำพันธุ์ที่แตกต่างกัน หรืออาจเป็นผลมาจากอิทธิพลของสิ่งแวดล้อม เช่น แสง อุณหภูมิ ความชื้น ทำให้ช่วงเวลาการบานของดอก ความพร้อมในการผสมของ เกสรเพศผู้และเกสรเพศเมียเปลี่ยนไป (วี เสริมศักดิ์, มปป.) แม้ดอกกระถ่อนพันธุ์ปุยฝ้ายจะมีอายุการ บานนาน 3-4 วัน แล้วจึงร่วงหล่นหากไม่ได้รับการผสม แต่ช่วงเวลาที่เกสรเพศเมียพร้อมที่จะรับการผสม สั้นมาก คือ ช่วง 05.00-11.00 น. ของวันแรกที่ดอกบานเท่านั้น แตกต่างจากก๊วยฟุต (อุษณีย์ ปักษาสร, 2531) ท้อ (อัมพิกา ปูนนิจ, 2526) และ ทามาริลโล (Lewis and Considine, 1999) ซึ่งในระยะที่ ดอกบานสามารถผสมติดได้หลายวัน การที่มีช่วงเวลาที่เกสรตัวเมียพร้อมรับการผสมสั้น อาจเป็นสาเหตุ หนึ่งที่ทำให้มีโอกาสเกิดการผสมได้ต่ำ ทำให้อัตราการติดผลต่ำไปด้วย

จากการทดสอบความมีชีวิตของเรณูพบว่า ความมีชีวิตเท่ากับ 84.66% ซึ่งสูงกว่าพันธุ์ Bangkok และพันธุ์พื้นเมือง (Pimentel, 1980) ส่วนความงอกของเรณูสูงสุด (16.9%) ที่ระดับน้ำตาล 30% ต่ำกว่า ความมีชีวิตมาก อาจมีสาเหตุมาจากสูตรอาหารไม่เหมาะสมต่อการงอกของเรณู รวมทั้งการแปลความหมาย ที่คลาดเคลื่อนอันเนื่องมาจากการตรวจทดสอบ (viability test) ที่พบว่ามีปัญหาเรณูที่เป็นหมัน หรือ เรณูที่แก่ไม่เต็มที่แต่สามารถติดสีได้ในกาทดสอบ (Stanley and Linskens, 1974) อย่างไรก็ดี ในการ ทดสอบนี้เรณูสามารถงอกได้สูงสุดที่ระดับน้ำตาล 30% และลดต่ำลงตามระดับน้ำตาลที่ลดลง จนกระทั่ง ความงอกเป็นศูนย์เมื่อระดับน้ำตาลต่ำกว่า 15% เป็นไปได้ที่ในการงอกของเรณูกระถ่อนพันธุ์ปุยฝ้ายต้องการ ระดับน้ำตาลที่สูงกว่า 30% จึงน่าจะได้ทำการทดสอบเพื่อพิสูจน์สมมุติฐานนี้ต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- กรมป่าไม้. (2491). ชื่อพรรณไม้แห่งประเทศไทย. โรงพิมพ์สุริยรัตน์ จำกัด, กรุงเทพฯ.
- กานดา ใหม่คามิ. (2542). การศึกษาชีววิทยาของดอก และการเติบโตของผลมะกอกน้ำพันธุ์แก้วแห่ม.
- ปัญหาพิเศษปริญญาตรี. ภาควิชาพืชสวน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, นครปฐม.
- เต็ม สมิตินันท์. (2523). ชื่อพันธุ์ไม้แห่งประเทศไทย. ชื่อพฤกษศาสตร์-ชื่อพื้นเมือง. กรมป่าไม้ กระทรวงเกษตรและสหกรณ์, กรุงเทพฯ.
- ทรงพล สมศรี. (2530). การศึกษาการผสมเกสรทุเรียนพันธุ์ชะนีและก้านยาวโดยใช้เกสรตัวผู้พันธุ์ต่าง ๆ.
- วิทยานิพนธ์ปริญญาโท. ภาควิชาพืชสวน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- ทวีศักดิ์ ด่วงทอง. (2535). กระถ่อน. คำแนะนำที่ 50. กรมส่งเสริมการเกษตร. โรงพิมพ์ชุมนุม สหกรณ์ การเกษตรแห่งประเทศไทย, กรุงเทพฯ.
- ไพโรจน์ ผลประสิทธิ์. (2503). ดอกทุเรียน. กสิกร. 33(1):37-45.
- มนตรี ทศานนท์, วสันต์ ผ่องสมบุรณ์, พิพัฒน์ สุขวิบูลย์ และ ปรีชา จันทราช. (2529). การศึกษา ชีววิทยาของดอกพันธุ์พันธุ์ฮวงฮวย โอเอียะ กิมเจ็ง และจักรพรรดิ เพื่อใช้ในการผสมพันธุ์. ใน : กวีร์ วานิชกุล (ผู้รวบรวม). งานวิจัยไม้ผลในประเทศไทย พ.ศ. 2526-2536 เล่ม 3. ภาค

- วิชาพืชสวน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ. หน้า 14.
- มนตรี วงษ์รักพานิช. (2518). การศึกษาการพัฒนาของดอกและหลอดละอองเกสรตัวผู้ของทุเรียนพันธุ์สาวชม. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท. ภาควิชาพืชสวน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- รวิ เสรฐภักดี. (มปป). ชีววิทยาของดอก. เอกสารประกอบการสอนวิชาหลักการผลิตผสมพันธุ์พืชสวน. ภาควิชาพืชสวน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, นครปฐม.
- วรวรรณ (นามแฝง). (2527). กระต้อนปลุกง่ายทนแล้ง. เกษตรการเกษตร. 7(91):10-13.
- วัฒนา สวรรยาธิบัติ. (2526). กระต้อน. กลีกร. 56(3):118.
- วัลชลีย์ หุสณนท. (2522). การศึกษาลักษณะทางชีววิทยาของดอกและการติดผลของสบู่ดำ. ปัญหาพิเศษปริญญาตรี. ภาควิชาพืชสวน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- สะอาด บุญเกิด, จเร สดากกร และทิพย์พรรณ สดากกร. (2525). ชื่อพันธุ์ไม้ในเมืองไทย. กองทุนจัดพิมพ์ตำราป่าไม้ คณะวนศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- สุขวัฒน์ จันทรปรณิก. (2537). วิทยาการการผลิตกระต้อน. เกษตรก้าวหน้า. 9(6): 23-29.
- สุณีย์ ธัญญโนทัย. (2533). กระต้อนไม้ผลดี ยังมีระดับ. เกษตรการเกษตร. 14(7):65-71.
- อมรธัช อุณจะนา. (2510). การศึกษาชีววิทยาของดอกและการติดผลของชมพูพันธุ์เขียวเสวย. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท. ภาควิชาพืชสวน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- อัมพิกา ปุนนิจิต. (2526). การศึกษา Floral Biology และจำนวนโครโมโซมของท้อ 9 พันธุ์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท. ภาควิชาพืชสวน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- อัมพิกา ปุนนิจิต. (2537). พันธุ์กระต้อนที่น่าสนใจ. เกษตรก้าวหน้า. 9 (6):15-22.
- อุษณีย์ ปึกษาศร. (2531). การศึกษาลักษณะทางชีววิทยาของดอกและจำนวนโครโมโซมของกีวีฟรุต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท. ภาควิชาพืชสวน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- Chundawat, B.S., Srivastava, H.C. and Bishoa, S.S. (1979). Studies on blossom biology of ber (*Zizyphus mauritiana* Lamk.). Indian J. Hort. 36(2):158-163.
- Coronel, R.E. (1983). Promising Fruits of Philippines. University of the Philippines, Los Banos, Philippines.
- Lewis, D.H. and Considine, J.A. (1999). Pollination and fruit set in the tamarillo (*Cyphomandra betaea* (Cav.) Sendt.). 1. Floral biology. N.Z. J. Crop & Hort. Sci. 27:101-112.
- McGregor, S.E. (1976). Insect Pollination of Cultivated Crop Plants. Agriculture Handbook No. 496. Agricultural Research Service, United States Department of Agriculture, New York.
- Percival, M.S. (1965). Floral Biology. London: Pergamon Press Ltd.
- Pimentel, R.B. (1980). Floral biology, fruit set and pollen fertility studies on *Sandoricum koetjape* (Burm.f.) Merr. Special Problem. Department of Horticulture, College of Agriculture, University of the Philippines. Los Banos, Philippines.
- Sotto, R.C. (1991). *Sandoricum koetjape* (Burm.f.) Merr. In : Verheij, E.W.M. and Coronel. R.E. (eds.). Plant Resources of South East Asia. No.2. Edible Fruits and Nuts. Bogor, Indonesia: PROSEA Foundation.
- Stanley, R.G. and Linsens, H.F. (1974). Pollen : Biology, Biochemistry and Management. Berlin: Springer-Verlag.

การวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอล เมทานอล และคลอโรฟอร์ม ในเหล้าดองยา

Determination of Ethanol, Methanol and Chloroform Levels in Herbal Medicine Spirits

จินดา หวังบุญสกุล¹, ถนอม ขาวแก้ว¹ และ สุภาวดี ดาวดี¹

บทคัดย่อ

เหล้าดองยาเป็นเครื่องดื่มที่นิยมแพร่หลายโดยเฉพาะในหมู่ผู้ใช้แรงงานโดยการดัดแปลงผสมเหล้าที่มีขายในท้องตลาดกับส่วนประกอบอื่นๆ เช่น สมุนไพร น้ำผึ้ง ผู้ผลิตแต่ละรายจะโฆษณาสรรพคุณแตกต่างกันไป เหล้าดองยาเหล่านี้อาจมีสารที่ได้จากการเติมหรือการปนเปื้อนอยู่ เช่น เมทานอล และคลอโรฟอร์ม การทำวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อตรวจหาปริมาณเอทานอล เมทานอล และคลอโรฟอร์มจะได้เป็นแนวทางในการป้องกันและควบคุมปัญหาที่อาจเกิดตามมา

การวิจัยนี้ได้ทำการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณของเอทานอล เมทานอล และคลอโรฟอร์ม โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ร่วมกับการตรวจวัดด้วย FID (flame ionization detector) ใช้คอลัมน์ชนิด DB wax bonded polyethylene glycol capillary ยาว 30 เมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 0.25 มิลลิเมตร พิล์มหนา 0.25 ไมโครเมตร ใช้สารละลายไอโซบิวทานอลเป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (correlation coefficient) จากกราฟมาตรฐานของ เอทานอล เมทานอล และคลอโรฟอร์ม เท่ากับ 0.998 ± 0.001 , 0.996 ± 0.002 และ 0.998 ± 0.016 ตามลำดับ ความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ภายใน 1 วัน ของ เอทานอล เมทานอล และ คลอโรฟอร์ม มีค่า % RSD น้อยกว่า 5 ทุกตัว

จากการวิเคราะห์ตัวอย่างทั้งหมด 21 ตัวอย่าง พบว่า มีเอทานอลทุกตัวอย่าง โดยมีความเข้มข้นระหว่าง 6 - 39 % โดยปริมาตร ไม่พบการปนเปื้อนของเมทานอล แต่พบสารปรุงแต่งคลอโรฟอร์มถึง 16 ตัวอย่าง โดยมีความเข้มข้นระหว่าง 0.04-0.12 % โดยปริมาตร ระดับที่สูงของแอลกอฮอล์ซึ่งใกล้เคียงกับเหล้าชนิดวิสกี และคลอโรฟอร์มที่ตรวจพบนี้ จะก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพหากบริโภคเป็นประจำ และในปริมาณที่มาก จึงควรมีการณรงค์เพื่อสร้างความเข้าใจถึงผลเสียที่อาจเกิดขึ้น ทำการป้องกันและควบคุมปัญหานี้โดยเร็ว

¹ ภาควิชาเภสัชเคมี คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ขอนแก่น 40002

Abstract

Herbal medicine spirit is a kind of favorite drinks among the laborers. The composition of each formula may be different. The main ingredients are alcohol and various kinds of herbal medicines. This project aims to determine the concentration of chloroform and methanol which were found to be the most common additive and adulterant, respectively.

A gas chromatograph equipped with flame ionization detector was used. A GC capillary column (30 m in length, 0.25 mm in outer diameter and 0.25 μ m in film thickness) was DB wax bonded polyethylene glycol. Isobutanol was used as an internal standard. Correlation coefficient (r^2) from the calibration curves of ethanol, methanol and chloroform were 0.998 ± 0.001 , 0.996 ± 0.002 and 0.998 ± 0.016 , respectively. Precision within day of the method for ethanol, methanol and chloroform gave %RSD of less than 5 in every compound.

Ethanol was found in all 21 samples at the level between 6 and 39 % (v/v). Contamination from methanol was not detected. However, chloroform was detected in 16 samples at the level between 0.04 and 0.12 % (v/v). The level of ethanol as high as that found in whisky and the level of chloroform detected will be harmful to health after regularly drinking certain herbal medicine spirits. A campaign of their health hazard in parallel to protection against and control of the problems should be done.

บทนำ

เครื่องดื่มที่มีแอลกอฮอล์เป็นส่วนประกอบอยู่ในปัจจุบันพบมากมายหลายรูปแบบ มีการประยุกต์เติมสารต่างๆ เพื่อปรับแต่ง รสชาติ ความแรง สี กลิ่น และอื่นๆ ทว่าการเติมสารลงไปโดยไม่รู้เท่าทัน อาจมีผลต่อสุขภาพของร่างกายทั้งในทางที่ดีขึ้น หรือมีโทษต่อร่างกายก็เป็นได้

เครื่องดื่มซึ่งมีการปรับแต่งกลิ่น รส และสี โดยใช้สมุนไพร มีชื่อเรียกทั่วไปว่า เหล้าตองยา หรือ สุตรเย็น โดยจะบริโภคแล้วตามด้วยน้ำสมุนไพร เช่น น้ำมะตูมร้อน การเตรียมเครื่องดื่มดังกล่าวทำได้จากการสกัดสารสมุนไพร อาจโดยการต้มหรือหมัก เรียกส่วนนี้ว่า หัวเชื้อยาตอง และเมื่อจะบริโภคก็นำมาผสมกับเหล้าที่มีขายอยู่ในท้องตลาด และบริโภคทันที มักจะมีรสหวาน โฉงคอ และเย็น จากความนิยมรสชาตินี้เอง ทำให้มีผู้ผลิตบางรายใช้สารที่มีคุณสมบัติอื่นแทนการใช้หัวเชื้อยาตอง สารดังกล่าวคือ คลอโรฟอร์ม (chloroform) ซึ่งเป็นของเหลวใส ไม่มีสี รสหวาน และรู้สึกเย็นเมื่อดื่ม คลอโรฟอร์มเป็นสารที่นิยมใส่กันอย่างแพร่หลายในหมู่ผู้ผลิต โดยปราศจากความเข้าใจถึงผลที่มีต่อสุขภาพที่อาจเกิดขึ้นตามมาได้

คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ มีลักษณะเป็นของเหลว ใส ไม่มีสี ระเหยได้ง่าย ละลายไขมันได้ดี ถูกดูดซึมได้ดี ทั้งทางปอด ทางเดินอาหาร และทางผิวหนัง ในอดีตเคยใช้เป็นยาดมสลบในการผ่าตัด เพราะคลอโรฟอร์มมีผลผ่อนคลายกล้ามเนื้อ กัดการทำงานของประสาทส่วนกลาง (Gilman, 1980) แต่มีช่วงความปลอดภัยสั้น ปัจจุบันเลิกใช้แล้ว เพราะความเข้มข้นดังกล่าวมีผลข้างเคียงต่อร่างกาย คือ เป็นพิษต่อตับ และไต ทำให้หัวใจเต้นไม่ปกติหรือหยุดเต้นได้ เกิดอาการความดันต่ำ และยังจัดอยู่

ในกลุ่มสารที่อาจก่อมะเร็งในมนุษย์ (IARC, 1987; USEPA, 2001) พบการเกิดเป็นพิษต่อเซลล์เรื้อรังในหนูที่ดื่มน้ำคลอโรฟอร์มขนาดมากกว่าหรือเท่ากับ 900 ppm (81 มก./กก./วัน) เป็นระยะเวลาสองปีติดต่อกัน (Hard et al., 2000) เมื่อได้รับคลอโรฟอร์มทางปาก ปริมาณที่ทำให้ตายได้คือ 10 มล. (0.5 ก./กก.) ส่วนทางหายใจคือ 40,000 ppm (Leikin and Paloucek, 1998) องค์การอาหารและยาของสหรัฐอเมริกา (US FDA) ได้ประกาศห้ามใช้คลอโรฟอร์มเป็นยา และเครื่องสำอางในมนุษย์ตั้งแต่ปี 1976 เป็นต้นมา

เมทานอล (methanol) เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ เป็นของเหลว ไม่มีสี ผสมเข้ากับน้ำได้ดี มีผลต่อร่างกายหากรับประทานในขนาด 8.8 กรัม จะเกิดความผิดปกติในการมองเห็น หรืออาจตาบอดได้ และขนาด 88-176 กรัม อาจถึงขั้นเสียชีวิตได้ (Gilman, 1980)

เอทานอล (ethanol) เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ เป็นของเหลว ไม่มีสี ผสมเข้ากับน้ำได้ดี หากรับประทานจะมีผลต่อร่างกาย คือ เกิดการกดระบบประสาทส่วนกลาง ขาดความตื่นตัว ซึ่งจะส่งผลอื่นตามมา เช่น อุบัติเหตุ การทะเลาะวิวาท และอาชญากรรม เป็นต้น หากดื่มเป็นประจำจะทำให้เป็นโรคพิษสุราเรื้อรัง และตับแข็ง (Gilman, 1980)

จากการศึกษาของ ปรีศนิยาภรณ์ นาชัย และคณะ (2537) พบการปนเปื้อนของเมทานอลในเหล้าดองยาที่สุ่มเก็บมาจากหลายอำเภอในจังหวัดขอนแก่น สุภาพดี ดาวดี และคณะ (2542) พบการปนเปื้อนของเมทานอลในยาธาตุน้ำแดง และยาขับลมเช่นกัน เมทานอลที่พบในทั้งสองกรณี แม้จะอยู่ในระดับที่ไม่เป็นอันตราย แต่แสดงว่าแอลกอฮอล์ที่ใช้ไม่มีความบริสุทธิ์เพียงพอที่จะใช้เป็นยาได้ นอกจากนี้ยังพบบางตัวอย่างมีเอทานอลอยู่ในระดับที่สูงกว่าในไวน์

คณะผู้วิจัยได้รับทราบมาว่า ผู้ผลิตเหล้าดองยามีการแอบเติมสารละลายคลอโรฟอร์มลงในเหล้าดองยา จึงเห็นสมควรตรวจพิสูจน์ โดยวัตถุประสงค์ของโครงการเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณ เอทานอล เมทานอล และ คลอโรฟอร์ม ในตัวอย่างเหล้าดองยาในเขตเทศบาลนครขอนแก่น และอำเภอเมือง จังหวัดสกลนคร ผลการศึกษานี้สามารถใช้เป็นแนวทางในการคุ้มครองผู้บริโภค และยังสามารถใช้ศึกษาหาความสัมพันธ์สาเหตุของอุบัติเหตุของการก่อโรคตับโดยเฉพาะมะเร็งต่อไป

อุปกรณ์และสารเคมี

ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Hewlett Packard รุ่น HP6890 ร่วมกับเครื่องตรวจวัด FID คอลัมน์เป็น DB wax bonded polyethylene glycol capillary ยาว 30 เมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 0.25 มิลลิเมตร ความหนาของฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร แก๊สพาใช้ในโตรเจน และฮีเลียมชนิดบริสุทธิ์สูง สารเคมีอื่นๆ ทุกชนิดที่ใช้เป็นชนิดสำหรับการวิเคราะห์ หรือคุณภาพที่สูงกว่า

วิธีการทดลอง

การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์

1. โดยการทดลองหาโปรแกรมอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแยกของสารละลายเอทานอล เมทานอล คลอโรฟอร์ม และ ไอโซบิวทานอล
2. การทดสอบความน่าเชื่อถือของวิธีวิเคราะห์ ในแง่ต่างๆ ดังนี้ คือ

2.1 การหาค่าความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ภายใน 1 วัน และระหว่างวัน โดยการสร้างกราฟมาตรฐานที่มี 5 ความเข้มข้นระหว่าง 0 - 40 % โดยปริมาตรของเอทานอล 0 - 4 % โดยปริมาตรของเมทานอล และ 0 - 0.8 % โดยปริมาตรของคลอโรฟอร์มในน้ำ โดยใช้สารละลายไอโซบิวทานอล ความเข้มข้น 1 % โดยปริมาตร เป็นสารมาตรฐานภายใน นำสารละลายที่เตรียมมา 1 ไมโครลิตร ฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แล้วสร้างกราฟมาตรฐานขึ้น จากสมการเส้นตรงพล็อตระหว่างค่าสัดส่วนพื้นที่ของพีค (สารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานภายใน) กับความเข้มข้นของสารมาตรฐาน

2.2 การหาค่าความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ โดยการสร้างกราฟมาตรฐานที่มี 5 ความเข้มข้น ดังเช่น ข้อ 2.1 ใช้สารละลายไอโซบิวทานอล ความเข้มข้น 1 % โดยปริมาตร เป็นสารมาตรฐานภายใน และเตรียมสารละลายมาตรฐานของเอทานอล เมทานอล และ คลอโรฟอร์ม ความเข้มข้น 20, 2 และ 0.4 % โดยปริมาตร ในน้ำ ตามลำดับ นำสารละลายที่เตรียมมา 1 ไมโครลิตร ฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

การเก็บตัวอย่าง

ใช้วิธีการสุ่มเก็บตัวอย่างเหล้าตองยาในเขตเทศบาลนครขอนแก่น และตัวอย่างจากอำเภอเมืองจังหวัดสกลนคร

การวิเคราะห์ตัวอย่าง

สภาวะของโครมาโทกราฟี : อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน ตั้งไว้ให้ความดันคงที่ที่ 7.9 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

คอลัมน์ : DB wax bonded polyethylene glycol capillary ยาว 30 เมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 0.25 มิลลิเมตร ความหนาของฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร

อุณหภูมิตัว : เริ่มตั้งต้นที่ 80 องศาเซลเซียส นาน 1 นาที เพิ่มอุณหภูมิขึ้น 1 องศาเซลเซียส ต่อ 1 นาที จนถึง 85 องศาเซลเซียส คงที่ไว้ 1 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิขึ้น 5 องศาเซลเซียส ต่อ 1 นาที จนถึง 95 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิทางเข้า : 150 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิเครื่องตรวจจับ : 200 องศาเซลเซียส

เครื่องตรวจจับ : FID

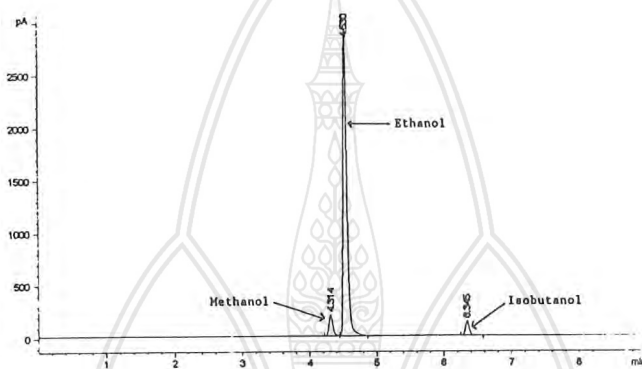
การฉีดตัวอย่าง : splitless 1 ไมโครลิตร

การเตรียมตัวอย่าง

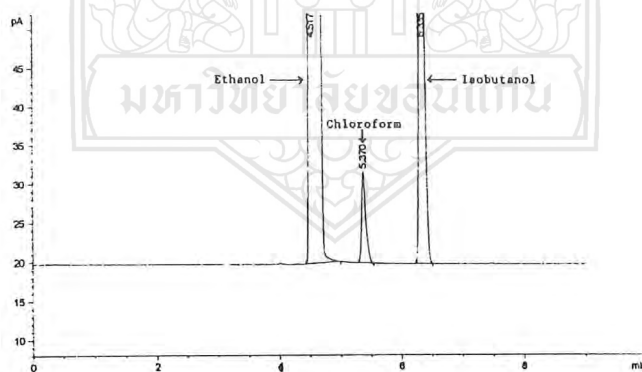
เขย่าขวดตัวอย่าง นำมากรองผ่านกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 1 ดูดมา 10 มิลลิลิตร เติม 0.1 มิลลิลิตร ของสารละลายไอโซบิวทานอล (สารมาตรฐานภายใน) เขย่าให้เข้ากัน นำ 1 ไมโครลิตร ฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แล้วหาปริมาณโดยการคำนวณเทียบกับกราฟมาตรฐาน

ผลการทดลอง

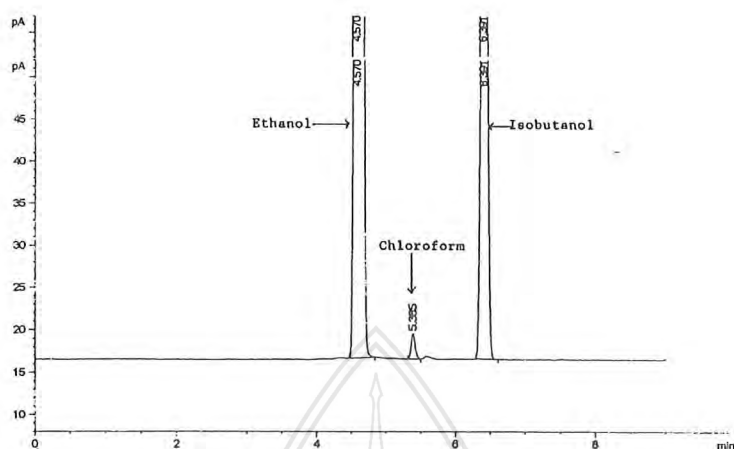
ในการหาโปรแกรมอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแยกของสารละลายเอทานอล เมทานอล คลอโรฟอร์ม และไอโซบิวทานอล พบว่า โปรแกรมอุณหภูมิที่ใช้ คือ เริ่มต้นที่ 80 องศาเซลเซียส นาน 1 นาที เพิ่มอุณหภูมิขึ้น 1 องศาเซลเซียสต่อ 1 นาที จนถึง 85 องศาเซลเซียส คงที่ไว้ 1 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิขึ้น 5 องศาเซลเซียสต่อ 1 นาที จนถึง 95 องศาเซลเซียส ตั้งอุณหภูมิทางเข้าไว้ที่ 150 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิเครื่องตรวจจับที่ 200 องศาเซลเซียส พบเวลาของการคงไว้ (retention time) ของสารละลายเอทานอล เอทานอล คลอโรฟอร์ม และไอโซบิวทานอล คือ 4.3 4.5 5.4 และ 6.3 นาที ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 1 และรูปที่ 2 สภาวะนี้เมื่อใช้โครมาโทกราฟีสารตัวอย่างจะได้ดังรูปที่ 3



รูปที่ 1 โครมาโทแกรม แสดงการแยกออกจากกันของ เมทานอล เอทานอล และ ไอโซบิวทานอล โดยใช้ แก๊สโครมาโทกราฟี มีเวลาของการคงไว้ที่ 4.3 4.5 และ 6.3 นาที ตามลำดับ



รูปที่ 2 โครมาโทแกรมแสดงการแยกออกจากกันของ เอทานอล คลอโรฟอร์ม และ ไอโซบิวทานอลโดยใช้ แก๊สโครมาโทกราฟี มีเวลาของการคงไว้ที่ 4.5 5.4 และ 6.3 นาที ตามลำดับ



รูปที่ 3 โครมาโทแกรมของตัวอย่างที่มีการใช้คลอโรฟอร์มเป็นสารเติมแต่ง โดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟี มีเวลาของการคงไว้ของ เอทานอล คลอโรฟอร์ม และ ไอโซบิวทานอล ที่ 4.5 5.4 และ 6.3 นาที ตามลำดับ

การทดสอบความน่าเชื่อถือของวิธีวิเคราะห์ พบความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ภายใน 1 วัน โดยใช้กราฟมาตรฐาน มีค่า% RSD ต่ำกว่า 5 ทุกตัว เนื่องจากคุณสมบัติระเหยง่ายของคลอโรฟอร์มทำให้วิธีการวิเคราะห์ระหว่างวันมีความแปรปรวนค่อนข้างสูง แต่ทุกตัวมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ที่สูงกว่า 0.995 ในทุกครั้งของการทดลอง ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 1 และตารางที่ 2 ความถูกต้องของวิธีที่วิเคราะห์ค่าความถูกต้องอยู่ในระดับ $\pm 10\%$ ซึ่งค่อนข้างสูง แต่พบว่า มีค่า % RSD ต่ำ และการทดลองทุกครั้งได้ใช้สารมาตรฐานภายใน ช่วยแก้ไขความบกพร่องที่เกิดขึ้น ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 3

คณะผู้วิจัยได้ทำการสุ่มตัวอย่างจากทุกร้านที่มีการขายเหล้าดองยาในเทศบาลนครขอนแก่น ได้มาจำนวนทั้งสิ้น 18 ตัวอย่าง นอกจากนี้ได้สุ่มตัวอย่างเพิ่มเติมจาก อำเภอเมือง จังหวัดสกลนคร อีกจำนวน 3 ตัวอย่าง รวมทั้งหมด 21 ตัวอย่าง รายชื่อ สถานที่ตั้งร้าน และสรรพคุณที่เขียนบอกไว้ข้างโหลดองยาได้แสดงไว้ดังตารางที่ 4

การตรวจวิเคราะห์หาปริมาณ เอทานอล เมทานอล และ คลอโรฟอร์ม ในตัวอย่างทั้งหมด 21 ตัวอย่าง โดยใช้วิธีวิเคราะห์ดังกล่าวข้างต้น พบว่า มีเอทานอลในทุกตัวอย่าง และมีความเข้มข้นระหว่าง 5-10% โดยปริมาตร (ในระดับเดียวกันกับที่พบในเบียร์) จำนวน 8 ตัวอย่าง 11-20% โดยปริมาตร (ในระดับเดียวกันกับที่พบในไวน์) จำนวน 9 ตัวอย่าง 21-30% โดยปริมาตร (ในระดับเดียวกันกับที่พบในเหล้าขาว) จำนวน 1 ตัวอย่าง และ 31- 40% โดยปริมาตร (ในระดับเดียวกันกับที่พบในวิสกี้) จำนวน 3 ตัวอย่าง ตรวจไม่พบการปนเปื้อนจากเมทานอลในตัวอย่าง และพบการเติมแต่งด้วยคลอโรฟอร์มใน 16 ตัวอย่าง โดยมีระดับความเข้มข้นระหว่าง 0.04-0.10% โดยปริมาตร ดังแสดงรายละเอียดไว้ในตารางที่ 5

ตารางที่ 1 แสดงการหาค่าความแม่นยำของการวิเคราะห์ใน 1 วันของการวิเคราะห์หาเอทานอล เมทานอล และ คลอโรฟอร์ม

สาร	Correlation coefficient (n = 5)	Calibration slope (n = 5)	%RSD calibration slope	Intercept (n = 5)
เอทานอล	0.998 ± 0.001	0.680 ± 0.011	1.69	0.490 ± 0.209
เมทานอล	0.996 ± 0.002	0.489 ± 0.013	2.65	0.033 ± 0.016
คลอโรฟอร์ม	0.998 ± 0.016	0.194 ± 0.004	2.06	0.001 ± 0.001

ตารางที่ 2 แสดงการหาค่าความแม่นยำของการวิเคราะห์ระหว่างวันของการวิเคราะห์หา เอทานอล เมทานอล และ คลอโรฟอร์ม

สาร	Correlation coefficient (n = 5)	Calibration slope (n = 5)	%RSD calibration slope	Intercept (n = 5)
เอทานอล	0.996 ± 0.002	0.830 ± 0.085	10.23	0.356 ± 0.303
เมทานอล	0.995 ± 0.004	0.611 ± 0.085	13.09	0.031 ± 0.025
คลอโรฟอร์ม	0.996 ± 0.003	0.185 ± 0.044	23.78	0.003 ± 0.002

ตารางที่ 3 แสดงการหาค่าความถูกต้องของการวิเคราะห์หาเอทานอล เมทานอล และคลอโรฟอร์ม

สาร (% ความเข้มข้นจริง)	% ความเข้มข้นที่พบ	% RSD
เอทานอล (20%)	22.315 ± 0.149	0.67
เมทานอล (2%)	2.080 ± 0.049	2.36
คลอโรฟอร์ม (0.4%)	0.358 ± 0.004	1.12

ตารางที่ 4 แสดงรายชื่อ ที่ตั้งร้านและสรรพคุณที่ระบุไว้ข้างโหลเหล้าต้องยาในเขตเทศบาลนครขอนแก่น และอำเภอเมือง จังหวัดสกลนคร

ชื่อร้าน/ที่ขาย	ที่ตั้งของร้าน	สรรพคุณที่ระบุ
1. ยาดองชอยห้า	หลังโรงแรม Sofitel	ไม่ระบุ
2. วิกุลโกชนา	ริมบึงแก่นนคร	ไม่ระบุ
3. คาราโอเกะมิตรภาพ	ริมถนนมิตรภาพ ทางไปอุดรธานี	ไม่ระบุ
4. ลักษณะมิตรภาพ	ริมถนนมิตรภาพ ทางไปอุดรธานี	ไม่ระบุ
5. รวมเพื่อน	ถนนศรีจันทร์	ไม่ระบุ
6. ลายพราง	ถนนศรีจันทร์	ไม่ระบุ
7. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 1	ทิศตะวันตก บ.ช.ส ขอนแก่น	ไม่ระบุ

ตารางที่ 4 แสดงรายชื่อ ที่ตั้งร้าน และสรรพคุณที่ระบุไว้ข้างโหลเหล้าดองยาในเขตเทศบาลนครขอนแก่น และอำเภอเมือง จังหวัดสกลนคร (ต่อ)

ชื่อร้าน/ที่ขาย	ที่ตั้งของร้าน	สรรพคุณที่ระบุ
8. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 2	ทิศตะวันตก บ.ช.ส ขอนแก่น	ไม่ระบุ
9. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 3	ทิศตะวันตก บ.ช.ส ขอนแก่น	ไม่ระบุ
10. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 4	ทิศตะวันตก บ.ช.ส ขอนแก่น	ไม่ระบุ
11. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 5	ทิศตะวันตก บ.ช.ส ขอนแก่น	ไม่ระบุ
12. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 6	ทิศตะวันตก บ.ช.ส ขอนแก่น	ไม่ระบุ
13. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 7	ทิศตะวันตก บ.ช.ส ขอนแก่น	ไม่ระบุ
14. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 8	ทิศตะวันตก บ.ช.ส ขอนแก่น	ไม่ระบุ
15. โดดเดี่ยว	เยื้องโรงพยาบาลศูนย์ขอนแก่น	ไม่ระบุ
16. กำลังช้างสาร	สกลนคร	แก้ปวดเมื่อย เพิ่มกำหนด
17. พญาเท้าเอว	สกลนคร	แก้ปวดเมื่อย บำรุงเลือด
18. ม้ากระต๊อบ	สกลนคร	แก้ปวดเมื่อย เพิ่มกำลังวังชา
19. ยาดองรถไฟ	สถานีรถไฟ	ไม่ระบุ
20. เตือนเพ็ญ	ถนนศรีจันทร์	ไม่ระบุ
21. โนนม่วง	ตลาดโนนม่วง ตำบล ศิลา	ไม่ระบุ

ตารางที่ 5 แสดงปริมาณเอทานอล เมทานอล และคลอโรฟอร์ม ที่ตรวจพบในตัวอย่าง

ชื่อร้าน / ที่ขาย	ความเข้มข้นร้อยละที่ตรวจวัดได้โดยปริมาตร		
	เอทานอล	เมทานอล	คลอโรฟอร์ม
1 ยาดองชอยห้า	10.352	-	0.044
2. วิกุลโกชนา	5.768	-	0.122
3. คาราโอเกะมิตรภาพ	10.467	-	0.072
4. ลักษณะมิตรภาพ	15.778	-	0.077
5. รวมเพื่อน	9.307	-	0.052
6. ลายพราง	11.410	-	0.065
7. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 1	16.210	-	0.054
8. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 2	17.791	-	0.055
9. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 3	14.533	-	-
10. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 4	8.122	-	0.086
11. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 5	13.552	-	-
12. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 6	17.583	-	0.054

ตารางที่ 5 แสดงปริมาณเอทานอล เมทานอล และคลอโรฟอร์ม ที่ตรวจพบในตัวอย่าง (ต่อ)

ชื่อร้าน / ที่ขาย	ความเข้มข้นร้อยละที่ตรวจวัดได้โดยปริมาตร		
	เอทานอล	เมทานอล	คลอโรฟอร์ม
13. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 7	11.069	-	0.096
14. ยาดอง บ.ช.ส ร้านที่ 8	8.115	-	0.057
15. โดดเดี่ยว	10.560	-	0.070
16. กำลังช้างสาร	36.385	-	0.076
17. พญาเท้าเอว	38.891	-	0.085
18. ม้ากระต๊อบโรง	37.180	-	0.103
19. ยาดองรดไฟ	11.565	-	-
20. เดือนเพ็ญ	6.181	-	-
21. โนนม่วง	24.887	-	-

วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

เอทานอลที่พบในตัวอย่างมีความเข้มข้นระหว่าง 5.8-38.9 % โดยปริมาตร มีถึง 4 ตัวอย่างที่มีความเข้มข้นมากกว่า 20% โดยปริมาตร หรือคิดเป็น 20% ของตัวอย่างทั้งหมด หากผู้บริโภคดื่มเป็นประจำจะมีผลเสียอย่างถึงต่อสุขภาพได้ เช่น เป็นโรคพิษสุราเรื้อรัง ตับแข็ง เป็นต้น นอกจากนั้น อาจเป็นต้นเหตุของการเกิดปัญหาสังคมต่าง ๆ

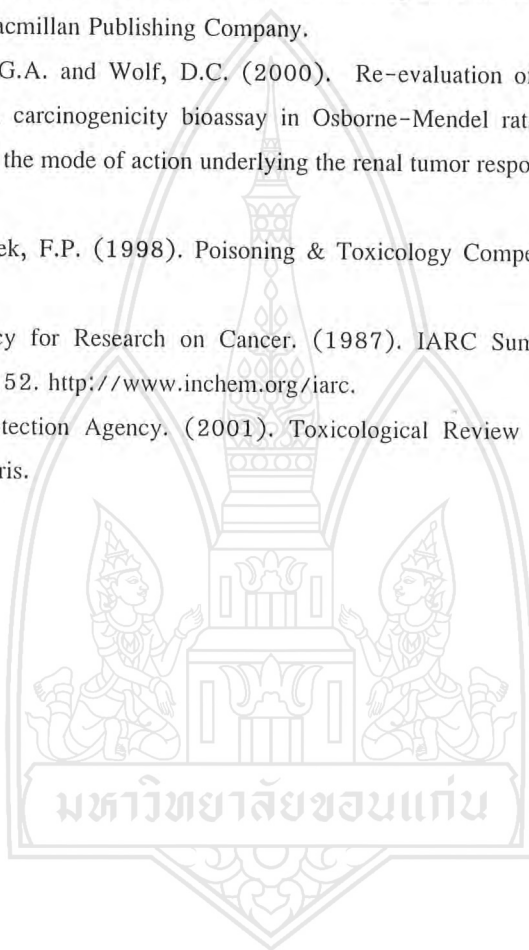
การทดลองนี้ตรวจไม่พบการปนเปื้อนจากเมทานอลในทุกตัวอย่าง อาจเป็นเพราะวิธีการตรวจวัดในที่นี้มีความไวไม่เพียงพอ หรืออาจเป็นเพราะผู้ผลิตใช้แอลกอฮอล์ชนิดดีในการผลิตก็เป็นได้

ตรวจพบสารเติมแต่งจากคลอโรฟอร์มจำนวน 16 ตัวอย่าง หรือคิดเป็น 76 % ของตัวอย่างทั้งหมด ในจำนวนนี้ พบ 2 ตัวอย่าง หรือคิดเป็น 9.52% ที่มีความเข้มข้นสูงถึง 0.1 % โดยปริมาตร หากมีการบริโภคปริมาณมากในคราวเดียวกัน (ประมาณ 10 ลิตร หรือเท่ากับ 10 มิลลิลิตรของคลอโรฟอร์ม) อาจทำให้เสียชีวิตได้

จะเห็นได้ว่า การที่ผู้ผลิตยาดองเหล้าใส่แอลกอฮอล์ในปริมาณมาก และการเติมแต่งรสชาติด้วยคลอโรฟอร์มในเหล้าดองยาเพียงเพื่อให้เหล้าดองยาขายดี เป็นที่นิยม โดยรู้เท่าไม่ถึงการณ์ของอันตรายที่อาจเกิดขึ้นต่อสุขภาพของผู้บริโภค ลำพังเอทานอลก็ก่อให้เกิดการติดสุราเรื้อรังและตับแข็งได้ สารคลอโรฟอร์มเองก็มีพิษต่อดับ ดังนั้น การได้รับสารทั้งสองร่วมกันจึงเป็นอันตรายยิ่ง การแก้ปัญหาหนี้ไม่ควรแก้แค่ที่ปลายเหตุ แต่เจ้าหน้าที่ที่เกี่ยวข้องควรช่วยแก้ปัญหาจากต้นเหตุในทุกๆ ด้านอย่างจริงจัง คือ ให้ความรู้ ความเข้าใจถึงอันตรายของสารเติมแต่งชนิดต่างๆ แก่ผู้ผลิต ผู้ขาย และผู้บริโภคพร้อมกันไป ซึ่งยังเป็นการเสริมสร้างระบบการคุ้มครองผู้บริโภคในระดับชุมชนได้เป็นอย่างดี

เอกสารอ้างอิง

- ปรีศนิยาภรณ์ นาชัย, ปิยดา ต่อบงศ์ และ มัณฑนา ชนาเทพพร. (2537). การวิเคราะห์หาปริมาณอัลกอฮอล์ในยาตองเหล้า. ปัญหาพิเศษทางเภสัชศาสตร์ คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- สุภาวดี ดาวดี, จินดา หวังบุญสกุล และ กนกวรรณ จารุกัจจ. (2542). การหาปริมาณและชนิดอัลกอฮอล์ในยาธาตุน้ำแดงและยา ขับลม โดยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีร่วมกับแมสสเปคโตรเมตรี. วารสารวิจัย มข. 4(2) : 91-98.
- Gilman, A.G. (1980). Goodman and Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics. 6th edition. New York : Macmillan Publishing Company.
- Hard, G.C., Boorman, G.A. and Wolf, D.C. (2000). Re-evaluation of the 2-year chloroform drinking water, carcinogenicity bioassay in Osborne-Mendel rats supports chronic renal tubule injury as the mode of action underlying the renal tumor response. Toxicol. Sci. 53(2) :237-244.
- Leikin, J.B. and Paloucek, F.P. (1998). Poisoning & Toxicology Compendium. Hudson, Ohio: Lexi-Comp.
- The International Agency for Research on Cancer. (1987). IARC Summary and Evaluation, Supplement 7:152. <http://www.inchem.org/iarc>.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2001). Toxicological Review of Chloroform. <http://www.epa.gov/iris>.



ข้อแนะนำในการเขียนบทความลงวารสาร วิทยาศาสตร์ มข.

ประเภทของเรื่องที่จะตีพิมพ์

1. รายงานผลวิจัยและค้นคว้าหรือการสำรวจที่ยังไม่เคยตีพิมพ์ในวารสารหรือหนังสืออื่นมาก่อน
2. บทความปริทัศน์ ได้แก่งานเขียนที่รวบรวมหรือเรียบเรียงจากเอกสารหรือหนังสือต่าง ๆ เพื่อเผยแพร่และฟื้นฟูงานด้านวิชาการระดับต่าง ๆ
3. บทความแสดงข้อคิดเห็นหรือข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์ในด้านวิชาการ เรื่องแปล ข่าววิชาการ ย่อความจากงานวิจัยหรือหนังสือใหม่ที่น่าสนใจ

รูปแบบของการเขียนและการเตรียมต้นฉบับ

1. ต้นฉบับ ต้องเป็นตัวพิมพ์ปกติ มีช่วงห่างระยะบรรทัดตามมาตรฐาน พิมพ์ลงในกระดาษขาว A4 (โรเนียวสัน) โดยใช้กระดาษหน้าเดียว ความยาวไม่เกิน 10 หน้า ส่งต้นฉบับ 2 ชุด หรือต้นฉบับพิมพ์ 1 ชุด และ Diskette ของบทความนั้น
2. ต้นฉบับ จะถูกพิจารณาโดยกองบรรณาธิการ และจะตอบรับการได้รับบทความโดยไม่ส่งต้นฉบับคืน ผู้เขียนควรจะทำสำเนาเก็บไว้เป็นหลักฐานของตนเอง 1 ฉบับ
3. ต้นฉบับ จะต้องมีความถูกต้องทั้งในด้านเนื้อหา และการใช้ภาษา รวมทั้งมีความสมบูรณ์ในรูปแบบพร้อมที่จะนำลงตีพิมพ์ได้
4. ชื่อเรื่อง ให้ใช้ภาษาไทยหรือภาษาอังกฤษ ไม่ยาวเกินไป และหลีกเลี่ยงการใช้คำย่อโดยไม่จำเป็น
5. ชื่อผู้เขียน เขียนชื่อภาษาไทยหรือภาษาอังกฤษพร้อมทั้งบอกสถานที่ทำงานให้ชัดเจน
6. เนื้อเรื่อง ใช้ได้ทั้งภาษาไทยล้วนหรือภาษาอังกฤษล้วน ถ้าใช้ภาษาไทย ภาษาอังกฤษที่ใช้ปนกับภาษาไทยนั้นให้พยายามแปลเป็นไทยเท่าที่จะทำได้และให้เขียนคำเดิมกำกับในวงเล็บ การทับศัพท์ภาษาอังกฤษตลอดทั้งการเขียนตัวสะกดการันต์ในภาษาไทยให้ใช้ตามแบบราชบัณฑิตยสถาน
7. ในกรณีของบทความวิจัย ต้องมีบทคัดย่อทั้งภาษาไทยและภาษาอังกฤษ และแบ่งเนื้อหาของบทความเป็นบทนำ วิธีดำเนินงาน ผลการวิเคราะห์ บทสรุปและวิจารณ์
8. เชิงอรรถ (footnote) ให้เฉพาะที่จำเป็นเพื่อขยายหรือให้รายละเอียดเพิ่มเติมแก้ไขความเฉพาะตอนในบทความ
9. ตารางและภาพประกอบ คำบรรยายประกอบตารางหรือภาพประกอบควรจะสั้นและชัดเจน ถ้าเป็นภาพถ่ายให้ใช้ภาพขาว - ดำ ขนาดโปสการ์ด ภาพเขียนลายเส้นควรเขียนด้วยหมึกดำ ภาพที่เขียนต้องชัดเจนและมีขนาดที่เหมาะสม
10. เอกสารอ้างอิง หรือบรรณานุกรม แนะนำให้เขียนตามแบบที่ทางวารสารกำหนด

ส่งต้นฉบับมาที่

กองบรรณาธิการวารสารวิทยาศาสตร์ มข.

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น 40002

อภิสิทธิ์ในการสำหรับผู้เขียน

เรื่องที่ได้รับการตีพิมพ์ ผู้เขียนจะได้รับวารสารฉบับนั้น 2 เล่ม และสำเนาพิมพ์อีก 15 ชุด

การเขียนเอกสารอ้างอิงในวารสารวิทยาศาสตร์ มข.

เอกสารอ้างอิง (Reference) หมายถึง เอกสารหรือส่วนหนึ่งของเอกสารที่อ้างอิงถึงหรือแปลมาโดยตรง การเขียนเอกสารอ้างอิงในเนื้อหา นั้น ให้ใช้ระบบชื่อและปี เช่น Williams (2001) รายงานว่า... หรือ ... (Williams, 2001) การเขียนเอกสารอ้างอิงในตอนท้ายบทความนั้น ให้ใส่เฉพาะเล่มที่มีการอ้างอิงไว้แล้ว ในเนื้อหาเท่านั้น

บรรณานุกรม (Bibliography) หมายถึง เอกสารที่ใช้อ้างอิงในลักษณะที่สรุปเป็นหลัก การหรือทฤษฎีโดยมิได้อ้างอิงหรือแปลมาโดยตรง จึงไม่ต้องอ้างอิงในเนื้อหา แต่สรุปรวมเป็นรายชื่อเอกสาร ในส่วนของบรรณานุกรมโดยคำนึงถึงลำดับตัวอักษร

การเขียนเอกสารอ้างอิง หรือบรรณานุกรม มีแนวทางการเขียนดังนี้

1. หนังสือ

ก. ภาษาไทย

ชื่อตัว นามสกุลของผู้แต่ง. (เลขปี พ.ศ.). ชื่อหนังสือ. (เล่มที่). (พิมพ์ครั้งที่). เมืองที่พิมพ์ : โรงพิมพ์ หรือ สำนักพิมพ์. เลขหน้าเริ่มต้น-เลขหน้าสุดท้ายที่อ้างอิง.

ข. ภาษาอังกฤษ

ชื่อสกุล, อักษรย่อชื่อต้น. อักษรย่อชื่อรอง. (เลขปี ค.ศ.). ชื่อหนังสือ. (เล่มที่). (พิมพ์ครั้งที่). เมืองที่พิมพ์ : โรงพิมพ์ หรือสำนักงานพิมพ์. เลขหน้าเริ่มต้น-เลขหน้าสุดท้ายที่อ้างอิง.

2. เอกสารราชการ

ชื่อหน่วยราชการ. (เลขปี พ.ศ. หรือ ค.ศ.). ชื่อเรื่อง. ชื่อหนังสือ. เมืองที่พิมพ์ : โรงพิมพ์ หรือสำนักพิมพ์.

3. วารสาร

ก. ภาษาไทย

ชื่อตัว นามสกุลของผู้แต่ง. (เลขปี พ.ศ.). ชื่อบทความ. ชื่อวารสาร. เล่มที่ (ฉบับที่) : เลขหน้าเริ่มต้น-เลขหน้าสุดท้าย.

ข. ภาษาอังกฤษ

ชื่อสกุล, อักษรย่อชื่อต้น. อักษรย่อชื่อรอง. (เลขปี ค.ศ.). ชื่อบทความ. ชื่อวารสาร. เล่มที่ (ฉบับที่) : เลขหน้าเริ่มต้น-เลขหน้าสุดท้าย.

หมายเหตุ

1. กรณีที่เป็นเอกสารอ้างอิงจากแหล่งอื่น ๆ นอกเหนือจากที่กำหนดข้างต้น เช่น จุลสาร, หนังสือพิมพ์ ฯลฯ ให้ยึดหลักการเขียนตามแบบข้างต้นโดยอนุโลม
2. กรณีที่มีผู้เขียน 2 คน ให้เขียนตามแบบของผู้เขียนคนแรก แต่ให้เติมคำว่า “และ” หรือ “and” หน้าชื่อสุดท้ายในกรณีของภาษาไทย หรือภาษาอังกฤษตามลำดับ
3. กรณีที่มีผู้เขียนมากกว่า 2 คนขึ้นไป ให้ใส่เฉพาะผู้แต่งชื่อแรกและใส่คำว่า “และคณะ” หรือ “et al.” ในกรณีของภาษาไทย หรือภาษาอังกฤษตามลำดับ (เฉพาะในเนื้อหาเท่านั้น)
4. ถ้าเอกสารที่ถูกอ้างอิงอยู่ในระหว่างตีพิมพ์ ให้บอกรายละเอียดมากที่สุดและใช้คำว่า “ระหว่างตีพิมพ์” หรือ “in press” ในกรณีของภาษาไทย หรือภาษาอังกฤษตามลำดับ โดยวงเล็บต่อท้ายเอกสารอ้างอิงนั้น

