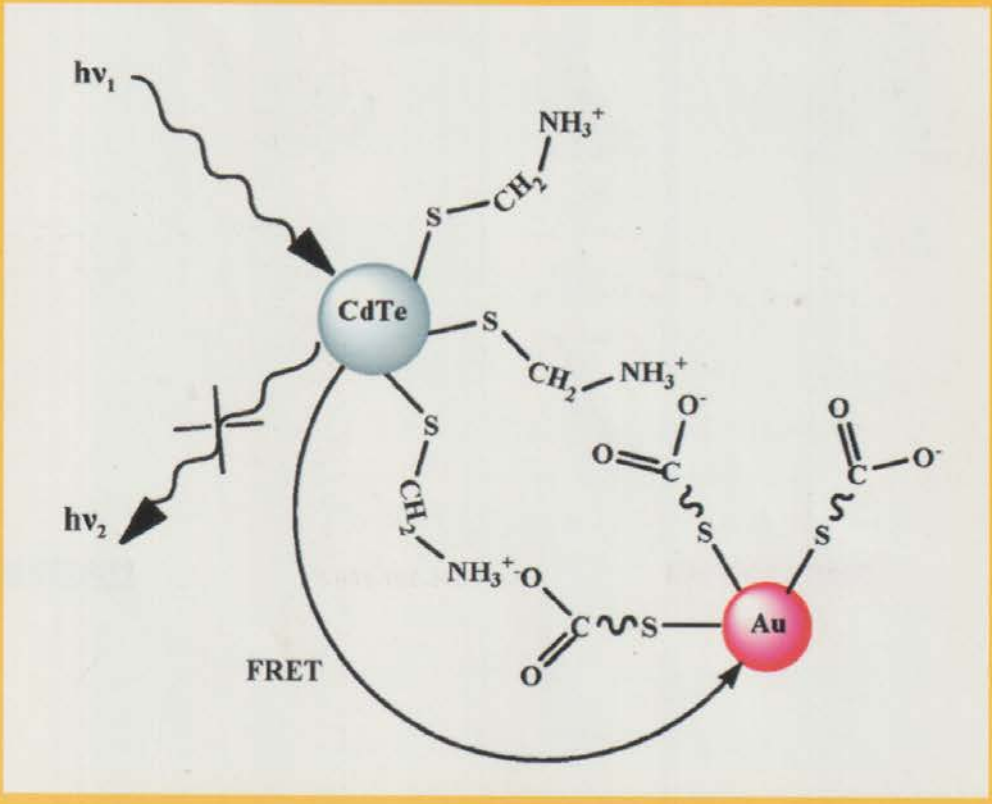
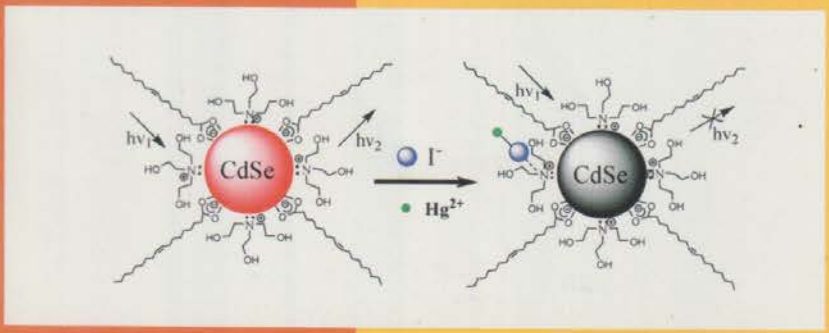
KKU SCIENCE JOURNAL

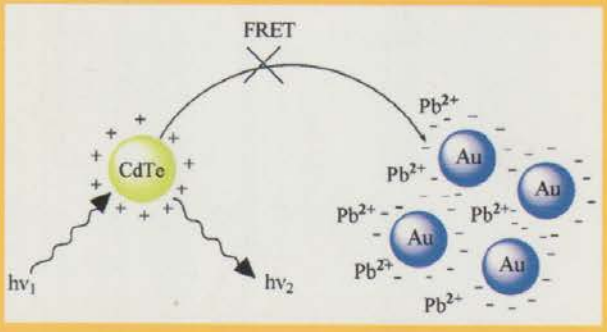
# วารสารวิทยาศาสตร์ มข.

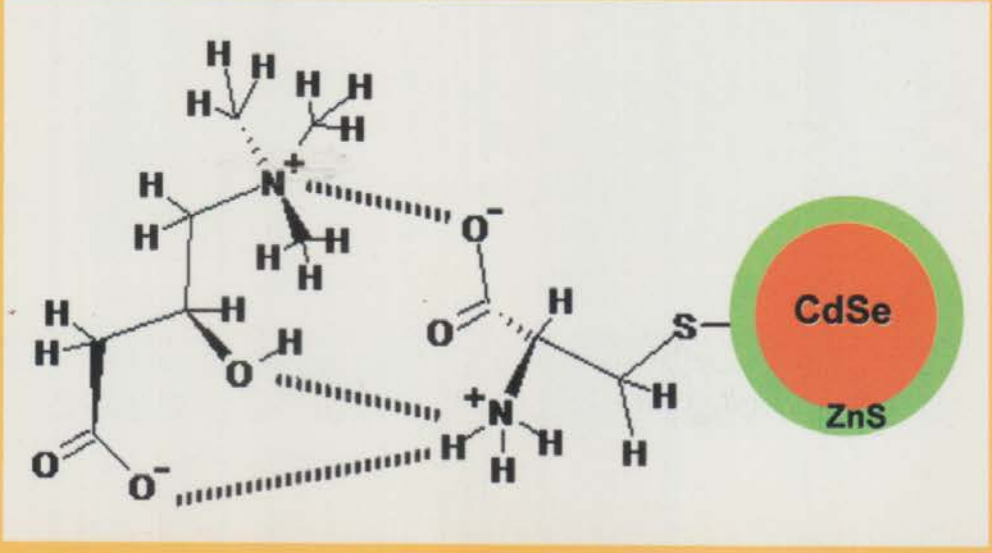
ปีที่ 38 ฉบับที่ 3 (ก.ค. - ก.ย. 2553) Vol. 38 No. 3 (Jul. - Sep. 2010)

ISSN : 0125-2364



KKU SCIENCE JOURNAL
วารสารวิทยาศาสตร์ มข.
ปีที่ 38 ฉบับที่ 3 (ม.ค. - ก.ย. 53) Vol. 38 No. 3 (Jul. - Sep. 2010)
ISSN 0125 - 2364

**เจ้าของ**

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**สำนักงาน**

คณะวิทยาศาสตร์ ตึก 6 มหาวิทยาลัยขอนแก่น
อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40002
โทรศัพท์ 0-4320-2372 โทรสาร 0-4320-2371

**วัตถุประสงค์**

1. เพื่อส่งเสริมและเผยแพร่วิทยาการในสาขาวิชาต่าง ๆ ทางด้านวิทยาศาสตร์
2. เพื่อเผยแพร่ผลงานทางด้านการวิจัย และการศึกษา ค้นคว้าของอาจารย์และนักศึกษา
3. เพื่อเป็นสื่อกลางการแลกเปลี่ยนความรู้ และแนวความคิดทางวิชาการระหว่างอาจารย์ นักศึกษา และผู้สนใจ ทั้งภายในและภายนอกสถาบัน

**กำหนดออก** ปีละ 4 ฉบับ

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



**"ได้รับทุนอุดหนุนจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา"**

# สารบัญ Table of Contents

KKU SCIENCE JOURNAL

วารสารวิทยาศาสตร์ มข.

ปีที่ 38 ฉบับที่ 3 (ก.ค. - ก.ย. 53) Vol. 38 No. 3 (Jul. - Sep. 2010)

ISSN 0125 - 2364

**บรรณาธิการแถลง**

**บทความ**

# สารบัญ Table of Contents

KKU SCIENCE JOURNAL
วารสารวิทยาศาสตร์ มข.
ปีที่ 38 ฉบับที่ 3 (ก.ค. - ก.ย. 53) Vol. 38 No. 3 (Jul. - Sep. 2010)
ISSN 0125 - 2364

## บทความ



## งานวิจัย

# สารบัญ Table of Contents

KKU SCIENCE JOURNAL

วารสารวิทยาศาสตร์ มข.

ปีที่ 38 ฉบับที่ 3 (ก.ค. - ก.ย. 53) Vol. 38 No. 3 (Jul. - Sep. 2010)

ISSN 0125 - 2364

## งานวิจัย

# สารบัญ Table of Contents

KKU SCIENCE JOURNAL

วารสารวิทยาศาสตร์ มข.

ปีที่ 38 ฉบับที่ 3 (ก.ค. - ก.ย. 53) Vol. 38 No. 3 (Jul. - Sep. 2010)

ISSN 0125 - 2364

## งานวิจัย

KKU SCIENCE JOURNAL
วารสารวิทยาศาสตร์ มข.
ปีที่ 38 ฉบับที่ 3 (ก.ค. - ก.ย. 53) Vol. 38 No. 3 (Jul. - Sep. 2010)
ISSN 0125 - 2364

**Publisher**

Faculty of Science, Khon Kaen University, Thailand.

**Office**

Faculty of Science, Building 6, Khon Kaen University. Khon Kaen Thailand, 40002
Tel. 0-4320-2372 Fax 0-4320-2371

**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



**" With the Financial Support of the Commission on Higher Education "**

# บรรณาธิการแถลง

***เรียน*** **ท่านผู้อ่านที่เคารพรักทุกท่าน**

เป็นฉบับที่ 3 ของปีแล้วนะคะ และคาดว่าค่า Impact factor ของวารสารเราปี 2552 คงออกแล้ว คงจะทำให้ท่านผู้อ่านและสมาชิกทุกท่านพอใจบ้างไม่มากก็น้อยนะคะ อย่างไรก็ตาม กองบรรณาธิการก็ยืนยันค่ะว่า จะทำให้วารสารของเราก้าวเข้าสู่ความเป็นนานาชาติให้มากขึ้น และขอต้อนรับและเชิญชวนให้สมาชิกทุกท่านส่งบทความปริทัศน์หรือบทความวิจัยที่เป็นต้นฉบับเป็นภาษาอังกฤษมานะคะ

ขอบพระคุณค่ะ

**สมปอง ธรรมศิริรักษ์**

ว.วิทย. มข. 38(3) 303-312 (2553) KKU Sci. J.38(3) 303-312 (2010)

# ฮีโมโกลบินจระเข้: การนำไปใช้ประโยชน์

# Application of Crocodile Hemoglobin

*ปรียานันท์ อันวิเศษ [1] จินดา จันดาเรือง [1]*
*ทัย กาบบัว [1] และ สมปอง ธรรมศิริรักษ์ [1*]*

## บทนำ

จระเข้นับว่าเป็นสัตว์เศรษฐกิจที่มีการเพาะเลี้ยงจำนวนมากในประเทศไทย ปัจจุบันจระเข้กลายเป็นสัตว์เศรษฐกิจระดับชาติที่ได้รับความนิยมในการเพาะเลี้ยงอย่างกว้างขวาง นอกจากเนื้อและหนังซึ่งเป็นส่วนที่มีการแปรรูปเป็นหลักแล้ว พบว่ายังมีส่วนอื่นๆ ของจระเข้ที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมต่างๆได้มากมาย เช่น กระดูก ฟัน ไขมัน และ เครื่องใน อย่างไรก็ตามพบว่า เลือดจระเข้ซึ่งเป็นผลผลิตที่เหลือจากอุตสาหกรรมดังกล่าวมีการนำไปใช้ประโยชน์น้อยมาก ทั้งนี้จระเข้มีความสามารถในการป้องกันตัวเองจากการบุกรุกของเชื้อแบคทีเรียโดยจะเห็นได้จากการที่จระเข้สามารถอยู่ในสภาวะแวดล้อมที่มีเชื้อโรคจำนวนมาก และเมื่อเกิดบาดแผลจากการต่อสู้กันเองแผลที่เกิดขึ้นก็สามารถหายสนิทได้เองโดยไม่มีการติดเชื้อ ทั้งนี้อาจมีผลเนื่องมาจากส่วนประกอบภายในเลือดจระเข้ซึ่งทำให้จระเข้สามารถป้องกันตัวเองจากการบุกรุกของเชื้อจุลินทรีย์ก่อโรคได้ ในปี 1995 Komiyama ได้ตีพิมพ์ผลงานวิจัยเกี่ยวกับความสามารถของจระเข้ในการดำน้ำได้เป็นเวลานาน ซึ่งให้เหตุผลว่า อาจเป็นเพราะเลือดจระเข้น่าจะมีฮีโมโกลบินที่มีโครงสร้างที่พิเศษจึงทำให้ฮีโมโกลบินจระเข้มีประสิทธิภาพในการจับและปลดปล่อยออกซิเจนได้ดีกว่ามนุษย์ หลังจากนั้นฮีโมโกลบินจระเข้จึงกลายเป็นโปรตีนที่น่าจับตามองจากนักวิจัยอย่างต่อเนื่อง

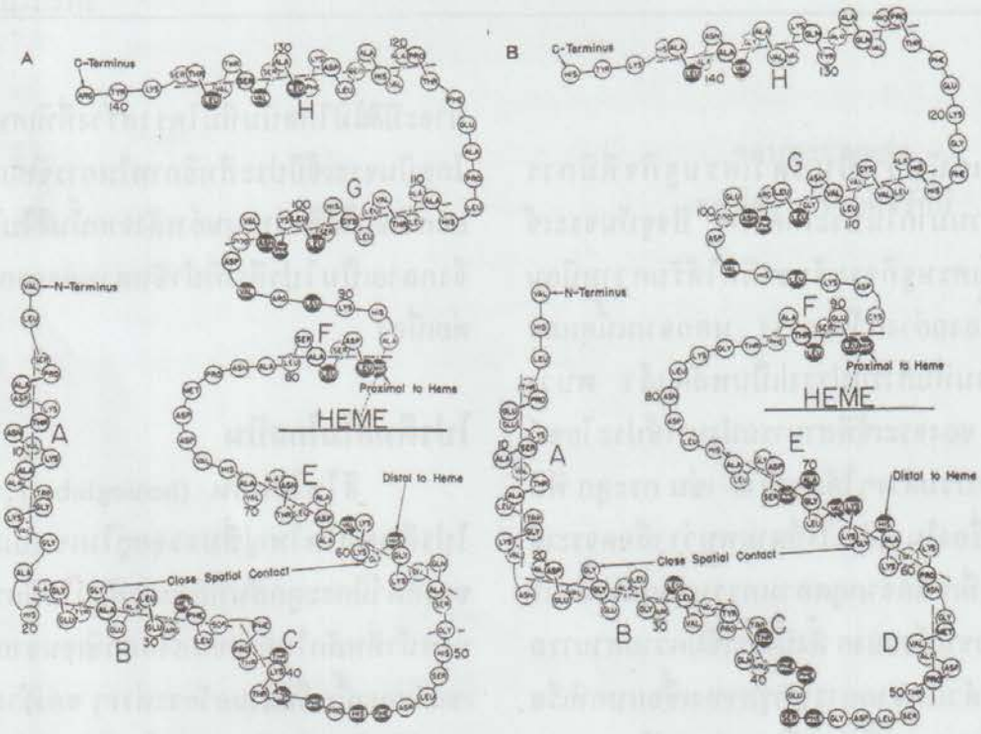
## โปรตีนฮีโมโกลบิน

ฮีโมโกลบิน (hemoglobin) เป็นเมทัลโลโปรตีนขนาดใหญ่ที่บรรจุอยู่ในเซลล์เม็ดเลือดแดงของสัตว์มีกระดูกสันหลังและสัตว์ไม่มีกระดูกสันหลัง ทำหน้าที่หลักในการขนส่งออกซิเจนจากปอดไปเลี้ยงเซลล์และเนื้อเยื่อตามอวัยวะต่างๆ ของร่างกาย โมเลกุลของฮีโมโกลบินมีรูปร่างเป็นก้อนกลม (globular) ประกอบด้วยสายพอลีเปปไทด์ 4 สาย คือ สายแอลฟา 2 สาย ($\alpha$-globin) และสายเบต้า 2 สาย ($\beta$-globin) แต่ละสายจะจับกับส่วนที่ไม่ใช่โปรตีนที่เรียกว่า ฮีม (heme) ซึ่งทำหน้าที่จับกับออกซิเจนผ่านอะตอมของเหล็กเฟอร์รัส ($Fe^{2+}$) โครงสร้างสามมิติของแต่ละสายพอลีเปปไทด์ประกอบด้วย 8 เกลียวเฮลิกซ์มาประกอบรวมกันเป็นเตตระเมอร์ (tetramer) หรือ 4 หน่วยย่อย (subunit)

[1] กลุ่มวิจัยโปรตีนและโปรติโอมิกส์ ภาควิชาชีวเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น 40002

* Corresponding Author, E-mail : somkly@kku.ac.th

ฮีโมโกลบินถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1851 โดย Otto Funke นักสรีรวิทยาชาวเยอรมัน และในปี ค.ศ. 1959 Max Perutz นักชีวโมเลกุลชาวออสเตรีย สามารถศึกษาโครงสร้างระดับปฐมภูมิ (primary structure) ของฮีโมโกลบินมนุษย์ทั้งสายเบต้าและสายแอลฟาได้สำเร็จ (รูปที่ 1) เมื่อนำลำดับกรดอะมิโนมาเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างสายแอลฟาและสายเบต้า พบว่า ฮีโมโกลบินทั้งสองสายมีความคล้ายคลึงกันร้อยละ 60.4 โดยพบว่า ลำดับกรดอะมิโนที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงซึ่งมีความสำคัญต่อการจับกับออกซิเจนมีเพียง 2 ตำแหน่ง คือ 1. ฮีสทีดีนด้านใกล้ (proximal histidine) ที่ตำแหน่ง His 87 ของสายแอลฟา และ His 92 ของสายเบต้า 2. ฮีสทีดีนด้านไกล (distal histidine) ที่ตำแหน่ง His 58 ของสายแอลฟา และ His 63 ของสายเบต้า (รูปที่ 2) ในโครงรูปธรรมชาติของฮีโมโกลบินสายแอลฟาและสายเบต้าจะยึดกันด้วยแรงหลัก ได้แก่ แรงไฮโดรโฟบิก (hydrophobic) พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) แรงระหว่างประจุ (electrostatic bond) และแรงแวนเดอร์วาล์ว (Van der Waals forces)




**รูปที่ 1** แสดงโครงสร้างปฐมภูมิของสายแอลฟา (รูป A) และสายเบต้า (รูป B) ของฮีโมโกลบินมนุษย์ (ที่มา: Franklin Bunn and Forget. Hemoglobin: Molecular, Genetic and Clinical Aspects, 1986)

```
HbB_Human    1 MVHLTPEEKSAVTALWGKV--NVDEVGGEALGRLLVVYPWTQRFFESFGD   48
               || |:|.:|:.|.|.||||  :..|.|.|||.|:.:.:|.|:.:|..| |
HbA_Human    1 MV-LSPADKTNVKAAWGKVGAHAGEYGAEALERMFLSFPTTKTYFPHF-D   48

HbB_Human   49 LSTPDAVMGNPKVKAHGKKVLGAFSDGLAHLDNLKGTFATLSELHCDKLH   98
               ||     .|:.:|||.||||..|.:.:.:||:|:.....:.||:||..||.
HbA_Human   49 LS-----HGSAQVKGHGKKVADALTNAVAHVDDMPNALSALSDLHAHKLR   93

HbB_Human   99 VDPENFRLLGNVLVCVLAHHFGKEFTPPVQAAYQKVVAGVANALAHKYH  147
               |||.||:||.:.|:..||.|...||||.|.|:..|.:|.|:..|..||.
HbA_Human   94 VDPVNFKLLSHCLLVTLAAHLPAEFTPAVHASLDKFLASVSTVLTSKYR  142
```

**รูปที่ 2** แสดงการเปรียบเทียบ (pairwise alignment) ลำดับกรดอะมิโนสายแอลฟา (HbA) และสายเบต้า (HbB) ของฮีโมโกลบินมนุษย์

## ความสำคัญของฮีโมโกลบิน

ฮีโมโกลบินสามารถจับกับโมเลกุลออกซิเจนได้ 4 โมเลกุล โดยหลังจากที่ฮีโมโกลบินโมเลกุลแรกจับกับออกซิเจนแล้วจะมีผลทำให้โมเลกุลฮีโมโกลบินเปลี่ยนแปลงโครงรูปเหนี่ยวนำให้สามารถจับกับออกซิเจนได้อย่างต่อเนื่อง เรียกการทำงานแบบนี้ว่า "Positive cooperativity" หรือ "heme-heme interaction" (Monod et al., 1965) ความสามารถในการจับออกซิเจน (oxygen binding affinity) ของฮีโมโกลบินจะลดลงเมื่อได้รับอิทธิพลจากโมเลกุลต่างๆ ได้แก่ proton ions ($H^+$), carbon dioxide ($CO_2$), chloride ions ($Cl^-$) และ 2,3-bisphosphoglycerate (2,3-BPG) สาร 2,3-BPG ถือเป็นตัวควบคุมแบบอัลโลสเตอริค (allosteric modulator) ที่ให้ผลเชิงลบ เนื่องจากทำให้ความสามารถในการจับกับออกซิเจนของฮีโมโกลบินลดลง

จากการศึกษาพบว่า ในขณะที่ฮีโมโกลบินจับกับออกซิเจนในแต่ละโมเลกุลของฮีโมโกลบินจะปลดปล่อยไอออนของโปรตอนออกมา ส่งผลให้เกิดสภาวะที่มีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ในเซลล์ลดลง ทำให้ความสามารถในการจับกับออกซิเจนของฮีโมโกลบินลดลง นอกจากนี้ยังพบว่า กลไกการลดความสามารถในการจับกับออกซิเจนของฮีโมโกลบินโดยอิทธิพลของ $CO_2$ เกิดจาก 2 กระบวนการ คือ (Kilmartin and Rossi, 1969)

1. โดยทางอ้อม คือ เมื่อ $CO_2$ ละลายน้ำจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์หลัก ได้แก่ carbonate ion ($HCO_3^-$) และ proton ion ($H^+$) ซึ่งส่งผลให้ค่าความเป็นกรด-ด่างลดลง ทำให้ฮีโมโกลบินสามารถปลดปล่อยออกซิเจนได้ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า "Bohr effect" (สภาวะที่ pH มีผลต่อการปลดปล่อยออกซิเจน)

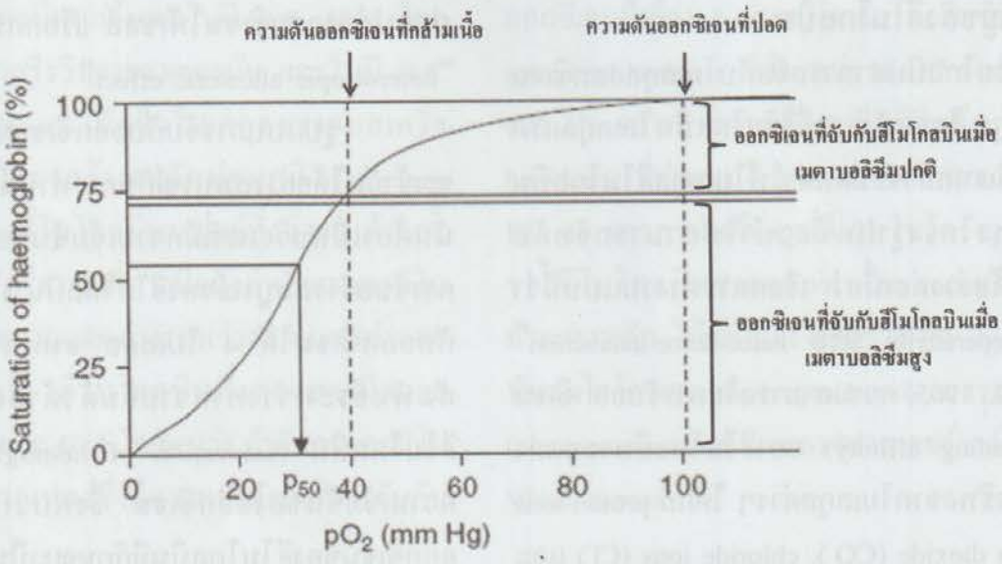
2. โดยทางตรงคือ โมเลกุลของ $CO_2$ จะจับกับหมู่ α-amino ในแต่ละหน่วยย่อยของฮีโมโกลบินทั้งสายแอลฟาและสายเบต้า ทำให้เกิดสารตัวกลาง คือ คาร์บามิโน (carbamino groups) ซึ่งสารตัวกลางนี้มีผลทำให้โมเลกุลฮีโมโกลบินคงตัวในรูปที (สภาวะที่ฮีโมโกลบินไม่สามารถจับกับออกซิเจน) และปลดปล่อยออกซิเจนให้เซลล์ เรียกกระบวนการนี้ว่า "heterotropic allosteric effect"

รูปแบบการจับกับออกซิเจนของฮีโมโกลบินจะเข้ากันได้อย่างสมบูรณ์กับการทำหน้าที่ภายในเซลล์นั้นต้องเป็นบริเวณที่มีความเข้มข้นของออกซิเจนสูง การจับอย่างสมบูรณ์ของฮีโมโกลบิน 1 โมเลกุลจะจับกับออกซิเจนได้ 4 โมเลกุล จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความอิ่มตัวด้วยออกซิเจนของฮีโมโกลบิน (saturation of hemoglobin) และค่าความเข้มข้นของออกซิเจน ซึ่งพบว่า ค่าการจับกับออกซิเจนของฮีโมโกลบินมีลักษณะเป็นแบบซิกมอยด์ (Sigmoid) โดยความสามารถในการจับกับออกซิเจนของฮีโมโกลบินขึ้นกับความเข้มข้นออกซิเจนและค่าความดันออกซิเจน โดยทั่วไปบริเวณกล้ามเนื้อเมื่อค่าความดันออกซิเจนลดลง พบว่าร่างกายจะเข้าสู่สภาวะเมทาบอลิซึมสูง เนื่องจากโมเลกุลของฮีโมโกลบินไม่สามารถจับออกซิเจนได้ครบทั้งสี่โมเลกุล ในทางตรงกันข้ามเมื่อค่าความดันออกซิเจนเพิ่มขึ้นที่ปอดพบว่า โมเลกุลของฮีโมโกลบินสามารถจับออกซิเจนได้สี่โมเลกุล ซึ่งส่งผลให้ค่าการอิ่มตัวด้วยออกซิเจนมีค่าร้อยละ 100 (รูปที่ 3)

## ฮีโมโกลบินของสัตว์เลื้อยคลาน

ฮีโมโกลบินเป็นโปรตีนที่เป็นองค์ประกอบในเซลล์เม็ดเลือดแดงทำหน้าที่ขนส่งออกซิเจน โดยทั่วไปเม็ดเลือดแดงในกลุ่มสัตว์เลี้ยงลูกด้วยน้ำนม (mammals) เมื่อโตเต็มที่จะไม่มีนิวเคลียส แต่เม็ดเลือดแดงในกลุ่มสัตว์เลื้อยคลานนั้นจะยังคงมีนิวเคลียส ส่วนใหญ่ฮีโมโกลบินของสัตว์เลื้อยคลานจะมีลักษณะเป็น multiple hemoglobin (Dessauer et al., 1957) โดยพบว่าฮีโมโกลบินของสัตว์เลื้อยคลานจะมีวิวัฒนาการในการสร้างสายโกลบินที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 1

นอกจากนี้ การศึกษาฮีโมโกลบินของเต่า งูจิ้งจก และจระเข้ พบว่า สามารถเกิดพันธะไดซัลไฟล์ (disulfide bridges) ภายในโครงสร้างได้ ทั้งนี้สัตว์




**รูปที่ 3** กราฟแสดงค่าการอิ่มตัวออกซิเจนของฮีโมโกลบิน

(ที่มา: Gaudard et al., 2003)

**ตารางที่ 1** แสดงฮีโมโกลบินของสัตว์เลื้อยคลาน

| สปีชีส์ (Species) | ประเภทของสายโกลบิน |
|---|---|
| สัตว์จำพวก งู จิ้งจก จิ้งเหลน อีกัวน่า | $\alpha^A, \alpha^D$ βI, βII, βIIa, βIIb |
| สัตว์จำพวกเต่า | $\alpha^A, \alpha^D$, β |
| นก | $\alpha^A, \alpha^D$, β |
| จระเข้ | $\alpha^A$, β |

(ที่มา: Gorr et al., 1998)

เลื้อยคลานสามารถใช้ ATP เป็นตัวควบคุมอันดับแรกในการจับกับออกซิเจนของฮีโมโกลบิน โดยพบว่าการจับกับออกซิเจนนั้นมีความสัมพันธ์กับ organic phosphates ที่เกิดจากกระบวนการเมทาบอลิซึมแบบใช้ออกซิเจน เช่น ไบคาร์บอเนตไอออน ($HCO^{-3}$) เป็นต้น อย่างไรก็ตามการศึกษาฮีโมโกลบินในจระเข้พบว่า ปัจจัยที่มีผลต่อการจับหรือปลดปล่อยออกซิเจนนั้นขึ้นอยู่กับไบคาร์บอเนตไอออนเท่านั้น ซึ่งส่งผลให้จระเข้สามารถอาศัยอยู่ในน้ำได้เป็นเวลานานกว่าสัตว์เลี้ยงลูกด้วยน้ำนมทั่วไป (Komiyama et al., 1995)

ฮีโมโกลบินจระเข้นั้นมีลักษณะที่แตกต่างจากฮีโมโกลบินในกลุ่มสัตว์เลื้อยคลานอื่นๆ และสัตว์น้ำบางชนิด เช่น โลมา (dolphins) วาฬ (whales) ซึ่งสัตว์น้ำเหล่านี้ดำน้ำได้นานเนื่องจากได้รับออกซิเจนจากไมโอโกลบินซึ่งมีมากในเซลล์กล้ามเนื้อ อย่างไรก็ตามพบว่า จระเข้ไม่มีไมโอโกลบินที่กล้ามเนื้อมากมายเช่นสัตว์น้ำเหล่านั้น แต่สามารถอาศัยในน้ำได้นาน เนื่องจากการทำงานของฮีโมโกลบินจระเข้เป็นผลมาจากไบคาร์บอเนตไอออน (Komiyama et al., 1995) โดยสามารถอธิบายด้วยเหตุผล ดังนี้

1. ไบคาร์บอเนตไอออนจะช่วยจับ (tapping) และเก็บโมเลกุลออกซิเจนในขณะที่ร่างกายมีการขนถ่ายคาร์บอนไดออกไซด์จากเลือดไปยังปอด

2. ไบคาร์บอเนตไอออนจะช่วยกระตุ้นให้ฮีโมโกลบินปลดปล่อยออกซิเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพเมื่อเซลล์อยู่ในสภาวะที่มีความดัน

ออกซิเจนสูง (high partial pressure of oxygen) ซึ่งพบว่า จระเข้สามารถใช้ออกซิเจนในกระแสเลือดได้ร้อยละ 100 ในขณะที่มนุษย์สามารถใช้ออกซิเจนได้เพียงร้อยละ 65 เท่านั้น (Rajesh and Vasantha, ICA News letter, 2003-2004)

กลไกการทำงานของไบคาร์บอเนตไอออนในการทำให้ฮีโมโกลบินจระเข้สามารถปลดปล่อยออกซิเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพ เริ่มจากสองโมเลกุลของไบคาร์บอเนตไอออนจะเข้ามาจับในสายเตตระเมอร์ของฮีโมโกลบินโดยแต่ละโมเลกุลของไบคาร์บอเนตไอออนจะจับสายเบต้าฮีโมโกลบินตรงตำแหน่ง β-EF6 ของกรดอะมิโนไลซีน (Lys) และกรดอะมิโนกลูตามิก (Glu) ของสายเบต้าอีกสายหนึ่ง (Franklin Bunn and Forget, 1986) นอกจากนี้ ในสิ่งมีชีวิตอื่นๆ ยังมีอีกหลายปัจจัยที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของการจับกันระหว่างฮีโมโกลบินกับออกซิเจน เช่น $H^+$, $CO_2$, $Cl^-$ และ Diphosphoglycerate อย่างไรก็ตาม ปัจจัยดังกล่าวนี้ไม่ได้มีผลต่อการทำงานของฮีโมโกลบินจระเข้ พบว่า มีเฉพาะไบคาร์บอเนตไอออนเท่านั้นที่เป็นปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการทำงานในการจับและปล่อยออกซิเจน (Perutz et al., 1981)

## การนำไปใช้ประโยชน์ของเลือดจระเข้

จระเข้เป็นสัตว์เศรษฐกิจที่นิยมเลี้ยงเพื่อการค้า โดยผลผลิตหลักที่มีการส่งออกไปยังต่างประเทศ ได้แก่ หนังจระเข้ หรือส่วนอื่นๆ เช่น เนื้อ กระดูก เครื่องใน รวมถึงเลือดจระเข้ โดยเฉพาะเลือดจระเข้นั้นเป็นผลผลิตที่เหลือจากอุตสาหกรรมการส่งออกดังกล่าว จากการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับคุณประโยชน์ในเลือดจระเข้ ทั้งที่เกี่ยวกับฮีโมโกลบินของจระเข้ที่น่าจะมีโครงสร้างพิเศษกว่าของมนุษย์ ซึ่งทำให้จระเข้สามารถดำน้ำได้เป็นเวลานานทั้งที่หายใจด้วยปอดเช่นเดียวกับมนุษย์ นอกจากนี้ เลือดจระเข้ยังมีองค์ประกอบของโปรตีนที่สำคัญหลายชนิดที่ทำให้จระเข้มีความสามารถในการป้องกันตัวเองจากการบุกรุกของเชื้อแบคทีเรียก่อโรค โดยจะเห็นได้จากกรณีที่เกิดการต่อสู้กันแล้วเกิดแผลขนาดใหญ่ จระเข้ตัวนั้นยังสามารถอาศัยอยู่ในน้ำที่มีเชื้อโรคจำนวนมากและแผลก็หายสนิทโดยไม่มีการติดเชื้อ จากผลงานวิจัยดังกล่าวทำให้ปัจจุบันประชาชนทั้งในและต่างประเทศนิยมนำเลือดจระเข้มาบริโภคเป็นอาหารเสริมบำรุงร่างกายและบริโภคเพื่อการบำบัดรักษาโรคมากขึ้น จากการศึกษาพบว่า สารอาหารสำคัญที่เป็นองค์ประกอบในเลือดจระเข้สามารถแสดงดังตารางที่ 2

**ตารางที่ 2** แสดงสารอาหารสำคัญที่เป็นองค์ประกอบในเลือดจระเข้

| สารอาหาร | ปริมาณ (มิลลิกรัม/100 กรัม) |
|---|---|
| โปรตีน | 83.1 |
| **เกลือแร่/แร่ธาตุ (Mineral)** | |
| เหล็ก | 164 |
| แคลเซียม | 90 |
| โซเดียม | 22.5 |
| ฟอสฟอรัส | 1,458 |
| แมกนีเซียม | 574 |

**ตารางที่ 2** แสดงสารอาหารสำคัญที่เป็นองค์ประกอบในเลือดจระเข้ (ต่อ)

| สารอาหาร | ปริมาณ (มิลลิกรัม/100 กรัม) |
|---|---|
| **วิตามิน (Vitamin)** | |
| วิตามิน เอ | 10.61 |
| วิตามิน บี1 | 0.17 |
| วิตามิน บี2 | 0.23 |
| วิตามิน บี6 | 0.22 |
| วิตามิน บี12 | 0.20 |

**ข้อมูลจาก**: หน่วยวิจัยจระเข้เพื่อประโยชน์การใช้ที่ยั่งยืน มก.

จะเห็นได้ว่า ปัจจุบันประเทศไทยมีการนำเลือดจระเข้ซึ่งเป็นเลือดรวม (whole blood) มาพัฒนาใช้เป็นผลิตภัณฑ์เสริมอาหารเพียงเท่านั้น ดังจะเห็นได้จากผลิตภัณฑ์จากเลือดจระเข้ที่ผลิตเพื่อจำหน่ายเป็นผลิตภัณฑ์เสริมอาหารในรูปแบบแคปซูลซึ่งได้รับการรับรองจากสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา (อย.) ดังแสดงในตารางที่ 3 แต่อย่างไรก็ตามพบว่าโปรตีนฮีโมโกลบินที่เป็นองค์ประกอบภายในเซลล์เม็ดเลือดแดงของจระเข้สายพันธุ์ไทยนั้นยังไม่ได้มีการนำมาพัฒนาใช้ ทั้งที่มีคุณสมบัติในเชิงหน้าที่การทำงานที่เด่นชัดและอุดมไปด้วยคุณค่าทางโภชนาการนานัปการ อีกทั้งยังมีความสามารถเป็นสารต้านเชื้อจุลินทรีย์ (antimicrobial substance) ที่ดีอีกด้วย

**ตารางที่ 3** แสดงตัวอย่างผลิตภัณฑ์แคปซูลเลือดจระเข้

| บริษัท | ยี่ห้อ (Brand name) | เลขที่ อย. |
|---|---|---|
| ศรีราชา โมด้า จำกัด | MODA PLAS | 20-2-04548-1-0001 |
| วานิไทย จำกัด | WaniThai | 10-1-04752-1-0001 |

## การนำไปใช้ประโยชน์ของฮีโมโกลบินจระเข้สายพันธุ์ไทย

จระเข้น้ำจืดสายพันธุ์ไทย (*Crocodylus siamensis*) เป็นสัตว์สมุนไพรชนิดหนึ่งที่ประชาชนทั้งภายในประเทศและต่างประเทศนำมาบริโภคเป็นอาหารเสริมเพื่อบำรุงร่างกาย นำมาใช้ในทางการแพทย์แผนโบราณ โดยเฉพาะในจีน ฮ่องกง และไต้หวัน นิยมบริโภคเลือดจระเข้เพื่อบรรเทาอาการหอบหืด บำรุงร่างกาย และช่วยเสริมสร้างภูมิคุ้มกันให้แก่ร่างกาย เลือดจระเข้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีการศึกษาพบว่ามีคุณสมบัติในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย ไวรัส และโปรโตซัว (Merchant et al., 2003) นอกจากนี้ เลือดจระเข้สายพันธุ์ไทยที่มีการศึกษาพบว่าสารออกฤทธิ์ทางชีวภาพจากเลือดของจระเข้ เช่น ซีรั่ม พลาสมา และสารสกัดเม็ดเลือดขาว สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อแบคทีเรียทั้งแกรมบวก แกรมลบ และเชื้อราได้ นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าฮีโมโกลบินจระเข้สายพันธุ์ไทยมีความสามารถต้านเชื้อแบคทีเรียกลุ่ม *Bacillus* spp. ได้ดีอีกด้วย (Pata and Thammasirirak, 2007)

แนวโน้มการศึกษาโปรตีนฮีโมโกลบิน โดยเฉพาะฮีโมโกลบินจระเข้กำลังได้รับความสนใจจากกลุ่มนักวิจัยเป็นอย่างมาก โดยส่วนใหญ่พบว่าจะศึกษาถึงบทบาทความสำคัญของฮีโมโกลบินในสองทิศทางหลัก กล่าวคือ คุณสมบัติในการขนส่งออกซิเจน ซึ่งทำให้สามารถพัฒนาใช้ฮีโมโกลบินเป็นสารทดแทนเลือด (blood substitute) และคุณสมบัติการเป็นสารต้านเชื้อจุลินทรีย์ (antimicrobial substance) ซึ่งทำให้สามารถพัฒนาใช้โปรตีนฮีโมโกลบินเพื่อบริโภคเป็นอาหารเสริมบำรุงสุขภาพ (supplementary food) เป็นต้น

## การพัฒนาใช้ฮีโมโกลบินเป็นสารทดแทนเลือด (Blood Substitute)

จากการศึกษาพบว่า ฮีโมโกลบินจระเข้มีประสิทธิภาพจับและปลดปล่อยออกซิเจนให้กับเซลล์เนื้อเยื่อได้ดีกว่าฮีโมโกลบินมนุษย์ (Komiyama et al., 1995) ทำให้นักวิจัยพยายามที่จะเพิ่มประสิทธิภาพการขนส่งออกซิเจนให้กับฮีโมโกลบิน การเพิ่มความสามารถในการขนส่งออกซิเจนให้กับฮีโมโกลบินสามารถทำได้สองลักษณะ (Gaudard et al., 2003) คือ กระตุ้นให้เซลล์เพิ่มกระบวนการในการสร้างฮีโมโกลบิน (direct action on hemoglobin) และการเปลี่ยนแปลงโมเลกุลฮีโมโกลบินให้มีประสิทธิภาพในการขนส่งออกซิเจน (indirect action on hemoglobin) เช่น การนำฮีโมโกลบินจระเข้มาปรับเปลี่ยนตรงตำแหน่งเฉพาะที่เกี่ยวข้องกับการจับและปลดปล่อยออกซิเจน (oxygen binding site) ให้เข้ากับฮีโมโกลบินของมนุษย์ (hemoglobin engineering) โดยการเปลี่ยนกรดอะมิโน 12 ตัว ภายในโมเลกุลฮีโมโกลบิน ทำให้สามารถพัฒนาเป็นสารเพิ่มปริมาณออกซิเจนให้กับนักดำน้ำที่เรียกว่า "Scuba hemoglobin" (Brunori et al., 1995) นอกจากนี้ ยังสามารถนำฮีโมโกลบินมาเชื่อมด้วยตัวพาออกซิเจน (oxygen carriers) เช่น perfluorinated compounds หรือการใช้สารเคมี เช่น glutaraldehyde, pyridoxal phosphate และ polyethylene glycol (Gaudard et al., 2003) ในการเพิ่มคุณสมบัติ polymerized ของฮีโมโกลบินเพื่อช่วยยืดอายุ (shelf life) ให้ฮีโมโกลบินสามารถอยู่ในระบบหมุนเวียนเลือด (intravascular space) ได้นานขึ้น ทำให้เพิ่มความสามารถและประสิทธิภาพในการขนส่งออกซิเจนให้กับฮีโมโกลบินได้ดีขึ้น

จากการศึกษาดังกล่าวทำให้สามารถพัฒนาฮีโมโกลบินปกติ (native hemoglobin) ให้กลายเป็นสารเพิ่มปริมาณออกซิเจนเพื่อใช้เป็นฮีโมโกลบินทางเลือกในการรักษาโรคที่เกี่ยวกับระบบเลือดต่างๆ เช่น โรคโลหิตจางเรื้อรัง (chronic anemia) และใช้สำหรับถ่ายเลือดในการผ่าตัดเพื่อการรักษาโรค เช่น โรคหัวใจ (cardiac disease) (Greenburg and Won Kim, 2004)

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการประยุกต์ใช้ฮีโมโกลบินที่ผ่านการทดลองทางคลินิกและใช้ในการรักษาโรค ได้แก่ PolyHeme®, Hemopure®(HBOC-201) และ HemoLink™ (Hb-raffimer) แสดงรายละเอียดดังตารางที่ 4 อย่างไรก็ตามพบว่า ปัจจุบันยังไม่มีรายงานการนำฮีโมโกลบินจระเข้โดยเฉพาะฮีโมโกลบินจระเข้สายพันธุ์ไทยมาประยุกต์ใช้เพื่อการรักษาโรคที่เด่นชัดนัก

## การพัฒนาใช้ฮีโมโกลบินเป็นสารต้านจุลินทรีย์ (Antimicrobial substance)

ปัจจุบันการรักษาโรคที่เกิดจากการติดเชื้อโดยใช้ยาปฏิชีวนะ พบว่า กำลังประสบกับปัญหาการดื้อต่อยาปฏิชีวนะของเชื้อจุลินทรีย์ก่อโรค เนื่องจากมีการนำยาปฏิชีวนะมาใช้กันอย่างแพร่หลายและใช้ไม่ถูกวิธี ดังนั้นจึงทำให้นักวิจัยสนใจที่จะค้นหาสารออกฤทธิ์จากธรรมชาติที่สามารถยับยั้งเชื้อก่อโรคต่างๆ ได้ ที่เรียกกันว่า "Antimicrobial peptides; AMPs" (Singh Bisht et al., 2007) เพื่อนำมาพัฒนาใช้แทนยาปฏิชีวนะมากขึ้น AMPs นั้นสามารถพบได้จากสิ่งมีชีวิตหลายชนิด ทั้ง พืช สัตว์ และ แบคทีเรีย (Wang G, 2007) ปัจจุบันมีการนำเปปไทด์มาใช้เพื่อการรักษาโรคติดเชื้อ เช่น

**ตารางที่ 4** แสดงผลิตภัณฑ์จากฮีโมโกลบินที่พัฒนาเป็น Blood substitute และมีการทดสอบทางคลินิก

| ฮีโมโกลบินสังเคราะห์ | แหล่งของฮีโมโกลบินที่ใช้ | สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ | การทดสอบทางคลินิก |
|---|---|---|---|
| PolyHeme® | ฮีโมโกลบินมนุษย์ | Glutaraldehyde, Pyridoxal phosphate | Phase III (แผลผ่าตัด) |
| Hemopure® | ฮีโมโกลบินวัว | Glutaraldehyde | Phase III (แผลผ่าตัดโรคหัวใจ) |
| HemoLink™ | ฮีโมโกลบินมนุษย์ | O-raffinose | Phase II/III (การผ่าตัดขยายหลอดเลือดหัวใจ) |
| HemAssist® | ฮีโมโกลบินมนุษย์ | Bis-3,5-dibromosalicyl fumarate | กำลังดำเนินการทดสอบ (Preclinical trial) |
| Hemospan® | ฮีโมโกลบินมนุษย์ | Maleide-activated PEG | กำลังดำเนินการทดสอบ (Preclinical trial) |
| PHP | ฮีโมโกลบินมนุษย์ | Polyoxyethylene, Pyridoxal phosphate | Phase III (nitric oxide-induce hypertension) |

(ที่มา: Gaudard et al., 2003)

Magainin 2, Protegrin, Histatins และ Indolicidin (Zhao H, 2003)

ฮีโมโกลบินเป็นโปรตีนที่มีบทบาทหน้าที่หลักในการขนส่งออกซิเจน นอกจากนั้นยังพบว่าฮีโมโกลบินมีคุณสมบัติเป็นสารออกฤทธิ์ทางชีวภาพ (endogenous bioactive peptides) อีกด้วย (Liepke et al., 2003) โดยเฉพาะอย่างยิ่งฮีโมโกลบินจระเข้ซึ่งพบว่านักวิจัยเริ่มให้ความสนใจศึกษามากขึ้น เนื่องจากข้อสังเกตในประเด็นที่ว่าเมื่อจระเข้เกิดบาดแผลจากการต่อสู้กันเองแผลที่เกิดขึ้นสามารถหายได้เองโดยไม่มีการติดเชื้อ ดังนั้น ฮีโมโกลบินจระเข้จึงกลายเป็นเปปไทด์ชนิดใหม่ที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน อย่างไรก็ตามพบว่า การศึกษาวิจัยและการนำไปใช้ประโยชน์จากฮีโมโกลบินจระเข้ โดยเฉพาะจระเข้สายพันธุ์ไทยเพื่อพัฒนาเป็นยาปฏิชีวนะสำหรับการรักษาโรคนั้นยังไม่ปรากฏหลักฐานที่ชัดเจน ปรากฏเพียงหลักฐานจากการรายงานโดย Mark Merchant เกี่ยวกับการค้นพบฮีโมโกลบินจระเข้วงศ์แอลลิเกเตอร์ที่ชื่อว่า "alligacin" ที่สามารถต้านเชื้อ HIV ในสหรัฐอเมริกาเท่านั้น

## ปัญหาและอุปสรรคในการพัฒนาใช้ฮีโมโกลบินจระเข้

ปัจจุบันการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับฮีโมโกลบินจระเข้กำลังเป็นที่น่าจับตามอง เนื่องจากเป็นโปรตีนที่ได้จากเซลล์เม็ดเลือดแดงของสิ่งมีชีวิต ซึ่งมีความ

สำคัญในการขนส่งออกซิเจนและมีคุณสมบัติเป็นสารต้านเชื้อจุลินทรีย์ (antimicrobial substance) ทำให้นักวิจัยคาดว่า น่าจะพัฒนาใช้ฮีโมโกลบินเพื่อการรักษาโรคกับมนุษย์ได้ง่าย เนื่องจากเป็นโปรตีนที่เป็นองค์ประกอบในเลือดของมนุษย์เอง ทั้งนี้พบว่า ปัจจุบันมีการพัฒนาใช้ประโยชน์จากฮีโมโกลบินจระเข้เพื่อการรักษาโรคเฉพาะในต่างประเทศเท่านั้น แต่ในประเทศไทยยังไม่ปรากฏข้อมูลการใช้ประโยชน์จากฮีโมโกลบินจระเข้ที่เด่นชัดนัก อย่างไรก็ตาม การพัฒนาใช้ฮีโมโกลบินยังพบว่ามีปัญหาและอุปสรรคหลายประการ ยกตัวอย่างเช่น

1. การนำฮีโมโกลบินมาเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical modification) เพื่อพัฒนาเป็นสารทดแทนเลือด (blood substitute) พบว่า ยังมีผลข้างเคียงต่อผู้ป่วยโดยมีสาเหตุจากฮีโมโกลบินเอง กล่าวคือ shelf life ของฮีโมโกลบินในระบบหมุนเวียนเลือดค่อนข้างสั้น ทำให้พบปัญหาเกี่ยวกับความผิดปกติของการทำงานของไต เนื่องจากเซลล์เม็ดเลือดแดงจะถูกทำลายที่ไต นอกจากนั้นพบว่า ยังเกิดปฏิกิริยา autoxidation ของฮีโมโกลบินซึ่งส่งผลให้ไม่สามารถจับและขนส่งออกซิเจนได้ (Sanders et al., 1996) ส่งผลให้การนำไปใช้ประโยชน์ค่อนข้างมีข้อจำกัด

2. เทคนิคการสร้าง recombinant hemoglobin โดยการใช้เทคนิค Co-expression พบว่า มีความยุ่งยากเนื่องจากโปรตีนที่ได้ไม่สามารถทำหน้าที่ได้เหมือนเช่นโปรตีนปกติ (native protein) (Hoffman et al., 1990) ทำให้ไม่สามารถผลิตฮีโมโกลบินที่นำไปใช้ได้จริง ดังนั้น จำเป็นต้องปรับปรุง และหาเทคนิคการผลิตแบบใหม่ เพื่อให้สามารถผลิตโปรตีนฮีโมโกลบินที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ในเชิงอุตสาหกรรมต่อไปในอนาคต

อย่างไรก็ตาม การพัฒนาใช้ฮีโมโกลบินในปัจจุบันถือได้ว่ายังพบปัญหาและอุปสรรคอยู่หลายประการ เนื่องจากการพัฒนาใช้ฮีโมโกลบินนั้นจำเป็นต้องคำนึงถึงปัจจัยต่างๆ ซึ่งต้องสอดคล้องกับวัตถุประสงค์ของการนำไปใช้ด้วย ทั้งนี้การศึกษาค้นคว้าในด้านโครงสร้างของฮีโมโกลบินนั้นถือว่าเป็นสิ่งสำคัญยิ่ง เพื่อให้สามารถเข้าใจหน้าที่และกลไกการทำงานอย่างแท้จริง ซึ่งจะนำไปสู่การประยุกต์และพัฒนาใช้โปรตีนฮีโมโกลบินในเชิงอุตสาหกรรมได้กว้างขึ้น

## กิตติกรรมประกาศ

บทความนี้ได้รับทุนสนับสนุนบางส่วนจากกลุ่มวิจัยโปรตีนและโปรติโอมิกส์ (Protein and Proteomics Research Group; PPRG) ภาควิชาชีวเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

## เอกสารอ้างอิง

Brunori, M., Cutruzzola, F. and Vallone, B. (1995). Hemoglobin Engineering for fun and money. Current Biology. 5(5): 462-265.

Dessauer, H. C., Fox, W. and Ramirez, JR. (1957). Preliminary attempt to correlate paper-electrophoretic migration of hemoglobins with phylogeny in Amphibia and Reptilia. Arch. Biochem. Biophys. 71: 11-16.

Franklin Bunn, H. and Forget, Bernard G. (1986). Hemoglobin: Molecular, Genetic and Clinical Aspects. West Washington Square Philadelphia, PA: W. B. Saunders Company.

Gaudard, A., Varlet-Marie, E., Bressolle, F. and Audran, M. (2003). Drugs for Increasing Oxygen Transport and Their Potential Use in Doping. Sport Med. 33(3): 187-212.

Greenburg, A. G. and Won Kim H. (2004). Hemoglobin-based oxygen carriers. Critical Care. 8 (Suppl. 2): S61-S64.

Gorr, T. A., Mable, B. K. and Kleinschmidt, T. (1998). Phylogenetic Analysis of Reptilian Hemoglobin: Trees, Rates and Divergences. Journal of Molecular Evolution. 47: 471-485.

Hoffman, S. J., Looker, D. L., Roehrich, J. M., Cozart, P. E., Durfee, S. L., Tedesco, J. L. and Stetler, G. L. (1990). Expression of fully function tetrameric human hemoglobin in *Escherichia coli*. Proc. Natl. Acad. Sci. 87: 8521-8525.

Kilmartin and Rossi-Bernardi. (1969). Inhibition of CO2 Combination and Reduction of Bohr Effect in Haemoglobin Chemically Modified at its α-Amino. Groups Nature. 222: 1242-1246.

Komiyama, N. H., Miyazaki, G., Tame, J. and Nagai, K. (1995). Transplanting a unique allosteric effect from crocodile into human hemoglobin. Nature. 373: 244-246.

Liepke, C., Baxmann, S., Heine, C., Breithaupt, N., Standker, L. and Forssmann, W. G. (2003). Human hemoglobin-derived peptides exhibit antimicrobial activity: a class of host defense peptides. Journal of Chromatography B. 791: 345-356.

Merchant, M., Roche, C., Elsey, R. and Prudhomme, J. (2003). Antibacterial properties of blood from the American alligator (*Alligator mississippiensis*). Comp. Biochem. Physiol. B. 136: 505-513.

Monod, J., Wyman, J. and Changeux, J. P. (1965). On the nature of allosteric transition: a plausible model. Journal of Molecular Biology. 12: 88-118.

Pata, S. and Thammasirirak, S. (2007). Study of biological substance from white blood cell extract of Crocodile (*Crocodylus siamensis*), special research project, Biochemistry Science Khon Kaen University.

Perutz, M. F., Bauer, C., Gros, G., Leclerq, F., Vandecasserie, C., Schnek, A. G., Braunitzer, G., Friday, A. E. and Joysey, K. A. (1981). Allosteric Regulation of Crocodilian Hemoglobin. Nature. 291: 682-684.

Rajesh, R. and Vasantha, P. (2003-2004). Hemoglobin-Revisited. ICA News letter. Department of Crystallography and Biophysics, University of Madras, Guindy campus.

Sanders, K. E., Ackers, G. and Sligar, S. (1996). Engineering and design of blood substitutes. Current Opinion in Structural Biology. 6: 534-540.

Singh Bisht, G., Rawat, D. S., Kumar, A., Kumar, R. and Pasha S. (2007). Antimicrobial activity of rationally designed amino terminal modified peptides. Bioorganic & Medicinal chemistry Letters. 17: 4343-4346.

Wang, G. (2007). Tools Development For Structure-Function Studies of Host Defense Peptides. Protein & Peptide Letters. 14: 57-69.

Zhao, H. (2003). Mode of action of antimicrobial peptides. Academic Dissertation University of Helsinki, Institute of Biomedicine, Biochemistry, Faculty of Medicine.

❑❑❑❑❑

ว.วิทย. มข. 38(3) 313-324 (2553) KKU Sci. J.38(3) 313-324 (2010)

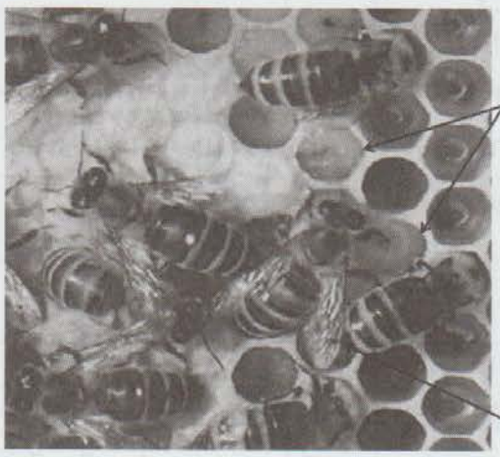
# โปรตีนหลักรอยัลเยลลีในผึ้ง: จีโนมิกส์เชิงหน้าที่

# Major Royal Jelly Protein in Honeybee: Functional Genomics

*จันทร์ประภา อิ่มจงใจรัก[1*] และ ปิติ อ่ำพายัพ[2,3]*

## บทนำ

รอยัลเยลลี (royal jelly) หรือนมผึ้ง (bee milk) เป็นอาหารของผึ้งตัวอ่อนและผึ้งนางพญา โดยผึ้งงานที่มีอายุในช่วง 5 ถึง 15 วัน ซึ่งเป็นช่วงที่เรียกว่าผึ้งพยาบาล (nurse bee) และทำหน้าที่เลี้ยงดูตัวอ่อนภายในรัง จะผลิตรอยัลเยลลีจากต่อมไฮโปฟาริงจ์ (hypopharyngeal gland) ซึ่งอยู่ในบริเวณส่วนหัวของผึ้ง รอยัลเยลลีที่ผลิตขึ้นนี้จะใช้เป็นอาหารสำหรับเลี้ยงดูตัวอ่อนของผึ้งทุกวรรณะในรัง ได้แก่ ผึ้งตัวผู้ ผึ้งงาน และผึ้งนางพญา อย่างไรก็ตาม การได้รับรอยัลเยลลีของผึ้งแต่ละวรรณะนั้นมีความแตกต่างกัน โดยตัวอ่อนของผึ้งตัวผู้จะได้รับรอยัลเยลลีเป็นเวลาตั้งแต่ 1 ถึง 8 วัน ส่วนผึ้งงานซึ่งเป็นผึ้งเพศเมียจะได้รับรอยัลเยลลีเพียง 3 วันแรกเท่านั้น หลังจากนั้นจะได้รับอาหารที่เป็นส่วนผสมของน้ำผึ้ง เกสรผึ้งและน้ำเป็นอาหาร ในขณะที่ผึ้งนางพญาจะได้รับรอยัลเยลลีในปริมาณมากตั้งแต่ยังเป็นตัวอ่อนไปจนตลอดชีวิต ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้ผึ้งนางพญามีลักษณะที่แตกต่างไปจากผึ้งงานทั่วไปถึงแม้ว่าจะเป็นผึ้งเพศเมียเหมือนกัน เช่น ผึ้งนางพญาจะมีขนาดใหญ่กว่า มีการเจริญพัฒนาของรังไข่ทำให้สามารถผสมพันธุ์และวางไข่ได้ มีอายุยืนยาวโดยเฉลี่ย 2 ถึง 3 ปี ในขณะที่ผึ้งงานจะมีอายุเพียง 2-3 เดือน เป็นต้น (สิริวัฒน์ วงษ์ศิริ, 2532) ลักษณะของผึ้งและตัวอ่อนของผึ้งในรอยัลเยลลี แสดงดังรูปที่ 1




**รูปที่ 1** ลักษณะภายนอกของผึ้งพันธุ์ *A. mellifera* และตัวอ่อนของผึ้งที่อยู่ในรอยัลเยลลี (ดัดแปลงจาก Cramp, 2008)

[1] ภาควิชาเทคโนโลยีทางอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330
[2] ศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านอณูชีววิทยาและยีโนมกุ้ง ภาควิชาชีวเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
[3] ศูนย์พันธุวิศวกรรมและเทคโนโลยีชีวภาพแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ปทุมธานี 12120
* Corresponding Author, E-mail: chanprapa.i@chula.ac.th

องค์ประกอบในรอยัลเยลลีอาจผันแปรแตกต่างกันบ้างเล็กน้อยตามสภาพแวดล้อมและสายพันธุ์ของผึ้ง อย่างไรก็ตาม องค์ประกอบของรอยัลเยลลีโดยทั่วไปจะมีสารอาหารที่เป็นประโยชน์หลายชนิด จึงมีการนำรอยัลเยลลีมาใช้เป็นผลิตภัณฑ์เสริมอาหารและมีการพัฒนาผลิตภัณฑ์จากรอยัลเยลลีในหลากหลายรูปแบบ เช่น รอยัลเยลลีสด ชนิดผงอัดเม็ดหรือแคปซูล รวมทั้งมีการนำรอยัลเยลลีไปใช้เป็นส่วนผสมในเครื่องสำอางต่าง ๆ เช่น ครีมบำรุงผิว ซึ่งส่งผลให้ผลิตภัณฑ์จากผึ้งชนิดนี้มีมูลค่าเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ ยังมีรายงานการศึกษาวิจัยถึงคุณสมบัติของรอยัลเยลลีในเชิงเภสัชวิทยา เช่น มีรายงานคุณสมบัติช่วยการสมานแผลและลดการอักเสบในหนูทดลอง (Fujii et al., 1990) รวมทั้งการลดระดับไขมันในเลือด (Vittek, 1995) นอกจากนี้ยังมีรายงานถึงคุณสมบัติการต้านออกซิเดชันของรอยัลเยลลี (Nagai et al., 2001; Liu et al., 2008) อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพและกลไกการออกฤทธิ์ของรอยัลเยลลียังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัดนักในปัจจุบันงานวิจัยส่วนใหญ่ให้ความสำคัญต่อการศึกษาโปรตีนที่มีในรอยัลเยลลี เนื่องจากเป็นสารชีวโมเลกุลหลักที่พบในรอยัลเยลลี จึงทำให้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางดังนั้นในบทความนี้จึงได้กล่าวเน้นไปที่การศึกษาจีโนมิกส์เชิงหน้าที่ (functional genomics) ของโปรตีนหลักที่พบในรอยัลเยลลี

## องค์ประกอบในรอยัลเยลลี

รอยัลเยลลีมีลักษณะเป็นของเหลวข้น สีขาวขุ่นคล้ายครีม มีกลิ่นออกเปรี้ยว และรสค่อนข้างเผ็ดเล็กน้อย มีค่าความเป็นกรดอยู่ระหว่าง 3.2-4.2 จากการวิเคราะห์องค์ประกอบในรอยัลเยลลี พบว่า มีความชื้นร้อยละ 66-70 รวมทั้งมีสารอาหารอีกหลายชนิด ได้แก่ โปรตีนร้อยละ 12-15 น้ำตาลร้อยละ 10-16 ไขมันร้อยละ .3-6 และยังมีวิตามินและกรดอะมิโนอิสระเป็นองค์ประกอบด้วย (Chen and Chen, 1995; Simuth, 2001) ทั้งนี้เนื่องจากโปรตีนเป็นส่วนประกอบหลักในรอยัลเยลลี จึงมีการศึกษาโปรตีนที่พบในรอยัลเยลลีกันอย่างกว้างขวาง โดยในช่วงแรกได้มีรายงานการค้นพบแอคทิวิตีของเอนไซม์บางชนิดในรอยัลเยลลี เช่น เอนไซม์แอมิเลส (amylase) (Brouwers, 1982) ฟอสฟาเทส (phosphatase) (Halberstadt, 1980) และ insulin-like peptide (Kramer et al., 1982) เป็นต้น ในภายหลังมีการศึกษาโปรตีนต่างๆ ในรอยัลเยลลีเพิ่มเติม โดยโปรตีนชนิดแรกที่มีการหาลำดับของกรดอะมิโนได้ครบสมบูรณ์ คือ royalisin (Fujiwara et al., 1990) ซึ่งเป็นเปปไทด์ต้านจุลชีพ (antimicrobial peptide) ที่มีฤทธิ์ในการต้านจุลชีพในกลุ่มแบคทีเรียชนิดแกรมบวกและเชื้อราได้ (Fujiwara et al., 1990; Bilikova et al., 2001) นอกจากนี้ยังพบ jelleines ซึ่งเป็นเปปไทด์ต้านจุลชีพที่มีคุณสมบัติยับยั้งการเจริญของแบคทีเรียชนิดแกรมบวกและเชื้อยีสต์ (Fontana et al., 2004) อย่างไรก็ตามพบว่า ในรอยัลเยลลีจะมีโปรตีนกลุ่มหลักที่เรียกว่า major royal jelly proteins หรือ MRJPs (Schmitzova et al., 1998; Simuth, 2001) ซึ่งเป็นโปรตีนที่มีมากที่สุดในรอยัลเยลลี

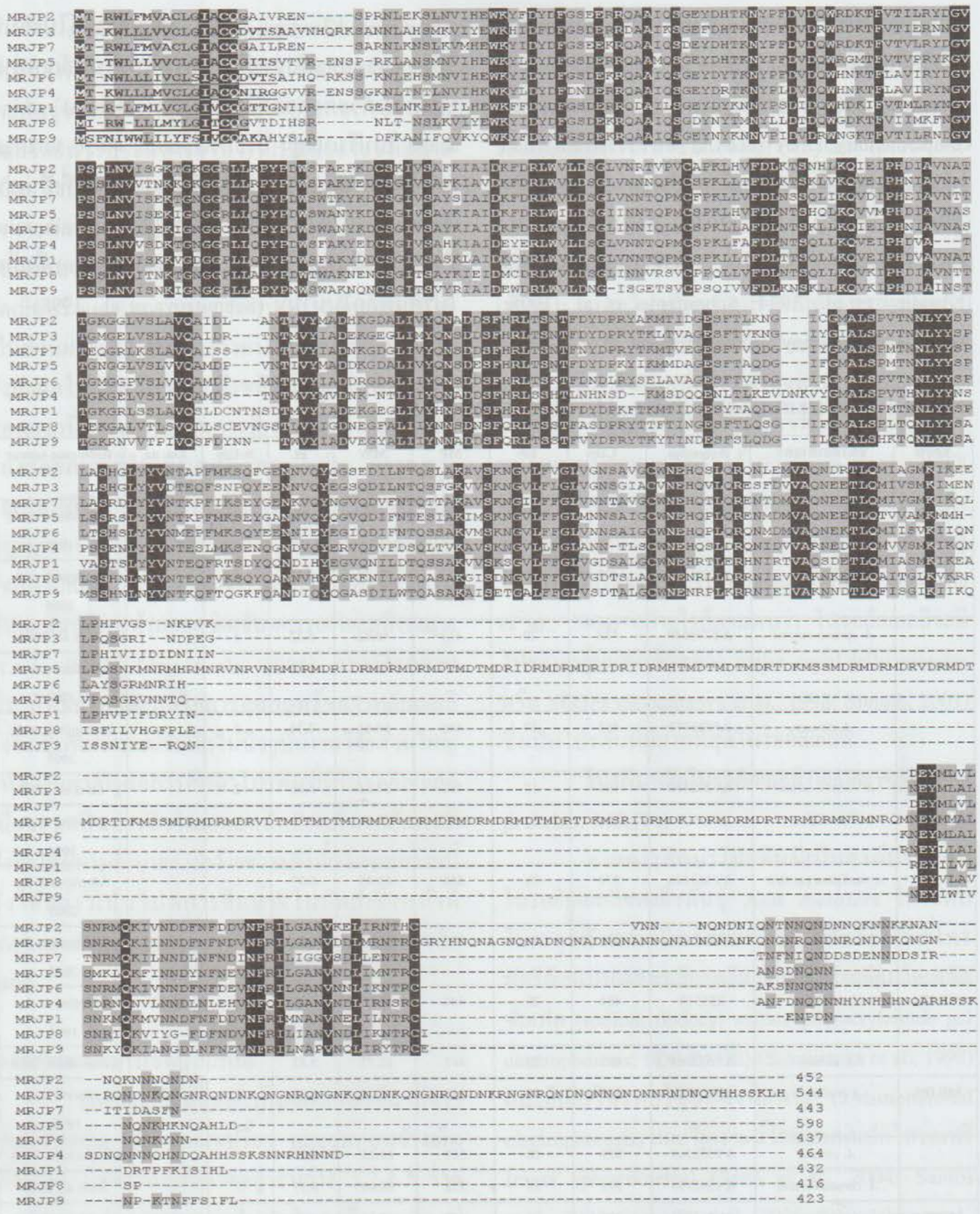
**โปรตีนหลักในรอยัลเยลลี (major royal jelly proteins: MRJPs)**

จากการศึกษาโปรตีนที่เป็นองค์ประกอบในรอยัลเยลลีของผึ้งพันธุ์ *Apis mellifera* ในระดับโมเลกุลด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีและอิเล็กโทรฟอรีซิสแบบเจลพอลิอะคริลาไมด์ที่มีโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis; SDS-PAGE) (Schmitzova et al., 1998) และอิเล็กโทรฟอรีซิสสองทิศทาง (2-dimensional electrophoresis) และวิเคราะห์โดยแมสสเปกโทรเมทรี (mass spectrometry) (Sano et al., 2004; Santos et al., 2005; Scarselli et al., 2005; Schonleben et al., 2007; Furusawa et al., 2008) รวมทั้งข้อมูลที่ได้จากการศึกษาในระดับยีน (Albert and Klaudiny, 2004) พบว่า MRJPs เป็นโปรตีนหลักที่มีมากที่สุดในรอยัลเยลลีโดยพบเป็นส่วนประกอบอยู่มากถึงร้อยละ 90 ของโปรตีนทั้งหมดในรอยัลเยลลี โปรตีนนี้มีน้ำหนัก

โมเลกุลอยู่ในช่วง 49-87 กิโลดาลตัน และจัดเป็นไกลโคโปรตีน (Schmitzova et al., 1998; Albert and Klaudiny, 2004) จากข้อมูลลำดับนิวคลีโอไทด์ของ complementary DNA (cDNA) ที่สร้างโปรตีนพบว่าโปรตีนในกลุ่มนี้ประกอบด้วยโปรตีนย่อย 9 ชนิด (รูปที่ 2) ได้แก่ MRJP1, MRJP2, MRJP3, MRJP4, MRJP5, MRJP6, MRJP7, MRJP8 และ MRJP9 (Klaudiny et al., 1994; Schmitzova et al., 1998; Albert and Klaudiny, 2004; Drapeau et al., 2006; Albert and Klaudiny, 2007) เมื่อวิเคราะห์โปรตีนที่ได้จากการถอดรหัสจากยีน พบว่า โปรตีนหลักเหล่านี้ประกอบด้วยกรดอะมิโนจำเป็น (essential amino acids) ในปริมาณสูง ประมาณร้อยละ 40-50 ของกรดอะมิโนทั้งหมด (ตารางที่ 1) ซึ่งเป็นลักษณะที่เป็นเช่นเดียวกับที่พบได้ในโปรตีนโอแวลบูมิน (ovalbumin) ซึ่งเป็นโปรตีนหลักในไข่ขาวและเคซีน (casein) ซึ่งเป็นโปรตีนหลักในน้ำนม (Schmitzova et al., 1998)

**ตารางที่ 1** ลักษณะสมบัติของกลุ่มยีน mrjps ที่พบในผึ้งทั้ง 9 ยีน

| ชื่อยีน | ชื่อวิทยาศาสตร์ | Accession Number | CDS (aa) | SP (aa) | MP (aa) | MW (kDa) | pI | N-Gly | Ess. aa. | Reference source |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MRJP1 | *Apis mellifera* | AF000633 | 432 | 19 | 413 | 46.86 | 4.9 | 3 | 46.97 | Schmitzova et al., 1998 |
| | *A. cerana* | AF525776 | 433 | 20 | 413 | 46.74 | 5.32 | 3 | - | Imjongjirak et al., 2005 |
| | *A. cerana cerana* | AY279539 | 433 | 20 | 413 | 46.82 | 5.32 | 3 | - | Su et al., 2005 |
| MRJP2 | *A. mellifera* | AF000632 | 452 | 17 | 435 | 49.19 | 6.66 | 2 | 46.21 | Schmitzova et al., 1998 |
| | *A. cerana* | AF525777 | 463 | 17 | 446 | 50.61 | 7.74 | 2 | - | Imjongjirak et al., 2005 |
| | *A. cerana cerana* | AY392758 | 468 | 17 | 451 | 51.21 | 8.06 | 2 | - | Su et al., 2005 |
| MRJP3 | *A. mellifera* | Z26318 | 544 | 21 | 523 | 59.41 | 6.51 | 1 | 40.54 | Klaudiny et al., 1994 |
| | *A. mellifera carnica* | AY663104 | 579 | 21 | 558 | 63.45 | 6.97 | 1 | - | Albertova et al., 2005 |
| | *A. cerana* | AY663105 | 608 | 21 | 587 | 67.04 | 8.74 | 1 | - | Albertova et al., 2005 |
| MRJP4 | *A. mellifera* | Z26319 | 464 | 20 | 444 | 50.67 | 5.72 | 7 | 43.47 | Klaudiny et al., 1994 |
| | *A. cerana* | AY532368 | 485 | 20 | 465 | 52.75 | 5.83 | 7 | - | Cenphakdee, 2004 |
| MRJP5 | *A. mellifera* | AF004842 | 598 | 20 | 578 | 68.13 | 5.92 | 4 | 51.38 | Albert et al., 1999a |
| | *A. cerana* | AY532369 | 579 | 20 | 559 | 66.23 | 8.87 | 5 | - | Cenphakdee, 2004 |
| | *A. cerana cerana* | AY392757 | 598 | 20 | 578 | 68.46 | 8.17 | 5 | - | Su et al., 2005 |
| MRJP6 | *A. mellifera* | AY313893 | 437 | 20 | 417 | 47.58 | 6.0 | 4 | 45.08 | Albert and Klaudiny, 2004 |
| MRJP7 | *A. mellifera* | BK001420 | 443 | 17 | 426 | 48.66 | 4.70 | 4 | 47.89 | Albert and Klaudiny, 2004 |
| MRJP8 | *A. mellifera* | AY398690 | 416 | 16 | 400 | 45.06 | 5.75 | 6 | 49 | Albert and Klaudiny, 2004 |
| MRJP9 | *A. mellifera* | DQ000307 | 423 | 20 | 403 | 46.27 | 8.63 | 5 | 46.15 | Albert and Klaudiny, 2007 |




**รูปที่ 2** เปรียบเทียบลำดับกรดอะมิโนของโปรตีนหลัก 9 ชนิดในรอยัลเยลลี (MRJP1; AF000633, MRJP2; AF000632, MRJP3; Z26318, MRJP4; Z26319, MRJP5; AF004842, MRJP6; AY313893, MRJP7; BK001420, MRJP8; AY398690, MRJP9; DQ000307) ส่วนที่ขีดเส้นใต้แสดงเปปไทด์ส่งสัญญาณ (signal peptide) ส่วนที่แรเงาสีดำ คือ ลำดับกรดอะมิโนที่เหมือนกันในโปรตีนหลักทั้ง 9 ชนิด และส่วนที่แรเงาสีเทา คือ ลำดับกรดอะมิโนที่เหมือนกันในโปรตีนหลักตั้งแต่ 4 ชนิดขึ้นไป

โปรตีนหลักในรอยัลเยลลีชนิดที่ 1 (MRJP1) มีรายงานพบว่าเป็นโปรตีนชนิดที่พบมากที่สุดในรอยัลเยลลี โดยพบโปรตีนชนิดนี้อยู่มากถึงร้อยละ 31-35 ของโปรตีนทั้งหมด (Schmitzova et al., 1998) MRJP1 มีปริมาณของกรดอะมิโนจำเป็นประมาณร้อยละ 47 เมื่อถอดรหัสจาก cDNA พบว่า มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 46.86 กิโลดาลตัน แต่จากการวิเคราะห์โปรตีนพบว่า มีน้ำหนักโมเลกุล 55 กิโลดาลตัน เนื่องจากเป็นไกลโคโปรตีนจึงมีการเติมหมู่น้ำตาลเข้าไปในโปรตีน (glycosylation) โปรตีน MRJP1 สามารถมีโครงสร้างในลักษณะที่เป็นพอลิเปปไทด์สายเดียว (monomer) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 55 กิโลดาลตัน และอาจมีโครงสร้างที่เป็นโอลิโกเมอร์ (oligomer) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 350 หรือ 420 กิโลดาลตัน (Simuth, 2001; Bilikova et al., 2001; Kimura et al., 2003)

โปรตีนหลักในรอยัลเยลลีชนิดที่ 2 (MRJP2) พบว่า มีอยู่ในปริมาณร้อยละ 16-18 ของโปรตีนทั้งหมดในรอยัลเยลลี (Schmitzova et al., 1998) มีปริมาณกรดอะมิโนที่จำเป็นร้อยละ 46 มีน้ำหนักโมเลกุล 49 กิโลดาลตัน เมื่อวิเคราะห์ลำดับกรดอะมิโนในส่วนของปลายคาร์บอกซิลหรือปลาย C (C-terminal) จะพบว่า มีปริมาณของกรดอะมิโนแอสพาราจีน (N) และกลูทามีน (Q) อยู่มากถึงร้อยละ 16 (Schmitzova et al., 1998)

โปรตีนหลักในรอยัลเยลลีชนิดที่ 3 (MRJP3) ในรอยัลเยลลีจะมีโปรตีนชนิดนี้อยู่ร้อยละ 24-26 (Schimitzova et al., 1998) มีปริมาณกรดอะมิโนที่จำเป็นร้อยละ 40 และมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 59 กิโลดาลตัน จากการวิเคราะห์ลำดับกรดอะมิโนที่ได้จากการถอดรหัสจาก cDNA พบว่า MRJP3 มีลักษณะของลำดับซ้ำ (repeat region) ของเพนทะเปปไทด์ (pentapeptide) ที่ประกอบด้วยกรดอะมิโน 5 ตัว คือ XQNXX ที่ปลายด้านคาร์บอกซิล (Klaudiny et al., 1994) โดยลักษณะของลำดับซ้ำนี้มีผลทำให้เกิดความหลากหลายทางพันธุกรรมในผึ้ง (Albertova et al., 2005) โครงสร้างของ MRJP3 อาจอยู่ในลักษณะเป็นพอลิเปปไทด์สายเดียวและอยู่เป็นสามสาย (trimer) (Okamoto et al., 2003)

โปรตีนหลักในรอยัลเยลลีชนิดที่ 4 (MRJP4) ในช่วงแรกมีเพียงรายงานการพบ MRJP4 จากห้องสมุด cDNA ที่สร้างจากส่วนหัวของผึ้งพยาบาล แต่เมื่อนำโปรตีนที่แยกบริสุทธิ์จากรอยัลเยลลีมาวิเคราะห์ด้วยอิเล็กโทรฟอรีซิสแบบ SDS-PAGE กลับไม่พบ MRJP4 จึงสันนิษฐานว่า น่าจะมี MRJP4 ในปริมาณค่อนข้างน้อยในรอยัลเยลลี (Klaudiny et al., 1994) อย่างไรก็ตามต่อมาได้มีการศึกษาโดยเทคนิคอิเล็กโทรฟอรีซิสสองทิศทาง จึงทำให้สามารถพบ MRJP4 ได้ในภายหลัง (Sano et al., 2004; Li et al., 2007) MRJP4 มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 60 กิโลดาลตัน แต่จะมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 50.67 กิโลดาลตันเมื่อถอดรหัสจาก cDNA และมีปริมาณกรดอะมิโนที่จำเป็นร้อยละ 43 (Schmitzova et al., 1998; Li et al., 2007)

โปรตีนหลักในรอยัลเยลลีชนิดที่ 5 (MRJP5) มีอยู่ประมาณร้อยละ 8-9 ของโปรตีนทั้งหมด มีปริมาณกรดอะมิโนจำเป็นร้อยละ 51 มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ระหว่าง 77-87 กิโลดาลตัน (Schmitzova et al., 1998) แต่จะมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 68 กิโลดาลตันเมื่อถอดรหัสจาก cDNA โปรตีน ชนิดนี้มีบริเวณของลำดับซ้ำของไตรเพปไทด์ (tripeptide) ที่ประกอบด้วยกรดอะมิโน 3 ตัว คือ กรดแอสพาร์ติก (D), อาร์จินีน (R) และเมไทโอนีน (M) โดยพบชุดซ้ำดังกล่าวจำนวน 58 ซ้ำ (Albert et al., 1999b) ลำดับซ้ำนี้สามารถใช้ในการศึกษาความหลากหลายทางพันธุกรรมของผึ้งได้เช่นเดียวกับโปรตีน MRJP3

โปรตีนหลักในรอยัลเยลลีชนิดที่ 6 7 8 และ 9 (MRJP6, MRJP7 MRJP8 และ MRJP9) โดย MRJP6 MRJP7 และ MRJP8 พบจากการทำห้องสมุด cDNA จากส่วนหัวของผึ้งพยาบาล (Albert and Klaudiny, 2004) จากการวิเคราะห์ลำดับนิวคลีโอไทด์พบว่า MRJP6 มีความคล้ายกับ MRJP5 แต่ไม่มีบริเวณของลำดับซ้ำของไตรเพปไทด์ ส่วน MRJP7

พบว่า มีความคล้ายกับ MRJP2 จากการวิเคราะห์พบว่า MRJP6, MRJP7 และ MRJP8 มีปริมาณกรดอะมิโนที่จำเป็นประมาณร้อยละ 45-49 และมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 45-49 กิโลดาลตัน ส่วน MRJP9 ซึ่งเป็นชนิดที่มีรายงานล่าสุด (Albert and Klaudiny, 2007) ได้มาจากการโคลนยีนโดยใช้ข้อมูลของโปรตีนที่พบจากการวิเคราะห์โปรตีโอมิกส์ของต่อมไฮโปฟาริงจ์และถุงเก็บพิษ (venom sac) MRJP9 มีปริมาณของกรดอะมิโนจำเป็นประมาณร้อยละ 46 เมื่อถอดรหัสจาก cDNA มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 46 กิโลดาลตัน นอกจากนี้ จากการวิเคราะห์ต่อมพิษผึ้งโดยเทคนิคอิเล็กโทรฟอรีซิสสองทิศทาง พบว่า มีการแสดงออกของโปรตีน MRJP8 และ MRJP9 ในต่อมพิษผึ้งด้วย (Peiren et al., 2008)

การศึกษาเกี่ยวกับโปรตีนหลักในรอยัลเยลลีนั้นมีการศึกษาวิจัยอย่างกว้างขวาง โดยข้อมูลส่วนใหญ่เป็นรายงานการศึกษาที่ได้จากผึ้งพันธุ์ *A. mellifera* ส่วนในผึ้งอื่นๆ นั้นยังมีข้อมูลไม่มากนัก อย่างไรก็ตามในประเทศไทยได้มีรายงานการศึกษาโปรตีนหลักในรอยัลเยลลีของผึ้งโพรง *A. cerana* โดยการแยกโปรตีนให้บริสุทธิ์ ศึกษาลำดับนิวคลีโอไทด์ของ cDNA และศึกษาในระดับยีน พบ cDNA ของโปรตีนหลักจำนวนอย่างน้อย 5 ชนิด ได้แก่ AcMRJP1, AcMRJP2, AcMRJP3, AcMRJP4 และAcMRJP5 (Srisuparbh et al., 2003; Cenphakdee, 2004; Imjongjirak et al., 2005) เมื่อวิเคราะห์ลำดับนิวคลีโอไทด์และเปรียบเทียบกับโปรตีนหลักที่มีรายงานในผึ้งอื่นๆ พบว่ามีความคล้ายคลึงกันค่อนข้างสูง จากการวิเคราะห์พบว่าในโปรตีนหลักที่พบเหล่านี้ยังมีองค์ประกอบของกรดอะมิโนจำเป็นในปริมาณสูงด้วย นอกจากนี้ ยังมีรายงานการศึกษาความหลากหลายของลำดับซ้ำของ MRJP3 ในผึ้ง 4 ชนิด ได้แก่ ผึ้งพันธุ์ ผึ้งโพรง ผึ้งหลวง *A. dorsata* และ ผึ้งมิ้ม *A. florae* (Albertova et al., 2005)

## การจัดเรียงตัว และบริเวณควบคุมของยีน *mrjps*

ในปัจจุบันมีข้อมูลจีโนมิกส์ที่ได้จากโครงการจีโนมผึ้งซึ่งเป็นโครงการถอดรหัสพันธุกรรมของผึ้ง (The Honey Bee Genome Sequencing Consortium, 2006) รวมทั้งข้อมูลที่ได้จากการโคลนยีน (Klaudiny et al., 1994; Schmitzova et al., 1998; Albert and Klaudiny 2004; Albert and Klaudiny, 2007) ทำให้ทราบลำดับนิวคลีโอไทด์ของยีน *mrjps* ทั้ง 9 ชนิด และนอกจากยีน *mrjps* ทั้ง 9 ชนิดดังกล่าวนี้แล้ว ยังพบว่ามียีน *mrjp* อีก 1 ชนิด อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์ลำดับนิวคลีโอไทด์ของยีนชนิดนี้ พบว่ามีลักษณะเป็นยีนซึ่งไม่สามารถถอดรหัสและแปลรหัสเป็นโปรตีนต่อไปได้ (pseudogene) ซึ่งสอดคล้องกับที่ไม่มีรายงานการพบโปรตีนหลักที่ถูกสังเคราะห์จากยีนนี้ จึงเรียกยีนนี้ว่า *mrjp-ψ* และจากการวิเคราะห์การจัดเรียงตัวของกลุ่มยีน *mrjps* ทั้ง 10 ยีน พบว่าทั้ง 10 ยีนมีการจัดเรียงตัวในลักษณะที่อยู่เรียงตามกัน (tandemly arrayed) บนโครโมโซมที่ 11 โดยมีขนาดประมาณ 65 กิโลเบส มีรายงานการศึกษาบริเวณควบคุมของยีนโปรตีนหลัก 5 ชนิด ได้แก่ *mrjp*1, *mrjp*2, *mrjp*3, *mrjp*4 และ *mrjp*5 เพื่อศึกษาการควบคุมการแสดงออกของยีนเหล่านี้ พบบริเวณของโปรโมเตอร์โดยมีลำดับซึ่งคล้ายคลึงกับ TATA box (TATATATT) ซึ่งเป็นลำดับเฉพาะที่พบทั่วไปในโปรโมเตอร์ของยูแคริโอต (eukaryotic promoter) ที่ตำแหน่ง 30-31 นิวคลีโอไทด์เหนือบริเวณจุดเริ่มต้นของการถอดรหัส โดยพบอยู่ในยีน *mrjp* ทั้ง 5 ยีน และพบ CAAT box ใน *mrjp*1 แต่ไม่พบใน *mrjps* ชนิดอื่นๆ จากการวิเคราะห์ในบริเวณโปรโมเตอร์ของยีน *mrjps* ทั้ง 5 ยีน ทำให้ทราบว่า บริเวณดังกล่าวมีโปรตีนควบคุมการถอดรหัสพันธุกรรม คือ dead ringer (Dri) และ ultraspiracle (USP) (Malecova et al., 2003) โดยในแมลงหวี่มีรายงานว่าทรานส์คริปชันแฟคเตอร์ USP สามารถจับกันได้อย่างจำเพาะกับฮอร์โมนจูวีไนล์ (juvenile hormone) (Jones and Sharp, 1997) ซึ่งการจับกันนี้จะมีผลต่อการถอดรหัสของยีน ดังนั้นผลที่ได้จึงชี้ว่า

อาจเป็นไปได้ที่โปรโมเตอร์ของยีน *mrjps* ในผึ้งถูกควบคุมการแสดงออกด้วยฮอร์โมน (Malecova et al., 2003) โดยสามารถถูกกระตุ้นให้มีการแสดงออกในปริมาณสูงในต่อมไฮโปฟาริงจ์ในช่วงผึ้งพยาบาล นอกจากนี้เมื่อนำโปรโมเตอร์ของยีน *mrjp*1 มาเชื่อมต่อกับยีน รายงานผลที่สร้างโปรตีนเรืองแสงสีเขียว (green fluorescent protein; GFP) แล้วตรวจการแสดงออกของ GFP ในเซลล์แมลง ก็ไม่พบว่ามีการแสดงออกของ GFP ดังนั้น จึงสนับสนุนข้อสันนิษฐานดังกล่าวโดยคาดว่ามีกลไกในการควบคุมการแสดงออกของ *mrjp*1 ที่น่าจะมีความจำเพาะต่ออวัยวะและการพัฒนาทางสรีรวิทยา จึงทำให้มีการแสดงออกอย่างมากในต่อมไฮโปฟาริงจ์ในช่วงผึ้งพยาบาล และเมื่อไม่มีปัจจัยกระตุ้นดังกล่าวจึงทำให้ไม่มีการแสดงออกของยีน *mrjp*1

จากการเปรียบเทียบข้อมูลลำดับนิวคลีโอไทด์ของ cDNA (Klaudiny et al., 1994; Kucharski et al., 1998; Albert and Klaudiny, 2004) และข้อมูลลำดับนิวคลีโอไทด์ของยีน *mrjps* ทำให้ทราบว่า โครงสร้างของยีน *mrjps* ทั้ง 9 ยีน มีความอนุรักษ์ (conserve) สูงมาก พบว่า ยีน *mrjps* แต่ละยีนจะมีบริเวณนิวคลีโอไทด์ที่ไม่ถูกถอดรหัสที่เรียกว่าอินทรอน (intron) คั่นอยู่เป็นช่วงๆ โดยบริเวณอินทรอนนี้จะพบในตำแหน่งเดียวกันบนยีน *mrjps* และมีจำนวนเท่ากันในยีน *mrjps* ทั้ง 9 ยีน จากการวิเคราะห์พบว่า *mrjps* ทั้ง 9 ยีนจะประกอบด้วย 6 เอกซอนและ 5 อินทรอน โดยขนาดของอินทรอนจะต่างกันในยีน *mrjps* แต่ละชนิด จากโครงสร้างของยีนรวมทั้งข้อมูลลำดับกรดอะมิโนของโปรตีนเหล่านี้แสดงให้เห็นว่า กลุ่มยีนของโปรตีนหลักดังกล่าวน่าจะเกิดขึ้นจากการเพิ่มจำนวนชุดของยีน (gene duplication) (Albert et al., 1999a; Drapeau et al., 2006)

## รูปแบบการแสดงออกของยีน *mrjps*

จากรายงานรูปแบบการแสดงออกของยีน *mrjps* พบว่า มีการแสดงออกอย่างมากในผึ้งที่อยู่ในระยะผึ้งพยาบาลในส่วนของต่อมไฮโปฟาริงจ์ซึ่งเป็นแหล่งผลิตรอยัลเยลลี ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการศึกษาโปรตีนในรอยัลเยลลี (Schmitzova et al., 1998; Sano et al., 2004; Santos et al., 2005; Scarselli et al., 2005) รูปแบบการแสดงออกของยีน *mrjps* ดังกล่าวมีความสัมพันธ์กับพัฒนาการทางสรีรวิทยาของผึ้ง โดยผึ้งในระยะผึ้งพยาบาลจะมีต่อมไฮโปฟาริงจ์เจริญที่สุดจึงมีหน้าที่ผลิตรอยัลเยลลีและเลี้ยงดูตัวอ่อน ในขณะที่ผึ้งงานที่มีอายุมากกว่า 20 วัน ต่อมไฮโปฟาริงจ์จะหดลงและผึ้งจะเปลี่ยนไปทำหน้าที่อื่นต่อไป เช่น ผึ้งที่ทำหน้าที่ออกหาอาหาร (forager honeybees) เป็นต้น

จากข้อมูลของโปรตีนหลักรวมทั้งรูปแบบการแสดงออกของยีน *mrjps* เหล่านี้ จึงมีการวิเคราะห์ถึงบทบาทของโปรตีนหลักดังกล่าวในรอยัลเยลลีในด้านของการเป็นสารอาหารที่ให้คุณค่าทางโภชนาการต่อตัวอ่อนของผึ้ง โดยมีบทบาทสำคัญในการทำให้ผึ้งตัวอ่อนมีการพัฒนาเป็นผึ้งนางพญา ในขณะที่ผึ้งงานซึ่งจะได้รับรอยัลเยลลีเพียง 3 วันแรกจะพัฒนาไปเป็นผึ้งงาน และเป็นหมัน นอกจากนี้ยังมีรายงานที่กล่าวถึงกรดอะมิโนที่มีหมู่โซ่ข้าง (side chain) เป็นหมู่เอไมด์ ได้แก่ กรดอะมิโนแอสพาราจีน (N) และกลูทามีน (Q) ที่พบอยู่ค่อนข้างมากใน MRJP2 และในบริเวณลำดับซ้ำที่พบอยู่มากใน MRJP3 ที่น่าจะมีหน้าที่ในการเป็นแหล่งของไนโตรเจน (Albertova et al., 2005) เนื่องจากไนโตรเจนเป็นธาตุที่มีความสำคัญและเป็นส่วนประกอบของทั้งกรดนิวคลีอิกและโปรตีน ซึ่งมีความจำเป็นต่อการเจริญเติบโต ดังนั้น ไนโตรเจนที่มีใน MRJP จึงมีบทบาทสำคัญสำหรับการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็วของผึ้งตัวอ่อนและการพัฒนาระบบการสืบพันธุ์ของผึ้งนางพญา

อย่างไรก็ตามหากโปรตีนหลักเหล่านี้มีหน้าที่เป็นสารอาหารเพียงอย่างเดียวก็น่าจะมีการแสดงออกของยีนดังกล่าวเฉพาะในต่อมไฮโปฟาริงจ์ของผึ้งงานในระยะที่ทำหน้าที่เลี้ยงดูตัวอ่อนเท่านั้น แต่จากรายงานการศึกษารูปแบบและปริมาณการแสดงออกของยีน *mrjps* ในระยะต่างๆ ของผึ้ง รวมทั้งในผึ้งต่าง

เพศและวรรณะ พบว่า ยีน *mrjp*1 และ *mrjp*3 ไม่ได้มีการแสดงออกในผึ้งงานเพียงอย่างเดียวเท่านั้น แต่พบว่ามีการแสดงออกของยีนดังกล่าวในผึ้งนางพญาและผึ้งตัวผู้ด้วยเช่นกัน (Drapeau et al., 2006) และมีรายงานที่พบว่า ยีน *mrjp*1 มีการแสดงออกในผึ้งระยะอื่นๆ ด้วย เช่น ในส่วนหัวของผึ้งที่เกิดใหม่ (Kucharski et al., 1998) ในระยะผึ้งพยาบาลและในผึ้งที่ทำหน้าที่ออกหาอาหาร (Ohashi et al., 1997) นอกจากนี้ ยังมีรายงานที่พบว่า *mrjp*1, *mrjp*2 และ *mrjp*7 มีการแสดงออกในสมองของผึ้งพยาบาล (Kucharski et al., 1998; Thompson et al., 2006; Garcia et al., 2009; Peixoto et al., 2009) รวมทั้งยีน *mrjp*8 และ *mrjp*9 ที่พบมีการแสดงออกในส่วนของต่อมพิษ (Albert and Klaudiny, 2007; Peiren et al., 2008) จากข้อมูลดังกล่าวข้างต้นจึงชี้ว่า โปรตีนหลักเหล่านี้นอกจากมีความสำคัญในเชิงของการเป็นสารอาหารโดยเป็นส่วนประกอบหลักในรอยัลเยลลีแล้ว ยังอาจจะมีบทบาทในด้านอื่นๆ ด้วย จากการที่พบมีการแสดงออกในส่วนของเซลล์ในสมองจึงอาจมีบทบาทและมีความสำคัญต่อพฤติกรรมของผึ้ง (Kucharski et al., 1998; Thompson et al., 2006; Garcia et al., 2009) อย่างไรก็ตาม ข้อมูลของรูปแบบการแสดงออกของยีน *mrjp* ในแต่ละระยะการพัฒนา ในแต่ละวรรณะและเพศของผึ้งยังเป็นสิ่งที่น่าสนใจที่จะได้มีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

## ฤทธิ์ทางชีวภาพของ MRJPs

มีรายงานการศึกษาที่พบว่า MRJPs บางชนิดมีฤทธิ์ทางชีวภาพในสัตว์ทดลองที่น่าสนใจ เช่น ในรายงานที่พบว่า MRJP1 สามารถช่วยกระตุ้นการเพิ่มจำนวนเซลล์ (cell proliferation) ของเซลล์ตับในหนูทดลอง (Kamakura et al., 2001a) ช่วยกระตุ้นการเจริญของเซลล์เม็ดเลือดขาวชนิดลิมโฟไซต์ (lymphocyte) ของมนุษย์ (Watanabe et al., 1996) และมีผลในการต้านความเมื่อยล้า (antifatigue) ในหนูทดลอง (Kamakura et al., 2001b) นอกจากนี้ พบว่า MRJP3 มีฤทธิ์ในการกดภูมิคุ้มกันและมีฤทธิ์ต้านการแพ้ (Okamoto et al., 2003) และยังพบว่า ส่วนของปลายด้านคาร์บอกซิลของ MRJP1 มีความคล้ายคลึงกับเปปไทด์ต้านจุลชีพ jelleines (Fontana et al., 2004)

ในปัจจุบันมีการใช้รอยัลเยลลีในรูปของผลิตภัณฑ์เสริมอาหาร อย่างไรก็ตามมีรายงานที่พบว่าอาจมีอาการแพ้รอยัลเยลลีเป็นผลข้างเคียงได้ โดยอาการแพ้จากการรับประทานรอยัลเยลลีนั้นอาจมีอาการเพียงเล็กน้อย เช่น ปวดท้อง และท้องเสีย หรือในรายที่มีอาการแพ้รุนแรงอาจมีอาการหอบหืดร่วมด้วย ดังนั้น ในคนที่มีอาการแพ้ต่อผลิตภัณฑ์ต่างๆ จากผึ้ง หรือในคนที่มีอาการแพ้หรือเป็นโรคหอบหืด จึงควรระมัดระวังในการบริโภครอยัลเยลลี (Thien et al., 1996; Leung et al., 1997)

## บทสรุป

ในปัจจุบันการศึกษาวิจัยโปรตีนหลักรอยัลเยลลีในผึ้งมีความก้าวหน้าไปมาก ข้อมูลจีโนมิกส์ที่ได้จากโครงการถอดรหัสพันธุกรรมของผึ้ง รวมทั้งการศึกษาในระดับโปรตีโอมิกส์ของโปรตีนในรอยัลเยลลี ทำให้สันนิษฐานได้ว่าโปรตีนหลักดังกล่าวน่าจะมีบทบาทสำคัญในเชิงเป็นสารอาหารที่ให้คุณค่าทางโภชนาการแก่ผึ้งตัวอ่อนและผึ้งนางพญา เนื่องจากในการวิเคราะห์พบว่า มีปริมาณของกรดอะมิโนจำเป็นอยู่ในปริมาณสูง อย่างไรก็ตามจากข้อมูลที่พบว่ายีน *mrjps* บางชนิดมีการแสดงออกในเซลล์สมองของผึ้ง จึงอาจทำให้ MRJPs ดังกล่าวมีบทบาทเกี่ยวข้องกับพฤติกรรมของผึ้งแต่ละวรรณะในรัง จึงทำให้ MRJPs เป็นโมเลกุลที่น่าสนใจที่จะได้มีการศึกษาต่อไปทั้งในเรื่องของฤทธิ์ทางชีวภาพที่อาจมีประโยชน์ต่อการพัฒนาทางการแพทย์และด้านอื่นๆ เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างเหมาะสม รวมทั้งการศึกษาในเชิงชีววิทยาเพื่อให้เข้าใจกระบวนการภายในเซลล์ ซึ่งอาจส่งผลต่อพฤติกรรมของผึ้งซึ่งเป็นสัตว์สังคมให้มากยิ่งขึ้น

## เอกสารอ้างอิง


สิริวัฒน์ วงษ์ศิริ. (2532). ชีววิทยาของผึ้ง. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์ต้นอ้อ. 184 หน้า.

Albert, S., Bhattacharya, D., Klaudiny, J. and Simuth, J. (1999a). The family of major royal jelly proteins and its evolution. J. Mol. Evol. 49: 290-297.

Albert, S., Klaudiny, J. and Simuth, J. (1999b). Molecular characterization of MRJP3, highly polymorphic protein of honeybee (*Apis mellifera*) royal jelly. Insect Biochem. Mol. Biol. 29: 427-434.

Albert, S. and Klaudiny, J. (2004). The MRJP/YELLOW protein family of *Apis mellifera*: Identification of new members in the EST library. J. Insect Physiol. 50: 51-59.

Albert, S. and Klaudiny, J. (2007). MRJP9, an ancient protein of the honeybee MRJP family with nonnutritional function. J. Apic. Res. 46: 99-104.

Albertova, V., Su, S., Brockmann, A., Gadau, J. and Albert, S. (2005). Organization and potential function of the *mrjp*3 locus in four honeybee species. J. Agric. Food Chem. 53: 8075-8081.

Bilikova, K., Gusui, W. and Simuth, J. (2001). Isolation of a peptide fraction from honeybee royal jelly as a potential antifoulbrood factor. Apidologie. 32: 275-283.

Brouwers, E. V. M. (1982). Measurement of hypopharyngeal gland activity in the honeybee. J. Apic. Res. 21: 193-198.

Cenphakdee, K. (2004). Cloning and sequencing of cDNA encoding major royal jelly protein family 4 and 5 of *Apis cerana* in Thailand. M.Sc. Thesis. Chulalongkorn University. 132 pp.

Chen, C. and Chen, S. Y. (1995). Changes in protein components and storage stability of royal jelly under various conditions. Food Chem. 54: 195-200.

Cramp, D. (2008). A Practical Manual of Beekeeping. Spring Hill House, Spring Hill Road, Oxford, United Kingdom. 304 p.

Drapeau, M. D., Albert, S., Kucharski, R., Prusko, C. and Maleszka, R. (2006). Evolution of the yellow/major royal jelly protein family and the emergence of social behavior in honey bees. Genome Res. 16: 1385-1394.

Fontana, R., Mendes, M. A., de Souza, B. M., Konno, K., Cesar, L. M. M., Malaspina, O. and Palma, M. S. (2004). Jelleines: a family of antimicrobial peptides from the royal Jelly of honeybees (*Apis mellifera*). Peptides. 25: 919-928.

Fujii, A., Kobayashi, S., Kuboyama, N., Furukawa, Y., Kaneko, Y., Ishihama, S., Yamamoto, H. and Tamura, T. (1990). Augmentation of wound healing by royal jelly (RJ) in streptozotocin-diabetic rats. Jpn. J. Pharmacol. 53: 331-337.

Fujiwara, S., Imai, J., Fujiwara, M., Yaeshima, T., Kawashima, T. and Kobayashi, K. (1990). A potent antibacterial protein in royal jelly purification and determination of the primary structure of royalisin. J. Biol. Chem. 256: 11333-11337.

Furusawa, T., Rakwal, R., Nam, H. W., Shibato, J., Agrawal, G. K., Kim, Y. S., Ogawa, Y., Yoshida, Y., Kouzuma, Y., Masuo, Y. and

Yonekura, M. (2008). Comprehensive royal jelly (RJ) proteomics using one- and two-dimensional proteomics platforms reveals novel RJ proteins and potential phospho/ glycoproteins. J. Proteome Res. 7: 3194-3229.

Garcia, L., Garcia, C. H. S., Calabria, L. K., Cruz, G. C. N., Puentes, A. S., Bao, S. N., Fontes, W., Ricart, C. A. O., Espindola, F. S. and Sousa, M. V. (2009). Proteomic analysis of honeybee brain upon ontogenetic and behavioral development. J. Proteome Res. 8: 1464-1473.

Halberstadt, K. (1980). Electrophoretical investigations concerning the secretory activity of the hypopharyngeal gland of the honey bee (*Apis mellifera* L.). Insectes Sociaux. 27: 61-77.

Imjongjirak, C., Klinbunga, S. and Sittipraneed, S. (2005). Cloning, expression and genomic organization of genes encoding major royal jelly protein 1 and 2 of the honey bee (*Apis cerana*). J. Biochem. Mol. Biol. 38: 49-57.

Jones, G. and Sharp, P. A. (1997). Ultraspiracle: an invertebrate nuclear receptor for juvenile hormones. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 94: 13499-13503.

Kamakura, M., Suenobu, N. and Fukushima, M. (2001a). Fifty-seven-kDa protein in royal jelly enhances proliferation of primary cultured rat hepatocytes and increases albumin production in the absence of serum. Biochem. Biophys. Res. Commun. 282: 865-874.

Kamakura, M., Mitani, N., Fuduka, T. and Fukushima, M. (2001b). Antifatigue effects of fresh royal jelly in mice. J. Nutr. Sci. Vitaminol (Tokyo). 47: 394-401.

Kimura, M., Kimura, Y., Tsumura, K., Okihara, K., Sugimoto, H., Yamada, H. and Yonekura, M. (2003). 350-kDa royal jelly glycoprotein (apisin), which stimulates proliferation of human monocytes, bears the beta1-3galactosylated N-glycan: Analysis of the N-glycosylation site. Biosci. Biotechnol. Biochem. 67: 2055-2058.

Klaudiny, J., Hanes, J., Kulifajova, J., Albert, S. and Simuth, J. (1994). Molecular cloning of two cDNAs from the head of the nurse honeybee (*Apis mellifera* L.) for coding related proteins of royal jelly. J. Apic. Res. 33: 105-111.

Kramer K. J., Childs C. N., Spiers R. D. and Jacobs R. M. (1982). Purification of insulin-like peptides from insect haemolymph and royal jelly. Insect. Biochem. 12: 91-98.

Kucharski, R., Maleszka, R., Hayward, D. C. and Ball, E. E. (1998). A royal jelly protein is expressed in a subset of Kenyon cells in the mushroom bodies of the honey bee brain. Naturwissenschaften. 85: 343-346.

Leung, R., Ho, A., Chan, J., Choy, D. and Lai, C. K (1997). Royal jelly consumption and hypersensitivity in the community. Clin. Exp. Allergy. 27: 333-336.

Li, J., Wang, T., Zhang, Z. and Pan, Y. (2007). Proteomic analysis of royal jelly from three strains of western honeybees (*Apis mellifera*) J. Agric. Food Chem. 55: 8411-8422.

Liu, J. R., Yang, Y. C., Shi, S. S. and Peng, C. C. (2008). Antioxidant properties of royal jelly associated with larval age and time of

harvest. J. Agric. Food Chem. 56: 11447-11452.

Malecova, B., Ramser, J., O'Brien, J. K., Janitz, M., Judova, J., Lehrach, H. and Simuth, J. (2003). Honeybee (*Apis mellifera* L.) *mrjp* gene family: computational analysis of putative promoters and genomic structure of *mrjp*1, the gene coding for the most abundant protein of larval food. Gene. 303: 165-175.

Nagai, T., Sakaia, M., Inouec, R., Inouec, H. and Suzukia, N. (2001). Antioxidative activities of some commercially honeys, royal jelly, and propolis. Food Chem. 75: 237-240.

Ohashi, K., Natori, S. and Kubo, T. (1997). Change in the mode of gene expression of the hypopharyngeal gland cells with an age-dependent role change of the worker honeybee *Apis mellifera* L. Eur. J. Biochem. 249: 797-802.

Okamoto, I., Taniguchi, Y., Kunikata, T., Koho, K., Iwaki, K., Ikeda, M. and Kurimoto, M. (2003). Major royal jelly protein 3 modulates immune responses *in vitro* and *in vivo*. Life Science. 73: 2029-2045.

Peiren, N., de Graaf, D. C, Vanrobaeys, F., Danneels, E. L., Devreese, B., Beeumen, J. V. and Jacobs, F. J. (2008). Proteomic analysis of the honey bee worker venom gland focusing on the mechanisms of protection against tissue damage. Toxicon. 52: 72-83.

Peixoto, L. G., Calabria, L. K., Garcia, L., Capparelli, F. E., Goulart, L. R., de Sousa M. V. and Espindola, F. S. (2009). Identification of major royal jelly proteins in the brain of the honeybee *Apis mellifera*. J. Insect Physiol. 55: 671-677.

Sano, O., Kunikata, T., Kohno, K., Iwaki, K., Ikeda, M. and Kurimoto, M. (2004). Characterization of royal jelly proteins in both Africanized and European honeybees (*Apis mellifera*) by two-dimensional gel electrophoresis. J. Agric. Food Chem. 52: 15-20.

Santos, K. S., dos Santos, L. D., Mendes, M. A., de Souza, B. M., Malaspina, O. and Palma, M. S. (2005). Profiling the proteome complement of the secretion from hypopharyngeal gland of Africanized nurse-honeybees (*Apis mellifera* L.). Insect Biochem. Mol. Biol. 35: 85-91.

Scarselli, R., Donadio, E., Giuffrida, M. G., Fortunato, D., Conti, A., Balestreri, E., Felicioli, R., Pinzauti, M., Sabatini, A. G. and Felicioli, A. (2005). Towards royal jelly proteome. Proteomics. 5: 769-776.

Schmitzova, J., Klaudiny, J., Albert, S., Schroder, W., Schreckengost, W., Hanes, J., Judova, J. and Simuth, J. (1998). A family of major royal jelly proteins of the honeybee *Apis mellifera* L. CMLS. 54: 1020-1030.

Schonleben, S., Sickmann, A., Mueller, M. J. and Reinders, J. (2007). Proteome analysis of *Apis mellifera* royal jelly. Anal. Bioanal. Chem. 389: 1087-1093.

Simuth, J. (2001). Some properties of the main protein of honeybee (*Apis mellifera*) royal jelly. Apidologie. 32:69-80.

Srisuparbh, D., Klinbunga, S., Wongsiri, S. and Sittipraneed, S. (2003). Isolation and characterization of major royal jelly cDNAs and proteins of the honey bee (*Apis cerana*). J. Biochem. Mol. Biol. 36: 572-579.

Su, S., Albert, S., Chen, S. and Zhong, B. (2005). Molecular cloning and analysis of four cDNAs from the heads of *Apis cerana cerana* nurse honeybees coding for major royal jelly proteins. Apidologie. 36: 389-401.

Thien, F. C., Leung, R., Baldo, B. A., Weiner, J. A., Plomley, R. and Czarny, D. (1996). Asthma and anaphylaxis induced by royal jelly. Clin. Exp. Allergy. 26: 216-222.

Thompson, G. J., Kucharski, R., Maleszka, R. and Oldroyd, B. P. (2006). Towards a molecular definition of worker sterility: differential gene expression and reproductive plasticity in honey bees. Insect Mol. Biol. 15: 637-644.

Vittek, J. (1995). Effect of royal jelly on serum lipids in experimental animals and humans with atherosclerosis. Experientia. 51: 927-935.

Watanabe, K., Shinmoto, H., Kobori, M., Tsushida, T., Shinokara, K., Kanaeda, J. and Yonekura, M. (1996). Growth stimulation with honey royal jelly DIII protein of lymphocytic cell lines in a serum-free medium. Biotechnol. Tech. 10: 959-962.

❑❑❑❑❑

ว.วิทย. มข. 38(3) 325-337 (2553) KKU Sci. J.38(3) 325-337 (2010)

# การศึกษาจลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนแบบนอนไอโซเทอร์มอล

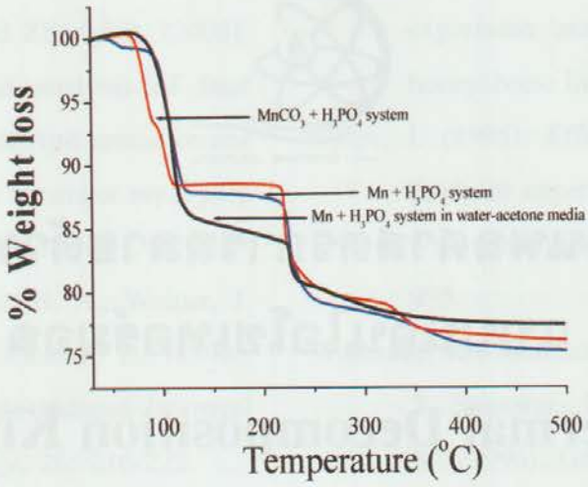
# Non-isothermal Decomposition Kinetic Study

*บรรจง บุญชม* [1]

## บทนำ

การศึกษาจลนพลศาสตร์และกลไกของการสลายตัวทางความร้อนของสารเคมีในกลุ่มต่าง ๆ เช่น โลหะของมาโลเนต ออกซาเลต ฟอร์เมต อะซิเตรท ซัลเฟต คาร์บอเนต ไนเตรท ซีรีเนต ฟอสเฟต และอื่น ๆ มีความสำคัญและจำเป็นอย่างยิ่ง (Vlaev et al., 2008; Janković, 2008; Boonchom and Danvirutai, 2008; Boonchom, 2008) เนื่องจากสารที่กล่าวมาทั้งหมด เป็นสารตั้งต้นสำหรับการนำไปสังเคราะห์สารชนิดอื่นที่มีความสำคัญในด้านอุตสาหกรรม เช่น การนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ โดยโลหะออกไซด์นี้ มีประโยชน์ในด้านอุตสาหกรรมหลายด้าน อาทิเช่น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์ไฟฟ้า เซลล์ทางแสง สารเซรามิก สีเคลือบผิว ตัวนำและตัวเก็บประจุไฟฟ้า อุปกรณ์อิเลคทรอนิกส์ และอื่น ๆ โดยก่อนนำไปใช้ต้องผ่านการเตรียมที่สภาวะอุณหภูมิสูง เพื่อให้เกิดการสลายตัวทางร้อน จนสุดท้ายได้สารในกลุ่มโลหะออกไซด์ ซึ่งสารโลหะตั้งต้นแตกต่างกันจะส่งผลให้สภาวะอุณหภูมิของการเตรียมแตกต่างกันไปด้วย ตัวอย่างเช่น สารโลหะออกซาเลต ส่วนใหญ่จะสลายตัวไปเป็นโลหะออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส สารโลหะไนเตรทจะสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ในขณะที่โลหะคาร์บอเนตจะสลายตัวที่ต่ำกว่า 1,000 องศาเซลเซียส อีกทั้งกลไกการสลายตัวของสารแต่ชนิดก็มีความซับซ้อนแตกต่างกัน และถึงแม้จะเป็นสารชนิดเดียวกันก็ยังแสดงพฤติกรรมทางความร้อนต่างกัน อันได้แก่ กลไกการสลายตัวและความเสถียรที่อุณหภูมิที่แตกต่าง โดยสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับสมบัติของสารชนิดนั้น ๆ คือ ขนาดอนุภาค ปริมาณของสารและสภาวะการเตรียม โดยถ้าเตรียมในสภาวะอัตราการเพิ่มอุณหภูมิและสภาพบรรยากาศที่ใช้ในเตรียมต่างกันก็ส่งผลต่อกลไกการสลายตัวที่ต่างกันออกไป และถ้าใช้สารตั้งต้นในการเตรียมแตกต่าง สมบัติทางกายภาพ เช่น อนุภาคเล็กหรือใหญ่ ก็มีผลต่างกันก็ส่งผลต่อกลไกการสลายตัวทางความร้อนเช่นเดียวกัน ยกตัวอย่าง การสลายตัวทางความร้อนของ สาร $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ที่ผ่านการเตรียมโดยใช้สารตั้งต้นและตัวกลางที่ต่างกัน คือ ใช้ $MnCO_3$, Mn(c) และ Mn(c) ในระบบผสมน้ำและอะซิโตน (รูปที่ 1) (Boonchom, 2008)

[1] สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง วิทยาเขตชุมพร 17/1 ม. 6 ต.ชุนโค อ.ปะทิว จ.ชุมพร 86160
E-mail: kbbanjon@kmitl.ac.th, kbbanjon@gmail.com




**รูปที่ 1** เทอร์โมแกรมของ $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ที่ถูกเตรียมได้ในสภาวะการเตรียมที่แตกต่างกัน

ปฏิกิริยาแสดงกลไกการสลายตัวของสารตัวนี้ คือ

$$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O(s) \longrightarrow Mn(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O(s) + H_2O(g) \quad (1)$$

$$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O(s) \longrightarrow Mn(H_2PO_4)_2(s) + H_2O(g) \quad (2)$$

$$Mn(H_2PO_4)_2(s) \longrightarrow MnH_2P_2O_7(s) + H_2O(g) \quad (3)$$

$$MnH_2P_2O_7(s) \longrightarrow 1/2Mn_2P_4O_{12}(s) + H_2O(g) \quad (4)$$

จากเทอร์โมแกรมรูปที่ 1 สรุปได้ว่า สาร $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O(s)$ ที่เตรียมจากระบบ $MnCO_3 + H_3PO_4$ จะมีกลไกการสลายตัวสอดคล้องกับกลไกทั้ง 4 กลไกข้างบน แต่หากเตรียมจากระบบ $Mn + H_3PO_4$ และ $Mn + H_3PO_4$ ในตัวกลางน้ำและอะซิโตน จะมีกลไกการสลาย 3 ขั้นตอน โดยขั้นตอนที่ (1) และ (2) จะเกิดร่วมกัน และในการเตรียมที่ใช้ตัวกลางจะใช้อุณหภูมิเผาต่ำกว่าเพื่อให้ได้สารผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ $Mn_2P_4O_{12}$ โดยเหตุผลสนับสนุนก็คือการเตรียมด้วยสารตั้งต้นและสภาวะที่ต่างกันทำให้ได้สารที่มีขนาดอนุภาคต่างกันนั่นเอง (Boonchom, 2008)

หากการเตรียมด้วยสารตั้งต้นต่างกันก็จะส่งผลให้ได้สารผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่มีสมบัติทางภาพบางอย่างแตกต่างกัน เช่น ขนาดอนุภาค สมบัติทางแสง การนำไฟฟ้า สมบัติแม่เหล็ก เป็นต้น ดังตัวอย่างงานวิจัยของสันติ แม้นศิริ (Maensiri et al., 2007) ด้วยหลักการนี้นำไปสู่การเลือกใช้สารตั้งต้นที่เหมาะสมที่จะนำไปใช้เตรียมสารตามที่ต้องการ โดยมุ่งไปในด้านสะดวก ประหยัดและคุ้มค่า โดยจะเป็นข้อมูลที่จะนำไปเข้าสู่กระบวนการผลิตที่ไม่ก่อให้เกิดสภาวะที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม อันจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งเมื่อนำไปประยุกต์ใช้งานจริงในภาคอุตสาหกรรม เพราะการสลายตัวทางความร้อนของสารบางกลุ่มก่อให้เกิดแก๊สพิษอีกทั้งยังต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเตรียมที่สภาวะต่างกัน ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการลงทุนการผลิตไปด้วย เช่นตัวอย่างปฏิกิริยาการสลายตัวของสารตัวไปนี้

$$MCO_3(s) \xrightarrow{\text{600-1,000 องศาเซลเซียส}} MO(s) + CO_2(g) \quad (5)$$

$$M(NO_3)_2(s) \xrightarrow{\text{400 องศาเซลเซียส}} MO(s) + 2NO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2 \quad (6)$$

$$MSO_4(s) \xrightarrow{\text{600-900 องศาเซลเซียส}} MO(s) + SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \quad (7)$$

$$MC_2O_4(s) \xrightarrow{\text{600-1,000 องศาเซลเซียส}} MO(s) + 2CO_2 \quad (8)$$

โดยที่ M = Ca, Ba, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, และ อื่น (Koga and Yamane, 2008)

โดยกลไกของการสลายตัวที่แสดงให้เห็นเป็นกลไกรวม แต่ในความเป็นจริงแล้ว สารตั้งต้นแต่ละชนิดจะมีกลไกย่อยของการสลายตัวที่มีความเฉพาะเจาะจง ตามแต่ชนิดของสารตั้งต้นนั้น ๆ ดังนั้น เพื่อที่จะศึกษาและเข้าใจถึงพื้นฐานการเตรียมของสารที่กล่าวมาข้างต้น หรือเพื่อเข้าใจธรรมชาติของสารตั้งต้นที่นำมาใช้นั้น สิ่งหนึ่งที่ควรจะต้องศึกษาก็คือ จลนพลศาสตร์ และกลไกการสลายทางความร้อนของสารตั้งต้นดังกล่าว โดยเป็นการศึกษาปฏิกิริยาต่าง ๆ ของสารในสถานะของแข็งที่มีความยากและซับซ้อน และจะเป็นประโยชน์สำคัญต่อการควบคุมปัจจัยของสารสถานะของแข็ง ได้แก่ ขนาดแลตติซ การเกิดและการเติบโตของนิวเคลียส การแพร่ผ่านของแก๊สในสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ เพื่อก่อให้เกิดรูพรุนและขนาดรูพรุน ความหนาของชั้นสาร การกระจายตัวของอนุภาค และการเป็นหนึ่งเดียวของวัฏภาค ที่สำคัญอีกประการ คือการเข้าใจพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นที่จะเป็นประโยชน์ต่อการนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารตัวอื่นที่มีประโยชน์มากกว่าได้อย่างถูกต้อง เมื่อศึกษาแล้วนั้นข้อมูลที่ได้จะถูกนำไปใช้ โดยจะก่อให้เกิดความปลอดภัย การประหยัดและความคุ้มค่าในขั้นตอนการผลิตที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้โดยตรงกับการเตรียมสารทางด้านวัสดุศาสตร์ เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานด้านต่าง ๆ

**หลักการ**

จลนพลศาสตร์และกลไกของการสลายตัวทางความร้อนของสารเคมีกลุ่มต่าง ๆ นั้นได้มีการศึกษากันอย่างแพร่หลายในอดีตจนถึงปัจจุบัน (Vlaev et al., 2008; Janković, 2008; Boonchom and Danvirutai, 2008; Boonchom, 2008; Maensiri et al., 2007; Koga and Yamane, 2008; Li et al., 2004). โดยเทคนิคที่ใช้ศึกษา คือ หลักการวิเคราะห์เชิงความร้อน (thermal analysis; TA method) โดยเทคนิคที่สำคัญ เช่น เทอร์โมกราวิเมตรี (thermogravitry; TG) การวิเคราะห์ดิฟเฟอเซียล สแกนนิ่ง เทอร์มอล (Differential scanning thermal analysis; DTA) และดิฟเฟอร์เซียส สแกนนิ่ง คาร์ลอริเมตรี (differential scanning calorimetry; DSC) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ให้ข้อมูลการทดลองที่มีค่าทางวิทยาศาสตร์เพื่อนำไปใช้คำนวณเพื่อหาตัวแปร ทางจลนพลศาสตร์ อันเรียกว่า ตัวแปรทั้งสามเชิงจลนพลศาสตร์ (kinetic triplet parameters) อันได้แก่ พลังงานการกระตุ้นของการสลายตัว (activation

energy; $E_a$) อันดับของการสลายตัว (order of reaction; n) ฟังก์ชันการสลายตัวที่อธิบายกลไกหรือชนิดการสลายตัวด้วยตัวแปรทางคณิตศาสตร์ (kinetic function; $g(\alpha)$ or $f(\alpha)$) โดยปัจจุบันมีไม่ต่ำกว่า 35 ฟังก์ชันแล้ว (Vlaev et al. 2005, 2008) ในขณะที่สมการทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนนั้น เรียกว่า จลนพลศาสตร์แบบนอนไอโซเทอร์มอล (non-isothermal kinetics) ซึ่งหมายถึง การศึกษาการจลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของสารในสถานะของแข็งที่เกิดขึ้นในสภาวะที่อุณหภูมิไม่คงที่ (Koga and Yamane, 2008) สมการที่ใช้ศึกษาจลนพลศาสตร์นั้น ล้วนเริ่มต้นจากสมการอาร์รีเนียส ทั้งสิ้น จากปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของ

$$A(solid) \rightarrow B\ (solid) + C\ (gas)$$

จะได้สมการ

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{9}$$

เมื่อ $\alpha = (m_i - m_t)/(m_i - m_f)$, เมื่อ $m_i$, $m_t$ และ $m_f$ เป็นน้ำหนักของสารที่สภาวะเริ่มต้น สภาวะเวลาใด ๆ และที่สภาวะสุดท้ายในสภาวะอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่าง ๆ (heating rates ;$\beta$)

จากสมการอาร์รีเนียส (Koga and Yamane, 2008)

$$k = A\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) \tag{10}$$

เมื่อ A คือ สัมประสิทธิ์การชน (pre-exponential factor/$s^{-1}$) E คือ พลังงานกระตุ้น (activation energy/kJ $mol^{-1}$) T คือ อุณหภูมิสมบูรณ์ (K) และ R คือค่าคงที่ของแก๊สอุดมคติ (8.314 kJ $mol^{-1}K^{-1}$) แทนสมการที่ (10) ใน สมการ (9) จะได้:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \tag{11}$$

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มด้วยอัตราคงที่,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \beta = const, \tag{12}$$

ดังนั้น:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \tag{13}$$

ฟังก์ชัน $f(\alpha)$ เป็นฟังก์ชันการสลายตัวที่อธิบายกลไกหรือชนิดการสลายตัวของสารสถานะของแข็งด้วยตัวแปรทางคณิตศาสตร์ อธิบายชนิดของปฏิกิริยาเคมี (Chemical reactions) การเติบโตของนิวไคล์และการเกิดนิวคลีเอชั่นแบบสุ่ม (random nucleation and nuclei growth) ปฏิกิริยาการขยายขอบเขตวัฏภาคหรือการแพร่ (phase boundary reaction or diffusion)

โดยจากสมการที่ (13) นั้น มีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านได้ทำการศึกษาและแก้สมการทางคณิตศาสตร์ และได้นำเสนอสมการเพื่อใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ แบบนอนไอโซเทอร์มอล โดยสมการที่มีชื่อเสียงและเป็นที่รู้จักและใช้กันจนถึงปัจจุบันอย่างแพร่หลาย มีชื่อเรียกทั่วไปว่า สมการแบบอิสระ (model-free) อาทิเช่น สมการ Ozawa, Kissinger, Friedman, Coats and Redfern, Freeman and Carrol และ Achar เป็นต้น (Vlaev et al., 2008) และยังมีสมการที่มีการพัฒนาจากสมการในอดีต แล้วเรียกชื่อผู้พัฒนาเสริมเพิ่มเติมเข้าไปในชื่อสมการ อาทิเช่น สมการ Flynn, Wall and Ozawa (FWO) และ Kissinger, Akahira and Sunose (KAS) และมีสมการที่ลักษณะคล้ายกันกับสมการของ Coats and Redfern แต่เรียกชื่ออีกแบบ คือ Madhysudaman, Krishnan and Ninan (MKN), Tang et al., และสมการ Wanjun et al. (TW) (Vlaev et al., 2008)

สมการ Ozawa (Vlaev et al., 2008)

$$\log\beta = \log\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \tag{14}$$

สมการ KAS (Vlaev et al., 2008; Janković, 2008; Boonchom and Danvirutai, 2008; Boonchom, 2008)

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{\mathrm{AR}}{\mathrm{E_a}}\right). \tag{15}$$

สมการ Coats and Redfern (Boonchom, 2008; Maensiri et al., 2007; Koga and Yamane, 2008)

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_\alpha}\right)\left(1-\frac{2RT}{E_\alpha}\right) - \left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \cong \ln\left(\frac{AR}{\beta E_\alpha}\right) - \left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \tag{16}$$

สมการ Friedman (Boonchom, 2008; Maensiri et al., 2007; Koga and Yamane, 2008)

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \equiv \ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(Af(\alpha)\right) - \left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \tag{17}$$

สมการ Freeman and Carroll (Maensiri et al., 2007; Koga and Yamane, 2008)

$$\Delta\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = n\Delta\ln(1-\alpha) - \left(\frac{E_\alpha}{RT}\right)\Delta\left(\frac{1}{T}\right) \tag{18}$$

สมการ Achar (Boonchom, 2008; Maensiri et al., 2007; Koga and Yamane, 2008; Li et al.,2004).

$$\ln\left(\frac{1}{f(\alpha)}\frac{d\alpha}{dT}\right)=\ln\left(\frac{AE_{\alpha}}{R\,g(\alpha)}\right)-\left(\frac{E_{\alpha}}{RT}\right) \tag{19}$$

สมการ Flynn, Wall and Ozawa (FWO) (Vlaev et al., 2008; Janković, 2008; Boonchom and Danvirutai, 2008; Boonchom, 2008)

$$\ln\beta=\ln\left(\frac{AE_{\alpha}}{R\,g(\alpha)}\right)-5.3305-1.0516\left(\frac{E_{\alpha}}{RT}\right) \tag{20}$$

สมการ Kissinger, Akahira and Sunose (KAS) (Boonchom, 2008; Maensiri et al., 2007)

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{2}}\right)_{\alpha}=\ln\left(\frac{AE}{g(\alpha)R}\right)-\left(\frac{E_{\alpha}}{RT}\right) \tag{21}$$

สมการ Madhysudaman, Krishnan and Ninan (Vlaev et al., 2008)

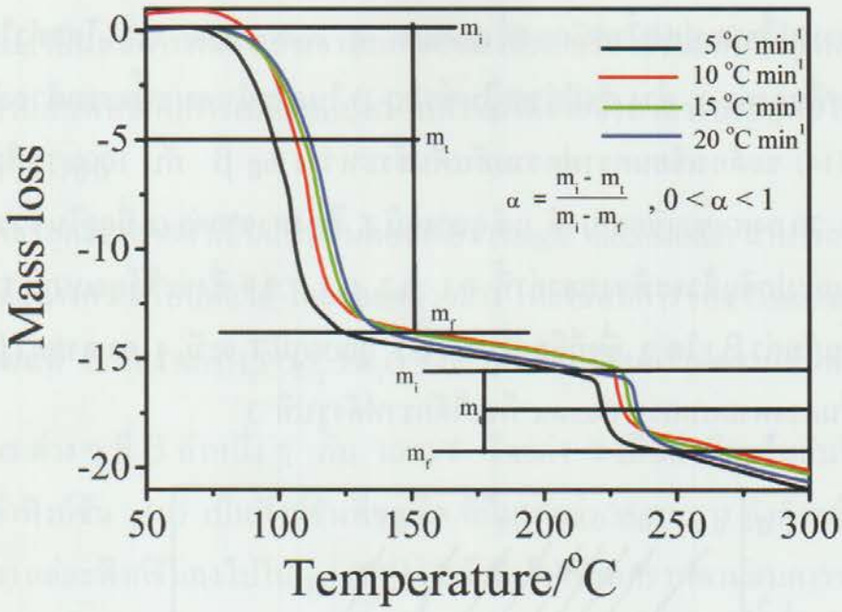
$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^{1.921503}}\right)=\left[\ln\left(\frac{AE_{\alpha}}{\beta R}\right)+3.772050-1.921503\ln E_{\alpha}\right]-\left(0.120394\frac{E_{\alpha}}{T}\right) \tag{22}$$

สมการ Tang et al. (Vlaev et al., 2008)

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^{1.894661}}\right)=\left[\ln\left(\frac{AE_{\alpha}}{\beta R}\right)+3.63504095-1.894661\ln E_{\alpha}\right]-\left(1.0014533\frac{E_{\alpha}}{RT}\right) \tag{23}$$

สมการ Wanjun et al. (Vlaev et al., 2008)

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^{2}}\right)=\ln\left(\frac{AE_{\alpha}}{\beta(1.00198882E_{\alpha}+1.87391198RT)}\right)-\left(\frac{E_{\alpha}}{RT}\right) \tag{24}$$




รูปที่ 2 เทอร์โมแกรมของ $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ทำการทดลองในสภาพบรรยายของอากาศและอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 10 15 และ 20 องศาเซลเซียส/ นาที (ที่มา: Boonchom, 2008)

นอกเหนือจากสมการจลนพลศาสตร์ที่กล่าวมาข้างต้น ยังมีสมการที่ใช้เพื่อคำนวณทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนแบบนอนไอโซเทอร์มอลอีกจำนวนมาก ทั้งที่เสนอไว้ในอดีตและเสนอขึ้นมาในเร็ว ๆ นี้ หากต้องการนำสมการมาใช้ในการศึกษาแล้วนั้น สิ่งที่ควรพิจารณาก่อนเริ่มต้น คือ พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของสารที่สนใจศึกษา โดยพิจารณาจากผลการทดลองด้วยเทคนิค การวิเคราะห์เชิงความร้อน คือเทคนิค TG, DTG, DTA และ DSC ก่อน เพราะเส้นทางการสลายตัวจะมีความซับซ้อนหรือยากง่ายอย่างไร จะมีส่วนทำให้เลือกใช้สมการทางจลพลศาสตร์ได้ โดยจะต้องทำการทดลองด้วยเทคนิคดังกล่าวที่สภาวะอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ (heating rages) ที่แตกต่างกัน 3 ค่า โดยจะยกตัวอย่างการศึกษาทางด้านนี้ 2 กรณี คือ กลไกที่แสดงการสลายตัวทางความร้อนที่มีการสูญเสียน้ำหนักชัดเจน และกลไกซับซ้อนในการสูญเสียน้ำหนัก

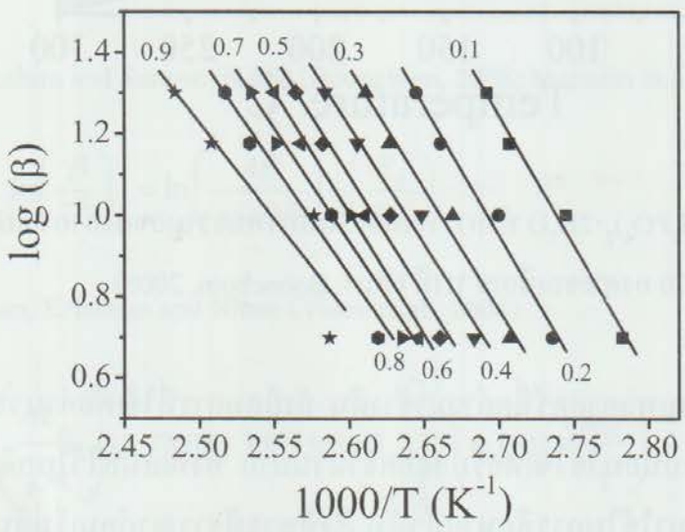
จากรูปที่ 2 ปฏิกิริยาการสลายตัวของ $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ จะมี 2 กลไก ดังต่อไปนี้

$$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow Mn(H_2PO_4)_2 + 2\,H_2O \qquad (25)$$

$$Mn(H_2PO_4)_2 \longrightarrow 1/2Mn_2P_4O_{12} + 2H_2O \qquad (26)$$

จากทั้งสองกลไกของการสลายตัวทางความร้อน สามารถคำนวณหาพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวในแต่ละขั้นตอนได้ โดยสามารถใช้สมการ Ozawa; Kissinger; Friedman; Flynn, Wall and Ozawa (FWO) และสมการ Kissinger, Akahira and Sunose (KAS) (Vlaev et al., 2008; Janković, 2008; Boonchom and Danvirutai, 2008; Boonchom, 2008; Maensiri et al., 2007) ซึ่งสมการเหล่านี้ เรียกว่าสมการ "Isoconversional method" เป็นสมการ

ที่กำหนดให้ ค่าอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักคงที่ (Extent of conversion; $\alpha$) โดยทำให้คำนวณค่าพลังงานกระตุ้นได้ ณ สภาวะคงที่ของค่า $\alpha$ ต่าง ๆ (มีค่าอยู่ในช่วง 0-1) ในการนำเสนอนี้จะยกตัวอย่างการใช้สมการของ Ozawa จากสมการที่ (14) จะต้องเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง log $\beta$ กับ 1000/T โดย $\beta$ ทราบแล้วว่ามี 4 ค่า คือ 5 10 15 และ 20 องศาเซลเซียส/นาที แต่ อุณหภูมิ T ต้องหาจากค่า $\alpha$ ที่อยู่ในช่วง 0-1 โดยคำนวณได้ดังตัวอย่างในรูปที่ 2 และปกติแล้วจะพิจารณาค่าที่ 0.1 0.2 0.3 ...0.9 ซึ่งจะได้อุณหภูมิ T สอดคล้องตามค่า $\alpha$ หนึ่ง ๆ ที่มีค่าเฉพาะขึ้นกับค่า $\beta$ ใด ๆ ซึ่งก็คือ ที่ $\alpha = 0.1$ อุณหภูมิ T จะมี 4 ค่า ตามค่า $\beta$ ที่มี 4 ค่า จากนั้นเมื่อนำไปเขียนกราฟเส้นตรงตามสมการ Ozawa ก็จะได้กราฟดังรูปที่ 3




**รูปที่ 3** แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง log $\beta$ กับ 1000/T ตามสมการของ Ozawa (ที่มา: Boonchom, 2008)

โดยความชันของกราฟสามารถคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวในขั้นตอนที่หนึ่งได้ ดูจากสมการ Ozawa ซึ่งคำนวณจาก $-0.4567E_\alpha/R$ จะได้ค่าพลังงานกระตุ้น ($E_\alpha$) ของการสลายตัวที่สภาวะของค่า $\alpha$ ใด จากค่าที่คำนวณได้นั้น หาก ค่า $E_\alpha$ มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงขึ้นกับค่า $\alpha$ ในช่วง 0.1-0.9 สามารถสรุปได้ว่ากลไกการสลายตัวเป็นแบบขั้นตอนเดี่ยว (single mechanism) แต่หากค่า $E_\alpha$ มีค่าเปลี่ยนแปลงขึ้นกับค่า $\alpha$ ในช่วง 0.1-0.9 สามารถสรุปได้ว่ากลไกการสลายตัวเป็นแบบขั้นตอนซับซ้อนหลายกลไก (multi-step mechanism) หากเกิดการสลายเป็นแบบแรกนั้น สามารถพิจารณาฟังก์ชันและอันดับของการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนต่อไปได้ โดยพิจารณาจากใช้สมการของ Coats and Redfern; Freeman and Carrol; Achar; Madhysudaman, Krishnan and Ninan (MKN); Tang et al. และสมการ Wanjun et al. (Vlaev et al., 2008; Janković, 2008; Boonchom and Danvirutai, 2008; Boonchom, 2008) แต่หากเกิดการสลายตัวแบบหลัง แล้ว จะไม่พิจารณาฟังก์ชันและอันดับของการสลายตัวทางความร้อนต่อได้ เพราะค่าที่ได้ไม่มีความหมายใด ๆ ในศาสตร์ของจลนพลศาสตร์ แต่มีความหมายเฉพาะในทางคณิตศาสตร์เพียงเท่านั้น

ในกรณีของกลไกการสลายตัวในขั้นตอนที่สองก็สามารถพิจารณาจลนพลศาสตร์ได้เช่นเดียวกันกับวิธีที่กล่าวมา และปกติแล้วต้องใช้สมการทางจลนพลศาสตร์ 2 สมการร่วมกันในการคำนวณหา ค่า $E_\alpha$ เพราะค่าที่ได้หากมีค่าใกล้เคียงกันแล้ว จะเป็นการยืนยันความน่าเชื่อถือของข้อมูลที่คำนวณได้ โดยมักจะเลือกใช้สมการ

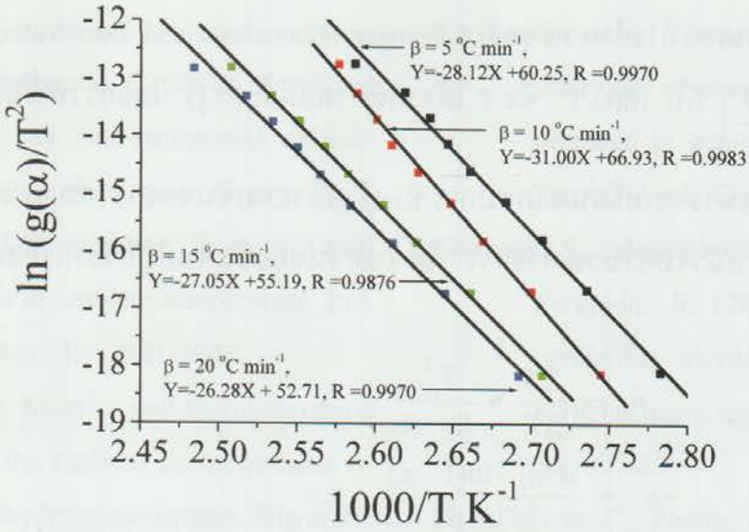
Ozawa หรือ Friedman เป็นสมการหลัก แล้วเอาสมการอื่นมาร่วม หรือใช้ร่วมกันทั้งคู่ เพราะสมการทั้งสองเป็นสมการที่ค่า $E_\alpha$ มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงกับค่า $\alpha$ ได้ง่ายซึ่งสามารถระบุกลไกของการสลายตัวทางความร้อนดังที่กล่าวไว้ข้างบน

ในกรณีที่ กลไกการสลายตัวเป็นแบบขั้นตอนเดี่ยว (single mechanism) สามารถคำนวณหาฟังก์ชันและอันดับของการสลายตัวทางความร้อนต่อได้ โดยขอยกตัวอย่าง โดยใช้สมการของ Coats and Redfern ในขั้นตอนการสลายตัวใน ขั้นตอนที่ 1 ของ $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ซึ่งจะเป็นการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ ที่คำนวณได้จาก ค่า $\alpha$ ต่าง ๆ ที่ $\beta$ ค่าหนึ่ง ๆ กับ 1000/T โดยค่า T เป็นค่าเดียวกันกับที่ใช้พิจารณาในสมการ Ozawa ในส่วนของค่าฟังก์ชัน $g(\alpha)$ เป็นฟังก์ชันพีชคณิต ที่มีมากกว่า 35 สมการ ดังตัวอย่างในตารางที่ 1 ซึ่งการคำนวณต้องแทน $g(\alpha)$ แต่ละฟังก์ชันลงไปใน $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ แล้วนำไปเขียนกราฟตามสมการของ Coats and Redfern โดยที่ ฟังก์ชัน $g(\alpha)$ ฟังก์ชันหนึ่งจะได้กราฟ ๆ หนึ่ง แต่มีจำนวนเส้นตรง 4 เส้น สอดคล้องกับอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 4 ค่า ดังนั้น จะได้จำนวนกราฟสอดคล้องกับจำนวนฟังก์ชันที่ใช้พิจารณา (ปกติจะมีโปรแกรมคำนวณทั้ง 35 ฟังก์ชัน เพียงแค่ใส่ค่า T ที่ค่า $\alpha$ ต่าง ๆ ที่ $\beta$ ค่าหนึ่ง ๆ แล้วโปรแกรมจะทำการคำนวณค่าตัวแปรที่ต้องการให้เรียบร้อย) จากนั้นจะต้องเลือกฟังก์ชันที่ให้ค่าความเป็นเส้นตรงสูงที่สุด โดยพิจารณาจากค่าเฉลี่ยของ $E_\alpha$ ที่คำนวณได้จากความชันของกราฟเส้นตรงแต่ละเส้นตามอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 ค่า (5 10 15 และ 20 องศาเซลเซียส/นาที) จะต้องได้ค่าใกล้เคียงกับค่าของสมการ Ozawa และมีค่า $r^2$ หรือ R เข้าใกล้ 1.0000 ด้วย โดยปกติแล้วจะใช้สมการเพื่อคำนวณหาฟังก์ชันของการสลายตัว สองสมการควบคู่กัน อาทิเช่น อาจใช้สมการของ Achar ร่วมกับ Coats and Redfern ซึ่งถ้าได้ผลที่สอดคล้องกันแล้วจะเป็นการยืนยันความถูกต้องซึ่งกันและกัน ทำให้ผลที่คำนวณได้มีความน่าเชื่อถือมากขึ้น โดย รูปที่ 4 จะแสดงความสัมพันธ์ตามสมการของ Coats and Redfern โดยใช้ฟังก์ชันที่มีความเป็นไปได้มากที่สุดนั้น คือ กลไกปฏิกิริยาการแพร่แบบสองมิติ ($D_3$ Two-dimension diffusion)

จากเส้นกราฟในรูปที่ 4 สามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ของการชน (Pre-exponential factor, A) จากจุดตัดแกน X คือ $\ln\left(\frac{AR}{\beta E_\alpha}\right)$ ถึงตรงนี้ จะได้ตัวแปร triplet kinetic parameter คือ $E_\alpha$, A และ ฟังก์ชัน $g(\alpha)$ ในขั้นตอนสุดท้าย คือการอธิบายความหมายทางกายภาพของตัวแปรดังกล่าว ที่ต้องใช้ความรู้ และการค้นคว้าข้อมูลที่เกี่ยวข้องมาอธิบาย ซึ่งปัจจุบันก็มีการพัฒนาแนวความคิดใหม่ ๆ ของนักจลนพลศาสตร์ ที่ได้ศึกษาทางด้านนี้ ได้อธิบายเพิ่มเติมอยู่อย่างสม่ำเสมอ

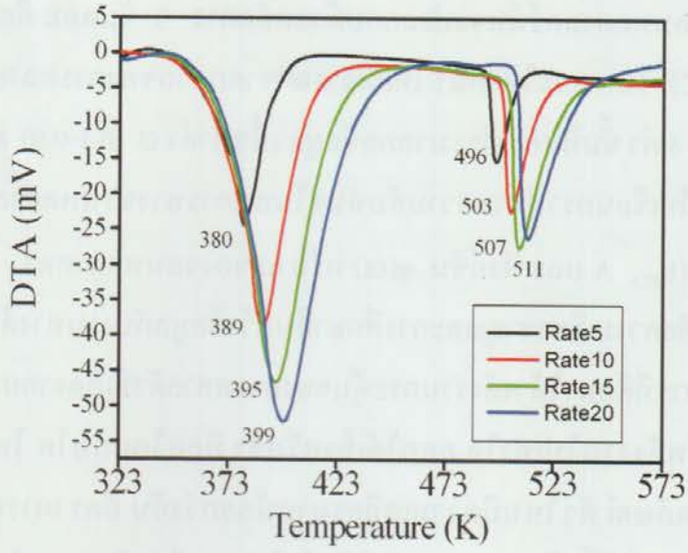
**ตารางที่ 1** ตัวอย่างฟังก์ชันของ $f(\alpha)$ และ $g(\alpha)$ เพื่อใช้ในการคำนวณหาฟังก์ชันการสลายตัวของสาร (ที่มา: Vlaev et al., 2008; Janković, 2008; Boonchom and Danvirutai, 2008; Boonchom, 2008)

| No. | $f(\alpha)$ | $g(\alpha)$ | Kinetic function name |
|---|---|---|---|
| **1. Acceleratory equations** | | | |
| $P_{3/2}$ | $\alpha^{-1/2}$ | $(2/3)\ \alpha^{3/2}$ | Power law ($\alpha = kt^{2/3}$) |
| $P_2$ | $\alpha^{1/2}$ | $2\alpha^{1/2}$ | Power law ($\alpha = kt^2$) |
| $P_3$ | $\alpha^{2/3}$ | $3\alpha^{1/3}$ | Power law ($\alpha = kt^3$) |
| **2. Chemical decomposition process or mechanism non-invoking equations** | | | |
| $F_{1/2}$ | $2(1-\alpha)^{1/2}$ | $[1-(1-\alpha)^{1/2}]$ | Reaction order (n =1/2) |
| $F_{1/3}$ | $3(1-\alpha)^{2/3}$ | $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ | Reaction order (n =1/3) |
| $F_n$ | $(1-\alpha)^n$ | $2[1-(1-\alpha)^{1-n}]/(1-n)$ | n-th-order kinetics ( n ± 1) |
| **3. Sigmoid rate equations or random nucleation and subsequent growth** | | | |
| $A_1, F_1$ | $(1-\alpha)$ | $-\ln(1-\alpha)$ | Avrami-Erofeyev ( n=1) |
| $A_{3/2}$ | $(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}/2$ | $(3/2)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ | Avrami-Erofeyev (n = 1.5) |
| $A_2$ | $(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ | $2[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ | Avrami-Erofeyev (n = 2) |
| **4. Deceleratory rate equations** | | | |
| $R_1, P_1$ | $(1-\alpha)^0$ | $\alpha$ | One-dimensional advance |
| $R_2, F_{1/2}$ | $(1-\alpha)^{1/2}$ | $2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$ | One-half order |
| $R_3, F_{2/3}$ | $[\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ | $3[1-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ | Two-thirds order |
| $D_1$ | $1/\alpha$ | $\alpha^2/2$ | One-dimension ($\alpha = kt^{1/2}$) |
| $D_2$ | $[1/\ln(1-\alpha)]$ | $\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ | Two-dimension diffusion |
| $D_3$ | $(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ | $(3/2)[1-\ln(1-\alpha)^{1/3}]^2$ | Two-dimension diffusion |
| $D_4$ | $(1-\alpha)^{1/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ | $(3/2)[1-(2/3)\ \alpha-(1-\alpha)^{2/3}]$ | Three-dimension diffusion |




**รูปที่ 4** แสดงความสัมพันธ์ตามสมการของ Coats and Redfern โดยใช้ฟังก์ชันที่มีความเป็นไปได้มากที่สุด คือ $D_3$ model

หากกลไกการสลายตัวมีความซับซ้อนหรือค่า $E_\alpha$ ขึ้นกับค่า $\alpha$ อาจจะพิจารณาได้เพียง $E_\alpha$ แต่มีวิธีที่สามารถคำนวณหาค่า อันดับปฏิกิริยาและค่าสัมประสิทธิ์การชนของการสลายตัวได้ โดยสามารถเลือกใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ได้โดยการใช้พีคของ DTG, DTA หรือ DSC โดยยกตัวอย่างการพิจารณา ด้วยเทคนิค DTA ของ $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (รูปที่ 5) ต้องทำการทดลองที่ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 ค่า เช่นกัน




**รูปที่ 5** DSC เทอร์โมแกรมของ $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ทำการทดลองที่ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 ค่า (5 10 15 และ 20 องศาเซลเซียส/นาที)

จากนั้น เลือกใช้สมการการคำนวณของ Kissinger (Boonchom and Danvirutai, 2008) โดยเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ กับ 1000/T ซึ่ง T ได้จากพีคในแต่ละค่า β โดยกราฟที่ได้จะมี 2 เส้น สอดคล้องกับ 2 กลไกของการสลายตัวทางความร้อน จากสมการ Kissinger ความชันของกราฟสามารถคำนวณหาค่า $E_\alpha$ ได้ ในขณะที่จุดตัดแกนสามารถนำไปคำนวณหาค่า A ได้ ในส่วนของอันดับปฏิกิริยาการสลายตัวสามารถคำนวณโดยใช้สมการดังต่อไปนี้

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \bullet \frac{T_p^2}{E_a / R} \tag{27}$$

$$-n = \frac{d\ln[-\ln(1-x)}{d\ln(\beta)} \tag{28}$$

เมื่อ n คือค่าคงของของ Avrami, $\Delta T$ คือ ความกว้างที่ความสูงกึ่งหนึ่งของพีคที่สูงสุดในแต่ละเทคนิค คือ DTG, DTA หรือ DSC , ln(1-x) คือ ปริมาณพื้นที่ใต้พีคในขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนแต่ละกลไกภายใต้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิใด ๆ

จากค่าที่ได้ในการพิจารณากลไกการสลายตัวที่ซับซ้อนนี้ ทำให้ได้ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ทั้ง 3 ตัว ครบถ้วน ซึ่งเหลือเฉพาะการอธิบายผลของตัวแปรทั้งสาม ที่ต้องใช้ความรู้พื้นฐานและข้อมูลจากการค้นคว้ากับงานด้านนี้ที่ได้มีการศึกษามาก่อน มาช่วยอธิบาย

## สรุป

จากการศึกษาด้านจลนพลศาสตร์นั้นจะประกอบด้วยหลักการ 3 ขั้นตอน คือ เริ่มแรกต้องเลือกเทคนิค (TG, DTG, DTA หรือ DSC) ในการจะใช้ศึกษา โดยพิจารณาจากกลไกของการสลายตัว แล้วทำการทดลองที่สภาวะอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 ค่า ขั้นที่สอง ประมวลผลข้อมูล เพื่อหาค่า α (0.1-0.9) ต่าง ๆ ที่ β ค่าหนึ่ง ๆ เพื่อจะได้ค่า T จากนั้นค่อยนำไปเขียนกราฟตามความสัมพันธ์ในสมการทางจลนพลศาสตร์ดังอ้างไว้ข้างบน แล้วคำนวณหาค่า ตัวแปรทั้ง 3 ($E_\alpha$, A และ ฟังก์ชัน g(α) หรือ n) ของจลนพลศาสตร์ ในขั้นสุดท้าย จะเป็นการแปรผลข้อมูลที่ได้ ซึ่งต้องอาศัยความเชี่ยวชาญและการศึกษาค้นคว้าข้อมูลกับงานทางด้านนี้ เพราะค่าต่าง ๆ ที่ได้จะบ่งบอกถึงพฤติกรรมของสารที่ศึกษาได้ พลังงานกระตุ้นของการสลายตัวที่เกิดจากการสลายพันธะอะไรทำให้แก๊สชนิดใดหลุดออกไป ใช้พลังงานไปเท่าใด ออกได้เร็วหรือช้า มีกลไกแบบใด โครงสร้างที่เป็นสารตั้งต้น อินเตอร์มีเดียต หรือสารผลิตภัณฑ์ ตัวไหนมีความเสถียรมากน้อยกว่ากัน อัตราการเพิ่มอุณหภูมิมีผลกระทบหรือไม่มีผลกระทบ สามารถควบคุมกลไกการสลายตัวได้หรือไม่ และที่สำคัญสลายไปแล้วได้อะไร และสมบัติทางกายภาพควรเป็นอย่างไรอันซึ่งสามารถทำนายได้

## เอกสารอ้างอิง


Boonchom, B., and Danvirutai, C. (2008). Synthesis of $MnNiP_2O_7$ by non-isothermal decomposition kinetics of a new binary $Mn_{0.5}Ni_{0.5}HPO_4 \bullet H_2O$ obtained from a rapid coprecipitation at ambient temperature. Ind. Eng. Chem. Res. 49: 2941-2947.

Boonchom, B. (2008). Kinetics and thermodynamic properties of the thermal decomposition of manganese dihydrogenphosphate dihydrate. J. Chem. Eng. Data. 53:1533-1538.

Janković, B. (2008). Kinetic analysis of the nonoisothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods. Chem.Eng. J. 139: 128-135.

Koga, N., and Yamane, Y. (2008). Thermal behaviors of amorphous calcium carbonates prepared in aqueous and ethanol media. J. Therm. Anal. Carolim. 94: 379-387.

Maensiri, S., Masingboon, C., Boonchom, B. and Seraphin, S. (2007). A simple route to synthesize nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) nanoparticles using egg white. Scripta Materialia, 56: 797-80.

Li, L., Guan, C., Zhang, A., Chen D., and Qing, Z. (2004). Thermal stabilities and the thermal degradation kinetics of polyimides. Polymer Degradation and Stability, 84: 369-373.

Vlaev, L., Nedelchev, N., Gyurova, K., and Zagorcheva, M.(2008). A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 81:253-262.


❑❑❑❑❑

ว.วิทย. มข. 38(3) 338-348 (2553) KKU Sci. J.38(3) 338-348 (2010)

# การประยุกต์ใช้ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรีสำหรับศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเชื่อมขวางของเทอร์มอเซต

# The Application of Differential Scanning Calorimetry for Kinetic Study of Thermoset Crosslinking Reaction

*พลพัฒน์ รวมเจริญ*[1]


## บทคัดย่อ

เทอร์มอเซตเป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเด่นเฉพาะตัวและได้มีการนำไปใช้งานอย่างแพร่หลาย ในการผลิตเทอร์มอเซตนั้นจัดเป็นกระบวนการแปรรูปเชิงปฏิกิริยา เนื่องจากมีปฏิกิริยาเชื่อมขวางเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการขึ้นรูป โครงสร้างและสมบัติของผลิตภัณฑ์เทอร์มอเซตนั้นขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาเชื่อมขวางดังกล่าว เพื่อจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพดีจึงจำเป็นต้องควบคุมสภาวะของปฏิกิริยาอย่างถูกต้องและแม่นยำ ซึ่งสามารถทำได้โดยอาศัยข้อมูลจลนพลศาสตร์ เนื่องจากปฏิกิริยาเชื่อมขวางของเทอร์มอเซตเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้น เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรี (DSC) จึงเป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับความสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้ตรวจติดตามปฏิกิริยาเชื่อมขวางในปัจจุบัน บทความนี้ได้นำเสนอแนวคิดที่เกี่ยวข้องกับการใช้เทคนิค DSC เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ซึ่งประกอบด้วย การวัดการดำเนินไปของปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยา การสร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์ รวมทั้งตัวอย่างในการประยุกต์ใช้แบบจำลองจลนพลศาสตร์เพื่อทำนายการดำเนินไปของปฏิกิริยา แนวคิดดังกล่าวจะเป็นประโยชน์ในการออกแบบกระบวนการแปรรูปเทอร์มอเซตในอุตสาหกรรม

## Abstract

Themosets are polymer materials which present the distinguish properties and have been employed for various applications. The processing of thermoset is considered to be reactive processing due to the crosslinking reaction during shaping process. The structures and properties of thermosets depend on crosslinking reaction. In order to achieve final products with high quality, the crosslinking condition is necessary to be controlled with accuracy and precision. This can be accomplished by the kinetic details. Due to the


[1] โปรแกรมวิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสงขลา อ.เมือง จ.สงขลา 90000
E-mail: polphat@skru.ac.th

exothermic properties of crosslinking reaction, differential scanning calorimetry (DSC) is one of techniques which are currently interested to be applied for monitoring of crosslinking reaction. This article involves the concept of application of DSC for kinetic study of thermoset crosslinking reaction. This comprises the determination of extent of reaction and reaction rate, the development of crosslinking kinetic model, and the application of crosslinking kinetic model to predict the extent of reaction. This can be used for thermoset process design in associated industries.

**คำสำคัญ :** ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรี แบบจำลองจลนพลศาสตร์ ปฏิกิริยาเชื่อมขวาง
**Keywords :** Differential Scanning Calorimetry, Kinetic model, Crosslinking reaction

## บทนำ

เทอร์มอเซตเป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่มีการใช้งานมานาน และมีความสำคัญในชีวิตประจำวัน ตัวอย่างที่รู้จักกันแพร่หลาย ได้แก่ อิพ็อกซีเรซิน พอลิยูริเทน พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว เนื่องจากวัสดุเหล่านี้มีสมบัติเด่นในด้านของความแข็งแรง การทนความร้อน ไม่ละลายในตัวทำละลาย จึงได้รับความนิยมในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่หลากหลายด้วยกัน เช่น ด้านการแพทย์ (วัสดุอุดฟัน) ด้านศิลปกรรม (งานหล่อ งานปั้น) และวิศวกรรมการก่อสร้างและยานยนต์ (ผลิตภัณฑ์ไฟเบอร์กลาส เฟอร์นิเจอร์ รวมถึง สารเคลือบผิว กาว ชิ้นส่วนยานยนต์ อากาศยาน เป็นต้น) โดยเฉพาะอย่างยิ่งในปัจจุบันมีการวิจัยเพื่อนำวัตถุดิบจากธรรมชาติมาใช้ประโยชน์เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมเทอร์มอเซต ซึ่งจะทำให้ได้เทอร์มอเซตชนิดใหม่ ๆ เกิดขึ้นอีกมาก (O'Donnell et al., 2004; Rodrigues et al., 2005; Adekunle et al., 2010)

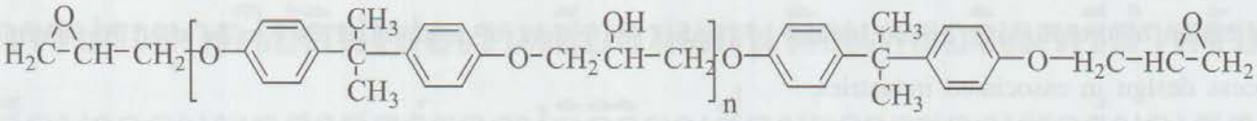
เทอร์มอเซตเป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่เกิดจากปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslinking reaction หรือ cure reaction) ระหว่างโมเลกุลของมอนอเมอร์ (monomer) หรือพรีพอลิเมอร์ (prepolymer) ที่มีจำนวนหมู่ทำหน้าที่ (functional group) มากกว่า 2 โดยปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการแปรรูป ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างแบบร่างแห (network structure) ดังนั้นในกระบวนการแปรรูป การกำหนดสภาวะ เช่น ระยะเวลา และอุณหภูมิในปฏิกิริยาเชื่อมขวางจึงมีความสำคัญยิ่ง (Alperstein and Narkis, 1996; Pascault et al., 2002) ถ้าระยะเวลาและอุณหภูมิไม่เหมาะสม เช่น การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ และ/หรือใช้ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยเกินไป ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เชื่อมขวางไม่สมบรูณ์ส่งผลทำให้สมบัติการใช้งานด้อยลง นอกจากนั้น ยังก่อให้เกิดการตกค้างของพรีพอลิเมอร์ในผลิตภัณฑ์ซึ่งพรีพอลิเมอร์บางชนิดอาจทำให้เกิดอันตรายต่อผู้บริโภคได้ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงเกินไปหรือระยะเวลาการคงรูปนานเกินไป ผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจเกิดการสลายตัวได้ ดังนั้นกระบวนการผลิตที่ใช้ระยะเวลาและอุณหภูมิไม่เหมาะสม ทำให้สิ้นเปลืองวัตถุดิบที่เป็นสารตั้งต้นเป็นอย่างมาก เนื่องจากเมื่อเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะโครงสร้างแบบร่างแหขึ้นแล้ว ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่โดยกระบวนการหลอมเหมือนเทอร์มอพลาสติกได้

ในบทความนี้จะกล่าวถึงปฏิกิริยาเชื่อมขวางของเทอร์มอเซต การใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรี (differential scanning calorimetry, DSC) เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเชื่อมขวาง รวมทั้งการสร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์เพื่อทำนายการดำเนินไปของปฏิกิริยา

## ปฏิกิริยาเชื่อมขวางของเทอร์มอเซต

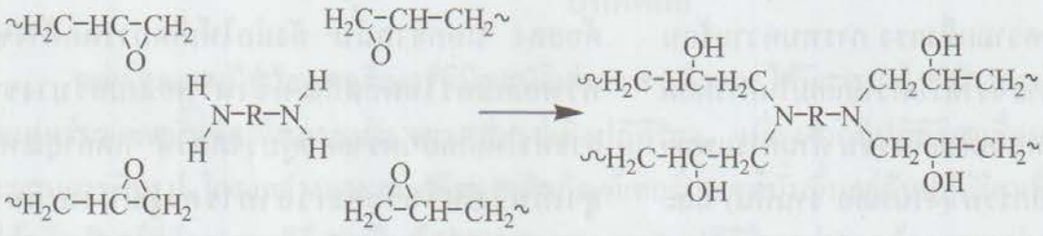
ปฏิกิริยาเชื่อมขวาง คือ ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ หรือพรีพอลิเมอร์ที่มีจำนวนหมู่ทำหน้าที่มากกว่า 2 ตัวอย่างเช่น อิพ็อกซีเรซิน

เกิดจากสารตั้งต้นที่เป็นพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (200-500 กรัม/โมล) และมีหมู่อิพอกไซด์ที่ปลายโมเลกุลทั้ง 2 ด้าน อิพ็อกซีที่สำคัญในทางการค้า ได้แก่ ไดไกลซิดิลอีเทอร์ ของ บิสฟีนอล เอ (diglycidyl ether of bis-phenol A) โครงสร้างดังรูปที่ 1



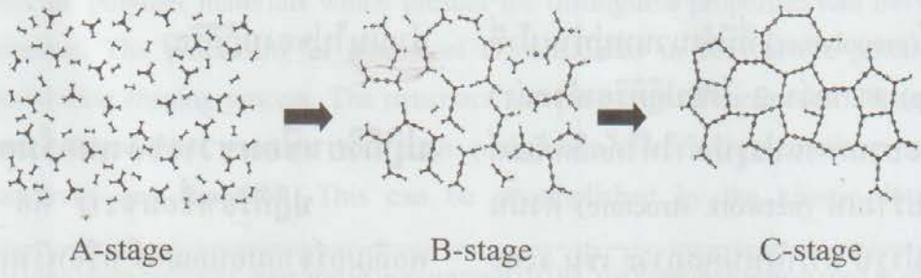
**รูปที่ 1** โครงสร้างทางเคมีของพรีพอลิเมอร์อิพ็อกซี (ไดไกลซิดิลอีเทอร์ ของ บิสฟีนอล เอ) (n = 0, 2-3, 5-6)

จากโครงสร้างของพรีพอลิเมอร์อิพ็อกซี จะเห็นได้ว่า วงแหวนอิพอกไซด์ที่ตำแหน่งปลายไม่เสถียรและว่องไวต่อปฏิกิริยาการเปิดวง (ring opening reaction) ด้วยสารเคมีหลายประเภท เช่น เอมีน (amine) เอไมด์ (amide) แอซิดแอนไฮไดรด์ (acid anhydride) เป็นต้น ดังเช่นในขั้นตอนการเชื่อมขวางพรีพอลิเมอร์ซึ่งทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับไดเอมีนได้ โดยจะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาเชื่อมขวางนั้นเกิดจากการเปิดวงอิพอกไซด์ด้วยหมู่เอมีนดังสมการ (1)



(1)

ปฏิกิริยาเชื่อมขวางดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการแปรรูปเทอร์มอเซตโดยทั่วไป ได้แก่ การหล่อ (casting) การอัด (compression) การฉีดพร้อมปฏิกิริยา (reaction injection) เป็นต้น เมื่อปฏิกิริยาเชื่อมขวางเกิดขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างแบบร่างแห ดังรูปที่ 2 โดยขั้นแรกเริ่มจากมอนอเมอร์หรือพรีพอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยทั่วไปเป็นของเหลว เรียกว่า A-stage เมื่อปฏิกิริยาเชื่อมขวางเริ่มขึ้นจะได้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่มีกิ่งก้าน (branched polymer) และมีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้นเพียงเล็กน้อย ในขั้นนี้เรียกว่า B-stage และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินอย่างต่อเนื่องจนได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะโครงร่างแหสามมิติ (3D network) ซึ่งเป็นระยะสุดท้ายเรียกว่า C-stage ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวมีสถานะเป็นของแข็งไม่ละลายในตัวทำละลาย และไม่ไหลเมื่อได้รับแรงกระทำขณะได้รับความร้อน




**รูปที่ 2** ลักษณะโครงสร้างของเทอร์มอเซตที่เปลี่ยนแปลงระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (ที่มา: Prime, 1997)

ดังนั้น ในระหว่างกระบวนการแปรรูปเทอร์มอเซต ผู้ผลิตจึงจำเป็นต้องทราบสภาวะที่เหมาะสม เช่น ต้องใช้ระยะเวลาและอุณหภูมิเท่าใดในการแปรรูปจึงจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติตามต้องการ คำตอบจากคำถามดังกล่าวอาจได้จากการทดลองโดยการแปรสภาวะขึ้นรูป เมื่อทดลองในระดับห้องปฏิบัติการมักใช้เวลานาน จึงจะทราบสภาวะที่เหมาะสมเพื่อนำไปใช้ในการผลิตในระดับอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตาม คำตอบดังกล่าวสามารถหาได้จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ โดยทำให้ลดจำนวนการทดลอง และระยะเวลาที่ต้องทดลองก่อนดำเนินการในระดับอุตสาหกรรม

**จลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาเชื่อมขวางของเทอร์มอเซต**

จลนพลศาสตร์ (kinetics) หมายถึง การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการตรวจติดตามความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์เทียบกับเวลา โดยทั่วไปสำหรับปฏิกิริยาเชื่อมขวาง มักแทนความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงด้วยหมู่ทำหน้าที่ ซึ่งสามารถรายงานในรูปของการดำเนินไปของปฏิกิริยาได้ (extent of reaction, $\alpha$) ดังสมการ (2)

$$\alpha = \frac{E_o - E_{(T_c, t_c)}}{E_o} \qquad (2)$$

เมื่อ $E_o$ คือ ปริมาณหมู่ทำหน้าที่ของพรีพอลิเมอร์ที่เวลาเริ่มต้น และ $E_{(T_c, t_c)}$ คือ ปริมาณหมู่ทำหน้าที่ที่ยังคงอยู่ ณ เวลา ($t_c$) และ อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ($T_c$)

จากสมการ (1) การดำเนินไปของปฏิกิริยา ($\alpha$) มีค่าอยู่ในช่วง 0 - 1 (โดยที่ $\alpha = 0$ หมายถึง ไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น ในขณะที่ค่า $\alpha = 1$ คือ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์) ในการติดตามการดำเนินไปของปฏิกิริยา สามารถทำได้จากการหาปริมาณหมู่ทำหน้าที่ของสารตั้งต้นที่เวลาเริ่มต้นและเวลาต่าง ๆ จากนั้นแทนค่าในสมการที่ (2) เมื่อทราบค่า $\alpha$ สามารถนำไปคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้โดยเทียบกับเวลา (t) ซึ่งสามารถเขียนสัญลักษณ์แทนได้ว่า $\frac{d\alpha}{dt}$

สำหรับเทคนิคการตรวจติดตามการดำเนินไปของปฏิกิริยาเชื่อมขวางของเทอร์มอเซต สามารถจำแนกได้ 2 วิธี ได้แก่ ตรวจติดตามปริมาณหมู่ทำหน้าที่ของพรีพอลิเมอร์โดยตรง และจากการตรวจติดตามสมบัติทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงในระหว่างปฏิกิริยาเชื่อมขวาง

การตรวจติดตามปริมาณหมู่ทำหน้าที่ของพรีพอลิเมอร์โดยตรง สามารถทำได้โดยเทคนิคการไทเทรต (Price et al.,1980; Ruamcharoen et al., 2003) โครมาโทกราฟฟี (Byrne et al., 1980, 1983) และสเปกโทรสโกปี (So and Rudin, 1990; Hong and Wu, 2000; Lin, 2000; Rocks et al., 2004) อย่างไรก็ตามเทคนิคการไทเทรต และโครมาโทกราฟฟี มีข้อจำกัด เนื่องจากขั้นตอนสุดท้าย (C-stage) จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างแบบร่างแหดังรูปที่ 2 ซึ่งไม่ละลายในตัวทำละลายใด ๆ สำหรับเทคนิคสเปกโทรสโกปีจำเป็นต้องใช้สารมาตรฐานภายในเพื่อสร้างกราฟมาตรฐานในการหาปริมาณ และสัญญาณที่เปลี่ยนแปลงในระหว่างการเชื่อมขวาง อาจมีการซ้อนเหลื่อมกับสัญญาณการดูดกลืนอื่นที่ปรากฏที่ตำแหน่งใกล้เคียงกัน ทำให้การหาปริมาณอาจคลาดเคลื่อนได้ อย่างไรก็ตาม เทคนิคเหล่านี้ยังมีความจำเป็นสำหรับศึกษากลไกปฏิกิริยา

การตรวจติดตามสมบัติทางกายภาพ เช่น ความร้อนหรือสมบัติเชิงกลที่เปลี่ยนแปลงในระหว่างปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (Halley and Mackay, 1997; Ramis et al., 2003) ในส่วนของการเปลี่ยนแปลงความร้อนของปฏิกิริยา สามารถติดตามได้โดยอาศัยหลักการที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาการเกิดเทอร์มอเซตเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ซึ่งเกิดจากการสลายพันธะของพรีพอลิเมอร์ ในขณะเดียวกันมีการสร้างพันธะใหม่เพื่อเกิดผลิตภัณฑ์ วิธีการตรวจติดตามการเปลี่ยนแปลงความร้อนในระหว่างปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค DSC เป็นเทคนิคที่สะดวก รวดเร็วในการติดตามการดำเนินไปของปฏิกิริยา ใช้ตัวอย่างใน

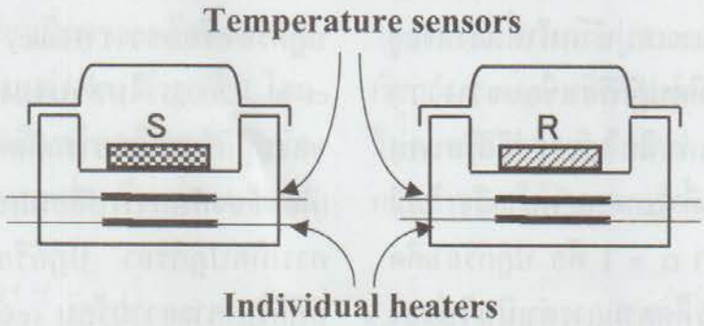
ปริมาณน้อย (ระดับมิลลิกรัม) และได้ข้อมูลเชิงปริมาณสำหรับศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาเชื่อมขวางของเทอร์มอเซต

## เทคนิค DSC และการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง

เทคนิค DSC เป็นเทคนิคที่ติดตามการเปลี่ยนแปลงปริมาณความร้อนที่ผ่านเข้าหรือออก (heat flow) จากสารตัวอย่างเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลา ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในการติดตามปฏิกิริยาเชื่อมขวางของเทอร์มอเซตได้ เนื่องจากปฏิกิริยาเชื่อมขวางเกี่ยวข้องกับกระบวนการคายความร้อนดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

ลักษณะทั่วไปของเครื่อง DSC แสดงได้ดังรูปที่ 3 ประกอบด้วยอุปกรณ์ให้ความร้อน (heaters) และอุปกรณ์ตรวจวัดอุณหภูมิ (temperature sensors) ที่ถูกฝังอยู่ในแท่นที่วางจาน (pan) ของสารตัวอย่าง (S) (ซึ่งในที่นี้คือ พรีพอลิเมอร์) และจานอ้างอิง (R) ซึ่งเป็นจานที่ไม่ได้ใส่สารตัวอย่างใด ๆ หลักการทำงานของ DSC คือ เริ่มจากการให้ความร้อนกับจานทั้งสองโดยควบคุมให้อุณหภูมิของจานทั้งสองเท่ากัน และตรวจวัดความแตกต่างของความร้อนระหว่างจานใส่สารตัวอย่าง และจานอ้างอิง รายงานผลในลักษณะเป็นเทอร์โมแกรม (thermogram) ดังรูปที่ 4(ก) ซึ่งบอกความแตกต่างของความร้อนที่ไหลเข้าและออกจากจานทั้งสองเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลา ในกรณีมีการเปลี่ยนแปลงความร้อนเกิดขึ้นกับสารตัวอย่าง ไม่ว่าจะเป็นกระบวนการดูดหรือคายความร้อน จะทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างความร้อนที่ไหลเข้าหรือออกจากทั้งสองจานขึ้น เป็นผลทำให้ปรากฏสัญญาณ (peak, พีค) บนเทอร์โมแกรม โดยพื้นที่ใต้พีคมีค่าเท่ากับพลังงานความร้อนหรือเอนทัลปีที่เปลี่ยนแปลงระหว่างเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง

ในการติดตามการเปลี่ยนแปลงความร้อนโดยใช้เทคนิค DSC สามารถกำหนดรูปแบบของการทดลองเป็น 2 ประเภท ดังนี้ แบบอุณหภูมิคงที่ (isothermal condition) โดยทำการทดลองควบคุมให้อุณหภูมิคงที่ หลังจากนั้นติดตามการเปลี่ยนแปลงสัญญาณจากเครื่องเทียบกับเวลา และแบบอุณหภูมิไม่คงที่ (non-isothermal condition หรือ dynamic condition) โดยกำหนดให้อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงด้วยอัตราการให้ความร้อน (scanning rate หรือ heating rate) คงที่ โดยอุปกรณ์ตรวจวัดจะทำการบันทึกสัญญาณเทียบกับอุณหภูมิ รายละเอียดเพิ่มเติมสามารถศึกษาได้ในหนังสือที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์เชิงความร้อน (Haines and Wilburn, 1995)




**รูปที่ 3** แผนภาพลักษณะของเครื่อง DSC (ที่มา: Haines and Wilburn, 1995)

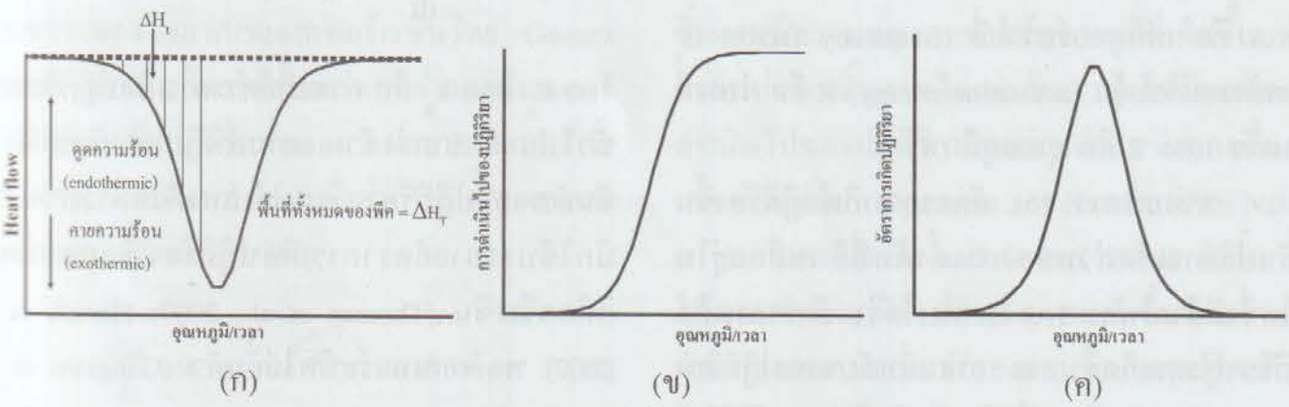
ค่าการดำเนินไปของปฏิกิริยา ($\alpha$) สามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงเวลา ($\Delta H_t$) เทียบกับปริมาณความร้อนที่คายออกมาทั้งหมด ($\Delta H_T$) ดังสมการที่ (3) (Yousefi et al., 1997)

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_T} \quad (3)$$

สำหรับอัตราการเกิดปฏิกิริยาสัมพันธ์กับอัตราการคายความร้อนของปฏิกิริยา แสดงได้ดังสมการ (4)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_T}\left(\frac{dH_t}{dt}\right) \quad (4)$$

โดยค่า $\Delta H_t$ และ $\Delta H_T$ หาได้จากพื้นที่ใต้พีคของเทอร์โมแกรมจากรูปที่ 4(ก) และแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการดำเนินไปของปฏิกิริยากับอุณหภูมิหรือเวลาได้ดังรูปที่ 4(ข) อัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากความชันของเส้นกราฟในรูปที่ 4(ข) และแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิหรือเวลาดังรูปที่ 4(ค) อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่คำนวณได้จะสามารถนำไปใช้สร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์ดังรายละเอียดในหัวข้อถัดไป




**รูปที่ 4** ลักษณะเทอร์โมแกรมของ DSC (ก) การดำเนินไปของปฏิกิริยา (ข) และอัตราการเกิดปฏิกิริยา (ค)

## แบบจำลองจลนพลศาสตร์

แบบจำลองจลนพลศาสตร์ (kinetic model) หมายถึง สมการคณิตศาสตร์ที่ใช้บรรยายถึงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาและการดำเนินไปของปฏิกิริยา แบบจำลองจลนพลศาสตร์สำหรับอธิบายการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางของเทอร์มอเซตมีด้วยกัน 2 แบบ คือ แบบจำลองเชิงปรากฏการณ์ (phenomenological model) และแบบจำลองเชิงกลไกปฏิกิริยา (mechanistic model) แบบจำลองเชิงปรากฏการณ์สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสมบัติในระดับมหภาคและไม่ต้องคำนึงถึงกลไกปฏิกิริยา ในขณะที่แบบจำลองเชิงกลไกปฏิกิริยานั้นเกี่ยวข้องกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางในแต่ละขั้นตอนย่อย (elementary step) แบบจำลองเชิงปรากฏการณ์และแบบจำลองเชิงกลไกปฏิกิริยามีข้อเด่นและข้อด้อยต่างกัน แม้ว่าแบบจำลองเชิงกลไกปฏิกิริยาจะให้ข้อมูลในแง่ที่เกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงปริมาณหมู่ทำหน้าที่หรือสารเคมีที่เกี่ยวข้องระหว่างการเกิดปฏิกิริยาได้ แต่มักยุ่งยากในการสร้างแบบจำลองเนื่องจากความซับซ้อนของกลไกปฏิกิริยา สำหรับการสร้างแบบจำลองเพื่อใช้ประโยชน์ในด้านการแปรรูปมักใช้แบบจำลองเชิงปรากฏการณ์มากกว่า ดังนั้น เนื้อหาในบทความนี้จึง

มุ่งเน้นที่การสร้างและการประยุกต์ใช้จลนพลศาสตร์ โดยใช้แบบจำลองเชิงปรากฏการณ์ซึ่งสัมพันธ์กับผลการทดลองจากเทคนิค DSC ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

กรณีปฏิกิริยาทั่วไป (simple reaction) สามารถแสดงสมการแบบจำลองจลนพลศาสตร์ได้ดังสมการ (5)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (5)$$

เมื่อ n คือ อันดับของปฏิกิริยา และ k คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งสัมพันธ์กับอุณหภูมิตามสมการอาร์เรเนียส ดังนี้

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6)$$

เมื่อ A คือ แฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor) $E_a$ คือ พลังงานกระตุ้น (activation energy) R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส และ T คือ อุณหภูมิ (K)

จากสมการ (5) อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับปริมาณสัดส่วนของสารตั้งต้นที่ยังเหลืออยู่ในระบบซึ่งมีค่าเท่ากับ 1-α จะเห็นได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเกิดขึ้น ณ เวลาเริ่มต้นของปฏิกิริยา ($\alpha \approx 0$) และจะลดลงเมื่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แบบจำลองนี้สามารถใช้ได้กับปฏิกิริยาเชื่อมขวางหลายประเภท เช่น ฟีนอลิกเรซิน (Kiran and Iyer, 1993) ไซยาเนตเอสเทอร์เรซิน (Gomez et al., 2005) พอลิยูรีเทน (castor oil-based polyurethane) (Rodrigues et al., 2005)

ในระหว่างปฏิกิริยาเชื่อมขวางของเทอร์มอเซตมักมีปฏิกิริยาเร่งตัวเอง (autocatalytic reaction) เกิดขึ้น ปฏิกิริยาดังกล่าว หมายถึง ปฏิกิริยาซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เช่น หมู่ไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาเชื่อมขวางอิพ็อกซีเรซิน (สมการ (1)) (Shechter et al., 1956) โดยที่แบบจำลองของปฏิกิริยาชนิดนี้แสดงได้ดังสมการ (7) เมื่อ m และ n คืออันดับของปฏิกิริยา

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (7)$$

ลักษณะของปฏิกิริยาประเภทนี้ คือ ในช่วงเริ่มต้น อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อย และจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป อัตราการเกิดปฏิกิริยายิ่งเพิ่มขึ้นจนสูงสุดเมื่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาเชื่อมขวางเกิดขึ้นประมาณร้อยละ 30-40 (Khanna and Chanda, 1993) จากนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลง

ดังนั้น จึงได้มีการผสมผสานแบบจำลองจลนพลศาสตร์จากสมการ (5) และ (7) เป็นสมการ (8) ซึ่งประกอบด้วยพจน์ที่เกี่ยวข้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั่วไปและปฏิกิริยาเร่งตัวเอง (Sourour and Kamal, 1976)

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_A + k_B\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (8)$$

โดย $k_A$ และ $k_B$ คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบทั่วไปและแบบเร่งตัวเองตามลำดับ m และ n คืออันดับของปฏิกิริยา แบบจำลองดังกล่าวส่วนใหญ่มักใช้บรรยายอัตราการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางของอิพ็อกซีเรซิน (Thomas et al., 2007; Harsch et al., 2007) พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว (Ganglani et al., 2002)

ลำดับต่อไปนี้จะขอยกตัวอย่างการศึกษาจลนพลศาสตร์โดยใช้แบบจำลองสำหรับปฏิกิริยาทั่วไป (สมการ (5)) เพื่อศึกษาการดำเนินไปของปฏิกิริยาโดยไม่คำนึงถึงปฏิกิริยาเร่งตัวเอง ค่าคงที่ n และ k สามารถหาได้เมื่อเปลี่ยนสมการ (5) ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงดังสมการ (9) โดยอาศัยลอการิทึม

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln k + n\ln(1-\alpha) \quad (9)$$

จากนั้นเขียนกราฟระหว่าง $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ กับ $\ln(1-\alpha)$ ซึ่งข้อมูลดังกล่าวได้จากการทดลอง (จากรายละเอียดในหัวข้อเทคนิค DSC และการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง) หากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ที่เสนอขึ้น

สอดคล้องกับผลการทดลอง จะได้ความสัมพันธ์ในลักษณะเส้นตรงมีความชันเท่ากับ n และจุดตัดแกน $\ln(\frac{d\alpha}{dt})$ เท่ากับ ln k ทำให้สามารถหาค่า k และ n ได้ เมื่อทดลองหาค่า k ที่อุณหภูมิต่างๆ แล้ว จะสามารถหาค่า $E_a$ และ A ได้จากสมการอาร์เรเนียส (สมการ (6))

## ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์จาก DSC ในการแปรรูปเทอร์มอเซต

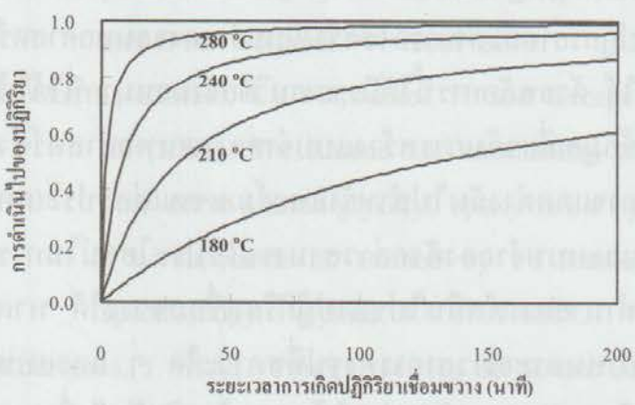
จากหลักการที่ได้ให้รายละเอียดแล้วข้างต้น เมื่อได้ค่าคงที่ต่าง ๆ แล้ว จะสามารถใช้แบบจำลองจลนพลศาสตร์และค่าคงที่ปฏิกิริยาที่คำนวณได้ในการทำนายการดำเนินไปของปฏิกิริยาดังตัวอย่างต่อไปนี้

จากผลการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเชื่อมขวางของไซยาเนทเอสเทอร์เรซินโดย Gomez และคณะ (2005) โดยใช้สมการแบบจำลองดังสมการ (5) เมื่อค่าอันดับปฏิกิริยา (n) = 2 และ $E_a$ = 87.3 kJ $mol^{-1}$ ค่า A = 9.3 x$10^7$ $min^{-1}$ ซึ่งสามารถแสดงสมการแบบจำลองได้ดังสมการ (10)

$$\frac{d\alpha}{dt} = 9.3\text{x}10^7 e^{\frac{-87.3}{RT}} (1-\alpha)^2 \qquad (10)$$

รูปที่ 5 แสดงผลการทำนายการดำเนินไปของปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่อุณหภูมิ 180 210 240 และ 280 องศาเซลเซียส โดยการหาปริพันธ์ (integration) สมการ (10) และสามารถบรรยายลักษณะที่สำคัญได้ดังนี้ (1) การดำเนินไปของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกต่อมาจะช้าลงและคงที่ในที่สุดเนื่องจากปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล (2) เมื่อเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา พบว่า อุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งสังเกตได้จากค่าความชันของกราฟ (3) จากกราฟสามารถทำนายปริมาณพรีพอลิเมอร์ที่ตกค้างได้ เช่น ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ที่เวลา 200 นาที ค่าการดำเนินไปของปฏิกิริยาเท่ากับ 0.60 แสดงว่าปฏิกิริยาดำเนินไปเพียงร้อยละ 60 ที่เวลาในสภาวะดังกล่าวยังมีพรีพอลิเมอร์ตกค้างในผลิตภัณฑ์ประมาณร้อยละ 40 พรีพอลิเมอร์ที่ตกค้างเหล่านี้มีปริมาณลดลงเมื่ออุณหภูมิของระบบสูงขึ้น และหากทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส จะมีพรีพอลิเมอร์ที่ตกค้างที่น้อยที่สุดคือเพียงร้อยละ 1

อย่างไรก็ตาม การดำเนินไปของปฏิกิริยาจากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ที่ได้ให้รายละเอียดไปแล้วข้างต้นอาจเบี่ยงเบนจากผลการทดลองจริง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใกล้จะสิ้นสุดปฏิกิริยา มักมีผลจากการเปลี่ยนแปลงสถานะเป็นของเหลวหนืดและของแข็งทำให้การแพร่เข้าหากันของพรีพอลิเมอร์ที่ยังว่องไวต่อปฏิกิริยาเกิดได้ช้าลง (Khana and Chanda, 1993; Yousefi et al., 1997; Perrin et al., 2007) นอกจากนั้น เนื่องจากเทอร์มอเซตเป็นฉนวนความร้อน ผลของการถ่ายโอนความร้อนระหว่างการคงรูปในกรณีที่ชิ้นงานมีความหนา ทำให้อุณหภูมิที่เกิดขึ้นแต่ละตำแหน่งบนชิ้นงานไม่เท่ากัน ทำให้มีผลต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาในแต่ละตำแหน่งของชิ้นงานแตกต่างกันไป (Alperstein and Narkis, 1996; Nzihou et al., 1999; Kosar and Gomzi, 2004) ดังนั้น เพื่อให้การทำนายมีประสิทธิภาพมากขึ้นจึงอาจต้องดัดแปลงสมการแบบจำลองจลนพลศาสตร์โดยคำนึงถึงปัจจัยการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวด้วย




**รูปที่ 5** ผลการคำนวณการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 180 210 240 และ 280 องศาเซลเซียส

## ข้อจำกัดบางประการของการศึกษาจลนพลศาสตร์โดยใช้เทคนิค DSC

แม้ว่าเทคนิค DSC เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงความร้อนซึ่งเป็นสมบัติทางกายภาพและมีประโยชน์ในด้านการศึกษาจลนพลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางของเทอร์มอเซต อย่างไรก็ตามเทคนิคดังกล่าวไม่ได้ให้ข้อมูลที่สอดคล้องกับกลไกปฏิกิริยาเคมีและบอกปริมาณหมู่ทำหน้าที่ที่เปลี่ยนแปลงระหว่างปฏิกิริยาอย่างชัดเจน ดังนั้น ปัจจุบันจึงมีการศึกษากลไกของการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอื่น ๆ ควบคู่ไปด้วย เช่น สเปกโทรสโกปี (Hong and Wu, 2000; Lin, 2000; Scott, et al., 2002) ทำให้การศึกษามีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

## บทสรุป

ความรู้ที่เกี่ยวข้องกับการประยุกต์ใช้เทคนิค DSC ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเชื่อมขวางของเทอร์มอเซตที่เรียบเรียงไว้ข้างต้น ถือเป็นองค์ความรู้พื้นฐานที่จำเป็นต่อการออกแบบกระบวนการคงรูปของเทอร์มอเซต จากรายละเอียดเกี่ยวกับการประมวลแนวความคิดและรวบรวมข้อมูลจากงานวิจัย สามารถสรุปได้ว่า เทคนิค DSC ให้ข้อมูลเกี่ยวกับความร้อนและอัตราเร็วการคายความร้อนระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ซึ่งสามารถบอกอัตราเร็วปฏิกิริยาและสามารถใช้สร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์ได้ ด้วยหลักการนี้ได้มีรายงานวิจัยจำนวนมากที่ได้ให้ข้อมูลเกี่ยวกับการสร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์ซึ่งอาจแตกต่างกันไปสำหรับเทอร์มอเซตแต่ละประเภท และแบบจำลองดังกล่าวสามารถใช้ประโยชน์ในการทำนายการดำเนินไปของปฏิกิริยาเชื่อมขวางได้ หากกำหนดระยะเวลาการคงรูปที่สภาวะใด ๆ และแบบจำลองสามารถดัดแปลงให้สอดคล้องกับปัจจัยอื่น ๆ ที่อาจมีผลต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา เช่น ความหนืด และการถ่ายโอนความร้อน ซึ่งทำให้มีประสิทธิภาพในการทำนายมากขึ้น

## เอกสารอ้างอิง


Adekunle, K., Seppala, J. and Turunen, M. (2010). Preparation of nanocomposites from biobased thermoset resins by UV-curing. Progress in Organic Coating. 67: 281-286.

Alperstein D. and Narkis, M. (1996). The effect of cure cycle of unsaturated polyester resin on the temperature and conversion profiles. Polymer Engineering and Science. 36: 610-614.

Byrne, C. A., Hagnauer, G. L., Schneider, N. S. and Lenz, R. W. (1980) Model compound studies on the amine cure of epoxy resins. Polymer Composites. 1: 71-76.

Byrne, C. A., Hagnauer, G. L. and Schneider, N. S. (1983). Effects of variation in composition and temperature on the amine cure of an epoxy resin model system. Polymer Composites. 4: 206-213.

Gomez, C. M., Recalde, I. B. and Mondragon, I. (2005). Kinetic parameters of a cyanate ester resin catalyzed with different proportions of nonylphenol and cobalt acetonate catalyst. European Polymer Journal. 41: 2734-2741.

Haines, P. J. and Wilburn, F. W. (1995). Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. In thermal methods of analysis principles, applications and problems (Ed. Haines, P. J.). London: Blackie Academic & Professional. pp. 64-122.

Ganglani, M., Carr, S. H. and Torkelson, J. M. (2002). Influence of cure via network structure on mechanical properties of a free-radical polymerizing thermoset. Polymer. 43: 2747-2760.

Harsch, M., Karger-Kocsis, J. and Holst, M. (2007). Influence of fillers and additives on the cure kinetics of an epoxy/anhydride resin. European Polymer Journal. 43: 1168-1178.

Halley, P. J. and Mackay, M. E. (1997). Chemorhelogy of thermoset-an overview. Polymer Engineering and Science. 36: 593-609.

Hong, S. G. and Wu, C. S. (2000). DSC and FTIR analysis of the curing behaviour of epoxy/ DICY/solvent systems on hermectic specimens. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 59: 711-179.

Khanna, U. and Chanda, M. (1993). Kinetics of anhydride curing of isophthalic diglycidyl ester using differential scanning calorimetry. Journal of Applied Polymer Science. 49: 319-329.

Kiran, E. and Iyer, R. (1993). Cure behavior of paper-phenolic composite systems: assessment of the progress of cure by differential scanning calorimetry. Tappi Journal. 76: 128-134.

Kosar, V. and Gomzi, Z. (2004). In depth analysis of the mathematical model of polyester thermosets curing, European Polymer Journal. 40: 2793-2802.

Lin, R-H. (2000). *In situ* FTIR and DSC investigation on cure reaction of liquid aromatic dicyanate ester with different types of epoxy resin. Journal of Applied Polymer Science. 38: 2934-2944.

Nzihou, A., Sharrock, P. and Ricard, A. (1999). Reaction kinetics and heat transfer studies in thermoset resins. Chemical Engineering Journal. 72: 54-61.

O'Donnell, A., Dweib, M. A. and Wool, R. P. (2004). Natural fiber composites with plant oil-based resin. Composites Science and Technology. 64: 1135-1145.

Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J. and William, R. J. J. (2002). Thermosetting Polymers. New York: Marcel Dekker. pp. 248-263.

Perrin, F. X., Nguyen, T. M. and Vernet, J. L. (2007). Chemico-diffusion kinetics and TTT cure diagrams of DGEBA-DGEBF/ amine resins cured with phenol catalysts. European Polymer Journal. 43: 5107-5120.

Price, A. F., Cooper, A. R. and Meskin, A. S. (1980). Urea-formaldehyde reaction system. An experimental investigation. Journal of Applied Polymer Science. 25: 2597-2611.

Prime, R. B. (1997). Thermosets. In Thermal characterization of polymeric materials (Ed. Turi, E. A.). San Diego: Academic Press. pp. 1379-1766.

Ramis, X., Cadenato, A., Morancho, J. M. and Salla, J. M. (2003). Curing of a thermosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC. Polymer. 44: 2067-2079.

Rocks, J., Rintoul, L., Vohwinkel, F. and George, G. (2004). The kinetic and mechanism of cure of an amino-glycidyl epoxy resin by a co-anhydride as studied by FT-Raman spectroscopy. Polymer. 45: 6799-6811.

Rodrigues, J. M. E., Pereira, M. R., de Souza, A. G., Carvalho, M. L., Neto, A. A. D., Dantas, T. N. C. and Fonseca, J. L. C. (2005). DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane. Thermochimica Acta. 427:31-36.

Ruamcharoen, P., Johnson, A. F. and Meszena, Z. G. (2003). Reactive processing of epoxy resins: modelling and computer simulation of cure reactions involving 1-cyanoguanidine. 8th Polymer Pacific Conference Proceeding. November 24-27. Bangkok. Thailand.

Scott, T. F., Cook, W. D. and Forsythe, J. S. (2002). Kinetics and network structure of thermally cured vinyl ester resins. European Polymer Journal. 38: 705-716.

Sourour, S. and Kamal, M. R. (1976). Differential scanning calorimetry of epoxy resin: isothermal cure kinetics. Thermochimica Acta. 14: 41-59.

Shechter, L., Wynstra, J. and Kurkjy, P. (1956). Glycidyl ether reactions with amines. Industrial and Engineering Chemistry. 48: 94-97.

So, S. and Rudin, A. (1990). Analysis of the formation and curing reactions of resole phenolics. Journal of Applied Polymer Science. 41: 205-232.

Thomas, R., Durix, S., Sinturel, C., Omonov, T., Goossen, S., Groeninckx, G., Moldenaeurs, P. and Thomas, S. (2007). Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin-effect of a liquid rubber inclusion. Polymer. 48: 1695-1710.

Yousefi, A., Lafleur, P. G. and Gauvin, R. (1997). Kinetic studies of thermoset cure reactions: a review. Polymer Composites.18: 157-168.

❑❑❑❑❑

ว.วิทย. มข. 38(3) 349-360 (2553) KKU Sci. J.38(3) 349-360 (2010)

# นาโนคลิสตัลลีนควอนตัมดอท: 1. ลักษณะทั่วไป

# Nanocrystalline Quantum Dots: 1. General Characteristics

*วิทยา เงินแท้* [1]

## บทนำ

ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของวัสดุและสมบัติเฉพาะตัวที่ขึ้นกับสมบัติของวัสดุนั้นมักจะไม่สามารถเห็นความแตกต่างได้มากนัก เมื่อวัสดุมีขนาดตั้งแต่ไมโครเมตรขึ้นไป ในปัจจุบันได้มีความรู้ในเรื่องของนาโนเทคโนโลยีมากขึ้น จึงทำให้นักวิทยาศาสตร์ได้ค้นพบว่า เมื่อวัสดุนั้นมีขนาดที่เล็กลงมากจนถึงระดับนาโนเมตร วัสดุนั้นจะมีพฤติกรรมที่มีลักษณะเฉพาะตัวที่มีความแตกต่างหรือที่ไม่มีปรากฏในวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่กว่า นักวิทยาศาสตร์จึงให้ความสนใจที่จะเข้าใจถึงพฤติกรรมต่างๆ เหล่านี้ ว่าเพราะเหตุใดเมื่อวัสดุมีขนาดเล็กลงถึงระดับนาโนเมตรแล้วจึงประพฤติตัวให้มีสมบัติพิเศษเช่นนั้น ในบทความนี้จะเน้นความสนใจผลึกที่มีขนาดระดับนาโนเมตรของวัสดุกึ่งตัวนำหรือที่เรียกว่าควอนตัมดอท โดยจะพยายามอธิบายถึงปรากฏการณ์การคายแสงฟลูออเรสเซนส์เป็นหลัก เพื่อที่จะทำความเข้าใจวัสดุชนิดนี้และการนำไปประยุกต์ใช้ในบริบทการตรวจวัดของเซนเซอร์เชิงแสงต่อไป

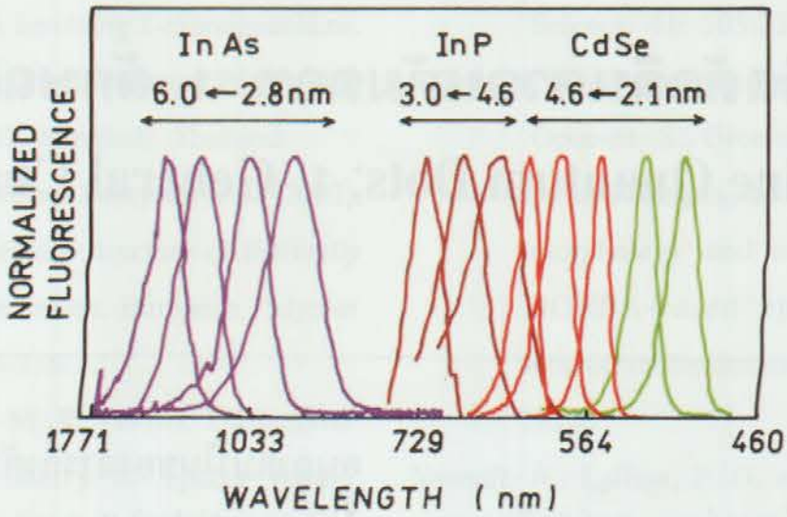
## อนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor Nanoparticles) (Lakowicz, 2006)

งานวิจัยที่เกี่ยวเนื่องกับฟลูออเรสเซนส์เซนเซอร์จากอนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำนั้นได้มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เริ่มจากการนำมาใช้งานในปี ค.ศ. 1998 (Bruchez et al., 1998) ซึ่งองค์ประกอบหลักของอนุภาคนาโนเหล่านี้มักจะมาจากแคดเมียมเซเลไนล์ (cadmium selenide; CdSe) แต่สารกึ่งตัวนำอื่นๆ ก็มีการนำมาใช้ด้วยเช่นกัน อนุภาคนาโนของ CdS CdSe InP และ InAs ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางตั้งแต่ 3 ถึง 6 นาโนเมตร สามารถที่จะแสดงสมบัติการคายแสงฟลูออเรสเซนส์ที่มีความเข้มแสงที่สูงได้ ซึ่งอาจทำให้เป็นอีกทางเลือกที่จะนำเอาอนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำหรือควอนตัมดอท (quantum dot) มาใช้ในการตรวจวัดเชิงแสง ตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโนคอร์-เชลล์ (core-shell NPs) ที่มีส่วนของคอร์เป็น CdSe และมีเชลล์คือ ZnS (Watson et al., 2003) วัสดุนี้มีช่วงการคายแสงในช่วงความยาวคลื่นที่กว้าง ถ้าทำการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือส่วนประกอบทางเคมีของอนุภาคนาโน (รูปที่ 1) ช่วงความยาวคลื่นที่คายออกมาสามารถขยายไปได้ถึง 4 ไมโครเมตร สำหรับอนุภาคของ PbSe (Pietryga

[1] ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40002

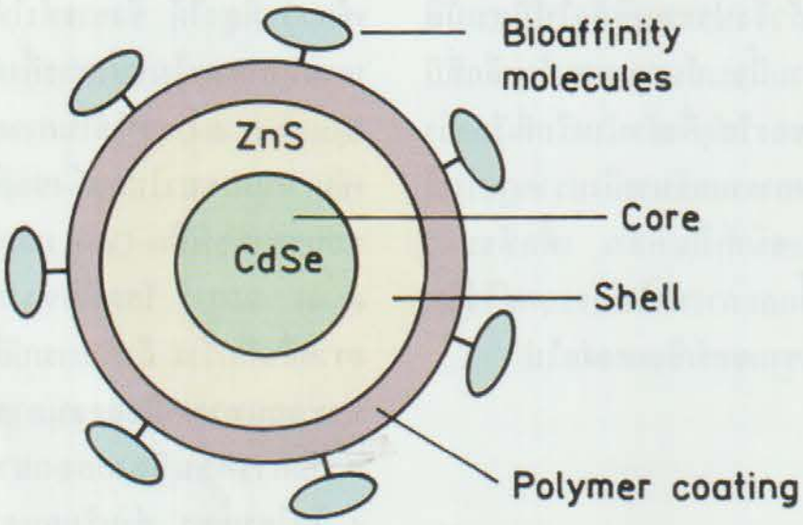
E-mail: wittayange@kku.ac.th

et al., 2004) สามารถคายแสงฟลูออเรสเซนส์ออกมาในช่วงความยาวคลื่นใกล้ 2 ไมโครเมตร โดยให้ประสิทธิภาพของการคายแสงฟลูออเรสเซนส์ (quantum yield) สูงถึงร้อยละ 25




**รูปที่ 1** สเปกตรัมการคายแสงของอนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำที่มีลักษณะเป็นอนุภาคคอร์-เชลล์ สำหรับ CdSe เชลล์คือ ZnS หรือ CdS และแสดงขนาดของอนุภาคโดยประมาณ (ที่มา: Bruchez et al., 1998)

การศึกษาการเรืองแสงของอนุภาคนาโนนั้นได้มีรายงานเป็นครั้งแรกในช่วงต้นของ ค.ศ. 1980 (Kuczynski et al., 1983; Rossetti et al., 1983; Weller et al., 1984; Ramsden et al., 1984) ซึ่ง ณ ขณะนั้นประสิทธิภาพการคายแสงมีค่าน้อยมาก อนุภาคนาโนมีความไม่เสถียรเชิงเคมีและเชิงแสง อีกทั้งยังมีการกระจายตัวของขนาดที่มากด้วย ตั้งแต่นั้นเป็นต้นมาก็ได้มีการรายงานวิธีการสังเคราะห์ขั้นสูงเพื่อที่จะทำให้ได้อนุภาคนาโนที่มีขนาดไม่กระจายตัวมากและมีความเสถียรขึ้น (Murray et al., 2000; Gerion et al., 2001; Kortan et al., 1990; Dabbousi et al., 1997)




**รูปที่ 2** แผนภาพของอนุภาคนาโนคอร์-เชลล์ที่มีส่วนที่เข้ากันได้กับระบบทางชีวภาพบนพื้นผิว (ที่มา: Lakowicz, 2006)

รูปที่ 2 แสดงถึงแผนภาพของควอนตัมดอทโดยทั่วไป สมบัติของความเสถียรเชิงเคมีและเชิงแสงสามารถจะปรับปรุงให้ดีขึ้น โดยการเคลือบชั้นของคอร์ CdSe ด้วยวัสดุที่มีความห่างของแถบพลังงานที่มากกว่า (band gap) ซึ่งความห่างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำนั้น คือ พลังงานของความยาวคลื่นที่ดูดกลืนที่ยาวที่สุด โดย ZnS นั้นมีความห่างของแถบพลังงานที่มากกว่า CdSe

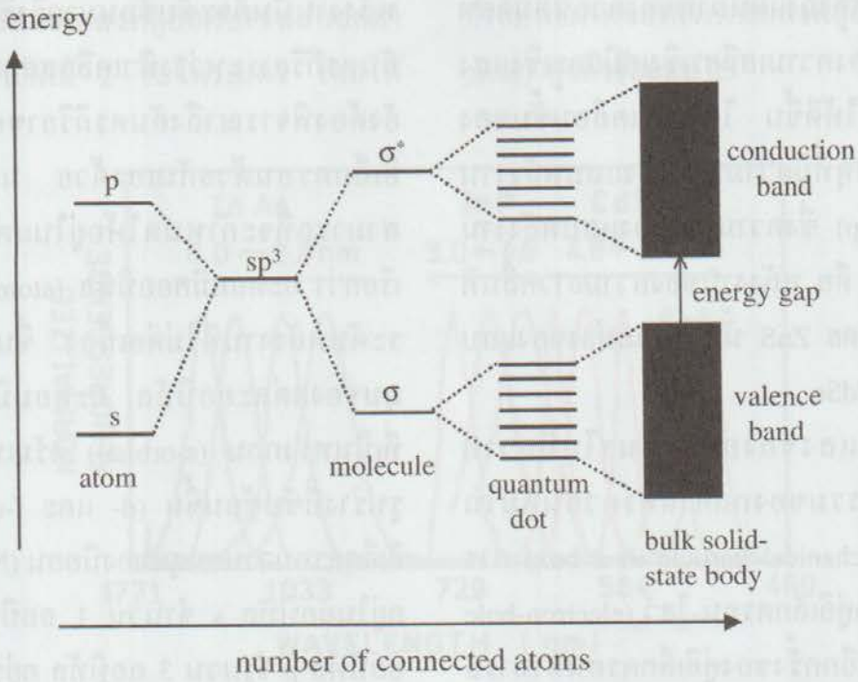
สมบัติเชิงแสงของอนุภาคนาโนมีความคล้ายคลึงกับพฤติกรรมของกลศาสตร์ควอนตัมในกล่อง (quantum mechanical particle in a box) การดูดกลืนแสงทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮว์ (electron-hole pair) ซึ่งการรวมกันอีกครั้งของคู่อิเล็กตรอนสามารถทำให้เกิดการคายแสงขึ้นได้ โดยส่วนมากแล้วพลังงานของสภาวะเร้ามักจะลดลงเมื่อขนาดของอนุภาคนาโนใหญ่ขึ้น โดยพลังงานของสภาวะเร้านั้นก็ยังขึ้นกับชนิดของวัสดุด้วยเช่นกัน การใช้ชนิดของเชลล์ที่มีความห่างของแถบพลังงานที่สูงกว่านั้น จะทำให้สภาวะเร้าไปอยู่ที่กึ่งกลางของอนุภาค ซึ่งจะช่วยปกป้องอันตรกิริยาที่มักเกิดบนพื้นผิวของอนุภาคที่จะไปลดประสิทธิภาพของการคายแสงฟลูออเรสเซนส์และทำให้เกิดความเสถียรทางเคมีที่ดีขึ้น

## จากอะตอมสู่โมเลกุลและควอนตัมดอท

(Schmid, 2004)

จากมุมมองของนักเคมีนั้น องค์ประกอบพื้นฐานของสสารต่างๆ นั้นประกอบด้วย นิวเคลียสและอิเล็กตรอน เป็นหลัก ซึ่งภายในอะตอมนั้นอิเล็กตรอนจะโคจรไปรอบๆ นิวเคลียสเดี่ยวและจำนวนของอิเล็กตรอนนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ ตัวอย่างที่ง่ายที่สุดคือกรณีของไฮโดรเจนอะตอม (H) ซึ่งมีเพียง 1 อิเล็กตรอนวิ่งรอบ 1 โปรตอน สภาวะทางอิเล็กทรอนิกส์ของไฮโดรเจนอะตอมนั้นสามารถที่จะถูกคำนวณออกมาได้ไม่ยาก (Atkins, 1986; Karplus, 1970) แต่เมื่อต้องมีการเกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนที่มากกว่า 1 อิเล็กตรอน การคำนวณที่เกี่ยวเนื่องกับระดับพลังงานนั้นก็จะซับซ้อนมากยิ่งขึ้น เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอน อีกทั้งยังต้องพิจารณาถึงอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนที่มีต่ออิเล็กตรอนด้วยกันเองด้วย แต่ละอิเล็กตรอนนั้นสามารถที่จะกำหนดให้อยู่ในแต่ละออบิทัลได้ ซึ่งเรียกว่า อะตอมมิกออบิทัล (atomic orbital: AO) ที่มีระดับพลังงานที่ไม่ต่อเนื่อง ขึ้นอยู่กับโมเมนตัมเชิงมุมของแต่ละออบิทัล อะตอมมิกออบิทัลมีลักษณะที่เป็นทรงกลม (s-orbital) ดัมเบล (p-orbital) และรูปร่างที่ซับซ้อนขึ้น (d- และ f-orbital) ตัวอย่างเช่น อิเล็กตรอนวงนอกสุดของนีออน (Ne) ทั้ง 8 ตัวนั้นบรรจุอยู่ในออบิทัล s จำนวน 1 ออบิทัล และบรรจุอยู่ในออบิทัล p จำนวน 3 ออบิทัล อยู่รอบๆ นิวเคลียส แต่ออบิทัลบรรจุสองอิเล็กตรอนที่มีสปินตรงกันข้ามกัน (ขึ้นและลง) (Karplus, 1970) โดยที่ระดับพลังงานของออบิทัล s นั้นต่ำกว่าระดับพลังงานของออบิทัล p สอดคล้องกับกฎทางกลศาสตร์ควอนตัมที่ระดับพลังงานเป็นระดับพลังงานที่ไม่ต่อเนื่อง

โมเลกุล เป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นได้มาจากการรวมกันของหลายๆ อะตอม นั่นคือ อิเล็กตรอนจะเริ่มโคจรไปรอบนิวเคลียสมากกว่า 1 นิวเคลียส ในกรณีนี้อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะโคเวเลนต์ระหว่างแต่ละอะตอมอิสระ ไม่สามารถที่จะอธิบายพฤติกรรมในลักษณะของอะตอมเดี่ยวๆ ได้ แต่อิเล็กตรอนนั้นถูกนำมาใช้ร่วมกัน (share) ยกตัวอย่างโมเลกุลที่ง่ายๆ เช่น มีเทน ($CH_4$) แต่ละอะตอมมิกออบิทัล ($sp^3$) ทั้งสี่ของคาร์บอนอะตอมกลาง จะถูกรวมกันเป็นเส้นตรงกับออบิทัล s ของไฮโดรเจนอะตอมเพื่อทำให้เกิดพันธะซิกม่าออบิทัล ($\sigma$) และแอนติพันธะซิกม่าออบิทัล ($\sigma^*$) (Atkins, 1986) ออบิทัลเหล่านี้เกิดเนื่องมาจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างอะตอม จึงเรียกว่าโมเลคิวลาร์ออบิทัล (molecular orbitals: MO, รูปที่ 3) โดยมีเฉพาะออบิทัลที่มีระดับพลังงานต่ำที่สุด (เกิดพันธะ) ที่จะถูกบรรจุอิเล็กตรอนเข้าไป (Karplus,. 1970) โดยการใช้หลักการเดียวกันนี้ สามารถที่จะพิสูจน์โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของระบบที่ซับซ้อนมาก




**รูปที่ 3** ระดับพลังงานที่ขึ้นอยู่กับจำนวนของอะตอมที่เกิดพันธะ การรวมกันของอะตอมที่เพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ จะทำให้ระดับพลังงานที่ไม่ต่อเนื่องของอะตอมมิกบอบิทัลเข้าใกล้กันมากขึ้นแล้วรวมกันจนเป็นแถบพลังงาน ดังนั้น ผลึกของสารกึ่งตัวนำที่มีขนาดระดับนาโนเมตรหรือควอนตัมดอทสามารถที่จะเรียกได้ว่าเป็นลูกผสมระหว่างโมเลกุลขนาดเล็ก และวัสดุที่เป็นบัลค์ (Schmid, 2004)

กว่านี้ เช่น โมเลกุลใหญ่ๆ หรือคลัสเตอร์ของอะตอม จะเห็นได้ว่าเมื่ออะตอมรวมกันเป็นโมเลกุลนั้นเริ่มจากระดับพลังงานที่ไม่ต่อเนื่องของอะตอมมิกออบิทัล และก็ยังได้เป็นระดับพลังงานที่ไม่ต่อเนื่องเมื่อเกิดเป็นโมเลคิวลาร์ออบิทัลด้วย (Atkins, 1986)

เมื่อขนาดของการรวมกันของอะตอมนั้นมีขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ การคำนวณโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของการรวมกันของแต่ละอะตอมนั้นแทบจะเป็นไปไม่ได้ (Harrison,. 1989; Kobayashi et al., 1983; Burdett,. 1984) อย่างไรก็ตาม สามารถที่จะทำให้ระบบนั้นมีความง่ายขึ้นได้ ถ้าระบบที่ทำการศึกษานั้นจัดเป็นระเบียบ (periodic) และมีโครงสร้างผลึกที่ไม่มีที่สิ้นสุด (infinite crystal) โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของของแข็งที่มีความเป็นผลึก สามารถอธิบายได้ในรูปแบบของการทำนายการรวมกันของอะตอมมิกออบิทัล (bloch functions) (Ashcroft and Mermin, 1976) ในแบบจำลองนี้จะสมมุติว่าโครงสร้างผลึกนั้นมีความสมมาตรอย่างสมบูรณ์แบบและผลอันเนื่องมาจากลักษณะพื้นผิวของผลึกนั้นไม่นำมาพิจารณา ความแตกต่างตรงกันข้ามกับกรณีของอะตอมและโมเลกุล คือ การมีโครงสร้างของพลังงานไม่เป็นไปตามลักษณะที่เป็นแบบไม่ต่อเนื่อง แต่มีลักษณะที่เป็นแถบพลังงานกว้างๆ (Ashcroft and Mermin, 1976) ดังแสดงในรูปที่ 3 โดยทุกๆ แถบพลังงานสามารถที่จะบรรจุด้วยตัวนำพาประจุ (อิเล็กตรอนและโฮว์) ที่จำกัดจำนวน

สำหรับกรณีที่ผลึกมีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร หรือที่เรียกว่าผลึกนาโนนั้นเป็นลักษณะที่การสมมุติตามโมเดลข้างต้นนั้นไม่สามารถใช้ได้ นั่นคือ เราไม่สามารถอธิบายโดยใช้โมเดลที่สามารถใช้ได้สำหรับวัสดุที่เป็นบัลค์ ซึ่งสามารถจินตนาการได้ว่าที่จริงแล้วโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของผลึกนาโนนั้นควรที่จะมีลักษณะบางอย่างที่อยู่ระหว่างความไม่ต่อเนื่องของระดับพลังงานในระบบอะตอมมิกและ

การเป็นแถบพลังงานในของแข็งที่เป็นบัลค์ ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 3 ระดับพลังงานของผลึกนาโนนั้นมีความไม่ต่อเนื่อง แต่มีความหนาแน่นของระดับพลังงานที่มากและความห่างของระดับพลังงานนั้นอยู่ใกล้กันมาก เนื่องจากการมีความไม่ต่อเนื่องของระดับพลังงานเช่นนี้โครงสร้างของสารประเภทนี้ (ผลึกนาโน) จึงเรียกว่าเป็นควอนตัมดอทนั่นเอง

แนวคิดของแถบพลังงานและความห่างของแถบพลังงานยังเป็นแนวคิดที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน ระดับสูงสุดของที่ถูกครอบครองของอะตอมหรือไอออนมีอันตรกิริยากับอีกอะตอมหรือไอออนหนึ่งจนทำให้เกิดแถบเวเลนต์ของผลึกนาโนขึ้น ในทำนองเดียวกัน ระดับที่มีพลังงานต่ำสุดที่ไม่ถูกครอบครองรวมกันเพื่อที่จะเกิดเป็นแถบคอนดักชันของผลึกนาโน ความห่างระหว่างระดับพลังงานระหว่างแถบเวเลนต์และแถบคอนดักชันทำให้เกิดเป็นความห่างของแถบพลังงาน (band gap) ของผลึกนาโนขึ้น ความห่างของแถบพลังงานของควอนตัมดอทที่เป็นโลหะจะสามารถสังเกตได้ที่อุณหภูมิต่ำมากๆ เท่านั้น ในทางตรงกันข้ามในกรณีที่เป็นควอนตัมดอทซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำนั้นความห่างของแถบพลังงานจะมากกว่าและสามารถสังเกตได้ที่อุณหภูมิห้องปกติ การคายแสงฟลูออเรสเซนส์ขึ้นอยู่กับขนาดของควอนตัมดอท ในช่วงความยาวคลื่นวิสิเบิลเป็นตัวอย่างที่แสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของความห่างของระดับพลังงานที่ขึ้นอยู่กับขนาดของควอนตัมดอทได้เป็นอย่างดี

## กลุ่มและลักษณะเด่นของควอนตัมดอท

(Carrillo-Carrion et al., 2009)

เนื่องจากลักษณะเชิงแสงที่เป็นเอกลักษณ์ของอนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำหรือควอนตัมดอทได้รับความสนใจในการนำไปใช้ในการประยุกต์ที่หลากหลาย จากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เชิงแสง (optoelectronic) ไปจนถึงเซลล์สุริยะ (photovoltaic) และไบโอเซนเซอร์ ควอนตัมดอทนั้นเป็นอนุภาคผลึกของสารกึ่งตัวนำที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร ซึ่งได้ถูกจัดให้เป็นอนุภาคที่มีมิติทางกายภาพที่เล็กกว่ารัศมีของ Bohr exciton ส่วนคอร์ของควอนตัมดอทนั้นทำมาจากธาตุในหมู่ II-VI (เช่น CdSe, CdTe, CdS, ZnSe) III-V (เช่น InP, InAs) หรือ IV-VI (เช่น PbSe) แต่ควอนตัมดอทที่นิยมใช้ส่วนมากในเชิงชีววิทยาคือ ควอนตัมดอทที่ชั้นคอร์ทำมาจาก CdSe หรือ CdTe ซึ่งแต่ละวัสดุนั้นมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไปซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดของควอนตัมดอทจากวัสดุนั้น ตัวอย่างเช่น ควอนตัมดอทจาก Zn คายแสงในช่วง < 400 นาโนเมตร ควอนตัมดอทจาก Cd สามารถที่จะถูกปรับแต่งให้มีการคายแสงในช่วง 355-710 นาโนเมตร ในขณะที่ควอนตัมดอทจาก Pb นั้นจะคายแสงในช่วงใกล้อินฟราเรด (Fernandez-Arguelles et al., 2006)

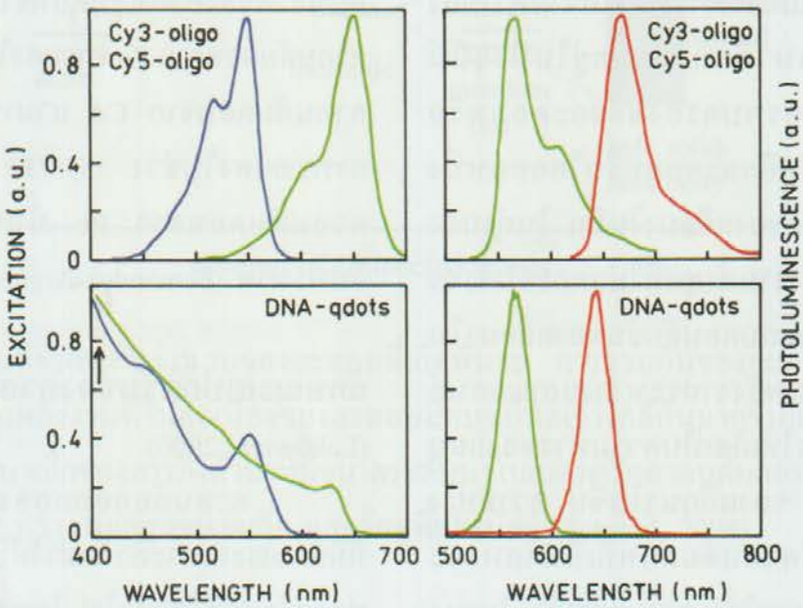
## ลักษณะสเปกตรัมของควอนตัมดอท

(Lakowicz, 2006)

ควอนตัมดอทแสดงลักษณะของสเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะตัวซึ่งทำให้มีประโยชน์เหนือการใช้ฟลูออโรฟอร์โดยทั่วไป โดยควอนตัมดอทจะสามารถถูกกระตุ้นด้วยความยาวคลื่นแสงที่กว้างมาก แต่ให้สเปกตรัมของการคายแสงที่แคบ สเปกตรัมการคายแสงของควอนตัมดอทที่มีขนาดการกระจายตัวของอนุภาคที่น้อยนั้นจะแคบกว่าการคายแสงของฟลูออโรฟอร์โดยทั่วไปถึงสองเท่า (Gerion et al., 2003) มีประสิทธิภาพของการคายแสงที่สูง มีความเสถียรเชิงแสงและสามารถที่จะควบคุมสมบัติเชิงแสงได้โดยการควบคุมขนาด (Fernandez-Arguelles et al., 2006) ซึ่งลักษณะหลังนี้ทำให้ควอนตัมดอทสามารถที่จะปรับแต่งสมบัติเชิงแสงของอนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำได้โดยง่ายด้วยการเปลี่ยนแปลงขนาด ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากผลของควอนตัมคอนฟายเม้น (quantum confinement)

ควอนตัมดอทแสดงลักษณะของสเปกตรัมที่มีความหลากหลาย ซึ่งลักษณะแบบนี้สามารถที่จะเห็นได้จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมการคายแสงของสีย้อมไซยานีน (cyanine dye) กับควอนตัมดอท

(รูปที่ 4) นอกจากนั้นแล้วควอนตัมดอทยังไม่แสดงหางของสเปกตรัมที่ความยาวคลื่นสูงขึ้นด้วย ซึ่งลักษณะแบบนี้จะพบได้ในฟลูออโรฟอร์โดยทั่วไป ซึ่งหางของสเปกตรัมนี้จะรบกวนเมื่อมีการใช้ฟลูออโรฟอร์หลายๆ ชนิดพร้อมกันเพื่อที่จะทำการวิเคราะห์สารหลายชนิดพร้อมกัน สเปกตรัมการคายแสงของควอนตัมดอทนั้นจะมีลักษณะที่ค่อนข้างที่จะสมมาตรบนแกนของความยาวคลื่นโดยไม่มีหางของสเปกตรัม ด้วยเหตุผลนี้เองทำให้ควอนตัมดอทนั้นได้ถูกนำมาใช้เป็นบาร์โค้ดสำหรับการตรวจวัดแบบเชิงซ้อน (multiplexed assay) (Goldman et al., 2004; Gao et al., 2002).




**รูปที่ 4** สเปกตรัมการดูดกลืนและการคายแสงของโอลิกอเมอร์ ที่ติดฉลากด้วย Cy3 Cy5 และควอนตัมดอท (ที่มา: Gerion et al., 2003)

สมบัติเชิงสเปกตรัมของควอนตัมดอทอีกอันหนึ่ง คือ มีช่วงการดูดกลืนแสงที่กว้างมาก (Gerion et al., 2003) ซึ่งโดยส่วนมากแล้วฟลูออโรฟอร์ที่เป็นสารอินทรีย์โดยทั่วไปนั้นจะมีการดูกลืนแสงในช่วงความยามคลื่นที่สูง แต่น้อยที่จะดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่สั้น ยกตัวอย่างเช่น Cy3 และ Cy5 จะไม่ดูดกลืนแสงที่ 400 นาโนเมตร (รูปที่ 4) ในขณะที่ควอนตัมดอทดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่สั้นกว่า สมบัติของสเปกตรัมแบบนี้ทำให้สามารถที่จะกระตุ้นอนุภาคนาโนที่มีขนาดต่างๆ กันด้วยแหล่งกำเนิดแสงเดี่ยวได้ ซึ่งเป็นสิ่งที่สำคัญต่อการใช้ในระบบที่ทำการตรวจวัดแบบเชิงซ้อน การดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมากนี้ทำให้สามารถที่จะกระตุ้นโดยใช้แหล่งกำเนิดแสงที่ให้แสงในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างได้ ควอนตัมดอทยังมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (extinction coefficients; $\varepsilon$) ที่สูงกว่าโรดามีน (rhodamine) ถึงสิบเท่าที่ความเข้มข้นที่เท่ากัน (Leatherdale et al., 2002; Schmelz et al., 2001) ควอนตัมดอทที่มีขนาดเล็กจะมีค่า $\varepsilon$ ใกล้เคียง 200,000 $M^{-1}cm^{-1}$ ควอนตัมดอทที่มีขนาดที่ใหญ่กว่าจะมีค่า $\varepsilon$ สูงได้ถึง $2 \times 10^6$ $M^{-1}$ $cm^{-1}$ และควอนตัมดอทก็ยังมีความเสถียรเชิงแสงที่สูงมาก จึงมีประโยชน์ที่จะนำไปใช้เป็นตัวตรวจวัดในฟลูออเรสเซนส์ไมโครสโกปี

**ประสิทธิภาพการคายแสงฟลูออเรสเซนส์ของควอนตัมดอท** (Carrillo-Carrion et al., 2009)

ประสิทธิภาพของการคายแสงฟลูออเรสเซนส์ (quantum yield) นั้นคือ อัตราส่วนระหว่างจำนวนของโฟตอนที่คายออกมากับจำนวนของโฟตอนที่ดูดกลืนเข้าไป ซึ่งสามารถใช้บอกถึงประสิทธิภาพของกระบวนการเกิดฟลูออเรสเซนส์ได้ ถึงแม้ว่าประสิทธิภาพการคายแสงฟลูออเรสเซนส์สูงสุด คือ 1.0 (100%) แต่สารที่สามารถให้ค่าประสิทธิภาพการคายแสงฟลูออเรสเซนส์เป็น 0.1 ก็ถือว่าเป็นสารที่ให้ฟลูออเรสเซนส์ที่ดี (10%) ดังนั้น อนุภาคนาโนที่มีประสิทธิภาพการให้แสงฟลูออเรสเซนส์ที่ต่ำก็ยังมีการเตรียมขึ้นมาใช้อยู่

เมื่อควอนตัมดอทดูดกลืนโฟตอน จะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนจากแถบเวเลนต์ไปยังแถบคอนดักชันซึ่งจะทำให้เกิดคู่ของอิเล็กตรอนและโฮว์การดูดกลืนโฟตอนนี้สามารถที่จะกลับคืนสู่สภาวะพื้นได้ด้วยสองวิถีทาง คือ วิถีทางการผ่อนคลายแบบมีรังสี (radiative) หรือวิถีทางการผ่อนคลายแบบไม่มีรังสี (nonradiative) สมบัติการให้ฟลูออเรสเซนส์ของควอนตัมดอทนั้นเกิดเนื่องจากวิถีการผ่อนคลายแบบมีรังสีเมื่ออิเล็กตรอนกับโฮว์กลับมารวมกัน ในกรณีวิถีทางการผ่อนคลายแบบไม่มีรังสีนั้นเกิดขึ้นเมื่อควอนตัมดอทเกิดการผ่อนคลายลงมาสู่สภาวะพื้น โดยส่วนมากแล้วจะไปควบคู่กับระดับพลังงานของพื้นผิวควอนตัมดอทที่เรียงตัวอยู่ระหว่างแถบพลังงาน ซึ่งลักษณะแบบนี้จะทำให้ประสิทธิภาพการคายแสงนั้นลดลง วิถีทางการผ่อนคลายแบบไม่มีรังสีสามารถเกิดเนื่องมาจากสองลักษณะ คือ จากการที่ควอนตัมดอทนั้นมีพื้นที่ผิวที่สูงทำให้การผ่อนคลายโดยผ่านสภาวะที่บกพร่อง (defect state) ของควอนตัมดอท (พลังงานส่วนเกินถูกใช้ไปเป็นความร้อนไปกับการเข้าคู่กันกับสภาวะที่บกพร่องไปเป็นการสั่นในโครงสร้างแทน) หรือถ่ายโอนพลังงานไปยังควอนตัมดอทที่เป็นตัวรับ (acceptor) หรือโมเลกุลอื่นๆ ที่ปรากฏในตัวกลางที่ละลายอยู่

แนวความคิดปัจจุบันนั้นยอมรับเกี่ยวกับธรรมชาติของสถานะถูกกัก (trapping state) ในคอลอย์ดอลควอนตัมดอทที่นำเสนอโดย Efros และ Rosen (สมมุติฐาน long-lived trap) (Efros and Rosen., 1997) ซึ่งได้กล่าวว่าการเรืองแสงของควอนตัมดอทนั้นจะถูกทำให้ลดลง ถ้าหากตัวนำพา (carrier) อันใดอันหนึ่ง (อิเล็กตรอนหรือโฮว์) นั้นถูกกักอยู่ในตัวกลาง เมื่อคู่อิเล็กตรอน-โฮว์ ถูกกระตุ้นด้วยแสงทำให้แยกออกจากกันแล้วสามารถเข้ามารวมกัน ในกระบวนการที่ไม่มีการแผ่รังสี (radiationless Auger process) ซึ่งเวลาที่ใช้สำหรับกระบวนการนี้ (ประมาณ 1 ps) จะเร็วกว่ามากเป็นพันหรือหมื่นเท่าของกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการแผ่รังสีและเป็นผลให้ควอนตัมดอทนั้นไม่ได้คายแสงออกมาทันทีหลังการกระตุ้นด้วยแสง เนื่องด้วยจุดบกพร่องบนพื้นผิวของควอนตัมดอททำตัวเป็นเสมือน "surface trap" ชั่วคราวสำหรับอิเล็กตรอนหรือโฮว์ที่ปรากฏอยู่บนพื้นผิว ซึ่งการมีอยู่ของจุดบกพร่องนี้จะส่งผลให้เกิดกระบวนการผ่อนคลายที่ไม่มีรังสี (ไม่ยอมให้เกิดกระบวนการรวมตัวกันแล้วคายพลังงานออกมาเชิงแสง) จึงทำให้ไปลดการคายแสงของควอนตัมดอทอย่างมาก (Gambhir et al., 2005) อย่างไรก็ตาม เหตุผลของการมีประสิทธิภาพของการคายแสงที่น้อยนั้นสามารถจัดได้เป็นการบกพร่องในโครงสร้างผลึก โครงสร้างของพื้นผิว และลักษณะคลัสเตอร์ของอนุภาค เนื่องจากสิ่งเหล่านี้ ได้มีการพยายามที่จะแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างความสว่าง ความเสถียร และโครงสร้างของพื้นผิว

ประสิทธิภาพการคายแสงที่สูงของควอนตัมดอทนั้นสามารถที่สังเคราะห์ขึ้นได้และทำให้คงที่ได้ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิขณะเติบโต ส่วนประกอบของตัวทำละลาย และอัตราส่วนที่จะทำให้ได้พื้นผิวที่เหมาะสมพอดี เมื่อเร็วๆ นี้ได้มีรายงานถึงการใช้ความเข้าใจถึงพฤติกรรมข้างต้น ทำให้สามารถเตรียมสารได้มีประสิทธิภาพการคายแสงได้ถึงร้อยละ 70-85 สำหรับอนุภาคหลายชั้นที่ปกคลุมด้วยหมู่เอมีน

ในตัวทำละลายอินทรีย์ และมีประสิทธิภาพการคายแสงถึงร้อยละ 50 ของอนุภาคที่ปกคลุมด้วยเมอร์แคปโทโพพริโนอิกแอสิดในตัวกลางที่เป็นน้ำ (Qu and Peng, 2002) ซึ่งประสิทธิภาพการคายแสงที่สูงนั้นได้มาจากการปกคลุมพื้นผิวของควอนตัมดอท และเป็นที่ทราบกันดีว่า การปกคลุมด้วยวิธีการที่เหมาะสมเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดที่จะทำให้ได้ควอนตัมดอทที่มีประสิทธิภาพการคายแสงที่สูงที่สุด

การปกคลุมควอนตัมดอทเป็นวิธีการที่จะทำให้สมบัติทางฟลูออเรสเซนส์ของควอนตัมดอทมีความเสถียรด้วยการกำจัดความบกพร่องที่ผิว (ซึ่งเป็นปัจจัยที่ทำให้เกิดการผ่อนคลายในวิถีที่ไม่มีรังสี) วิธีการที่จะปกคลุมพื้นผิวเพื่อลดกระบวนการผ่อนคลายแบบไม่มีรังสีนั้นมีหลายกระบวนการที่มักจะนำมาใช้ เช่น

วิธีการแรก โดยผ่านการดัดแปรทางวิศวกรรมของความห่างของระดับพลังงานโดยกระบวนการทำให้ผลึกเติบโตแบบผลึกวิวิธพันธ์ (heteroepitaxial) สามารถที่จะแบ่งประเภทของคอร์-เชลล์ ควอนตัมดอทได้เป็นสองแบบ คือ แบบที่ 1 อิเล็กตรอนและโฮว์ถูกจำกัดอยู่ในส่วนคอร์ และแบบที่ 2 อิเล็กตรอนและโฮว์ถูกจำกัดอยู่ในส่วนต่างๆ ของควอนตัมดอท

สำหรับแบบที่ 1 นั้นจะมีส่วนของเชลล์ทำมาจากวัสดุที่มีขนาดของความกว้างของแถบขั้นพลังงานที่กว้างมากกว่าความกว้างของแถบพลังงานในชั้นคอร์ ซึ่งควอนตัมดอทแบบนี้ส่วนของเอกซิตอนจะถูกบรรจุในชั้นของคอร์ เนื่องจากอิเล็กตรอนนั้นชอบที่จะอยู่ในสถานะที่มีพลังงานต่ำที่สุดในแถบการนำ และโฮว์ก็ชอบที่จะอยู่ในแถบเวเลนต์ที่มีพลังงานสูงที่สุด การออกแบบลักษณะนี้จะลดพลังงานที่ถ่ายโอนระหว่างควอนตัมดอทได้ เนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮว์นั้นไม่ได้อยู่ใกล้ที่ผิว ตัวอย่างเช่น CdSe/CdS (Manna et al., 2002; Wang et al., 2004) CdSe/ZnS (Manna et al., 2002; Jones et al., 2003; Zhelev et al., 2004; Korsunska et al., 2005) หรือ CdTe/CdS (Bao et al., 2004; Shavel et al., 2004) สามารถที่จะออกแบบให้ได้ค่าประสิทธิภาพการคายแสงใกล้เคียงร้อยละ 85 ได้

ควอนตัมดอทแบบที่ 2 นั้นจะสร้างมาจากวัสดุสองชนิดที่มีความห่างของแถบพลังงานที่คล้ายกันมาก แต่ความห่างนั้นเกิดการหักล้างกัน ทำให้อิเล็กตรอนและโฮว์อยู่แยกกันในคอร์และเชลล์ตามลำพัง ซึ่งแบบที่ 2 นี้สามารถที่จะทำการปรับแต่งแถบความกว้างของพลังงานได้มาก เนื่องมาจากทั้งเส้นผ่าศูนย์กลางของคอร์และความหนาของเชลล์นั้นส่งผลกระทบต่อโครงสร้างทางไฟฟ้าของอนุภาค การแยกตัวกันอย่างเป็นระเบียบของเอกซิตอนในแบบที่ 2 นั้นเป็นสมบัติเฉพาะตัว เช่น อัตราการลดลงของการคายรังสี ดังนั้น โครงสร้างของแบบที่ 2 (เช่น CdTe/CdSe และ CdSe/CdTe) จึงแสดงให้เห็นถึงการมีประสิทธิภาพที่ดีมากนั่นเอง (Chin et al., 2007; Ivanov et al., 2007) ซึ่งเป็นไปได้ที่จะใช้การจัดเรียงตัวแบบคอร์-เชลล์-เชลล์ โดยที่เชลล์ชั้นแรกนั้นใช้เพื่อไปลดตัวแปรต่างๆ ของโครงสร้างผลึกและเชลล์ด้านนอกสุดทำให้เกิดความทนทานต่อสิ่งแวดล้อมโดยการแยกตัวเชิงไฟฟ้าต่อชั้นของคอร์อย่างมีประสิทธิภาพ เช่น CdSe/CdS/ZnS หรือ CdSe/ZnSe/ZnS (Xie et al., 2005; Talapin et al., 2004)

อีกวิธีการหนึ่งนั้นนิยมใช้แนวทางที่จะเข้าไปเพิ่มประสิทธิภาพการคายแสงโดยการใช้ลิแกนด์เคลือบไปบนผิวของควอนตัมดอท เช่น การใช้โมเลกุลอินทรีย์ของสารลดแรงตึงผิวที่มีสายโซ่ยาวเพื่อที่จะกำจัดการเกิดการกักกันที่ผิว อย่างไรก็ตามวิธีการนี้จะยังคงให้สมบัติกายภาพเชิงแสงของควอนตัมดอทไว้ ชั้นที่ใช้เคลือบนั้นจำกัดการประยุกต์การใช้งานของควอนตัมดอทในกระบวนการทางชีวเคมี ควอนตัมดอทที่มีชั้นเคลือบที่หนาจะมีความเสถียรเชิงแสงที่มากและมีค่าประสิทธิภาพการคายแสงที่สูง ในขณะที่ควอนตัมดอทที่มีชั้นเคลือบที่บางกว่านั้นจะมีสมบัติการเสถียรเชิงแสงที่น้อยกว่าแต่เหมาะสมกับการนำไปใช้เป็นโพรบในเซลล์สิ่งมีชีวิตมากกว่า

## บทสรุป

ผลึกนาโนของสารกึ่งตัวนำนั้นมีสมบัติที่น่าสนใจโดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติเชิงแสง จะเห็นได้ว่าสมบัติของผลึกนาโนของสารกึ่งตัวนำนั้นจะแตกต่างจากสมบัติของสสารเมื่อเป็นอะตอม โมเลกุล หรือสารที่มีลักษณะเป็นบัลค์ การอธิบายปรากฏการณ์ต่างๆ นั้นอธิบายโดยการมีอยู่ของระดับพลังงานที่เรียกว่า แถบพลังงาน คือ แถบเวเลนต์และแถบคอนดักชัน ซึ่งมีลักษณะเหมือนมีความต่อเนื่องของระดับพลังงาน แต่ที่จริงเป็นระดับพลังงานที่ไม่ต่อเนื่อง เพียงแต่มีความแตกต่างของแต่ละชั้นระดับพลังงานที่เหลื่อมใกล้กันมาก สำหรับตัวพาบรรจุอยู่นั่นคืออิเล็กตรอนและโฮว์ เมื่ออิเล็กตรอนกับโฮว์เกิดการแยกตัวกัน เนื่องจากการดูดกลืนแสง ก็จะทำให้ผลึกนาโนอยู่ในสภาวะเร้า อิเล็กตรอนกับโฮว์ก็จะพยายามกลับมารวมตัวกันอีกครั้ง โดยในการกลับมารวมตัวกันนี้ อาจจะคายพลังงานในวิถีทางที่มีรังสี หรือวิถีทางที่ไม่มีรังสีก็ได้ ซึ่งการคายแสงฟลูออเรสเซนส์นั้นก็เป็นผลเนื่องมาจากกระบวนการนี้ การเข้าใจถึงที่มาของสมบัติเฉพาะตัวของควอนตัมดอทนั้นจะมีประโยชน์มากในการนำไปประกอบเป็นเซนเซอร์ ซึ่งจะได้กล่าวต่อไปในบทความต่อเนื่องกันนี้

## เอกสารอ้างอิง


Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. (1976). Solid State Physics. Phiadelphia: Saunders College.

Atkins, P. W. (1986). Physical Chemistry. (3rd ed). Oxford: Oxford University Press.

Bao, H., Gong, Y., Li, Z. and Gao, M. (2004). Enhancement Effect of illumination on the photoluminescence of water-soluble CdTe nanocrystals: Toward highly fluorescent CdTe/CdS core-shell structure. Chem. Mater. *16: 3853-3859.*

Bruchez, M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S. and Alivisatos, A. P. (1998). Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. Science. 281: 2013-2016.

Burdett, J. K. (1984). From bonds to bands and molecules to solids. Progress in Solid State Chemistry. 15: 173-255.

Carrillo-Carrion, C., Cardenas, S., Simonet, B. M. and Valcarcel M. (2009). Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light. Chem. Commun. 5214-5226.

Chin, P., de Mello Donega, T. C., van Bavel, S. S., Meskers, S. C., Sommerdijk, N. A. and Janssen, R. A. (2007). Highly luminescent CdTe/CdSe colloidal heteronanocrystals with temperature-dependent emission color. J. Am. Chem. Soc. 129: 14880-14886.

Dabbousi, B. O., Rodriquez-Viejo, J., Mikulec, F. V., Heine, J. R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K. F. and Bawendi, M. G. (1997). (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. J. Phys. Chem. B 101: 9463-9475.

Efros, A. L. and Rosen, M. (1997). Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. Phys. Rev. Lett. 78: 1110-1113.

Fernandez-Arguelles, M. T., Costa-Fernandez, J. M., Pereiro, R. and Sanz-Medel, A. (2006). The use of luminescent quantum dots for optical sensing. Trends. Anal. Chem. 25: 207-218.

Gambhir, S. and Weiss, S. (2005). Quantum *dots for live cells, in vivo imaging, and* diagnostics. Science, 307: 538-544.

Gao, X., Chan, W. C. W. and Nie, S. (2002). Quantum-dot nanocrystals for ultrasensitive biological labeling and multicolor optical encoding. J. Biomed. Optics. 7(4): 532-537.

Gerion, D., Chen, F., Kannan, B., Fu, A., Parak, W. J., Chen, D. J., Majumdar, A. and Alivisatos, A. P. (2003). Room-temperature single-nucleotide polymorphism and multiallele DNA detection using fluorescent nanocrystals and microarrays. Anal. Chem. 75: 4766-4772.

Gerion, D., Pinaud, F., Williams, S. C., Parak, W. J., Zanchet, D., Weiss, S. and Alivisatos, A. P. (2001). Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots. J. Phys. Chem. B 105: 8861-8871.

Goldman, E. R., Clapp, A. R., Anderson, G. P., Uyeda, H. T., Mauro, J. M., Medintz, I. L. and Mattoussi, H. (2004). Multiplexed toxin analysis using four colors of quantum dot fluororeagents. Anal. Chem. 76: 684-688.

Harrison, M. T., Kershaw, S. V., Rogach, A. L., Kornowski, A., Eychmuller A. and Weller, H. (2000). Wet chemical synthesis of highly luminescent HgTe/CdS core/shell nanocrystals. Adv. Mater. 12: 123-125.

Harrison, W. A. (1989). Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond. Dover: Dover Publications.

Ivanov, S. A., Piryatinski, A. Nanda, J. Tretiak, S., Zavadil, K. R., Wallace, W., Werder, O. D. and Klimov, V. I. (2007). Type-II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties. J. Am. Chem. Soc. 129: 11708-11719.

Jones, M., Nedeljkovic, J., Ellingson, R. J., Nozik A. J. and Rumbles, G. (2003). Photoenhancement of luminescence in colloidal CdSe quantum dot solutions. J. Phys. Chem. B 107: 11346-11352.

Karplus, M., Porter, R. N., (1970). Atoms and Molecules; (1st ed) New York: W. A. Benjamin, Inc.

Kobayashi, A., Sankey, O. F., Volz, S. M. and Dow, J. D. (1983). Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS and ZnO. Phys. Rev. B. 28: 935-945.

Korsunska, N. E., Dybiec, M., Zhukov, L., Ostapenko, S. and Zhukov, T. (2005). Reversible and non-reversible photo-enhanced luminescence in CdSe/ZnS quantum dots. Semicond. Sci. Technol. 20: 876-881.

Kortan, A. R., Hull, R., Opila, R. L., Bawendi, M. G., Steigerwald, M. L., Carroll, P. J. and Brus, L. E. (1990). Nucleation and growth of CdSe on ZnS quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media. J. Am. Chem. Soc. 112: 1327-1332.

Kuczynski, J. P., Milosavljevic, B. H. and Thomas, J. K. (1983). Effect of the synthetic preparation on the photochemical behavior of colloidal CdS. J. Phys. Chem. 87: 3368-3370.

Lakowicz, J. R. (2006). Principles of Fluorescence Spectroscopy. (3rd ed). Singapore: Springer Science Business Media. 675-677.

Leatherdale, C. A.,Woo, W. K., Mikulec, F. V. and Bawendi, M. G. (2002). On the absorption cross-section of CdSe nanocrystal quantum dots. J. Phys. Chem. B 106: 7619-7622.

Manna, L., Scher, E. C., Li, L. S. and Alivisatos, A. P. (2002). Epitaxial growth and photochemical annealing of graded CdS/ZnS shells on colloidal CdSe nanorods. J. Am. Chem. Soc. 124: 7136-7145.

Murray, C. B., Kagan, C. R. and Bawendi, M. G. (2000). Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. Annu. Rev. Mater. Sci. 30: 545-610.

Pietryga, J. M., Schaller, R. D., Werder, D., Stewart, M. H., Klimov, V. I. and Hollingsworth, J. A. (2004). Pushing the band gap envelope: midinfrared emitting colloidal PbSe quantum dots. J. Am. Chem. Soc. 126: 11752-11753.

Qu, L. and Peng, X. (2002). Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth. J. Am. Chem. Soc. 124: 2049-2055.

Ramsden, J. J. and Gratzel, M. (1984). Photoluminescence of small cadmium sulphide particles. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 80: 919-933.

Rossetti, R., Nakahara, S. and Brus, L. E. (1983). Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution. J. Chem. Phys. 79(2): 1086-1088.

Reiss, P., Bleuse J. and Pron, A. (2002). Highly luminescent CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals of low size dispersion. Nano Lett. 2: 781-784.

Schmid, G. (2004). Nanoparticles: From Theory to Application. (1st ed). Federal Republic of Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. pp. 8-9.

Shavel, A. Gaponik N. and Eychmuller, A. (2004). Efficient UV-Blue photoluminescing thiol-stabilized water-soluble alloyed ZnSe(S) nanocrystals. J. Phys. Chem. B 108: 5905-5908.

Schmelz, O., Mews, A., Basche, T., Herrmann, A. and Mullen, K. (2001). Supramolecular complexes from CdSe nanocrystals and organic fluorophors. Langmuir. 17: 2861-2865.

Talapin, D.V., Mekis, I., Gotzinger, S., Kornowski, A., Benson, O. and Weller, H. (2004). CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS core-shell-shell nanocrystals. J. Phys. Chem. B 108: 18826-18831.

Wang, Y., Tang, Z., Correa-Duarte, M. A., Pastoriza-Santos, I., Giersig, M., Kotov, N. A. and Liz-Marzan, M. L. (2004). Mechanism of strong luminescence photoactivation of citrate-stabilized water-soluble nanoparticles with CdSe cores. J. Phys. Chem. B 108: 15461-15469.

Watson, A., Wu, X. and Bruchez, M. (2003). Lighting up cells with quantum dots. Biotechnology. 34: 296-303.

Weller, H., Koch, U., Gutierrez, M. and Henglein, A. (1984). Photochemistry of colloidal metal sulfides: absorption and fluorescence of extremely small ZnS particles (the world of the neglected dimensions). Ber Bunsenges Phys Chem 88: 649-656.

Xie, R., Kolb, U., Li, J., Basche, T. and Mews, A. (2005). Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-Core CdS/

Zn0.5Cd0.5S/ZnS multishell nanocrystals. J. Am. Chem. Soc. 127: 7480-7488.

Zhelev, Z., Jose, R., Nagase, T., Ohba, H., Bakalova, R., Ishikawa M. and Baba, Y. (2004). Enhancement of the photoluminescence of CdSe quantum dots during long-term UV-irradiation: privilege or fault in life science research. J. Photochem. Photobiol. B 75: 99-105.

❑❑❑❑❑

ว.วิทย. มข. 38(3) 361-374 (2553) KKU Sci. J.38(3) 361-374 (2010)

# นาโนคลิสตัลลีนควอนตัมดอท: 2. การประยุกต์เป็นฟลูออเรสเซนส์เซนเซอร์

# Nanocrystalline Quantum Dots: 2. Application to Fluorescence Sensors

*วิทยา เงินแท้* [1]

## บทนำ

ในปี ค.ศ. 1980 ได้มีการค้นพบสมบัติเชิงแสงของสารกึ่งตัวนำที่มีขนาดผลึกระดับนาโนเมตร (semiconductor nanocrystal) หรือควอนตัมดอท (quantum dots: QDs) มักได้มาจากผลึกระดับนาโนเมตรของธาตุหมู่ I-VII, II-VI, III-V และหมู่ IV ที่มีการกระจายตัวของขนาดผลึกที่แคบมาก (Rosetti et al., 1983)เนื่องจากลักษณะของควอนตัมและสมบัติที่ขึ้นกับขนาดของวัสดุที่มีขนาดระดับนาโนเมตร ทำให้สมบัติของวัสดุเหล่านี้มีความแตกต่างไปจากวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่ (Sasi et al., 2007) CdS ควอนตัมดอทเป็นสารประกอบของธาตุหมู่ II-VI ที่ใช้โดยทั่วไปเนื่องจากให้สมบัติเชิงแสงที่ดี มักใช้ในอุปกรณ์เชิงแสง เช่น วัสดุสำหรับเป็นจอรับแสงเลเซอร์ จอโทรทัศน์สี เป็นดีเทคเตอร์สำหรับการตรวจวัดการแผ่รังสีของสารนิวเคลียร์ และใช้เป็นไดโอดเรืองแสง (Pande et al., 1984; Basan et al., 1988) ควอนตัมดอทสามารถที่จะปรับให้มีสมบัติการดูดกลืนแสงหรือการคายแสงโดยการควบคุมขนาดของผลึก ทั้งนี้สามารถที่จะดัดแปรพื้นผิวของ CdS ควอนตัมดอทให้มีลักษณะเป็นคอร์-เชลล์ (core-shell) ซึ่งจะทำให้มีสมบัติทางฟลูออเรสเซนส์ที่ดีขึ้น (Braun et al., 2001; Mews et al., 1994; Sato et al., 2007)

สมบัติเชิงไฟฟ้า แสง และแม่เหล็กของวัสดุที่มีขนาดนาโนเมตรนั้น ขึ้นอยู่กับขนาด รูปร่าง ลักษณะของพื้นผิว และโครงสร้างผลึก จากความรู้นี้ทำให้สามารถที่จะสังเคราะห์ควอนตัมดอทให้ได้สมบัติเพื่อการประยุกต์ในงานแต่ละแบบ โดยการออกแบบและควบคุมปัจจัยที่จะส่งผลต่อสมบัติที่ต้องการได้ (Patel et al., 2000; Fendler, 1987; Alivisatos, 1996; Nirmal et al., 1996) ตัวนำพาประจุ (อิเล็กตรอนและโฮล์) เป็นสิ่งที่มีบทบาทสำคัญที่จะทำให้วัสดุนาโนมีสมบัติต่างๆ ซึ่งการเกิดการเคลื่อนที่ของตัวนำประจุ และกระบวนการผ่อนคลาย (relaxation) ของตัวนำประจุนั้นขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค ลักษณะของพื้นผิวของอนุภาค และความเข้มของแสงกระตุ้น

[1] ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40002

E-mail: wittayange@kku.ac.th

อนุภาคที่มีขนาดระดับนาโนเมตรมักจะถูกทำให้เสถียรโดยการใช้โมเลกุลของสารอินทรีย์คลุมอยู่บนพื้นผิว เรียกว่า โมเลกุลปกคลุม (capping molecule) การเคลือบพื้นผิวด้วยโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่เหมาะสมจะทำให้ช่วยในการเพิ่มความเข้มของแสงที่จะคายออกมามากกว่าที่จะปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปอื่น (Manna et al., 2002) สารอินทรีย์ที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบเป็นสารที่นิยมใช้กันมากในปัจจุบัน เนื่องจากความชอบน้ำของโมเลกุลที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ 1 อะตอม ทำให้อนุภาคที่มีขนาดระดับนาโนเมตรละลายน้ำได้

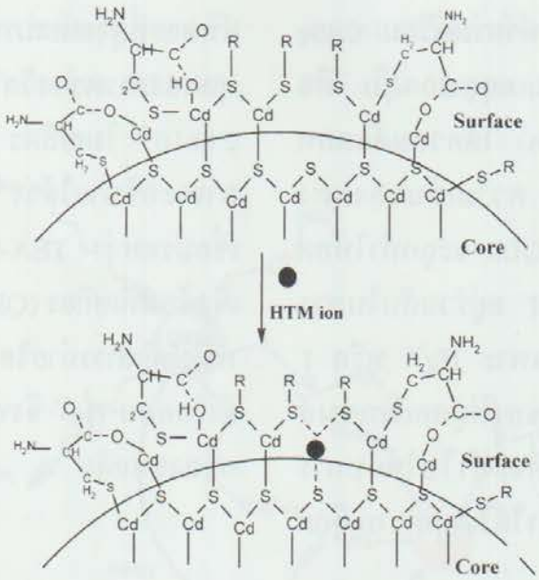
ลักษณะของควอนตัมดอทที่สำคัญ คือ มีขนาดของอนุภาคที่เล็กกว่า 20 นาโนเมตร ซึ่งเนื่องจากขนาดที่เล็กนี้ทำให้วัสดุนี้มีสมบัติเชิงแสงที่แตกต่างไปจากวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่กว่า เช่น มีช่วงของการดูดกลืนแสงที่กว้าง ทำให้สามารถเลือกกระตุ้นด้วยช่วงความยาวคลื่นที่ไม่จำกัดมาก แต่ให้สเปกตรัมของการคายแสงที่แคบ มีความสมมาตร และได้ความเข้มแสงที่สูง อีกทั้งยังมีความคงทนต่อการสลายตัวจากแสงที่ใช้กระตุ้นที่มีความเข้มแสงค่อนข้างสูง

จากสมบัติของควอนตัมดอทที่กล่าวมา จึงได้มีรายงานการนำเอาควอนตัมดอท มาประยุกต์เป็นเซนเซอร์สำหรับการตรวจวัดเชิงแสงของสารต่างๆ โดยสามารถจำแนกออกตามกลุ่มของสารที่ต้องการตรวจวัดได้เป็น

## กลุ่มไอออนของโลหะหนัก

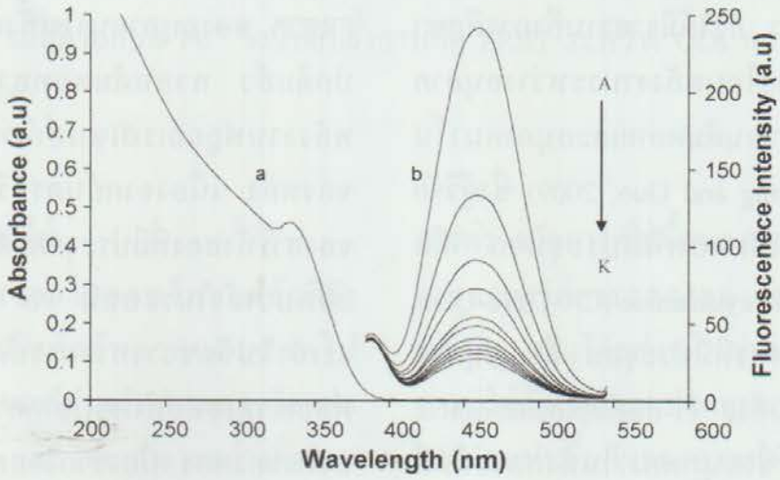
ไอออนของโลหะหนักส่วนใหญ่จะส่งผลต่อความเข้มของฟลูออเรสเซนส์ให้ลดลงตามปริมาณของความเข้มข้นของโลหะหนัก งานวิจัยในกลุ่มนี้มักจะนิยมทำการตรวจวัดการลดลงของความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์เป็นหลัก โดยการดัดแปรพื้นผิวของควอนตัมดอทให้มีหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกันออกไปด้วยสารประกอบไทออล ได้มีรายงานการเตรียม CdS ควอนตัมดอท ที่ละลายน้ำและทำการดัดแปรพื้นผิวด้วย L-cysteine ด้วยเทคนิคการช่วยให้เกิดเป็นเม็ด (seeds-assistant) ซึ่งทำให้ได้อนุภาคที่มีความเสถียรมาก และได้นำ CdS ควอนตัมดอทนี้ไปสร้างเป็นโพรบเรืองแสงสำหรับการตรวจวัดไอออนโลหะหนักและโลหะทรานสิชัน (HTM) (Chen et al., 2008) โดยทำการศึกษาไอออน 5 ชนิด คือ $Ag^{+}$ $Cu^{2+}$ $Hg^{2+}$ $Co^{2+}$ และ $Ni^{2+}$ พบว่า ไอออนเหล่านี้สามารถส่งผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อปรากฏการณ์การคายแสงของ CdS ควอนตัมดอท โดยความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนส์ถูกทำให้เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญในกรณีของ $Ag^{+}$ โดยความยาวคลื่นของแสงฟลูออเรสเซนส์ที่คายออกมาไม่มีการเปลี่ยนแปลง การตอบสนองต่อการเพิ่มขึ้นของความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนส์นั้นแปรผันตรงกับการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของ $Ag^{+}$ ในช่วง $1.25\times10^{-7}$ ถึง $5.0\times10^{-6}$ โมล/ลิตร โดยมีขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุดเป็น $2.0\times10^{-8}$ โมล/ลิตร ในขณะที่ไอออนที่มีประจุ 2+ อื่นๆ เช่น $Hg^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$ และ $Ni^{2+}$ จะไปทำให้ความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนส์ที่คายออกมานั้นลดลง ในกรณีของการลดลงของความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์ที่เกิดเนื่องมาจากไอออนของ $Hg^{2+}$ และ $Cu^{2+}$ จะทำให้สเปกตรัมของแสงที่คายออกมานั้นก็มีการเลื่อนไปในทิศที่มีความยาวคลื่นสีแดง ผู้วิจัยได้นำเสนอกลไกของการเปลี่ยนแปลงความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์ของควอนตัมดอท ดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งพื้นผิวของควอนตัมดอทนั้นจะถูกปกคลุมไปด้วยสารประกอบของซัลเฟอร์ ที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะหนักได้ เมื่อเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะที่ผิวก็จะส่งผลถึงการคายแสงของควอนตัมดอท

มีรายงานการใช้ mercaptoacetic acid (MAA) เป็นโมเลกุลปกคลุมผิวของ CdS ควอนตัมดอทที่ละลายในน้ำ (Koneswaran and Narayanaswamy, 2009) พบว่า CdS ควอนตัมดอท ที่ห่อหุ้มด้วย MAA นี้มีความเสถียรในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย และยังมีอันตรกิริยาที่แรงกับไอออนของปรอท เนื่องจากมีอันตรกิริยาต่อ MAA ที่ใช้เป็นโมเลกุลปกคลุม



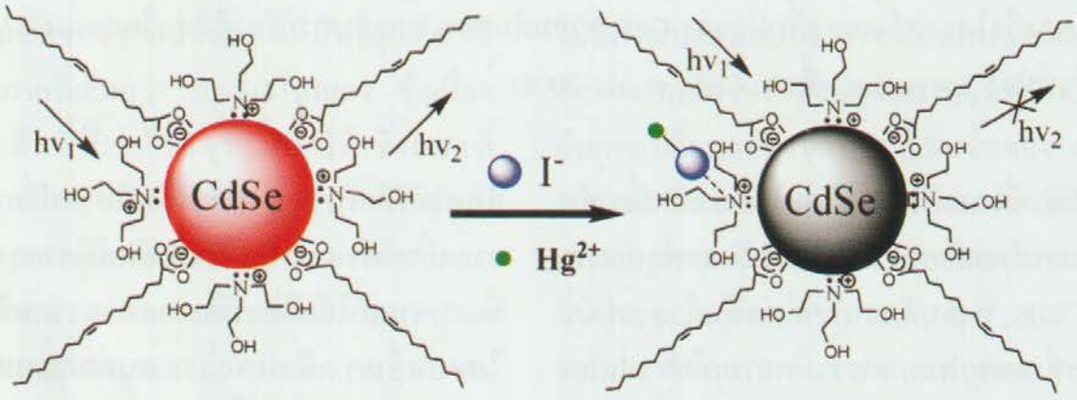

รูปที่ 1 แสดงถึงโครงสร้างของพื้นผิวของ CdS ควอนตัมดอท และอันตรกิริยาที่มีต่อไอออน HTM โดย R คือส่วนของ L-cysteine (ที่มา: Chen et al., 2008)

ควอนตัมดอท ซึ่งการตรวจวัดโดยโพรบชนิดนี้อาศัยหลักการในการลดลงของความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนส์ ของ CdS ควอนตัมดอท ที่ห่อหุ้มด้วย MAA ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม พบว่า ความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนส์จะลดลงแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของปรอทในช่วงความเข้มข้น $0.05\times10^{-7}$ - $4.0\times10^{-7}$ โมล/ลิตร ดังแสดงในรูปที่ 2 โดยมีขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุดเป็น $4.2\times10^{-9}$ โมล/ลิตร และพบว่า เมื่อเกิดอันตรกิริยากับ $Hg^{2+}$ แล้วไม่พบการเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นของแสงฟลูออเรสเซนส์ที่คายออกมาที่ (รูปที่ 2) และได้ทำการศึกษาผลกระทบเนื่องจากแคทไอออนอื่นๆ ที่ส่งผลกระทบต่อความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนส์เพื่อศึกษาความเลือกจำเพาะต่อการตรวจวัด พบว่า CdS ควอนตัมดอทที่ปกคลุมด้วย MAA นี้มีความเลือกจำเพาะต่อการตรวจวัดไอออนของปรอทมากกว่าไอออนอื่นๆ




รูปที่ 2 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสง (a) และผลของความเข้มข้นของ $Hg^{2+}$ ต่อความเข้มของฟลูออเรสเซนส์ของ CdS ควอนตัมดอทที่ปกคลุมด้วย MAA (b) ความเข้มข้นของควอนตัมดอท เป็น 1.0 มิลลิกรัม/ลิตร และความเข้มข้นของไอออนปรอทตั้งแต่ A - K คือ 0.0 - $8.0\times10^{-7}$ โมล/ลิตร (ที่มา: Koneswaran and Narayanaswamy, 2009)

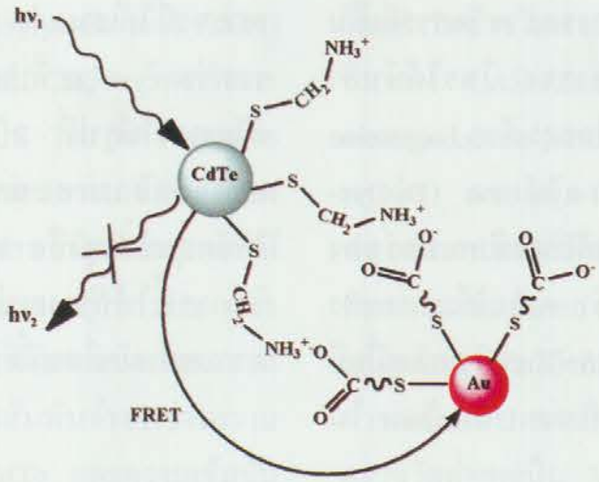
Shang et al. (2009) ทำการเตรียม CdSe ที่ละลายในน้ำและดัดแปรด้วยโมเลกุลปกคลุม คือ triethanolamine (TEA-CdSe-QDs) ได้ควอนตัมดอทที่มีความเสถียรสูง และพบว่า ความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนส์ของ TEA-CdSe-QDs จะถูกทำให้ลดลงเมื่อมีไอออนของ $Hg^{2+}$ และ $I^-$ อยู่ร่วมกันในสารละลาย ในขณะที่เมื่อทำการเติมเฉพาะ $Hg^{2+}$ หรือ $I^-$ พบว่า ไม่ได้ส่งผลต่อความเข้มของฟลูออเรสเซนส์ ซึ่งลักษณะแบบนี้ทำให้สามารถที่จะนำไปใช้กับการตรวจวัด $Hg^{2+}$ และ/หรือ $I^-$ ในน้ำได้โดยมีความเลือกจำเพาะที่สูงและสภาพไวที่ดี ขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุดของการตรวจวัด $Hg^{2+}$ และ $I^-$ เป็น $1.9 \times 10^{-7}$ และ $2.8 \times 10^{-7}$ โมล/ลิตร ตามลำดับ ซึ่งจากผลการทดลองอาจจะอธิบายได้ว่า $I^-$ ไอออนทำหน้าที่เหมือนสะพานเชื่อมระหว่าง TEA-CdSe-QDs และ $Hg^{2+}$ เกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่เสถียร (QDs-$I^-$-$Hg^{2+}$) ดังแสดงในรูปที่ 3 แล้วทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากควอนตัมดอทไปยังไอออน $Hg^{2+}$ จึงทำให้ความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์ลดลงจากเดิม



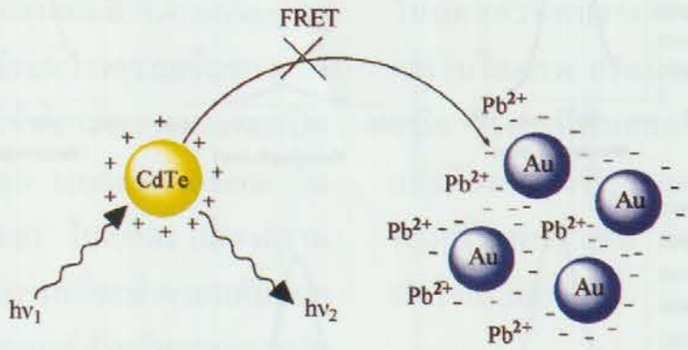

**รูปที่ 3** แสดงกลไกที่เป็นไปได้ของอันตรกิริยาระหว่าง TEA-CdSe-QDs ที่มีต่อ $Hg^{2+}$•$I^-$ (จาก Shang et al., 2009)

นอกจากการตรวจวัดในระบบการเกิดอันตรกิริยาโดยตรงแล้ว ยังได้มีรายงานถึงการศึกษาความสามารถในการถ่ายโอนพลังงานระหว่างอนุภาคนาโนสองชนิด คือ ควอนตัมดอทและอนุภาคนาโนของทอง (AuNPs) (Wang and Guo, 2009) ซึ่งผู้วิจัยได้ทำการเตรียมควอนตัมดอทที่มีประจุบวก คือ CdTe-QDs ที่ปกคลุมด้วย cysteamine (CA-CdTe-QDs) และอนุภาคนาโนของทองที่มีประจุลบ คือ อนุภาคนาโนของทองที่ปกคลุมด้วย 11-mercaptoundecanoic acid (MUA-AuNPs) ซึ่งอนุภาคนาโนทั้งสองชนิดนี้สามารถละลายในน้ำได้และเข้ากันได้ดีกับระบบทางชีวภาพ ซึ่งได้นำเอาระบบนี้ไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัด $Pb^{2+}$ โดยอาศัยความสามารถในการถ่ายโอนพลังงานในรูปแบบการถ่ายโอนพลังงานฟลูออเรสเซนส์กำทอน (Fluorescence Resonance Energy Transfer: FRET) ของอนุภาคนาโนทั้งสองชนิดนี้ ซึ่งในระบบปกติแล้ว ควอนตัมดอทสามารถที่จะการถ่ายโอนพลังงานฟลูออเรสเซนส์กำทอนไปยังอนุภาคนาโนของทอง เนื่องจากอันตรกิริยาของโมเลกุลปกคลุมของสารทั้งสองที่มีประจุแตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4 แต่พบว่าถ้าในระบบมี $Pb^{2+}$ อยู่ ไอออนของ $Pb^{2+}$ จะเข้าไปขัดขวางการการเกิดการถ่ายโอนพลังงานฟลูออเรสเซนส์กำทอนจากควอนตัมดอทไปสู่อนุภาคนาโนของทอง เนื่องจากไอออนของ $Pb^{2+}$ จะไปยับยั้งการเกิดอันตรกิริยาระหว่างประจุบวกของควอนตัมดอทและประจุลบของอนุภาคนาโนของทอง ดังแสดงในรูปที่ 5 ซึ่งวิธีการที่นำเสนอขึ้นนี้เป็นวิธีการที่ง่ายและมีสภาพไวที่สูง ภายใต้ภาวะที่เหมาะสมพบว่า ความ

เข้มของแสงฟลูออเรสเซนส์จะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของไอออนของ $Pb^{2+}$ ในช่วง 0.22-4.51 ppm และขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุดของไอออนของ $Pb^{2+}$ เป็น 30 ppb




รูปที่ 4 แสดงการเกิด FRET ระหว่าง donor-acceptor ของการเข้าคู่กันของประจุบวกของ CA-CdTe-QDs และประจุลบของ MUA-AuNPs (ที่มา: Wang and Guo, 2009)

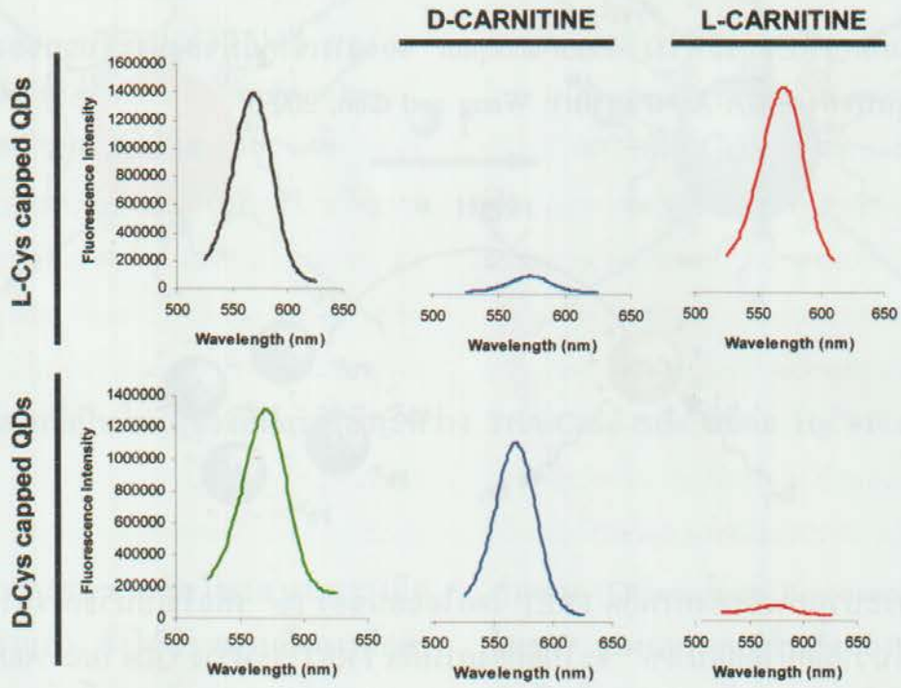



รูปที่ 5 แสดงถึงกระบวนการยับยั้งการเกิด FRET โดยไอออนของ $Pb^{2+}$ เพื่อใช้เป็นวิธีการสำหรับการวิเคราะห์ $Pb^{2+}$ จะเห็นว่าเมื่อมีไอออน $Pb^{2+}$ จะไปยับยั้งการเกิด FRET ระหว่าง QDs และ AuNPs (ที่มา: Wang and Guo, 2009)

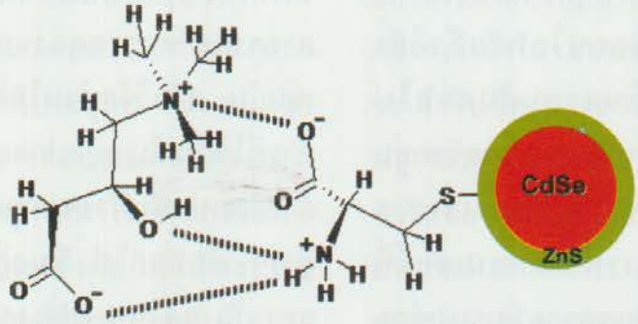
## กลุ่มสารประกอบอินทรีย์

นอกจากกลุ่มของไอออนโลหะแล้วก็ยังได้มีการนำเอานาโนคลิสตัลลีนควอนตัมดอทไปประยุกต์กับการเป็นเซนเซอร์สำหรับการตรวจวัดกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ และโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบของซัลเฟอร์ก็ได้มีการพัฒนาเซนเซอร์ที่อาศัยควอนตัมดอทขึ้นมาก ในการตรวจวัดสารแต่ละชนิดนั้นจะอาศัยกลไกการตรวจวัดที่มีความหลากหลายกว่าในการตรวจวัดไอออน อนินทรีย์อยู่มาก จึงมีทั้งการตรวจวัดการเพิ่มขึ้นของแสงฟลูออเรสเซนส์ และการตรวจวัดการลดลงของแสงฟลูออเรสเซนส์ด้วยเช่นกัน งานวิจัยส่วนใหญ่อาศัยการมีอันตรกิริยากับสารที่ใช้เป็นโมเลกุลปกคลุมควอนตัมดอท ดังนั้นจึงมีการดัดแปรพื้นผิวของควอนตัมดอทให้มีหมู่ฟังก์ชันต่างๆ กันออกไป ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ต้องการตรวจวัด แต่ในกรณีของสารประกอบซัลเฟอร์นั้น จะอาศัยความสามารถในการเกิดพันธะกับพื้นผิวของควอนตัมดอทแล้วทำให้สมบัติของการคายแสง

ฟลูออเรสเซนส์เปลี่ยนไป งานวิจัยที่น่าสนใจนำเสนอโดย Carrillo-Carrion et al. et al. (2009) ตีพิมพ์ในวารสาร Analytical Chemistry ได้รายงานเป็นกลุ่มแรกในการใช้ควอนตัมดอทในการตรวจวัดสารที่เป็นไอโซเมอร์กันได้อย่างจำเพาะเจาะจง โดยได้นำเอาควอนตัมดอท คือ CdSe(ZnS) ปกคลุมด้วย L-cysteine (L-Cys-CdSe(ZnS)) หรือ D-cysteine (D-Cys-CdSe(ZnS)) เพื่อการตรวจวัดอิแนนชิออเมอร์ของ carnitine ที่ละลายในน้ำ พบว่า ความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนส์ของ L-Cys-CdSe(ZnS) ลดลงเมื่อมี D-carnitine แต่จะไม่ส่งผลกระทบต่อ L-carnitine ในทางตรงกันข้ามพบว่าความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์ของ D-Cys-CdSe(ZnS) จะถูกกระทบโดย L-carnitine เท่านั้น ดังแสดงสเปกตรัมในรูปที่ 6 ซึ่งความจำเพาะเจาะจงนี้ได้เสนอว่า เนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง cysteine ที่ปกคลุมควอนตัมดอทและ carnitine ดังแสดงในรูปที่ 7 จึงได้นำไปประยุกต์ใช้กับการตรวจวัดสารผสมของทั้งสองอิแนนชิออเมอร์โดยใช้อัตราส่วนสูงถึง 1:100 (D:L หรือ L:D) พบว่าวิธีการนี้ให้ความแม่นที่ดีมาก (<2.3%) และให้ความคลาดเคลื่อนที่ต่ำมาก (<2.7%)



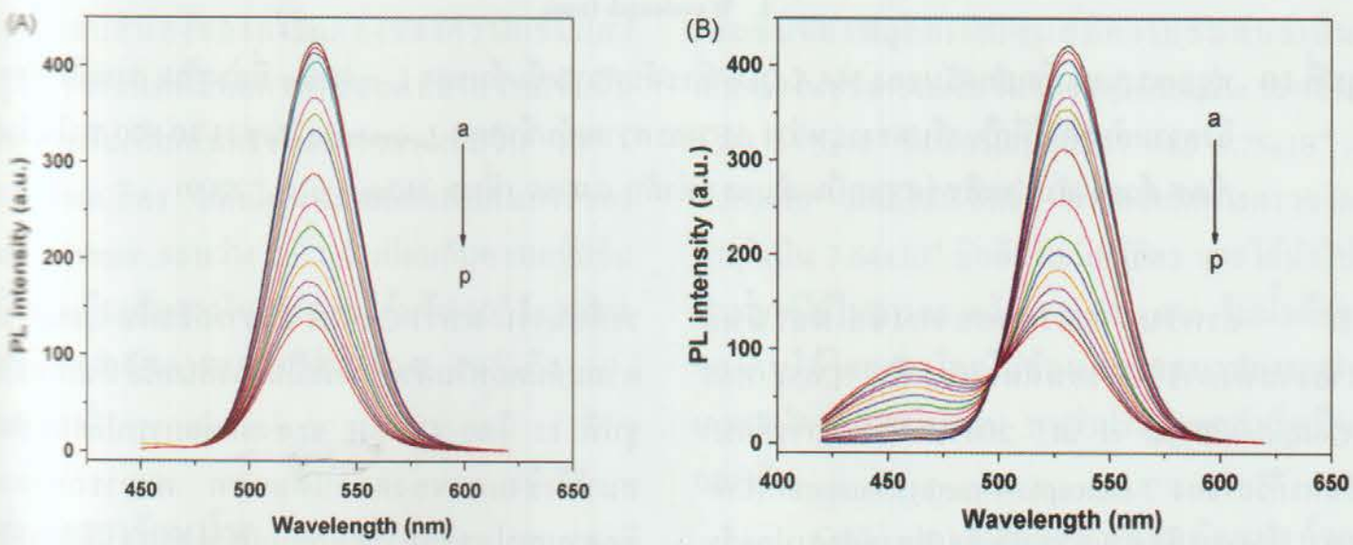

**รูปที่ 6** ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของ L-Cys-CdSe(ZnS) และ D-Cys-CdSe(ZnS) เมื่อมีและไม่มี D-carnitine หรือ L-carnitine (ที่มา: Carrillo-Carrion et al., 2009)



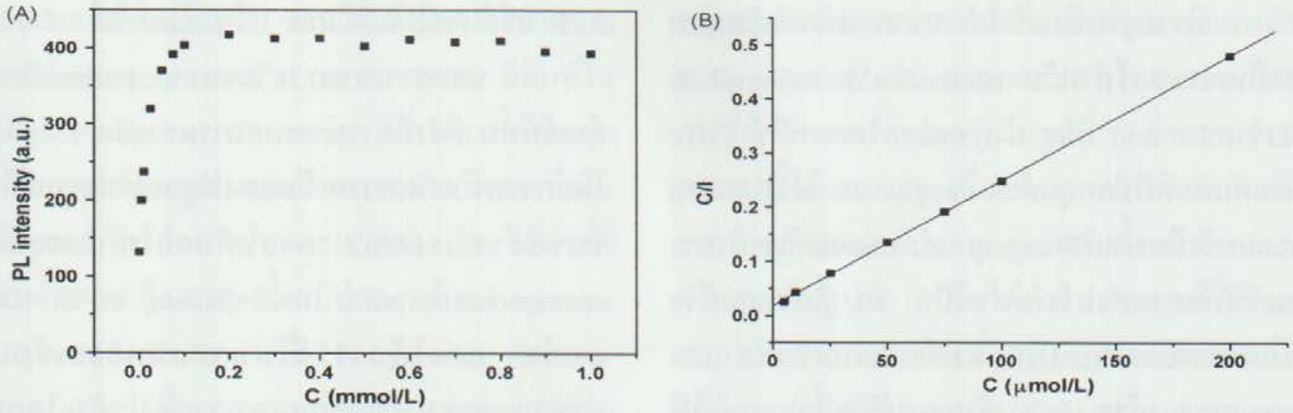

**รูปที่ 7** แสดงอันตรกิริยาที่เป็นไปได้ระหว่าง D-carnitine ที่มีต่อ L-Cys-CdSe(ZnS) (ที่มา: Carrillo-Carrion et al., 2009)

มีรายงานถึงการใช้ CdTe ควอนตัมดอท เพื่อเป็นเซนเซอร์สำหรับ adenosine 5' triphosphate (ATP) folic acid และ L-cysteine โดยการใช้ CdTe ควอนตัมดอทที่ปกคลุมด้วย thioglycolic acid (TGA) ในระบบที่เป็นน้ำ (Wang et al., 2009) โดยทำการทดลองที่พีเอชของสารละลายเป็น 7.4 ที่ควบคุมด้วยระบบบัฟเฟอร์ Tris-HCl พบว่า ความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนส์ของควอนตัมดอทชนิดนี้จะถูกทำให้ลดลงเมื่อมี ATP หรือ folic acid อยู่ในระบบ และสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารทั้งสองชนิดด้วย แสดงดังสเปกตรัมในรูปที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์ของ CdTe และความเข้มข้นของ ATP หรือ folic acid นั้นอธิบายได้โดยสมการของ Stern-Volmer แต่ในกรณีของ L-cysteine จะมีพฤติกรรมที่แตกต่างไปจากข้างต้น โดยความเข้มแสงของ CdTe จะถูกทำให้เพิ่มขึ้นเมื่อมี L-cysteine อยู่ในระบบ โดยความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนส์กับความเข้มข้นของ L-cysteine จะเป็นไปตามสมการของ Langmuir binding isotherm ในช่วงความเข้มข้น $5x10^{-6}$ - $2x10^{-4}$ โมล/ลิตร แสดงความสัมพันธ์ในรูปที่ 9 นั่นคือ สามารถที่จะนำควอนตัมดอทนี้ไปใช้เป็นโพรบฟลูออเรสเซนส์สำหรับการตรวจวัด ATP หรือ folic acid และ L-cysteine ได้

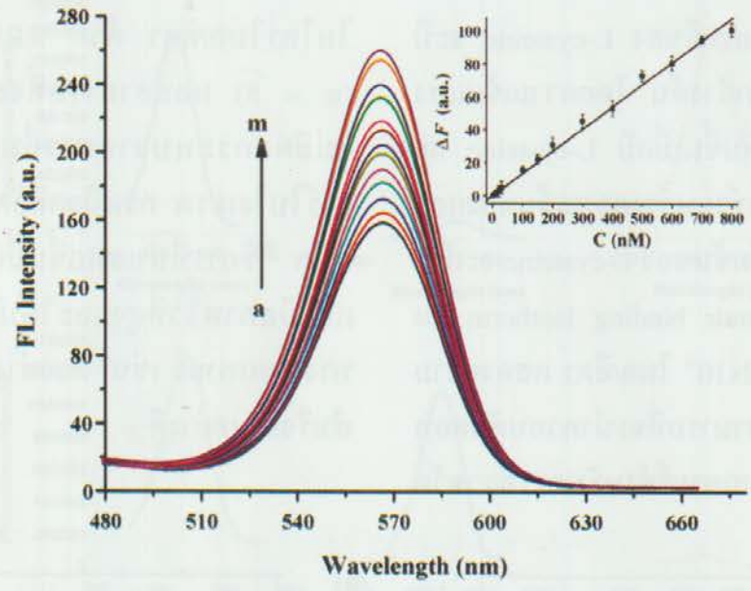
นอกจากการตรวจวัดของ L-cysteine ดังกล่าวข้างต้นนั้น ก็ยังมีการนำเสนอการตรวจวัด L-cysteine โดยการตรวจวัดความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์ที่เพิ่มขึ้นของ CdSe/ZnS ควอนตัมดอทที่ปกคลุมด้วย mercaptoacetic acid ในน้ำ (Huang et al., 2009) พบว่า ภายใต้ภาวะที่เหมาะสมความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์ที่คายออกมาจะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของ L-cysteine ในช่วง 10-800 นาโนโมล/ลิตร (ดังแสดงในรูปที่ 10) มีค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงเป็น 0.9969 และค่าขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุดเป็น 3.8 นาโนโมล/ลิตร โดยสามารถที่จะวิเคราะห์ L-cysteine ที่ระดับความเข้มข้น 0.5 ไมโครโมล/ลิตร ด้วย %RSD เพียงแค่ร้อยละ 1.1 (n = 5) และสามารถที่จะทำการวิเคราะห์ได้โดยไม่มีผลกระทบจากสารอื่นๆ เช่น ไอออนต่างๆ คาร์โบไฮเดรต กรดนิวคลีอิก และกรดอะมิโนทั้ง 19 ชนิด วิธีการที่นำเสนอขึ้นนี้เป็นวิธีการที่ง่าย รวดเร็ว และมีสภาพไวที่สูงและได้นำไปประยุกต์กับตัวอย่างทางการแพทย์ เช่น ตัวอย่างปัสสาวะ ซึ่งประสบผลสำเร็จเป็นอย่างดี




รูปที่ 8 แสดงฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของ CdTe ควอนตัมดอท เมื่อเติม ATP (A) และ Folic acid (B) ที่ระดับความเข้มข้นต่างๆ กัน (a→p จากน้อยไปมาก) (ที่มา: Wang et al., 2009)

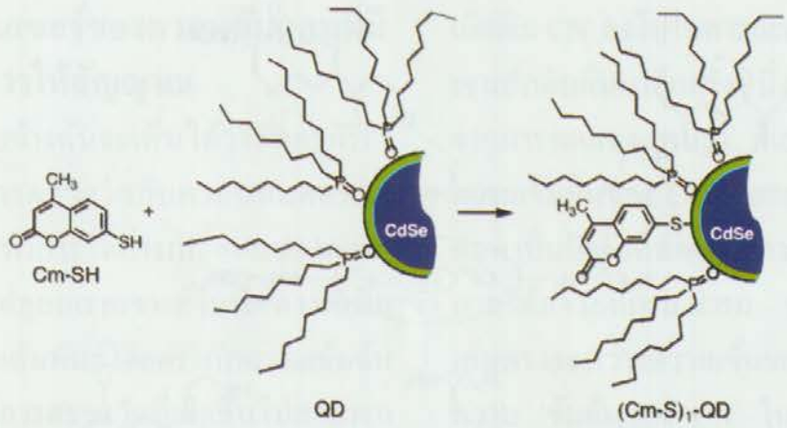



**รูปที่ 9** (A) ความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์ของ CdTe ควอนตัมดอท ที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของ L-cysteine (B) ไอโซเทอมของ Langmuir ระหว่าง C/I เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของ L-cysteine (ที่มา: Wang et al., 2009)




**รูปที่ 10** ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของ MAA-QDs ที่ระดับความเข้มข้นของ L-cysteine ที่ต่างกัน: ภาพเล็กแสดงถึงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงระหว่าง ΔF และความเข้มข้นของ L-cysteine ในช่วง 10-800 นาโนโมล/ลิตร ด้วยค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.9969 (ที่มา: Huang et al., 2009)

สำหรับสารประกอบของซัลเฟอร์นั้นมีรายงานถึงการใช้ควอนตัมดอท คือ CdSe-ZnS (Gonzalez-Bejar et al., 2009) โดยทำการศึกษาอันตรกิริยาของ 7-mercapto-4-methylcoumarin (Cm-SH) ด้วยการติดตามการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมการดูดกลืนและการคายแสงฟลูออเรสเซนส์ ซึ่งอาศัยอันตรกิริยาที่เกิดระหว่างสารประกอบที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวของอนุภาคที่มีขนาดระดับนาโน พบว่า Cm-SH สามารถจับกับ CdSe-ZnS ควอนตัมดอทในตัวกลางที่เป็นสารอินทรีย์ ดังแสดงในรูปที่ 11 โดย Cm-SH จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงแสงของควอนตัมดอท สามารถทำการติดตามสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและสมบัติการเกิดฟลูออเรสเซนส์ เพื่อที่จะใช้ Cm-SH เป็นดัชนีในการบ่งบอกการมีอันตรกิริยาของสารประกอบที่มีซัลเฟอร์บนควอนตัมดอท



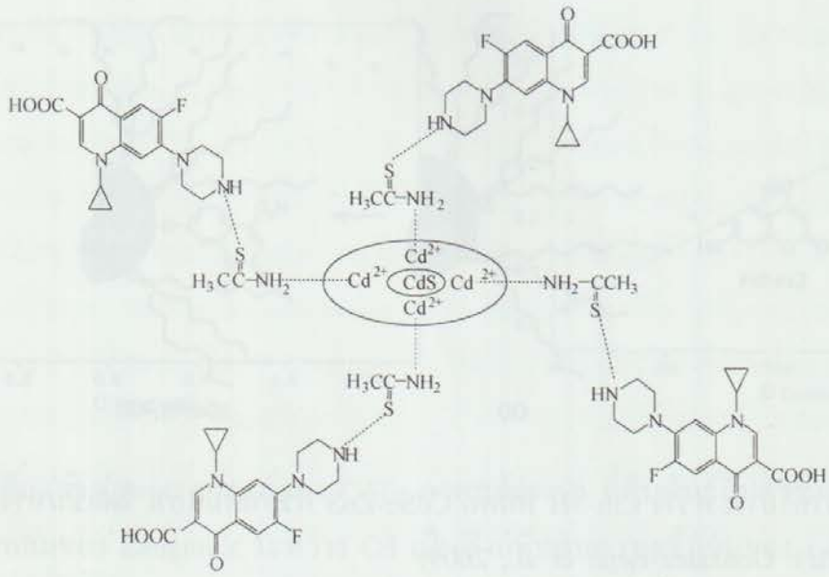

รูปที่ 11 แสดงถึงอันตรกิริยาระหว่าง Cm-SH ที่มีต่อ CdSe-ZnS ควอนตัมดอท โดยชั้นบางๆ ด้านนอกแสดงถึงชั้น ZnS (ที่มา: Gonzalez-Bejar et al., 2009)

เซนเซอร์สำหรับการตรวจวัดสารที่เป็นวัตถุระเบิดประเภท nitroaromatic และอนุพันธ์ คือ 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), 2,4-dinitrotoluene (DNT), nitrobenzene (NB), 2,4-dinitrochlorobenzene (DNBCl) และ p-nitrotoluene (NT) ก็ได้มีการพัฒนาขึ้น (Shi et al., 2008) โดยทำการสังเคราะห์ CdSe ควอนตัมดอทในตัวกลางที่เป็นกรดโอเลอิกและอ๊อกตะเดคเคนภายใต้อุณหภูมิที่สูงและทำให้กระจายตัวอยู่ในคลอโรฟอร์ม พบว่า สารวัตถุระเบิดเหล่านี้สามารถที่จะไปทำให้ความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์ของควอนตัมดอทลดลง ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม พบว่ามีการตอบสนองของการลดลงของความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเป็นแบบไม่เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น $10^{-8}$ - $10^{-5}$ โมล/ลิตร แต่เมื่อนำมาพล๊อตกับสมการของ Stern-Volmer ระหว่าง ln $I_0/I$ เทียบกับความเข้มข้นให้ความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น $10^{-5}$ โมล/ลิตร และมีขีดจำกัดการตรวจวัดในช่วง $10^{-6}$ ถึง $10^{-7}$ โมล/ลิตร

## กลุ่มของยารักษาโรค

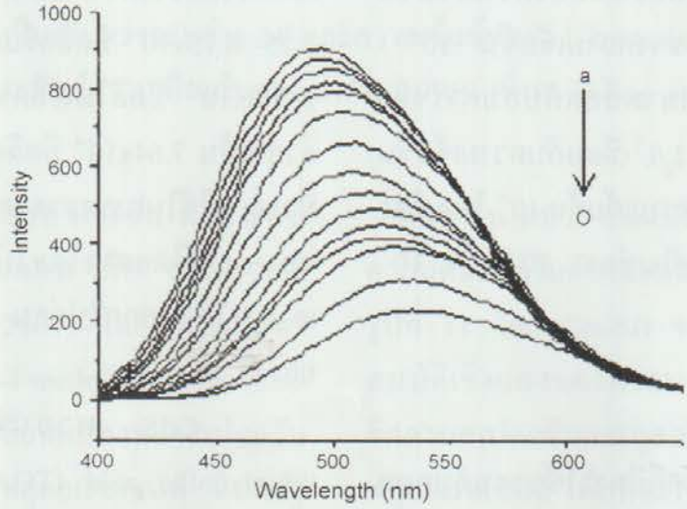
สำหรับยารักษาโรคก็มีการใช้ควอนตัมดอทเพื่อเป็นเซนเซอร์ในการตรวจวัดเช่นกัน เช่น การตรวจวัดยา ciprofloxacin ที่มีสภาพไวที่สูง โดยอาศัยการตรวจวัดการเพิ่มขึ้นของความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์เนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง CdS ควอนตัมดอทที่ดัดแปรแล้วกับ ciprofloxacin (Li et al., 2008) สำหรับ CdS ควอนตัมดอทนั้นสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ thioacetamide (TAA) และ cadmium nitrate ($Cd(NO_3)_2$) ในสารละลายที่เป็นด่าง เมื่อนำควอนตัมดอทมาใช้ที่พีเอชของสารละลายเป็น 7.4 ความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนส์ของควอนตัมดอทจะถูกทำให้เพิ่มขึ้นอย่างมาก เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ ciprofloxacin ซึ่งได้นำเสนอกลไกการเพิ่มขึ้นของความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์ดังรูปที่ 12 และการเพิ่มขึ้นของฟลูออเรสเซนส์มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นของ ciprofloxacin ระหว่าง 1.25- $8.75\times10^{-4}$ มิลลิกรัม/มิลลิลิตร และ $8.75\times10^{-4}$ - $1,200\times10^{-4}$ มิลลิโมล/ลิตร ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุดเป็น $7.64\times10^{-4}$ มิลลิกรัม/มิลลิลิตร และได้นำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัด ciprofloxacin ในน้ำเลือดของคนได้โดยตรงโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการแยกเอาสารใดๆ ออกไปก่อน พบว่าประสบผลสำเร็จเป็นอย่างดี

CdS ควอนตัมดอทที่ถูกดัดแปรด้วย thioglycollic acid (TGA) เป็นโมเลกุลปกคลุมบนพื้นผิวสามารถที่จะนำไปใช้เป็นเซนเซอร์สำหรับการตรวจวัดยา sulfadiazine ได้ (Liu et al., 2009) โดย




**รูปที่ 12** กลไกที่เป็นไปได้ของอันตรกิริยาระหว่าง CdS ควอนตัมดอท กับ ciprofloxacin (จาก Li et al., 2008)

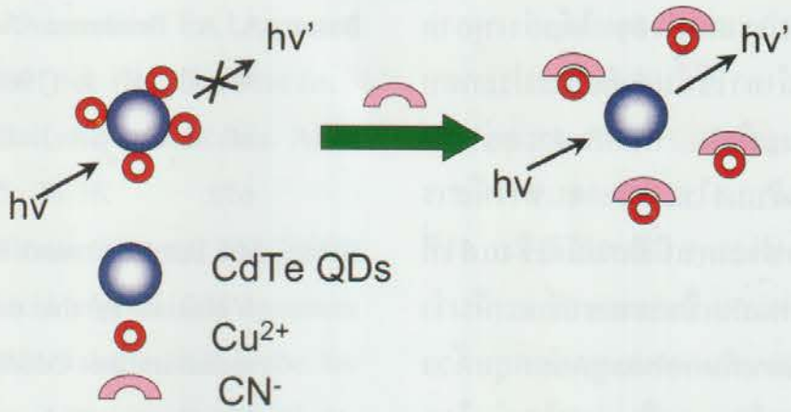
อาศัยการตรวจวัดแบบลดลงของความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์ที่แปรผกผันกับความเข้มข้นของ sulfadiazine ที่เพิ่มขึ้น ในการสังเคราะห์ควอนตัมดอทชนิดนี้นั้นใช้วิธีทางไมโครเวฟทำให้ได้ CdS ควอนตัมดอทที่สามารถละลายน้ำได้ มีความเสถียรและให้ฟลูออเรสเซนส์ที่สูง โดยผู้วิจัยได้นำเสนอกลไกของการลดลงของแสงฟลูออเรสเซนส์เมื่อมีการเติม sulfadiazine ลงไปในสารละลาย CdS ควอนตัมดอทนั้นเกิดเนื่องมาจากพื้นผิวของควอนตัมดอทนั้นเกิดอันตรกิริยาทางประจุไฟฟ้าซึ่งจะทำให้ความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์ที่คายออกมาที่ความยาวคลื่น 489 นาโนเมตร นั้นลดลง ดังแสดงในรูปที่ 13 ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม ความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์กับความเข้มข้นของ sulfadiazine มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงเป็นไปตามสมการของ Stern-Volmer และมีค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงเป็น 0.9981 ช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง $1.2\times10^{-5}$ - $2.13\times10^{-3}$ โมล/ลิตร และมีขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุดเป็น 8.0 ไมโครโมล/ลิตร เมื่อทำการตรวจวัด sulfadiazine ที่เข้มข้น $0.13\times10^{-3}$ โมล/ลิตร ซ้ำ 5 ครั้ง ได้ค่าความเบี่ยงเบนสัมพัทธ์เป็นร้อยละ 1.4




**รูปที่ 13** ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของ CdS ควอนตัมดอท เมื่อไม่มีและมี sulfadiazine ที่ระดับความเข้มข้นตั้งแต่ 0 - 2.13 มิลลิโมล/ลิตร (a → o) (จาก Liu et al., 2009)

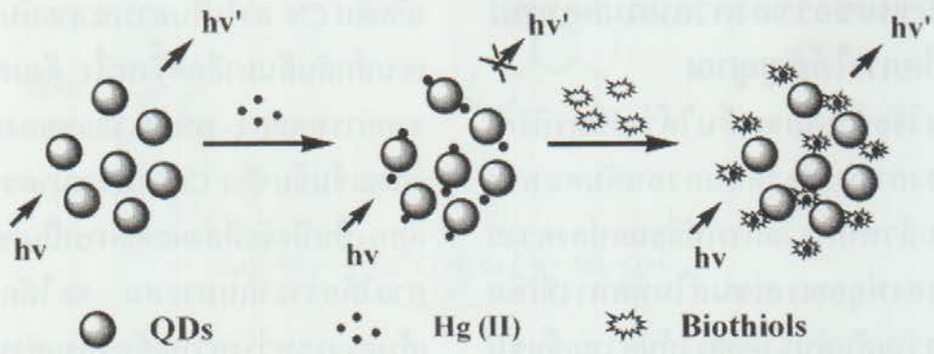
**ฟลูออเรสเซนส์เซนเซอร์ของควอนตัมดอทที่มีกลไกการเปิด-ปิดการให้สัญญาณ**

จากงานวิจัยข้างต้นจะเห็นได้ว่าอันตรกิริยาระหว่างสารที่ต้องการตรวจวัดกับควอนตัมดอทจะเกิดขึ้นโดยตรง แล้วทำการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มของการคายแสงฟลูออเรสเซนส์ในทิศทางที่เพิ่มขึ้นหรือลดลงที่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง แต่การตรวจวัดที่เกิดขึ้นไม่สามารถที่จะเปลี่ยนแปลงในทิศทางย้อนกลับได้ จึงได้มีผู้วิจัยได้นำเสนอแนวคิดของการควบคุมกลไกในการเปิด-ปิดการคายแสงฟลูออเรสเซนส์ เช่น Shang et al. (2009) ได้นำเสนอฟลูออเรสเซนส์เซนเซอร์สำหรับการตรวจวัด $CN^-$ ในน้ำ โดยอาศัยหลักการที่เมื่อมี $Cu^{2+}$ จะไปทำให้ความเข้มแสงฟลูออเรสเซนส์ของ CdTe ลดลง แต่เมื่อเติม $CN^-$ ลงไปในสารละลายนั้นจะให้แสงฟลูออเรสเซนส์กลับคืนมาอีกครั้งหนึ่ง ดังแสดงในรูปที่ 14 ผลจากการทดลอง พบว่า พีเอชของสารละลายบัฟเฟอร์ ความเข้มข้นของ $Cu^{2+}$ และขนาดของ CdTe ควอนตัมดอท เป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการเป็นเซนเซอร์สำหรับ $CN^-$ ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม จะได้ความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงระหว่างความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนส์และความ เข้มข้นของ $CN^-$ ในช่วง $3.0\times10^{-7}$ - $1.2\times10^{-5}$ โมล/ลิตร ด้วยขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุดเป็น $1.5\times10^{-7}$ โมล/ลิตร ทั้งนี้ยังพบว่าเซนเซอร์นี้ให้ความจำเพาะเจาะจงที่สูงมากสำหรับการตรวจวัด $CN^-$ มากกว่าแอนไอออนชนิดอื่นๆ และไม่ถูกกระทบจากสารทางชีวโมเลกุลอื่นๆ เช่น สารที่เป็นองค์ประกอบของเลือดต่างๆ




รูปที่ 14 แสดงถึงการใช้ควอนตัมดอทเพื่อเป็นเซนเซอร์สำหรับการตรวจวัด $CN^-$ (ดัดแปลงจาก Shang et al., 2009)

โดยอาศัยแนวคิดทำนองเดียวกันนี้ ได้นำมาออกแบบเป็นเซนเซอร์ที่มีสภาพไวที่สูงและมีความจำเพาะต่อการตรวจวัดสารประกอบในกลุ่มของสารไบโอไทออล (biothiol) โดยอาศัยหลักการการกลับคืนของแสงฟลูออเรสเซนส์ของ CdTe ควอนตัมดอท (Han et al., 2009) ซึ่งความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนส์ของควอนตัมดอทจะถูกทำให้ลดลง โดย Hg(II) แต่เมื่อมีสารประกอบไบโอไทออล เช่น glutathione (GSH) homocysteine (Hcy) cysteine (Cys) อยู่กับ Hg(II) จะสามารถเกิดพันธะ Hg(II)-S ได้ดีกว่า จึงทำให้สัญญาณฟลูออเรสเซนส์ของควอนตัมดอทกลับคืนมาอีกครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 15 ความสามารถในการให้สัญญาณกลับคืนมาเรียงลำดับได้เป็น GSH > Hcy > Cys เป็นผลมาจากความเกะกะของโมเลกุล การคืนกลับมาของสัญญาณมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารประกอบไบโอไทออล ในช่วงความเข้มข้น 0.6 - 20.0 ไมโครโมล/ลิตร สำหรับ GSH และ 2.0 - 20.0 ไมโครโมล/ลิตร สำหรับ Cys ขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุดของ GSH และ Cys เป็น 0.1 และ 0.6 ไมโครโมล/ลิตร ตามลำดับ




**รูปที่ 15** การคืนกลับสัญญาณฟลูออเรสเซนส์ของระบบ CdTe-Hg(II) เพื่อเป็นเซนเซอร์สำหรับการตรวจวัดสารประกอบไบโอไทออล (จาก Han et al., 2009)

## บทสรุป

จากงานวิจัยที่รวบรวมมานั้นจะเห็นว่า ผลึกของนาโนคลิสตัลลีนควอนตัมดอทนั้นมีบทบาทสำคัญในการเป็นตัวแปลงสัญญาณจากข้อมูลทางเคมีเป็นสัญญาณฟลูออเรสเซนส์ ที่สามารถนำมาใช้ในการติดตามตรวจวัดสารประเภทต่างๆ ได้อย่างหลากหลาย ควอนตัมดอทที่นำมาใช้นั้นอาศัยสารประกอบของแคดเมียมที่มีลักษณะพิเศษ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการมีขนาดที่เล็กมากระดับนาโนเมตร จนทำให้สารประกอบของแคดเมียมประเภทนี้มีสมบัติเชิงแสงที่น่าสนใจในการนำมาออกแบบเป็นเซนเซอร์ จะเห็นว่าก่อนจะนำไปใช้นั้น ควอนตัมดอทจะถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลของสารประกอบไทออลเป็นส่วนใหญ่ โดยคำนึงถึงอันตรกิริยาที่จะเกิดขึ้นระหว่างสารที่ต้องการตรวจวัดกับควอนตัมดอท โดยอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นอาจไปทำให้การคายแสงฟลูออเรสเซนส์เพิ่มขึ้นหรือลดลงก็ขึ้นอยู่กับกลไกการเกิดอันตรกิริยา

การตรวจวัดด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์เป็นเทคนิคที่มีสภาพไวที่สูงมาก ดังนั้นการตรวจวัดสารต่างๆ โดยการใช้ควอนตัมดอทซึ่งเป็นวัสดุที่สามารถให้ฟลูออเรสเซนส์ได้นั้น จึงทำให้ได้เซนเซอร์ที่มีสภาพไวที่สูง ซึ่งมีประโยชน์อย่างยิ่งโดยเฉพาะการวิเคราะห์สารที่มีความเป็นพิษมากแต่มีความเข้มข้นที่เจือปนที่ต่ำ อีกทั้งการตรวจวัดในลักษณะนี้สามารถที่จะทำได้อย่างรวดเร็วและใช้เวลาในการตรวจวัดที่สั้นมากกว่าการตรวจวัดเชิงเครื่องมือโดยทั่วไปอีกด้วย

## เอกสารอ้างอิง

Alivisatos, A. P. (1996). Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. J. Phys. Chem. 100: 13226-13239.

Basan, A. A., Brinkman, A. W., Russel, G. J. and Woods, K. J. (1988). Electrical properties of $Zn_xCd_{1-x}Se$. J. Cryst. Growth. 86: 667-672.

Braun, M., Burda, C. and El-Sayed, M. A. (2001). Variation of the thickness and number of wells in the CdS/HgS/CdS Quantum Dot quantum well system. J. Phys. Chem. A 105: 5548-5551.

Carrillo-Carrion, C., Cardenas, S., Simonet, B. M. and Valcarcel, M. (2009). Selective quantification of carnitine enantiomers using chiral cysteine-capped CdSe(ZnS) quantum dots. Anal. Chem. doi: 10.1021/ac900034h.

Chen, J., Chen, J., Zheng, A. F., Gao, Y., He, C., Wu, G., Chen, Y., Kai, X. and Zhu, C. (2008). Functionalized CdS quantum dots-based luminescence probe for detection of heavy and transition metal ions in aqueous solution. Spectrochim. Acta Part A 69: 1044-1052.

Fendler, J. H. (1987). Atomic and molecular clusters in membrane mimetic chemistry. Chem. Rev. 87: 877-899.

Gonzalez-Bejar, M., Frenette, M., Jorge, L. and Scaiano, J. C. (2009). 7-Mercapto-4-methylcoumarin as a reporter of thiol binding to the CdSe quantum dot surface. Chem. Commun. 3202-3204.

Han, B., Yuan, J. and Wang, E. (2009). Sensitive and selective sensor for biothiols in the cell based on the recovered fluorescence of the CdTe quantum dots-Hg(II) system. Anal. Chem. 81: 5569-5573.

Huang, S., Xiao, Q., Li, R., Guan, H-L., Liu, J., Liu, X-R., He, Z-K. and Liu, Y. (2009). A simple and sensitive method for L-cysteine detection based on the fluorescence intensity increment of quantum dots. Anal. Chim. Acta. 645: 73-78.

Koneswaran, M. and Narayanaswamy, R. (2009). Mercaptoacetic acid capped CdS quantum dots as fluorescence single shot probe for mercury(II). Sens. Actuators. B 139: 91-96.

Li, D., Yana, Z-Y. and Cheng, W-Q. (2008). Determination of ciprofloxacin with functionalized cadmium sulfide nanoparticles as a fluorescence probe. Spectrochim. Acta Part A 71: 1204-1211.

Liu, M., Xu, L., Cheng, We., Zeng, Y. and Yan, Z. (2008). Surface-modified CdS quantum dots as luminescent probes for sulfadiazine determination. Spectrochim. Acta Part A 70: 1198-1202.

Manna, L., Scher, E. C., Li, L. S. and Alivisatos, A. P. (2002). Epitaxial growth and photochemical annealing of graded CdS/ZnS shells on colloidal CdSe nanorods. J. Am. Chem. Soc. 124: 7136-7145.

Mews, A., Eychmuller, A., Giersig, M., Scoos, D. and Weller, H. (1994). Preparation, characterization, and photophysics of the quantum dot quantum well system cadmium sulfide/mercury sulfide/cadmium sulfide. J. Phys. Chem. 98: 934-941.

Nirmal, M., Dabbousi, B. O., Bawendi, M. G., Macklin, J. J., Trautman, J. K., Harris, T. D. and Brus, L. E. (1996). Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. Nature. 383: 802-804.

Pande, P. C., Russel, G. J. and Woods, K. J. (1984). The properties of electrophoretically deposited layers of CdS. Thin Solid Films. 121: 85-94.

Patel, A. A. Wu, F., Zhang, J. Z., Martinez, C. L. T., Mehra, R. K., Yang, Y. and Risbud, S. H. (2000). Synthesis, optical spectroscopy and ultrafast electron dynamics of PbS nanoparticles with different surface capping. J. Phys. Chem. B 104: 11598-11605.

Rosetti, R., Ellison, J. L., Gibson, J. M. and Brus, L. E. (1983). Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites. J. Chem. Phys. 80: 4464-4469.

Sasi, B. and Gopchandran, K. G. (2007). Nanostructured mesoporous nickel oxide thin films. Nanotechnology. 18: 115613-115621.

Sato, K., Kojima, S., Hattori, S., Chiba, T., Sarson, K. U., Torimoto, T., Tachibana, Y. and Kuwabata, S. (2007). Controlling surface reactions of CdS nanocrystals: photoluminescence activation, photoetching and photostability under light irradiation.

Nanotechnology. 18: 465702-465710.

Shang, L., Zhang, L. and Dong, S. (2009). Turn-on fluorescent cyanide sensor based on copper ion-modified CdTe quantum dots. Analyst. 134: 107-113.

Shang, Z. B., Wang, Y. and Jin, W. J. (2009). Triethanolamine-capped CdSe quantum dots as fluorescent sensors for reciprocal recognition of mercury (II) and iodide in aqueous solution. Talanta. 78: 364-369.

Shi, G. H., Shang, Z. B., Wang, Y., Jin, W. J., Zhang, T. C. (2008). Fluorescence quenching of CdSe quantum dots by nitroaromatic explosives and their relative compounds. Spectrochim. Acta Part A 70: 247-252.

Wang, X. and Guo, X. (2009). Ultrasensitive $Pb^{2+}$ detection based on fluorescence resonance energy transfer (FRET) between quantum dots and gold nanoparticles. Analyst. 134: 1348-1354.

Wang, Y., Zheng, J., Zhang, Z., Yuan, C. and Fu, D. (2009). CdTe nanocrystals as luminescent probes for detecting ATP, folic acid and L-cysteine in aqueous solution. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 342: 102-106.

❑❑❑❑❑

ว.วิทย. มข. 38(3) 375-385 (2553) KKU Sci. J.38(3) 375-385 (2010)

# การใช้สาหร่ายเกลียวทองเพื่อการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมสุราแช่พื้นบ้าน

# Using of *Spirulina platensis* for Traditional Alcoholic Beverage Wastewater Treatment

*สุจยา ฤทธิศร* [1*] *อรวรรณ ชื่นคุ้ม* [2]


## บทคัดย่อ

การศึกษานี้เป็นการศึกษาประสิทธิภาพของสาหร่ายเกลียวทองในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมสุราแช่พื้นบ้าน ทำการทดลองในปริมาณสาหร่ายเกลียวทองที่ต่างกัน 3 ระดับ คือ 300 600 และ 900 มิลลิลิตร เติมน้ำเสียจนครบ 3,000 มิลลิลิตร โดยน้ำเสียเมื่อตกตะกอนด้วยสารส้มแล้วมีค่าแอมโมเนียไนโตรเจน ไนเตรทไนโตรเจน ฟอสฟอรัสทั้งหมด และซีโอดี เท่ากับ 9.85 0.19 5.64 และ 680 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ ทำการเพาะเลี้ยงนาน 14 วัน ผลการศึกษาพบว่า ชุดการทดลองที่มีปริมาณสาหร่าย 900 มิลลิลิตร สามารถลดค่าแอมโมเนียไนโตรเจน ไนเตรทไนโตรเจน ฟอสฟอรัสทั้งหมด และซีโอดี ได้ดีที่สุดเมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้น โดยมีค่าเท่ากับ 4.68 0.11 2.67 และ 95.00 มิลลิกรัม/ลิตร มีประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียเท่ากับร้อยละ 52.74 41.41 52.55 และร้อยละ 86.03 ตามลำดับ

## Abstract

To educate the efficiency of *Spirulina platensis* for wastewater treatment from traditional alcoholic beverage by increasing the *S. platensis* quantity. The experiments were conducted by having initial quantity values of *S. platensis* in 300, 600 and 900 ml, respectively, and further adding wastewater to make up equally volume of 3,000 ml. Wastewater characteristics of traditional alcoholic beverage when alum-precipitated were investigated as follow: ammonia-nitrogen, nitrate-nitrogen, total phosphorus and COD concentration were 9.85, 0.19, 5.64 and 680 mg/l. Growth of the *S. platensis* was 14 days. From


[1] ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110
[2] ภาควิชาวิศวกรรมโยธา (สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110
* Corresponding Author. E-mail: Ritthisorn_s@yahoo.co.th

experiment in different *S. platensis* quantity discovered that the quantity of 900 ml had the highest treatment reduction as increasing the period of time. These were investigated as follow: ammonia-nitrogen, nitrate-nitrogen, total phosphorus and COD concentration were 4.68, 0.11, 2.67 and 95.00 mg/l and the efficiency serially indicated as 52.74%, 41.41%, 52.55% and 86.03%

**คำสำคัญ** : สาหร่ายเกลียวทอง โรงงานสุราแช่พื้นบ้าน บำบัดน้ำเสีย

**Keywords** : Spirulina platensis, Traditional Alcoholic Beverage, Wastewater Treatment

## บทนำ

ในปัจจุบันประเทศต่างๆ ทั่วโลกกำลังประสบปัญหาสภาวะแวดล้อมเป็นพิษ โดยเฉพาะอย่างยิ่งปัญหามลพิษทางน้ำที่มีสาเหตุมาจากการกระทำของมนุษย์ ไม่ว่าจะเป็นการระบายน้ำทิ้งจากบ้านเรือนหรือจากโรงงานอุตสาหกรรม ส่วนใหญ่เป็นน้ำที่ใช้ในกระบวนการผลิต การล้างทำความสะอาดเครื่องมือและอุปกรณ์ แหล่งน้ำเหล่านี้ย่อมปนเปื้อนไปด้วยสารนานาชนิด เช่น สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ โลหะ ไขมัน น้ำมัน สารพิษ รวมทั้งเชื้อโรคชนิดต่างๆ น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม บางส่วนถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำโดยตรง และบางส่วนได้นำมาผ่านกระบวนการบำบัดน้ำเสียทั้งทางด้านเคมีและทางฟิสิกส์ โดยวิธีดังกล่าวต้องเสียค่าใช้จ่ายสูงมาก และเป็นวิธีที่ยุ่งยากต้องอาศัยความชำนาญในการควบคุมระบบการบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีทางชีวภาพมีข้อดีกว่าการบำบัดทางเคมีและทางฟิสิกส์ เนื่องจากมีค่าใช้จ่ายไม่มากและมีขั้นตอนที่ไม่ยุ่งยาก และวิธีการนี้จะช่วยลดปริมาณแร่ธาตุอาหารที่ยังหลงเหลืออยู่ในน้ำทิ้งโดยการนำน้ำทิ้งไปเป็นแหล่งอาหารของจุลินทรีย์หรือสิ่งมีชีวิตอื่นๆ ในบรรดาจุลินทรีย์หรือสิ่งมีชีวิตอื่นๆ ที่มีคุณสมบัติในการบำบัดน้ำเสียนั้น พบว่าสาหร่ายบางชนิดสามารถบำบัดน้ำเสียได้ ซึ่งการใช้สาหร่ายในการบำบัดน้ำเสียนั้นกำลังได้รับความสนใจมากในปัจจุบัน เพราะสาหร่ายมีการเจริญเติบโตสูงสามารถทนต่อสภาพแวดล้อมได้ดีและยังสามารถเจริญเติบโตในน้ำเสียได้ สาหร่ายเกลียวทอง (*Spiruilna platensis*) เป็นจุลินทรีย์กลุ่มสีเขียวแกมน้ำเงินมีขนาดเล็กล่องลอยอยู่ในน้ำ มีบทบาทที่สำคัญยิ่งต่อระบบนิเวศของแหล่งน้ำ เนื่องจากเป็นผู้ผลิตระดับปฐมภูมิ (primary producer) โดยใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์หรือพลังงานจากแหล่งอื่นๆ เพื่อผลิตอาหารในรูปของโปรตีน คาร์โบไฮเดรต กรดอะมิโน วิตามิน เกลือแร่ชนิดต่างๆ มีการทดลองในหลายประเทศโดยการใช้ประโยชน์จากสาหร่ายนี้ มีทั้งในด้านการแพทย์ การเกษตร อุตสาหกรรม เพราะมีคุณค่าทางโภชนาการสูงตลอดจนใช้เป็นอาหารเสริมสำหรับคนได้ผลเป็นอย่างยิ่ง (จงกล พรมยะ และคณะ, 2546) นอกจากนี้ยังสามารถใช้ในการบำบัดน้ำเสียได้ด้วย ซึ่ง รอยพิมพ์ อินต๊ะ (2549) ได้ศึกษาการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการหมักดองผักโดยสาหร่าย *S. platensis* ที่เพาะเลี้ยงแบบกะในบ่อซีเมนต์กลมขนาด 200 ลิตร ไม่มีการเติมสารอาหารให้แก่สาหร่ายสามารถบำบัดน้ำเสียได้ดีและสาหร่ายสามารถเจริญเติบโตสูงสุดในวันที่ 12 ของการเพาะเลี้ยงที่ระยะเวลา 15 วัน โดยมีค่าเริ่มต้นของบีโอดี ซีโอดี ฟอสฟอรัส แอมโมเนียไนโตรเจน ไนเตรทไนโตรเจน และปริมาณของแข็งละลายน้ำทั้งหมด เท่ากับ 975 1,280 83 186 39 และ 27,650 มิลลิกรัมต่อลิตร ลดลงเหลือเท่ากับ 171 151 28.31 64.40 22.60 และ 20,154 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ส่วน ศิราภรณ์ ชื่นบาล (2550) ได้ศึกษาการใช้สาหร่าย *S. platensis* ในการบำบัดน้ำเสียจากฟาร์มสุกร พบว่า การบำบัดน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรที่ความเข้มข้น 10 % ในระบบแบบกึ่งกะที่อยู่กลางแจ้งและไม่มีการเติมสารอาหารให้แก่สาหร่าย จะมีประสิทธิภาพสูงสุดในการบำบัดน้ำทิ้งที่ระยะเวลา

เก็บกัก 12 วัน โดยมีประสิทธิภาพในการลดค่า ซีโอดี บีโอดี ไนเตรทไนโตรเจน และแอมโมเนียไนโตรเจน เท่ากับร้อยละ 36.3 54.3 44.15 และ 92.3 ตามลำดับ

ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการใช้สาหร่ายเกลียวทอง (*S. platensis*) เพื่อบำบัดน้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิตสุราแช่พื้นบ้าน ซึ่งโรงงานผลิตสุราแช่พื้นบ้านที่มีอยู่ในประเทศไทยส่วนใหญ่จะเป็นโรงงานขนาดเล็ก และมักจะปล่อยน้ำเสียลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะโดยตรง จึงก่อให้เกิดปัญหาน้ำเน่าเสียของแหล่งน้ำในบริเวณใกล้เคียงเป็นอย่างมาก ในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดจากค่าซีโอดี แอมโมเนียไนโตรเจน ไนเตรท ไนโตรเจน และฟอสฟอรัสทั้งหมด ทั้งนี้เพื่อที่จะสามารถเป็นทางเลือกอีกหนึ่งวิธีในการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตสุราแช่พื้นบ้านก่อนปล่อยออกสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติ นอกจากนี้ยังเป็นการเพิ่มมูลค่าของน้ำเสียในการนำมาใช้ประโยชน์สำหรับการเพาะเลี้ยงสาหร่ายเพื่อการค้าได้อีกด้วย

## วิธีดำเนินงาน

**1) อุปกรณ์ในการเพาะเลี้ยงสาหร่าย**

อุปกรณ์ที่ใช้ในการเพาะเลี้ยงสาหร่ายประกอบด้วย โหลแก้วทรงกระบอกขนาดบรรจุ 4 ลิตร เครื่องปั๊มเติมอากาศ ผ้ากรองไนลอนขนาดรูกรอง 100 ไมครอน และสาหร่ายเกลียวทอง (*S. platensis*) เป็นสายพันธุ์ที่ได้จากสถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลิตภัณฑ์อาหาร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

**2) น้ำเสียที่ใช้ในการทดลอง**

น้ำเสียที่ใช้ในการทดลอง คือ น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมสุราแช่พื้นบ้าน

**3) ขั้นตอนการทดลอง**

3.1) เก็บตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานสุราแช่พื้นบ้านและนำไปวิเคราะห์คุณภาพน้ำ คือ ซีโอดี ฟอสฟอรัสทั้งหมด แอมโมเนียไนโตรเจน ไนเตรทไนโตรเจน ความขุ่น และพีเอช ตามมาตรฐานการวิเคราะห์น้ำและน้ำเสียของวิศวกรรมสถานแห่งประเทศไทย (วิศวกรรมสถานแห่งประเทศไทย, 2545) ทำการตกตะกอนทางเคมีโดยใช้สารส้มเป็นตัวช่วยตกตะกอน

3.2) นำหัวเชื้อสาหร่ายที่ได้จากสถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลิตภัณฑ์อาหาร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ มากรองด้วยผ้ากรองไนลอนขนาดตาข่าย 100 ไมครอน เพื่อแยกสาหร่ายออกจากน้ำสารอาหารเพาะเลี้ยงสาหร่าย (Zarrouk medium) ที่มาจากสถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลิตภัณฑ์อาหาร นำสาหร่ายที่แยกได้ใส่ลงในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมสุราแช่พื้นบ้านที่ผ่านการตกตะกอนแล้ว วัดความหนาแน่นด้วยเครื่องสเปกโตโฟโตมิเตอร์ ความยาวคลื่น 560 นาโนเมตร ($OD_{560}$) ปรับความหนาแน่นเริ่มต้นเท่ากับ 1

3.3) ทดลองประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียของสาหร่ายเกลียวทองโดยนำสาหร่ายที่ปรับความหนาแน่นแล้วมาใส่ในโหลแก้วที่ใช้เป็นภาชนะสำหรับการเพาะเลี้ยงจำนวน 300 มิลลิลิตร (ชุดการทดลอง A), 600 มิลลิลิตร (ชุดการทดลอง B), 900 มิลลิลิตร (ชุดการทดลอง C) เติมน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมสุราแช่พื้นบ้านที่ผ่านการตกตะกอนแล้วลงไปในโหลแก้วจนครบโหลละ 3,000 มิลลิลิตร ไม่มีการเติมสารอาหารในระหว่างการทดลองในทุกชุดการทดลอง และชุดควบคุมการทดลองจะเติมน้ำเสียลงไปในโหลแก้วจนครบ 3,000 มิลลิลิตร ไม่มีการเติมสาหร่ายลงไป มีการปรับปริมาตรน้ำระหว่างการทดลองด้วยน้ำกลั่นเพื่อให้มีค่าประมาณ 3,000 มิลลิลิตร ตลอดระยะเวลาการทดลอง มีการเติมอากาศตลอดเวลา ทำการทดลองในห้องปฏิบัติการโดยควบคุมปริมาณความเข้มแสงให้อยู่ประมาณ 2,200 ลักซ์ อุณหภูมิ 28-30 องศาเซลเซียส ควบคุมค่าพีเอชให้อยู่ในช่วง 8.5-9.5 ทุกชุดการทดลอง ทำการทดลองตัวอย่างละ 2 ซ้ำ เก็บตัวอย่างตรวจวิเคราะห์การเจริญเติบโตของสาหร่าย และเก็บน้ำตัวอย่างไปวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ในช่วงเวลา 11.00 น. ทุก 2 วัน โดยนำน้ำตัวอย่างกรองผ่านเครื่องดูดสุญญากาศ (suction pump) เพื่อแยกสาหร่ายออก แล้วนำน้ำเสียที่ผ่านการ

กรองไปวิเคราะห์หาค่าแอมโมเนียไนโตรเจน ไนเตรทไนโตรเจน ฟอสฟอรัสทั้งหมด และซีโอดี โดยก่อนเก็บน้ำตัวอย่างต้องเติมน้ำกรองก่อนทุกครั้ง

**4) วิธีการเก็บข้อมูล**

4.1) วัดการเจริญเติบโตของสาหร่ายเกลียวทอง โดยการวัดค่าความหนาแน่น Optical Density ที่ความยาวคลื่น 560 นาโนเมตร ($OD_{560}$)

4.2) หาประสิทธิภาพการบำบัดน้ำเสีย โดยวัดค่าแอมโมเนียไนโตรเจน ไนเตรทไนโตรเจน ฟอสฟอรัสทั้งหมด และซีโอดี

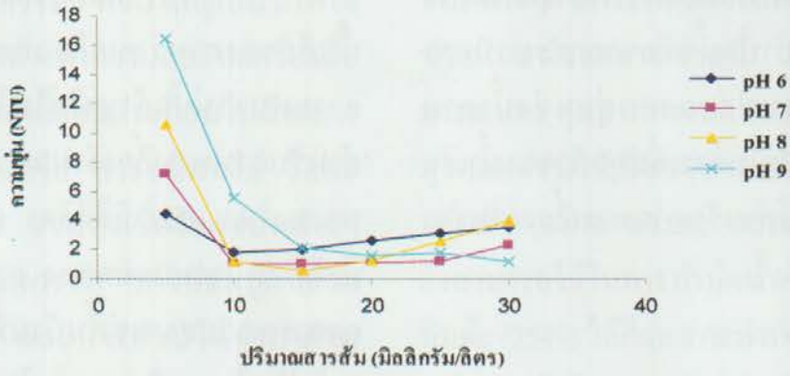
4.3) หาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสาหร่ายเริ่มต้นที่แตกต่างกัน ระยะเวลา ต่อประสิทธิภาพในการลดค่าแอมโมเนียไนโตรเจน ไนเตรทไนโตรเจน ฟอสฟอรัสทั้งหมด และซีโอดี

## ผลการวิจัย

**1. การตกตะกอนของแข็งแขวนลอยในน้ำเสีย**

**1.1 ปริมาณของสารส้มที่เหมาะสมในการตกตะกอนของแข็งแขวนลอย**

จากการทดลองพบว่าที่ค่าระดับพีเอชเท่ากับ 8 ปริมาณสารส้มเท่ากับ 15 มิลลิกรัม/ลิตร สามารถตกตะกอนสารแขวนลอยได้ดีที่สุดดังรูปที่ 1




**รูปที่ 1** ปริมาณของสารส้มที่เหมาะสมในการตกตะกอนของแข็งแขวนลอย

**1.2 คุณภาพน้ำหลังจากการตกตะกอนของแข็งแขวนลอยในน้ำเสีย**

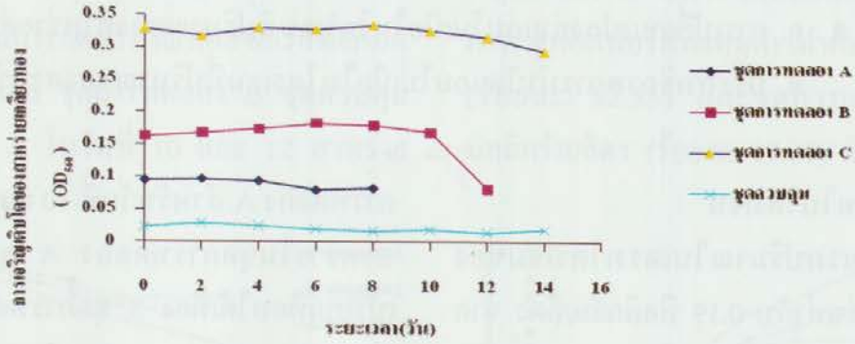
**ตารางที่ 1** คุณภาพน้ำจากโรงงานอุตสาหกรรมสุราแช่พื้นบ้านก่อน-หลังทำการตกตะกอนทางเคมี

| พารามิเตอร์ที่วิเคราะห์ | ซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร) | แอมโมเนียไนโตรเจน (มิลลิกรัมต่อลิตร) | ไนเตรทไนโตรเจน (มิลลิกรัมต่อลิตร) | ฟอสฟอรัสทั้งหมด (มิลลิกรัมต่อลิตร) | ค่าพีเอช | ค่าความขุ่น (เอ็นทียู) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ก่อนตกตะกอน | 1,520 | 10.63 | 0.18 | 5.93 | 8 | 60.25 |
| หลังตกตะกอน | 680 | 9.85 | 0.19 | 5.64 | 8 | 0.54 |

**2. ศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดน้ำเสียของสาหร่ายเกลียวทอง**

**การเจริญเติบโตของสาหร่ายเกลียวทอง**

การเจริญเติบโตของสาหร่ายเกลียวทองที่เพาะเลี้ยงในน้ำเสียจากโรงงานสุราแช่พื้นบ้าน (วัดที่ $OD_{560}$) พบว่า ชุดการทดลอง A มีอัตราการเจริญเติบโตน้อยและเริ่มลดปริมาณลงในวันที่ 4 ของการทดลอง และตายหมดในวันที่ 8 ของการทดลอง สำหรับชุดการทดลอง B อัตราการเจริญเติบโตมีแนวโน้มที่ค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนถึงวันที่ 6 ของการทดลอง และเริ่มมีปริมาณลดลงจนตายหมดในวันที่ 12 ของการทดลอง ส่วนชุดการทดลอง C ปริมาณสาหร่ายจะมีมากที่สุดในวันที่ 8 ของการทดลอง และเริ่มมีปริมาณลดลงจนถึงวันที่ 14 ของการทดลองซึ่งมีค่า $OD_{560}$ เท่ากับ 0.29 ดังรูปที่ 2

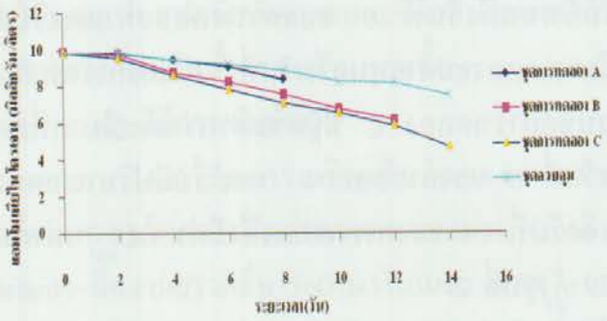



**รูปที่ 2** การเจริญเติบโตของสาหร่ายเกลียวทองที่ปริมาณของสาหร่ายต่างกัน

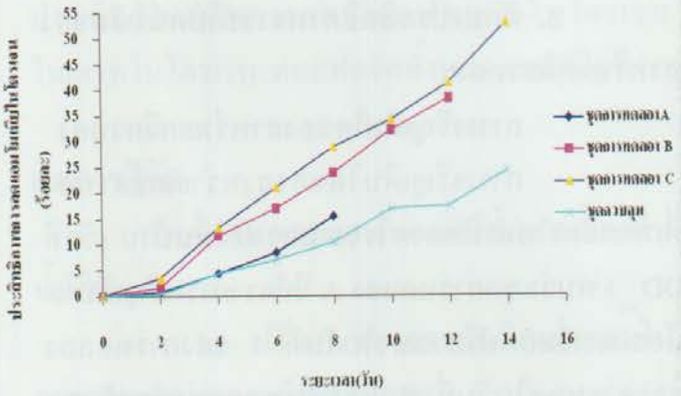
**การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพในการลดปริมาณสารประกอบไนโตรเจน**

ก. แอมโมเนียไนโตรเจน

จากการทดลองพบว่า ในช่วง 8 วันแรกของการทดลองชุดการทดลอง C มีความสามารถในการลดปริมาณแอมโมเนียไนโตรเจนได้ดีที่สุด รองลงมา คือ ชุดการทดลอง B ชุดการทดลอง A และชุดควบคุม ตามลำดับ ในวันที่ 10 ของการทดลอง ชุดการทดลอง A สาหร่ายตายหมด จึงสามารถเปรียบเทียบได้เฉพาะ 3 ชุดการทดลอง พบว่า ชุดการทดลอง C มีความสามารถในการลดปริมาณแอมโมเนียไนโตรเจนได้ดีที่สุด รองลงมาคือ ชุดการทดลอง B และชุดควบคุม ส่วนในวันที่ 14 ของการทดลอง ชุดการทดลอง B สาหร่ายตายหมด จึงสามารถเปรียบเทียบได้เฉพาะ 2 ชุดการทดลอง พบว่า ชุดการทดลอง C มีความสามารถในการลดปริมาณแอมโมเนียไนโตรเจนได้ดีกว่าชุดควบคุม โดยชุดการทดลอง C มีค่าการเปลี่ยนแปลง (ประสิทธิภาพการลดแอมโมเนียไนโตรเจน) เท่ากับ 4.68 มิลลิกรัม/ลิตร (ร้อยละ 52.74) และชุดควบคุม มีค่าเท่ากับ 7.50 มิลลิกรัม/ลิตร (ร้อยละ 24.18) ดังรูปที่ 3




ก.

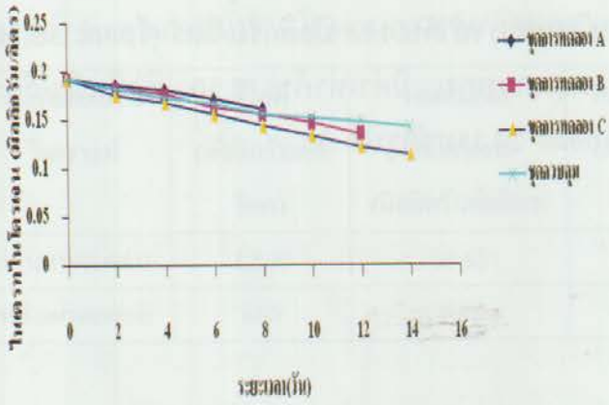



ข.

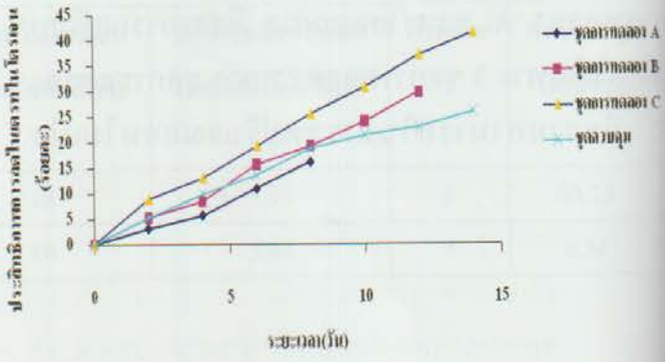
**รูปที่ 3** ก. การเปลี่ยนแปลงค่าแอมโมเนียไนโตรเจนที่ปริมาณของสาหร่ายต่างกัน
ข. ประสิทธิภาพการบำบัดแอมโมเนียไนโตรเจนที่ปริมาณของสาหร่ายต่างกัน

ข. ไนเตรทไนโตรเจน

ในวันแรกปริมาณไนเตรทโตรเจนของทุกชุดการทดลองมีค่าเท่ากับ 0.19 มิลลิกรัม/ลิตร จากการทดลองพบว่า ในช่วง 4 วันแรกของการทดลอง ชุดการทดลอง C จะมีความสามารถในการลดปริมาณไนเตรทไนโตรเจนได้ดีที่สุด รองลงมาคือ ชุดควบคุมที่มีความสามารถในการลดปริมาณไนเตรทโตรเจนได้ใกล้เคียงกับชุดการทดลอง B และชุดการทดลอง A มีความสามารถน้อยที่สุด ส่วนในช่วงวันที่ 6 และ 8 ของการทดลองพบว่า ชุดการทดลอง C จะมีความสามารถในการลดปริมาณไนเตรทไนโตรเจนได้ดีที่สุด รองลงมาคือ ชุดการทดลอง B ชุดควบคุม และชุดการทดลอง A สำหรับวันที่ 10 และ 12 ของการทดลองสาหร่ายในชุดการทดลอง A ตายหมด จึงสามารถเปรียบเทียบได้เพียง 3 ชุดการทดลอง พบว่า ชุดการทดลอง C จะมีความสามารถในการลดปริมาณไนเตรทไนโตรเจนได้ดีที่สุด รองลงมาคือ ชุดการทดลอง B และชุดควบคุม และวันที่ 14 ของการทดลองพบว่า ชุดการทดลอง C จะมีความสามารถในการลดปริมาณไนเตรทไนโตรเจนได้ดีกว่าชุดควบคุม โดยชุดการทดลอง C มีค่าการเปลี่ยนแปลง (ประสิทธิภาพการลดไนเตรทไนโตรเจน) เท่ากับ 0.11 มิลลิกรัม/ลิตร (ร้อยละ 41.41) และชุดควบคุม มีค่าเท่ากับ 0.14 มิลลิกรัม/ลิตร (ร้อยละ 26.04) ดังรูปที่ 4




ก.

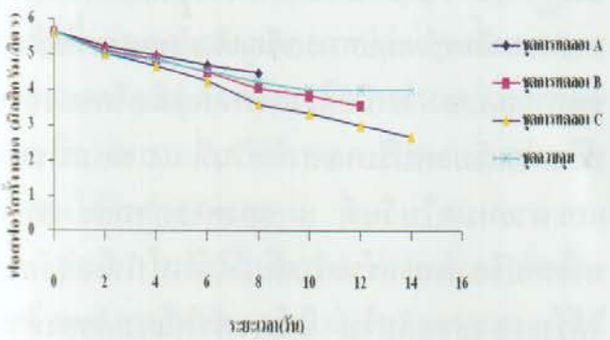



ข.

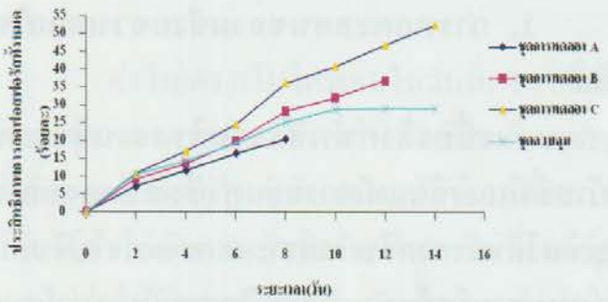
**รูปที่ 4** ก. การเปลี่ยนแปลงค่าไนเตรทไนโตรเจนที่ปริมาณของสาหร่ายต่างกัน
ข. ประสิทธิภาพการบำบัดไนเตรทไนโตรเจนที่ปริมาณของสาหร่ายต่างกัน

**การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพในการลดปริมาณฟอสฟอรัสทั้งหมด**

จากการศึกษาการลดปริมาณฟอสฟอรัสทั้งหมดโดยสาหร่ายเกลียวทอง พบว่า วันแรกทุกชุดการทดลองมีค่าฟอสฟอรัสทั้งหมด เท่ากับ 5.64 มิลลิกรัม/ลิตร ซึ่งในช่วง 4 วันแรกของการทดลอง ชุดการทดลอง A และ B มีความสามารถในการลดปริมาณฟอสฟอรัสทั้งหมดน้อยกว่าชุดควบคุม ส่วนในวันที่ 6 และ 8 ของการทดลอง พบว่า ชุดการทดลอง C มีความสามารถในการลดปริมาณฟอสฟอรัสทั้งหมดได้ดีที่สุด รองลงมาคือ ชุดการทดลอง B ชุดควบคุม และชุดการทดลอง A ในวันที่ 10 และ 12 สาหร่ายในชุดการทดลอง A ตายหมด จึงสามารถเปรียบเทียบได้เพียง 3 ชุดการทดลอง พบว่า ชุดการทดลอง C มีความสามารถในการลดปริมาณฟอสฟอรัสได้ดีที่สุด รองลงมาคือชุดการทดลอง B และชุดควบคุม ส่วนในวันที่ 14 ของการทดลองสาหร่ายในชุดการทดลอง B ตายหมด จึงสามารถเปรียบเทียบได้เพียง 2 ชุดการทดลอง พบว่า ชุดการทดลอง C มีความสามารถในการลดปริมาณฟอสฟอรัสได้ดีกว่าชุดควบคุม โดยชุดการทดลอง C มีค่าการเปลี่ยนแปลง (ประสิทธิภาพการลดฟอสฟอรัสทั้งหมด) เท่ากับ 2.67 มิลลิกรัม/ลิตร (ร้อยละ 52.55) และชุดควบคุมมีค่าเท่ากับ 4.00 มิลลิกรัม/ลิตร (ร้อยละ 29.07) ดังรูปที่ 5




ก.

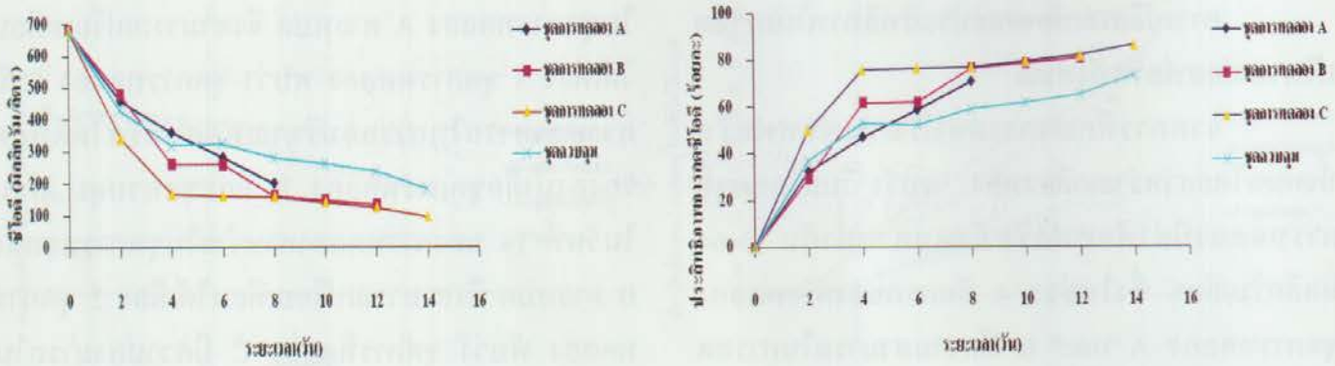



ข.

**รูปที่ 5** ก. การเปลี่ยนแปลงค่าฟอสฟอรัสทั้งหมดที่ปริมาณของสาหร่ายต่างกัน
ข. ประสิทธิภาพการบำบัดฟอสฟอรัสทั้งหมดที่ปริมาณของสาหร่ายต่างกัน

**การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพในการลดปริมาณซีโอดี**

จากการทดลองพบว่า ทุกชุดการทดลองมีความสามารถในการลดค่าซีโอดี โดยในวันที่ 2 ของการทดลอง ชุดการทดลอง C สามารถลดค่าซีโอดีได้ดีที่สุด รองลงมาคือ ชุดควบคุม ชุดการทดลอง A และชุดการทดลอง B วันที่ 4 ชุดการทดลอง C สามารถลดค่าซีโอดีได้ดีที่สุด รองลงมาคือ ชุดการทดลอง B ชุดควบคุม และชุดการทดลอง A ตามลำดับ วันที่ 6 ของการทดลอง พบว่า ชุดการทดลอง C มีความสามารถในการลดค่าซีโอดีได้ดีที่สุด รองลงมาคือชุดการทดลอง B ชุดการทดลอง A และชุดควบคุม ต่อมาในวันที่ 10 และ 12 ของการทดลองพบว่า สาหร่ายชุดการทดลอง A ตายหมด จึงสามารถเปรียบเทียบได้เพียง 3 ชุดการทดลอง พบว่า ชุดการทดลอง C มีความสามารถในการลดค่าซีโอดีได้ดีที่สุด รองลงมาคือชุดการทดลอง B และชุดควบคุม สำหรับในวันที่ 14 ของการทดลอง สาหร่ายในชุดการทดลอง B ตายหมด จึงสามารถเปรียบเทียบได้เพียง 2 ชุดการทดลอง พบว่า ชุดการทดลอง C มีความสามารถในการลดค่าซีโอดีได้ดีกว่าชุดควบคุม โดยชุดการทดลอง C มีค่าการเปลี่ยนแปลง (ประสิทธิภาพการลดค่าซีโอดี) เท่ากับ 95.00 มิลลิกรัม/ลิตร (ร้อยละ 86.03) และชุดควบคุมมีค่าเท่ากับ 183.00 มิลลิกรัม/ลิตร (ร้อยละ 73.09) ดังรูปที่ 6




ก. ข.

**รูปที่ 6** ก. การเปลี่ยนแปลงค่าซีโอดีที่ปริมาณของสาหร่ายต่างกัน
ข. ประสิทธิภาพการบำบัดซีโอดีที่ปริมาณของสาหร่ายต่างกัน

## สรุปและวิจารณ์

### 1. การตกตะกอนของแข็งแขวนลอยในน้ำเสีย

เนื่องจากน้ำเสียจากโรงงานสุราแช่พื้นบ้านที่ทำการศึกษามีความขุ่นสูงซึ่งจะมีผลต่อการเจริญเติบโตของสาหร่าย เพราะตะกอนอาจไปจับกับเซลล์สาหร่ายหรือบดบังแสงแดดในการสังเคราะห์แสง ดังนั้น เพื่อเป็นการกำจัดปริมาณของแข็งแขวนลอยจึงนำน้ำเสียมาทำการตกตะกอนด้วยวิธีทางเคมีโดยใช้สารส้มเป็นสารเคมีช่วยในการตกตะกอน เนื่องจากเป็นสารเคมีที่หาง่ายและราคาถูก จากการทดลองพบว่าที่ค่าระดับพีเอชเท่ากับ 8 ปริมาณสารส้มเท่ากับ 15 มิลลิกรัม/ลิตร สามารถตกตะกอนสารแขวนลอยได้ดีที่สุด ทำให้ค่าความขุ่นลดลงมีค่าเท่ากับ 0.54 เอ็นทียู และส่งผลให้ค่าซีโอดีมีค่าเท่ากับ 680 มิลลิกรัม/ลิตร ค่าแอมโมเนียไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 9.85 มิลลิกรัม/ลิตร ค่าไนเตรทไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 0.19 มิลลิกรัม/ลิตร ค่าฟอสฟอรัสทั้งหมดเท่ากับ 5.64 มิลลิกรัม/ลิตร

### 2. ศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดน้ำเสียของสาหร่ายเกลียวทอง

**การเจริญเติบโตของสาหร่ายเกลียวทอง**

การเจริญเติบโตของสาหร่ายเกลียวทองที่เพาะเลี้ยงในน้ำเสียจากโรงงานสุราแช่พื้นบ้าน (วัดที่ $OD_{560}$) พบว่า ปริมาณของสาหร่ายเริ่มต้นและระยะเวลาการเพาะเลี้ยงมีผลต่อการเจริญเติบโตของสาหร่าย โดยชุดการทดลอง A มีอัตราการเจริญเติบโตของสาหร่ายน้อยและเริ่มลดปริมาณลงในวันที่ 4 ของการทดลองและตายหมดในวันที่ 8 ของการทดลอง อาจเนื่องมาจากปริมาณสาหร่ายเริ่มต้นมีค่าต่ำทำให้เซลล์สาหร่ายได้รับแสงมากเกินไป จึงอาจทำให้เซลล์ของสาหร่ายแตกได้ (สุธิดา ชื่นเจริญ, 2544; ธีรพงษ์ จรัญญากรณ์, 2545) สำหรับชุดการทดลอง B อัตราการเจริญเติบโตมีแนวโน้มที่ค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนถึงวันที่ 6 ของการทดลองและเริ่มมีปริมาณลดลงจนตายหมดในวันที่ 12 ของการทดลอง ส่วนชุดการทดลอง C ปริมาณสาหร่ายจะมีมากที่สุดในวันที่ 8 ของการทดลอง และเริ่มมีปริมาณลดลงจนถึงวันที่ 14 ของการทดลองซึ่งมีค่า $OD_{560}$ เท่ากับ 0.29

**การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพในการลดปริมาณสารประกอบไนโตรเจน**

ก. แอมโมเนียไนโตรเจน

จากการทดลองพบว่า ค่าแอมโมเนียไนโตรเจนของทุกชุดการทดลองมีค่าลดลงเมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้น แต่ชุดการทดลองที่มีปริมาณสาหร่ายมากจะสามารถลดค่าแอมโมเนียไนโตรเจนได้ดีที่สุด เนื่องจากไนโตรเจนเป็นธาตุอาหารที่สำคัญต่อการ

เจริญเติบโตของสาหร่าย (Graham and Wilcox, 2000; Sigee, 2005) ซึ่งมีบทบาทในแง่ของการสังเคราะห์แสง การหายใจ และมีหน้าที่เกี่ยวกับกระบวนการสร้างและสลายสารต่างๆ ภายในเซลล์สาหร่าย โดยสาหร่ายสามารถใช้ไนโตรเจนในรูปของอินทรีย์สารและอนินทรีย์สาร ได้แก่ เกลือแอมโมเนียม ($NH^+_4$) ไนเตรท ($NO_3^-$) และไนไตรท์ ($NO_2^-$) (กนกกาญจน์ วรวุฒิ, 2547; สมรักษ์ รอดเจริญ, 2549) และพบว่าในชุดการทดลองที่มีปริมาณสาหร่ายน้อย สาหร่ายจะเริ่มมีการตายก่อนชุดการทดลองอื่น ซึ่งอาจเกิดจากการที่เซลล์สาหร่ายมีโอกาสได้รับแสงมากเกินไป จึงทำให้เซลล์ของสาหร่ายแตกและตายไปก่อนได้ (สุธิดา ชื่นเจริญ, 2544; ธีรพงษ์ จรัญญากรณ์, 2545) และในวันที่ 14 ของการทดลองพบว่า ชุดการทดลอง C เป็นชุดการทดลองที่ยังคงมีสาหร่ายเจริญเติบโตอยู่ และมีความสามารถในการลดปริมาณแอมโมเนียไนโตรเจนได้ดีกว่าชุดควบคุม

ค่าแอมโมเนียไนโตรเจนในวันที่ 14 ซึ่งเป็นวันสุดท้ายของการทดลองยังไม่ผ่านมาตรฐาน โดยแอมโมเนียไนโตรเจนตามมาตรฐานน้ำทิ้งอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรมต้องมีค่าไม่เกิน 0.5 มิลลิกรัม/ลิตร (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2545) ซึ่งถ้าต้องการให้ค่าแอมโมเนียไนโตรเจนลดลงจนอยู่ในระดับค่ามาตรฐานน้ำทิ้งฯ จะต้องมีระยะเวลาการเพาะเลี้ยงสาหร่ายที่นานมากขึ้น

ข. ไนเตรทไนโตรเจน

จากการทดลองพบว่า ในช่วงวันแรกจนถึงวันที่ 8 ของการทดลอง ชุดการทดลอง A มีความสามารถน้อยที่สุดในการลดค่าไนเตรทไนโตรเจน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากชุดการทดลอง A มีสาหร่ายบางส่วนตายลง เซลล์สาหร่ายเหล่านี้จะกลายเป็นสารอินทรีย์เพิ่มขึ้นในน้ำเสีย ทำให้มีปริมาณไนเตรทไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ซึ่งได้จากองค์ประกอบของสาหร่ายเอง หรือเกิดจากการใช้ไนเตรทไนโตรเจนที่อยู่ในน้ำเสียยังแทบไม่ได้เกิดขึ้นเพราะสาหร่ายจะใช้แอมโมเนียไนโตรเจนมากกว่าไนเตรทไนโตรเจน (Kaplan et al., 1990) ดังนั้น จึงส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงค่าไนเตรทไนโตรเจนในชุดการทดลอง A จึงไม่ดีกว่าชุดควบคุมการทดลอง ส่วนชุดการทดลอง B และ C ปริมาณไนเตรทไนโตรเจนมีปริมาณลดลงเมื่อระยะเวลาของการทดลองเพิ่มขึ้น เนื่องจากสาหร่ายใช้ไนเตรทไนโตรเจนในการเจริญเติบโต (Sigee, 2005) โดยการใช้ไนเตรทไนโตรเจนของสาหร่ายจะมีมากขึ้นภายหลังจากปริมาณแอมโมเนียไนโตรเจนในน้ำเสียมีปริมาณน้อยลง (Kaplan et al., 1990) และในวันที่ 14 ของการทดลองพบว่า ชุดการทดลอง C ซึ่งเป็นชุดการทดลองที่ยังคงมีสาหร่ายเจริญเติบโตอยู่ และมีความสามารถในการลดปริมาณไนเตรทได้ดีกว่าชุดควบคุม

ค่าไนเตรทไนโตรเจนในวันที่ 14 ซึ่งเป็นวันสุดท้ายของการทดลอง พบว่า เมื่อเทียบกับมาตรฐานน้ำทิ้งชุมชนจัดอยู่ในระดับความเข้มข้นเฉลี่ยสกปรกน้อย มีค่าไม่เกิน 5 มิลลิกรัม/ลิตร เป็นที่ยอมรับได้และไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2545)

**การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพในการลดปริมาณฟอสฟอรัสทั้งหมด**

จากการศึกษาการลดปริมาณฟอสฟอรัสทั้งหมดของสาหร่ายเกลียวทอง พบว่า ปริมาณฟอสฟอรัสทั้งหมดจะลดลงเมื่อระยะเวลาการเพาะเลี้ยงเพิ่มขึ้นในทุกชุดการทดลอง เนื่องจากสาหร่ายสามารถนำฟอสฟอรัสมาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แสง และฟอสฟอรัสเป็นธาตุอาหารสำคัญรองมาจากคาร์บอนและไนโตรเจน ฟอสฟอรัสที่อยู่ในรูปที่พืชน้ำสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ง่ายที่สุดคือฟอสฟอรัสที่อยู่ในรูปของออร์โธฟอสเฟตที่ละลายน้ำ และแบคทีเรียยังสามารถเปลี่ยนฟอสฟอรัสในรูปอินทรีย์สารที่ละลายน้ำให้เป็นออร์โธฟอสเฟตซึ่งพร้อมที่พืชน้ำจะนำไปใช้ได้อีกด้วย (กนกกาญจน์ วรวุฒิ, 2547; มั่นสิน ตัณฑุลเวศม์ และ มั่นรัก ตัณฑุลเวศม์, 2547)

และจากการทดลองพบว่า ในช่วง 4 วันแรกของการทดลอง ชุดการทดลอง A และ B มีความสามารถในการลดปริมาณฟอสฟอรัสทั้งหมดน้อยกว่าชุดควบคุม ซึ่งอาจมีสาเหตุจากการมีเซลล์สาหร่ายบางส่วนที่ตายแขวนลอยอยู่ในน้ำเสีย เซลล์สาหร่ายเหล่านี้จะทำให้น้ำเสียมีปริมาณฟอสฟอรัสเพิ่มขึ้นจากองค์ประกอบของสาหร่ายเอง (Sigee, 2005) และอาจเนื่องมาจากจำนวนของเซลล์สาหร่ายที่มีปริมาณน้อย ดังนั้น อัตราการใช้ฟอสฟอรัสเพื่อการเจริญเติบโตจึงน้อย ส่วนในวันที่ 6 และ 8 ของการทดลอง พบว่า ชุดการทดลอง C มีความสามารถในการลดปริมาณฟอสฟอรัสทั้งหมดได้ดีที่สุด ส่วนชุดการทดลอง A มีความสามารถน้อยที่สุด สาเหตุที่ชุดการทดลอง A ยังคงมีปริมาณฟอสฟอรัสทั้งหมดมากกว่าชุดควบคุม อาจเป็นเพราะว่าสาหร่ายยังคงมีความหนาแน่นน้อย การปรับตัวของสาหร่ายต่อสภาวะน้ำเสียยังไม่ดี ปริมาณสาหร่ายยังคงมีจำนวนลดลงเมื่อระยะเวลามากขึ้น ดังนั้น การใช้ฟอสเฟตในรูปออร์โธฟอสเฟตที่ละลายน้ำจึงน้อย และอาจมีสาเหตุจากเซลล์สาหร่ายบางส่วนที่ตายลงจะกลายเป็นสารอินทรีย์ (Sigee, 2005) ที่ส่งผลให้ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเสียมีปริมาณมากกว่าชุดควบคุมนั่นเอง และในวันที่ 14 ของการทดลอง พบว่า ชุดการทดลอง C เป็นชุดการทดลองที่ยังคงมีสาหร่ายเจริญเติบโตอยู่ และมีความสามารถในการลดปริมาณฟอสฟอรัสทั้งหมดได้ดีกว่าชุดควบคุม

ค่าฟอสฟอรัสทั้งหมดในวันที่ 14 ซึ่งเป็นวันสุดท้ายของการทดลอง เมื่อเทียบกับมาตรฐานน้ำทิ้งชุมชนจัดอยู่ในระดับความเข้มข้นเฉลี่ยสกปรกน้อย มีค่าไม่เกิน 4 มิลลิกรัม/ลิตร เป็นที่ยอมรับได้และไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2545)

**การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพในการลดปริมาณซีโอดี**

จากการศึกษาการลดปริมาณซีโอดีของสาหร่ายเกลียวทอง พบว่า ค่าซีโอดีมีค่าลดลงเมื่อระยะเวลาการเพาะเลี้ยงเพิ่มขึ้นในทุกชุดการทดลอง โดยแบคทีเรียทำหน้าที่ย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียและถูกสาหร่ายเกลียวทองนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แสง จึงทำให้สารอินทรีย์คาร์บอนในน้ำเสียลดลง (Sigee, 2005) สำหรับในวันที่ 14 ของการทดลอง พบว่าชุดการทดลอง C มีความสามารถในการลดค่าซีโอดีได้ดีกว่าชุดควบคุม โดยชุดควบคุมจะอาศัยการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยแบคทีเรียในน้ำเสียเท่านั้น ซึ่งต่างจากชุดการทดลองที่มีสาหร่าย การลดค่าซีโอดีจะอาศัยการทำงานร่วมกันของแบคทีเรียและสาหร่ายในน้ำเสีย โดยสาหร่ายจะนำคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากการย่อยสลายสารอินทรีย์และการหายใจของแบคทีเรียไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แสงของสาหร่าย และสาหร่ายก็จะให้ก๊าซออกซิเจนเพื่อมาใช้ในกระบวนการหายใจของแบคทีเรีย (Oswald, 1998; Sigee, 2005)

ค่าซีโอดีในวันที่ 14 ซึ่งเป็นวันสุดท้ายของการทดลองสามารถบำบัดน้ำเสียได้ตามมาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรม โดยระบุไว้ว่า น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดต้องมีค่าซีโอดีไม่เกิน 120 มิลลิกรัม/ลิตร (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2545)

**กิตติกรรมประกาศ**

ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติที่ให้การสนับสนุนด้านงบประมาณ และขอขอบคุณสาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่เอื้อเฟื้อให้การสนับสนุนห้องปฏิบัติการและอำนวยความสะดวก ทำให้การศึกษาวิจัยนี้สามารถดำเนินการจนสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

**เอกสารอ้างอิง**

กนกกาญจน์ วรวุฒิ. (2547). ประสิทธิภาพของสาหร่ายสไปรูไลน่าในการลดค่า BOD ไนโตรเจนและฟอสฟอรัสของน้ำเสียจากโรงงานน้ำตาล. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร-

มหาบัณฑิต, สาขาวิชาทรัพยากรการเกษตรและสิ่งแวดล้อม, บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยขอนแก่น.

กรมโรงงานอุตสาหกรรม. (2545). ตำราระบบบำบัดมลพิษทางน้ำ. กรุงเทพฯ : สมาคมวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย. หน้า 597-598.

จงกล พรมยะ นิวุฒิ หวังชัย ฐปน ชื่นบาล กานรินทร์ ปรีชาวัมนากร ชลลดา บันสิทธิ์ และ นิวัติ ช่างซอ. (2546). การเลี้ยงสาหร่ายสไปรูลิน่าเพื่อเป็นอาหารปลาสำเร็จรูป. เชียงใหม่ : ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ และ ภาควิชาเทคโนโลยีการประมง คณะผลิตกรรมการเกษตร. หน้า 1-2.

ธีรพงษ์ จรัญญากรณ์. (2545). การใช้สาหร่ายช่อพริกไทย (*Caulerpa lentillifera*) เพื่อควบคุมคุณภาพน้ำ ในบ่อเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ. ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, ภาควิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม, บัณฑิตวิทยาลัย, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

มั่นสิน ตัณฑุลเวศม์ และ มั่นรักษ์ ตัณฑุลเวศม์. (2547). เคมีวิทยาของน้ำและน้ำเสีย. (พิมพ์ครั้งที่ 2). กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. หน้า 25/3-25/5.

รอยพิมพ์ อินต๊ะ. (2549). การบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการหมักดองผักโดยสาหร่ายสไปรูลิน่า. ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาการจัดการทรัพยากรการเกษตรและสิ่งแวดล้อม, โครงการบัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยแม่โจ้.

วิศวกรรมสถานแห่งประเทศไทย. (2545). คู่มือวิเคราะห์น้ำและน้ำเสีย. กรุงเทพฯ: วิศวกรรมสถานแห่งประเทศไทยในพระบรมราชูปถัมภ์. หน้า 140-177.

ศิราภรณ์ ชื่นบาล. (2550). การใช้สาหร่าย *Spirulina platensis* ในการบำบัดน้ำเสียจากฟาร์มสุกรและการนำกลับมาใช้ประโยชน์. งานวิจัย, ภาควิชาชีววิทยา, มหาวิทยาลัยแม่โจ้.

สมรักษ์ รอดเจริญ. (2549). การบำบัดน้ำเสียจากการเลี้ยงปลาตู้โดยวิธีทางชีวภาพ. ในงานประชุมวิชาการประมง ประจำปี 2549. หน้า 387-394.

สุธิดา ชื่นเจริญ. (2544). การใช้สาหร่าย *Spirulina* บำบัดน้ำทิ้งจากการหมักมูลสุกร. ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเทคโนโลยีการบริหารสิ่งแวดล้อม, บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยมหิดล.

Graham, L. E. and Wilcox, L.W. (2000). Algae. New york : Prentice-Hall. pp. 187-189.

Kaplan, D., Richmond, A. E., Dubinsky, Z. and Aaronson, S. (1990). Algae Nutrition. In: Richmond, A. (ed). CRC Handbook of Microalgae. Florida: CRC Press, Inc. pp. 147-198.

Oswald, W. J. (1998). The Role of Microalgae in Liquid Waste Treatment and Reclamation. In: Lembi, C.A. and Waaland, J. R. (eds). Algae and Human Affairs:. New York: Cambridge University Press. pp. 255-281.

Sigee, D. C. (2005). Fresh Water Microbiology. Southern Gate: John Wiley & sons. pp. 253-323.

❑❑❑❑❑

ว.วิทย. มข. 38(3) 386-395 (2553) KKU Sci. J.38(3) 386-395 (2010)

# ศึกษาอัตราการตกตะกอนของชั้นตะกอนบริเวณอ่าวปัตตานี โดยใช้เทคนิคการวัด ซีเซียม-137

# Determination of Recent Sedimentation Rates at Pattani Bay by Cs-137 Dating Technique

*พวงทิพย์ แก้วทับทิม* [1]


## บทคัดย่อ

การศึกษาหาอัตราการตกตะกอนบริเวณอ่าวปัตตานีโดยใช้เทคนิคการวัด ซีเซียม-137 ในตัวอย่างตะกอนดิน ซึ่งเก็บเมื่อ พ.ศ. 2545 จำนวน 9 ตำแหน่ง 405 ตัวอย่าง มาคำนวณอัตราการตกตะกอนจากอัตราส่วนของความหนาชั้นตะกอนต่อเวลาในช่วง ค.ศ. 1975 - 2005 พบว่า มีค่าเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5.44±0.10 ถึง 8.25±0.12 มิลลิเมตร/ปี บริเวณที่มีอัตราการตกตะกอนสูง คือ บริเวณ บ้านบูดี บ้านตะโละสะมิแล และบริเวณอ่าวบางปู ซึ่งอยู่ด้านในของอ่าว ส่วนบริเวณที่มีอัตราการตกตะกอนต่ำอยู่บริเวณปากอ่าว หากอัตราการตกตะกอนในอ่าวปัตตานียังคงอยู่ในสภาพนี้ต่อไป จะส่งผลให้อ่าวปัตตานีตื้นเขินและกลายเป็นผืนดินทั้งหมดในอีกประมาณ 200 ปีข้างหน้า

## Abstract

Sedimentation rate in Pattani Bay in 2002 was studied by determination of Cs-137 content in 405 samples collected from 9 locations at Pattani Bay. The Cs-137 contour of sediment was used to calculate the sedimentation rate from 1975-2005. It was found that the sedimentation rate was in the range of 5.44±0.10 - 8.25±0.12 mm. per year. The high sedimentation rate was found in the Ban Budee, Ban Talho Samila and Aou Bangpu while low rate was found in the Pattani Bay mouth area. If the sedimentation rate in Pattani Bay exists in the range found, Pattani Bay possibly shallows and eventually turns to be land in the next 200 years.


**คำสำคัญ** : อ่าวปัตตานี ซีเซียม-137 อัตราการตกตะกอน

**Keywords** : Pattani bay, Cs-137, Sedimentation rate

[1] ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.เมือง จ.ปัตตานี 94000

E-mail: pranglek@bunga.pn.psu.ac.th

**บทนำ**

อ่าวปัตตานีเป็นส่วนหนึ่งของจังหวัดปัตตานี มีเนื้อที่ประมาณ 74 ตารางกิโลเมตร ทางด้านเหนือของอ่าวมีแหลมโพธิ์หรือแหลมตาชี ซึ่งยาวประมาณ 20 กิโลเมตร ยื่นขนานไปกับแนวชายฝั่งของแผ่นดินใหญ่ในทิศตะวันออก - ตะวันตก ปากอ่าวเปิดสู่อ่าวไทยทางทิศตะวันตก ในเขตอำเภอเมืองปัตตานี อ่าวกว้างประมาณ 4 กิโลเมตร ระยะทางจากปากอ่าวถึงส่วนในของอ่าวประมาณ 12 กิโลเมตร (ปรียา วิริยานนท์ และคณะ, 2541) ลักษณะโดยทั่วไปของอ่าวปัตตานี เป็นเขตน้ำกร่อยและเป็นพื้นที่ชุ่มน้ำที่มีความสำคัญแห่งหนึ่งของประเทศไทยและเอเชีย ลักษณะทางธรณีสัณฐานของอ่าวปัตตานีเป็นแบบสันดอนจะงอย เกิดจากตะกอนชายฝั่งเคลื่อนตัวมาทางตะวันออกปิดกั้นบริเวณก้นลึกสุดของอ่าว พื้นที่รอบอ่าวปัตตานีมีความอุดมสมบูรณ์ สภาพทางภูมิศาสตร์เหมาะแก่การเป็นที่อยู่อาศัยของสัตว์น้ำ ชุมชนรอบอ่าวปัตตานีจึงประกอบอาชีพประมงเป็นหลัก แม่น้ำที่นำน้ำจืดไหลลงสู่อ่าวปัตตานี คือ แม่น้ำปัตตานี มีต้นกำเนิดจากภูเขาในเขตอำเภอเบตง จังหวัดยะลา ยาวประมาณ 210 กิโลเมตร ไหลลงสู่อ่าวปัตตานีที่อำเภอเมืองปัตตานี และแม่น้ำยะหริ่ง มีต้นกำเนิดจากภูเขาในเขตอำเภอมายอ จังหวัดปัตตานี ไหลลงสู่อ่าวปัตตานีที่ก้นอ่าวในเขตอำเภอยะหริ่ง แม่น้ำทั้งสองนอกจากจะทำให้น้ำในอ่าวเป็นน้ำจืดแล้ว ยังได้พัดพานำเอาธาตุอาหารไหลลงสู่อ่าว ทำให้เกิดการทับถมของตะกอนชายฝั่งทะเล อ่าวปัตตานีเป็นบริเวณเชื่อมต่อระหว่างบนบกกับทะเล เป็นบริเวณที่มีบทบาทของน้ำขึ้นน้ำลง คลื่น ตลอดจนการทับถมของตะกอนแร่ธาตุและสัตว์หน้าดินต่าง ๆ ทำให้อ่าวปัตตานีเป็นแหล่งที่มีความอุดมสมบูรณ์ตามธรรมชาติ มีความหลากหลายทางชีวภาพ เป็นแหล่งอาหาร แหล่งเพาะพันธุ์สัตว์น้ำ แหล่งอนุบาลสัตว์น้ำวัยอ่อน และเป็นแหล่งเศรษฐกิจที่สำคัญของจังหวัดปัตตานี (ปิยะ กิจถาวร, 2542) อ่าวปัตตานีเป็นอ่าวที่ตื้น ภายในอ่าวมีความลึกเฉลี่ยประมาณ 1.5 เมตร (ประยงค์ โขขัด, 2541) และจากการสำรวจข้อมูลพื้นฐานของอ่าวปัตตานี โดยปรียา วิริยานนท์ และคณะ (2541) พบว่า อ่าวปัตตานีมีความลึกเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.76-2.22 เมตร ยกเว้นบริเวณร่องน้ำจากปากอ่าวเข้าสู่อ่าวปัตตานี ซึ่งเป็นเส้นทางเดินเรือจะมีความลึกมากกว่า 4 ม. จะเห็นว่าอ่าวปัตตานีเป็นอ่าวที่มีความลึกน้อย ดังนั้น การศึกษาอัตราการตกตะกอนในอ่าวปัตตานีเป็นปัจจัยที่สำคัญ เนื่องจากอ่าวปัตตานีเป็นพื้นที่ที่มีการพัดพาและเกิดการทับถมของตะกอนจากแหล่งต่าง ๆ ซึ่งส่งผลให้อ่าวตื้นเขินขึ้นเรื่อยๆ หากการตกตะกอนในอ่าวมีอัตราที่สูง ซึ่งจากการสร้างแบบจำลองการเปลี่ยนแปลงของอ่าวปัตตานีของ คณิต ไข่มุกด์ (2539) กล่าวว่า อ่าวปัตตานีอาจจะปิดได้ในช่วง 24 ปีข้างหน้า ดังนั้น จึงอาจมีความจำเป็นต้องทำการขุดลอกตะกอนในระยะเวลาอันสั้น เพื่อไม่ให้อ่าวเกิดการตื้นเขินอันจะส่งผลต่อความหลากหลายของสิ่งมีชีวิต ระบบนิเวศ และผลกระทบต่อความเป็นอยู่และการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจของจังหวัดปัตตานีได้

การศึกษาอัตราการตกตะกอนของอ่าวปัตตานีโดยวิธีวัดกัมมันตภาพรังสีจาก ซีเซียม-137 ซึ่งเป็นกัมมันตรังสีที่เกิดจากการใช้ระเบิดปรมาณูในสงครามตั้งแต่ปี ค.ศ. 1945 จะทำให้ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงระดับความลึกของอ่าว อันเนื่องมาจากการทับถมตัวของตะกอนในอ่าวซึ่งเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทั้งนี้เพื่อเป็นประโยชน์ในการพัฒนา ป้องกัน และหามาตรการแก้ไขปัญหาที่อาจเกิดขึ้นเนื่องจากการตื้นเขินของอ่าวปัตตานี หรือเพื่อประโยชน์ในการวางแผนการใช้พื้นที่บริเวณต่างๆ ให้มีความเหมาะสม และเกิดประโยชน์สูงสุดต่อไป

ซีเซียม-137 เป็นฝุ่นกัมมันตรังสีสังเคราะห์ (Artificial fallout) มีค่าครึ่งชีวิต 30 ปี และมีแหล่งมาจากการทดสอบอาวุธนิวเคลียร์ ได้ถูกตรวจพบว่ามีการสะสมตัวในตะกอนตั้งแต่ปี ค.ศ. 1945 เนื่องจากได้มีการใช้ระเบิดปรมาณูเป็นครั้งแรกที่เมืองฮิโรชิมา ประเทศญี่ปุ่น และหลังจากนั้นก็ได้ทำการทดลองใช้ระเบิดปรมาณูมาตลอด ทำให้ซีเซียม-137 เกิดการ

สะสมตัวเรื่อยมา โดยในปี ค.ศ. 1963 พบว่า มีปริมาณของซีเซียม-137 เพิ่มขึ้นสูงสุด และในกรณีการเกิดอุบัติเหตุโรงไฟฟ้าเชอโนบิลในปี ค.ศ. 1986 ก็มีผลทำให้ปริมาณซีเซียม-137 เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน (เทิดทูน ทองเจิม, 2546) ฝุ่นกัมมันตรังสีสังเคราะห์ของซีเซียม-137 ได้ฟุ้งกระจายไปในชั้นบรรยากาศทั่วโลก และตกลงมาปกคลุมผิวโลกทั้งที่เป็นพื้นดินและพื้นน้ำ ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1945 เรื่อยมา เมื่อผิวดินเกิดการกัดเซาะและพังทลายน้ำก็จะชะล้างเอาฝุ่นกัมมันตรังสีเหล่านี้ลงไปสู่แหล่งน้ำ กลายเป็นตะกอนที่ปกคลุมท้องน้ำ ทำให้สามารถใช้หาอายุของตะกอนที่เกิดขึ้นหลังจากนั้นได้ ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาได้มีการทดลองที่น่าเชื่อถือจำนวนมากที่แสดงให้เห็นว่า ค่าที่ได้จากการวัดกัมมันตรังสีของ ซีเซียม-137 นั้นมีความสัมพันธ์กับการสะสมตะกอน การวัดการสลายตัวให้รังสีแกมมาของ ซีเซียม-137 ที่พลังงาน 662 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์นั้น สามารถทำได้สะดวกและเป็นการวัดแบบไม่ทำลายตัวอย่าง ทำให้สามารถเก็บตัวอย่างไว้ใช้ประโยชน์ต่อไปได้ เทิดทูน ทองเจิม (2546) กล่าวว่า ได้มีการศึกษาการตกตะกอนของศตวรรษที่ 19 - 20 ในทะเลสาบที่เป็นกรด โดยใช้ ซีเซียม-137 และ ตะกั่ว-210 จะให้ค่าอัตราการตกตะกอนที่สอดคล้องกัน และจะตรวจพบซีเซียม-137 ปริมาณสูงที่ผิวหน้าของตะกอนอันเป็นประโยชน์อย่างมากในการหาอายุของตะกอนที่เกิดขึ้นภายหลังปี ค.ศ. 1950 ผู้ที่ทำการศึกษาอัตราการตกตะกอนโดยการตรวจวัด ซีเซียม-137 ได้แก่ Kumar et al. (1999) ได้ใช้เทคนิคการกำหนดอายุจากไอโซโทปรังสี ตะกั่ว-210 และ ซีเซียม-137 โดยใช้หัววัด Hyperpure Germanium (HPGe) ทำการศึกษารูปแบบและอัตราการตกตะกอนของทะเลสาบไนนิ (Naini) ประเทศอินเดีย พบอัตราการตกตะกอนคงที่ในบางบริเวณเท่ากับ 0.122 กรัม/ตารางเซนติเมตร และบางบริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลงอยู่ในอัตรา 0.026 - 0.421 กรัม/ตารางเซนติเมตร Carroll et al. (1999) ได้ทำการแบ่งชั้นอายุของก้นทะเลสาบไบคอล โดยใช้ไอโซโทป ตะกั่ว-210 และ ซีเซียม-137 พบว่า อัตราการตกตะกอนในปี ค.ศ.1957 เท่ากับ 0.38 เซนติเมตร./ปี และปี ค.ศ.1980 เท่ากับ 0.22 เซนติเมตร./ปี สำหรับในเมืองไทย ธวัช ชิตตระการ และคณะ (2539) ได้ทำการศึกษาอัตราการตกตะกอนในทะเลสาบสงขลาด้วยเทคนิคไอโซโทปรังสี โดยเก็บตัวอย่าง 50 จุด ในทะเลสาบสงขลา แล้วนำตัวอย่างที่ได้มาวัดหาขนาดกัมมันตรังสีของ ซีเซียม-137 ด้วยหัววัดรังสีแบบสารกึ่งตัวนำ HPGe ได้ความสัมพันธ์ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะการสะสมตัวของ ซีเซียม-137 ในตะกอนที่ระดับความลึกต่างๆ

ในส่วนของการวิจัยครั้งนี้ได้หาอัตราการตกตะกอนโดยวิธีวัดกัมมันตรังสีของ ซีเซียม-137 ในอ่าวปัตตานี โดยทำการเจาะดินตะกอนลงไปในผิวดินให้ได้ดินตะกอนลักษณะทรงกระบอก แล้วนำดินตะกอนนั้นมาทำการแบ่งเป็นชั้น (หนา 1 ซม.) ตามความลึก อบให้แห้งแล้วนำไปหาปริมาณ ซีเซียม-137 ณ ความลึกต่างๆ ของแต่ละตำแหน่งที่เก็บตัวอย่างตะกอน ชั้นที่พบ ซีเซียม-137 เป็นชั้นสุดท้ายก็จะเป็นตะกอนที่ตกตะกอนในปี ค.ศ.1945 (เมื่อ 57 ปีที่แล้ว) ทำให้สามารถหาอัตราการตกตะกอนของตะกอนในอ่าวปัตตานีได้ โดยนำระดับความลึกของดินตะกอนที่พบ ซีเซียม-137 ชั้นสุดท้าย หารด้วย ระยะเวลาตั้งแต่ปี ค.ศ.1945 จนถึงปัจจุบัน ก็จะได้อัตราการตกตะกอนต่อปี และสามารถคาดคะเนระยะเวลาที่อ่าวปัตตานีจะตื้นเขินกลายเป็นผืนดินทั้งหมดได้ อันจะทำให้เกิดประโยชน์กับหน่วยงานที่เกี่ยวข้องที่จะนำมาใช้ในการแก้ปัญหาการตื้นเขินของอ่าวปัตตานี ตลอดจนวางแผนขุดลอกชั้นตะกอนอ่าว เพื่อให้อ่าวปัตตานีเป็นแหล่งรวมของสัตว์น้ำที่อุดมสมบูรณ์ตลอดไป

## วิธีการวิจัย

การศึกษาหาอัตราการตกตะกอนในอ่าวปัตตานี ได้ดำเนินการดังนี้

**1. กำหนดตำแหน่งที่ทำการศึกษา**

ทำการเก็บตัวอย่างตะกอน โดยเลือกตำแหน่งพิกัดให้ครอบคลุมพื้นที่อ่าวปัตตานี จำนวน

ทั้งสิ้น 9 ตำแหน่ง (รูปที่ 10) โดยใช้เครื่องบอกพิกัดทางภูมิศาสตร์ (GPS) ยี่ห้อ Garmin รุ่น GPS12XL USA เป็นตัวระบุตำแหน่งที่ถูกต้อง ดังนี้

1) สถานีมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี
2) สถานีรูสะมิแล
3) สถานีปลายแหลมตาชี
4) สถานีแหลมตาชี
5) สถานีบ้านบูดี
6) สถานีบ้านตะโล๊ะสะมิแล
7) สถานีบ้านดาโต๊ะ
8) สถานีบ้านตันหยงลูโล๊ะ
9) สถานีบ้านแหลมนก

ทุกสถานีอยู่ใน อำเภอเมือง จังหวัดปัตตานี

**2. การเก็บตัวอย่างตะกอนดิน**

วิธีการเก็บตัวอย่าง ใช้เครื่องเจาะเก็บตัวอย่างตะกอนชนิดมีปลอกโลหะ เส้นผ่านศูนย์กลาง 8 เซนติเมตร สูง 60 เซนติเมตร ทำการกดให้จมลงไปในตะกอนดินอ่าวปัตตานี โดยให้ตัวเจาะจมลงไปในดินประมาณ 40 - 60 เซนติเมตร ล็อคฝาปิดแล้วนำตัวอย่างขึ้นมาจากน้ำ วางปลอกโลหะในลักษณะตั้งตรง เพื่อไม่ให้ตัวอย่างตะกอนถูกรบกวน หรือเกิดการเปลี่ยนรูปแบบการเรียงตัวของชั้นตะกอนให้น้อยที่สุด เพื่อไม่ให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลำดับชั้นของตะกอน อันจะทำให้การหาอัตราการตกตะกอนคลาดเคลื่อนได้ เนื่องจากอ่าวปัตตานีเป็นพื้นที่ที่มีความลึกไม่มากนัก และตะกอนส่วนใหญ่เป็นตะกอนที่ไม่แข็งมาก จึงทำให้เก็บตัวอย่างได้ง่าย จากนั้นบันทึกตำแหน่งที่เก็บตัวอย่างลงบนแผนที่ โดยใช้เครื่องระบุพิกัดตำแหน่งจากดาวเทียม (GPS) และเขียนรหัสตำแหน่งที่เก็บลงบนกระเปาะเก็บตัวอย่าง

**3. การเตรียมตัวอย่างตะกอน**

นำกระเปาะบรรจุตัวอย่างตะกอนมาเปิดออก แกะตัวอย่างตะกอนออกมาแล้วตั้งทิ้งไว้ให้แห้งพอหมาดๆ โดยวางกระเปาะตัวอย่างในแนวดิ่งเพื่อไม่ให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลำดับชั้นของตะกอน จากนั้นจึงนำแท่งตัวอย่างมาตัดแบ่งเป็นชั้นๆ ให้มีความหนาชั้นละ 1 เซนติเมตร โดยเฉลี่ยแล้วแต่ละแท่งตะกอนตัวอย่างจะสามารถแบ่งเป็นชิ้นย่อยๆ ได้ประมาณ 45 ชิ้น รวม 405 ชิ้น นำตัวอย่างตะกอนที่ตัดแบ่งแล้วไปอบเพื่อไล่ความชื้น ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างที่อบแห้งแล้วไปทำการบดให้ละเอียดเป็นผงเพื่อให้ตัวอย่างที่ได้เป็นเนื้อเดียวกัน นำไปร่อนด้วยตะแกรงเพื่อคัดเอาเฉพาะตะกอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางไม่เกิน 0.8 มิลลิเมตร บรรจุตัวอย่างที่บดละเอียดแล้วในกระปุกพลาสติก ปิดฝากระปุกให้สนิทโดยใช้เทปพันสายไฟพันรอบรอยต่อระหว่างฝากับตัวกระปุก ชั่งน้ำหนัก บันทึกรหัสและน้ำหนักของตัวอย่างตะกอนผงลงบนกระปุก แล้วนำไปวัดหาปริมาณกัมมันตภาพรังสีของ ซีเซียม-137

**4. การหาปริมาณกัมมันตภาพรังสี ซีเซียม-137**

1) วัดกัมมันตภาพรังสีสารมาตรฐาน โดยหาสเปกตรัมในช่วงพลังงานของ ซีเซียม-137 โดยการนำธาตุกัมมันตรังสีที่เป็นแหล่งกำเนิด ซีเซียม-137 ไปวางในหัววัดเป็นเวลา 20 นาที จะได้สเปกตรัมในช่อง 646 - 682 จากนั้นนำสารมาตรฐาน ซีเซียม-137 น้ำหนัก 40 กรัม ที่มีความแรงรังสี 3 ระดับ คือ 191.953, 76.781 และ 19.195 เบคเคอเรล/กรัม ไปทำการวัดรังสีแกมมาเพื่อหาพื้นที่ใต้กราฟในช่วงพลังงานของซีเซียม-137 (661.6 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์) โดยใช้หัววัดรังสีชนิดเรืองแสง (Scintillation detector, NaI (Tℓ)) ยี่ห้อ Canberra model 2007 USA ขนาด 3x3 นิ้ว ใช้เวลาในการวัดนาน 3 ชั่วโมง เขียนกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแรงรังสีกับพื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐาน

สมการหาปริมาณความเข้มข้นของ ซีเซียม-137 ในหน่วย (เบคเคอเรล/กรัม)

$$y = 2.8448*X \quad (1)$$

เมื่อ X คือ พื้นที่ใต้พีคสุทธิต่อมวล 1 กรัม

Y คือ ปริมาณความเข้มข้นของ ซีเซียม - 137

2) วัดกัมมันตภาพรังสีตัวอย่างตะกอนผง นำตัวอย่างตะกอนผง มาทำการวัดหาปริมาณรังสีในช่วงพลังงานเดียวกับสารมาตรฐาน ซีเซียม-137 ซึ่งใช้เวลาวัดตัวอย่างละ 3 ชั่วโมง เช่นเดียวกัน นำค่าของพื้นที่ใต้กราฟที่ได้มาหาปริมาณความเข้มข้นของรังสีซีเซียม-137 โดยเทียบกับกราฟมาตรฐาน

3) เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกัมมันตภาพรังสีที่หาได้ของแต่ละสถานีที่เก็บตัวอย่างกับค่าความลึก จะได้กราฟแสดงค่าของขนาดกัมมันตภาพรังสีของ ซีเซียม-137 ณ ความลึกต่างๆ ซึ่งจะแสดงให้เห็นถึงลักษณะการสะสมตัวของซีเซียม-137 ที่ระดับความลึกต่างๆ และระดับความลึกของตะกอนดินที่พบ ซีเซียม-137 เป็นชั้นสุดท้าย

**5. การหาอัตราการตกตะกอน**

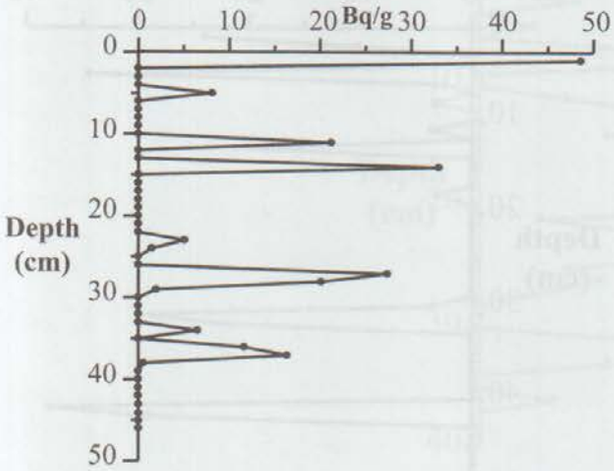
นำระดับความลึกของดินตะกอนที่พบ ซีเซียม-137 เป็นชั้นสุดท้าย จากการศึกษาโดยใช้โดยใช้หัววัดรังสีชนิดเรืองแสง (Scintillation detector, NaI (Tℓ)) เปรียบเทียบกับการใช้หัววัดเยอมาเนียมบริสุทธิ์สูง (HPGe) แล้วหารด้วยช่วงเวลาที่พบ ซีเซียม-137 จนถึงปัจจุบัน (ปี ค.ศ. 1945 จนถึงปัจจุบัน ค.ศ. 2002 รวม 57 ปี) ดังสมการ

$$\text{อัตราการตกตะกอน} = \frac{\text{ระดับความลึกของดินตะกอนที่พบ ซีเซียม-137 เป็นชั้นสุดท้าย}}{\text{ช่วงเวลาที่พบ ซีเซียม-137 จนถึงปัจจุบัน}} \quad \text{.....(2)}$$

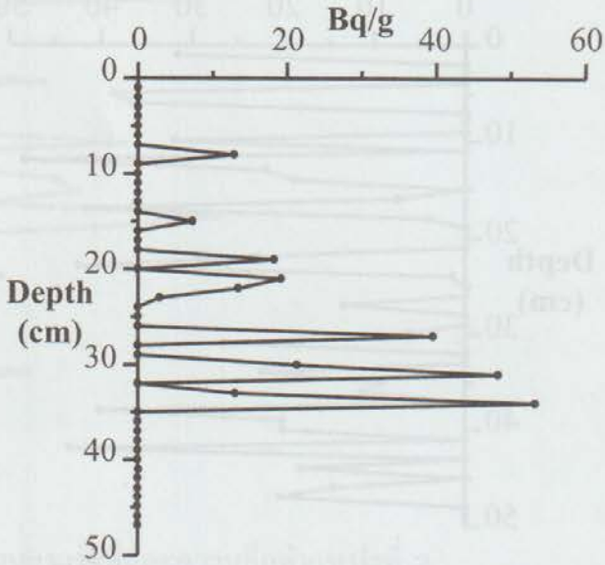
## ผลการทดลอง

ผลจากการศึกษาหาปริมาณกัมมันตภาพรังสีและอัตราการตกตะกอนโดยวิธีวัดกัมมันตรังสีจากซีเซียม-137 ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแรงรังสีแกมมาของ ซีเซียม-137 กับระดับความลึกของดินตะกอน ที่ระดับความลึกจากผิวดินทุกๆ 1 เซนติเมตร จากตำแหน่งที่ทำการเก็บตัวอย่างตะกอนบริเวณอ่าวปัตตานี จำนวน 9 ตำแหน่ง ไว้ในรูปที่ 1 และได้แสดงผลจากการคำนวณหาอัตราการตกตะกอนในอ่าวปัตตานี ไว้ในตารางที่ 1 และในแผนที่คอนทัวร์อัตราการตกตะกอนในอ่าวปัตตานีในรูปที่ 10

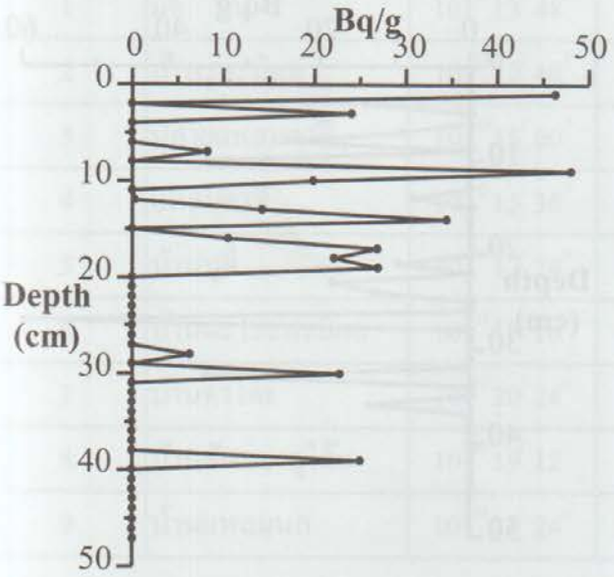
ผลการวิเคราะห์อัตราการตกตะกอนในอ่าวปัตตานี ซึ่งได้เก็บตัวอย่างตะกอนในบริเวณอ่าวปัตตานี จำนวน 9 ตำแหน่ง โดยใช้วิธีวัดรังสีแกมมาจาก ซีเซียม-137 ด้วยหัววัดรังสีชนิดเรืองแสง (Scintillation detector, NaI (Tℓ)) เปรียบเทียบกับการใช้หัววัดเยอมาเนียมบริสุทธิ์สูง (HPGe) พบว่าให้ผลใกล้เคียงกัน นั่นคืออัตราการตกตะกอนในอ่าวปัตตานีในช่วง 57 ปีที่ผ่านมา คือ ตั้งแต่ ค.ศ.1945 ถึง ค.ศ.2002 จากการศึกษาด้วยหัววัดรังสีชนิดเรืองแสง (Scintillation detector, NaI (Tℓ)) มีค่าอยู่ในช่วง 5.44±0.10 ถึง 8.25±0.12 มิลลิเมตร/ปี โดยมีอัตราการตกตะกอนเฉลี่ยเท่ากับ 6.65±0.11 มิลลิเมตร/ปี บริเวณที่มีอัตราการตกตะกอนสูง คือ บริเวณบ้านบูดี และบ้านตะโละสะมิแล มีอัตราการตกตะกอนเท่ากับ 8.25±0.12 และ 7.37±0.11 มิลลิเมตร/ปี ตามลำดับ โดยอัตราการตกตะกอนทางฝั่งตะวันออกบริเวณอ่าวบางปูจะมีปริมาณสูงกว่าฝั่งตะวันตกบริเวณแหลมตาชี อัตราการตกตะกอนต่ำสุดอยู่บริเวณแหลมตาชี โดยมีอัตราการตกตะกอนเท่ากับ 5.44±0.10 มิลลิเมตร/ปี ซึ่งใกล้เคียงกับการศึกษาด้วยหัววัดรังสีชนิดเยอมาเนียมบริสุทธิ์สูง (HPGe) ซึ่งมีค่าอัตราการตกตะกอนของอ่าวปัตตานีเฉลี่ยเป็น 7.3 มิลลิเมตร/ปี ทั้งนี้การที่อัตราการตกตะกอนเฉลี่ยของอ่าวปัตตานีต่างกันเนื่องจากประสิทธิภาพของหัววัดต่างกัน โดยหัววัดรังสีชนิดเรืองแสงจะมีค่าสูงกว่า สำหรับความเข้มข้นของรังสีแต่ละสถานีมีลักษณะการกระจายไม่แน่นอนขึ้นอยู่กับปริมาณการสะสมของรังสีในแต่ละปี



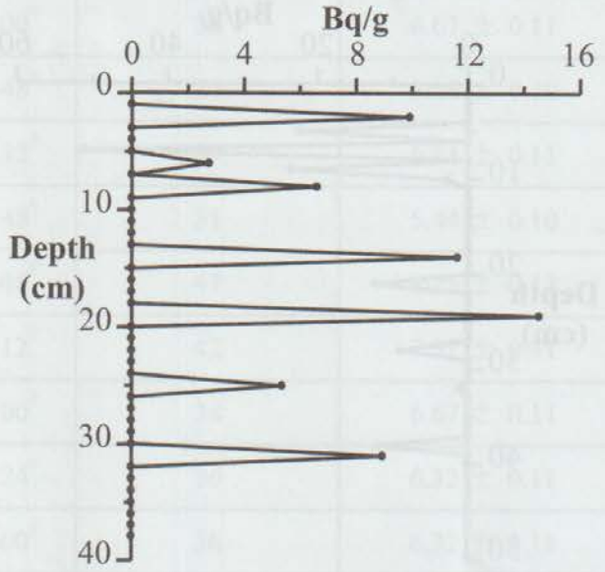

รูปที่ 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแรงรังสี ความลึกตำแหน่งที่ 1



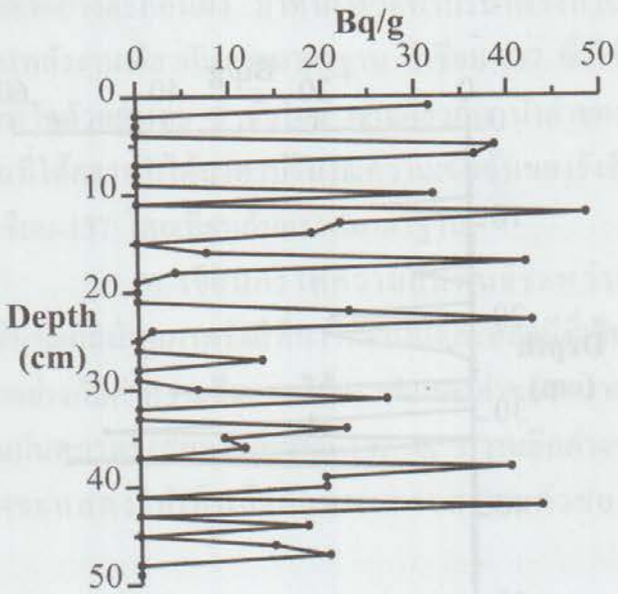

รูปที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแรงรังสี และและความลึกตำแหน่งที่ 2



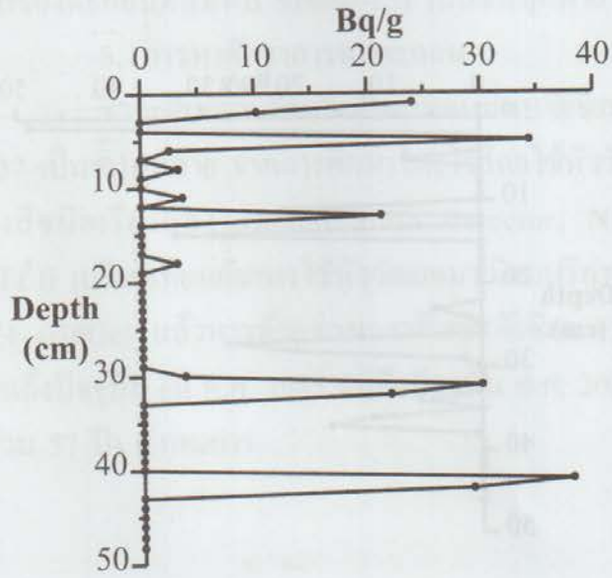

รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแรงรังสี ความลึกตำแหน่งที่ 3



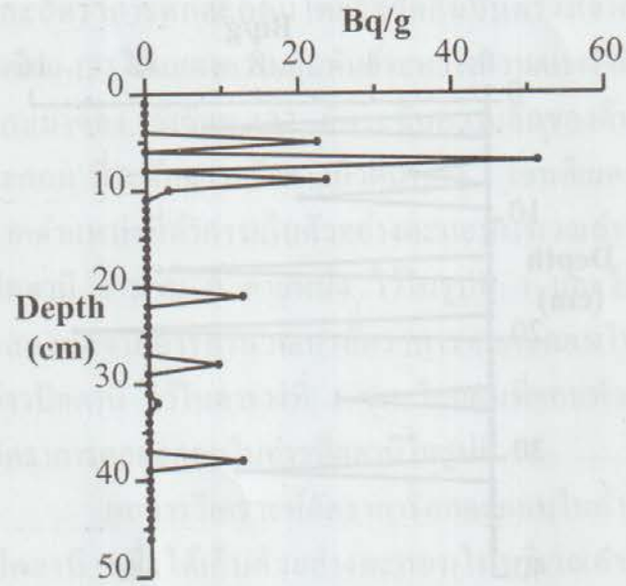

รูปที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแรงรังสี และความลึกตำแหน่งที่ 4



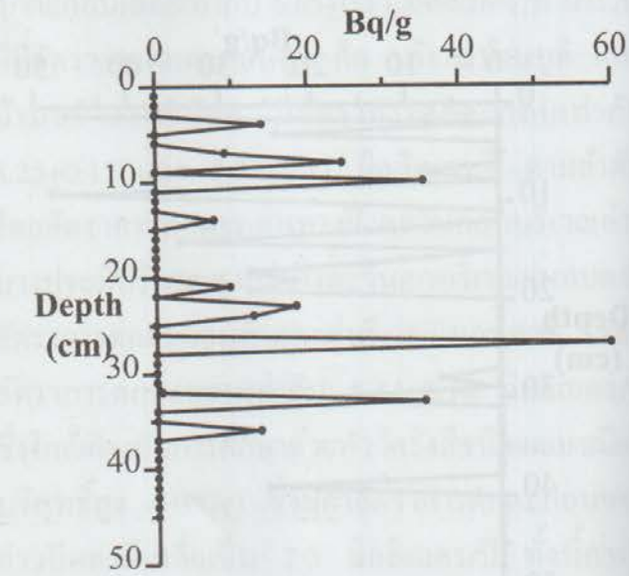

**รูปที่ 5** แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าความแรงรังสี และความลึกตำแหน่งที่ 5



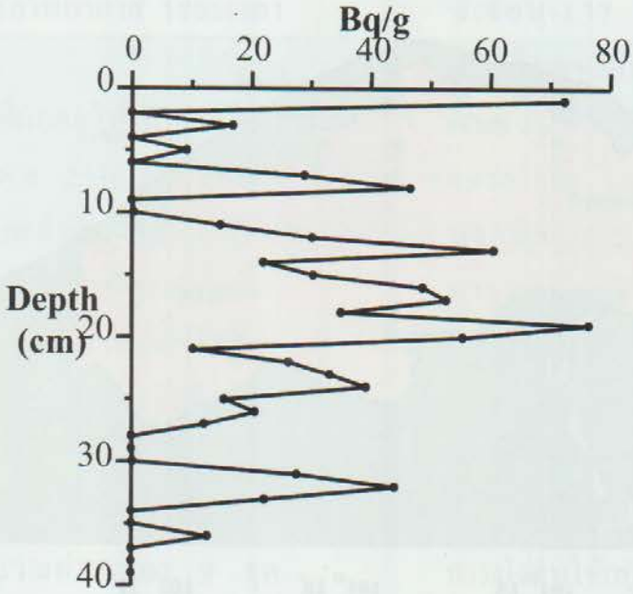

**รูปที่ 6** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแรงรังสี และความลึกตำแหน่งที่ 6




**รูปที่ 7** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแรงรังสี ความลึกตำแหน่งที่ 7



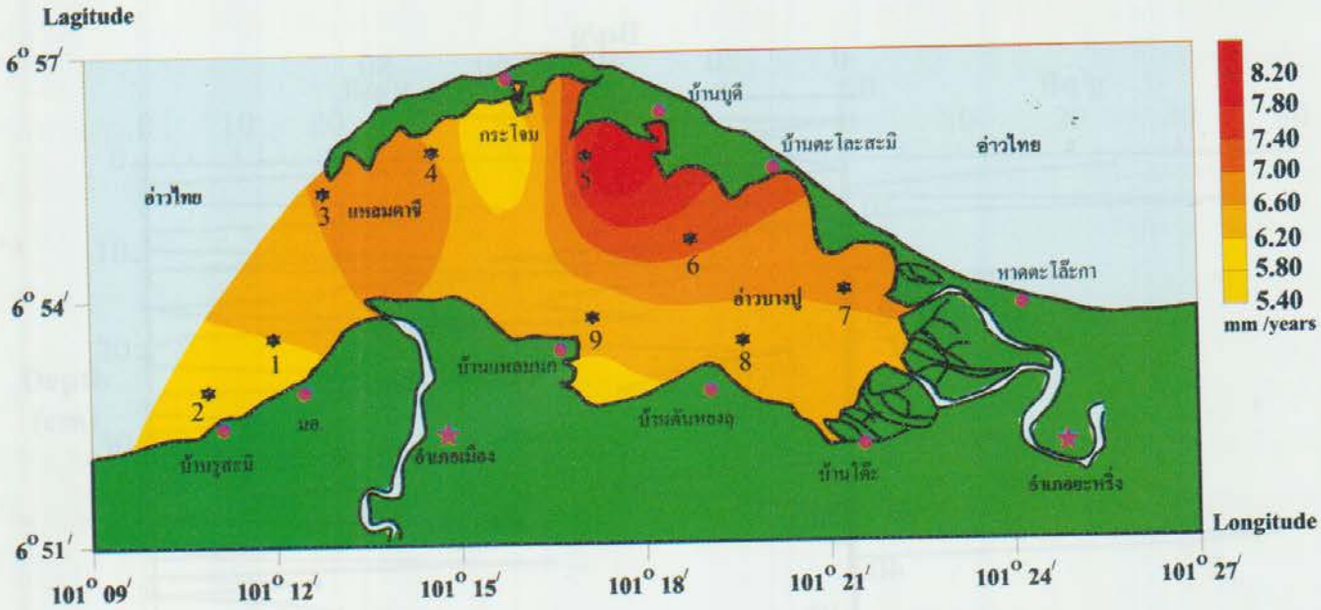

**รูปที่ 8** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแรงรังสี และความลึกตำแหน่งที่ 8




**รูปที่ 9** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแรงรังสีและความลึกตำแหน่งที่ 2

**ตารางที่ 1** อัตราการตกตะกอนของอ่าวปัตตานี

| Station | | Longitude | Latitude | Depth of Cs-137 | Sedimentation rates |
|---|---|---|---|---|---|
| Pointe | Place | | | (เซนติเมตร) | (มิลลิเมตร/ปี) |
| 1 | มอ. | 101° 13′ 48″ | 6° 54′ 00″ | 38 | 6.67 ± 0.11 |
| 2 | บ้านรูสะมิแล | 101° 12′ 40″ | 6° 52′ 48″ | 34 | 5.96 ± 0.10 |
| 3 | ปลายแหลมตาชี | 101° 15′ 00″ | 6° 55′ 12″ | 39 | 6.84 ± 0.11 |
| 4 | แหลมตาชี | 101° 15′ 36″ | 6° 55′ 48″ | 31 | 5.44 ± 0.10 |
| 5 | บ้านบูดี | 101° 17′ 24″ | 6° 55′ 48″ | 47 | 8.25 ± 0.12 |
| 6 | บ้านตะโละสะมิแล | 101° 18′ 16″ | 6° 55′ 12″ | 42 | 7.37 ± 0.11 |
| 7 | บ้านดาโต๊ะ | 101° 20′ 24″ | 6° 54′ 00″ | 38 | 6.67 ± 0.11 |
| 8 | บ้านตันหยงลูโล๊ะ | 101° 19′ 12″ | 6° 53′ 24″ | 36 | 6.32 ± 0.11 |
| 9 | บ้านแหลมนก | 101° 17′ 24″ | 6° 54′ 00″ | 36 | 6.32 ± 0.11 |
| | | | | **เฉลี่ย** | **6.65 ± 0.11** |




**รูปที่ 10** แผนที่คอนทัวร์แสดงอัตราการตกตะกอนอ่าวปัตตานี ในปี 2002

## สรุปผลการทดลองและวิจารณ์ผล

จากการวิจัยครั้งนี้สรุปได้ว่า อัตราการตกตะกอนเฉลี่ยในอ่าวปัตตานีมีค่าเท่ากับ 6.65±0.11 มิลลิเมตร/ปี ซึ่งหากอัตราการตกตะกอนในอ่าวปัตตานียังคงอยู่ในสภาพนี้ต่อไป จะส่งผลให้อ่าวปัตตานีตื้นเขินและกลายเป็นผืนดินได้ในอีกประมาณ 200 ปีข้างหน้า ปัจจัยที่ส่งผลให้อัตราการตกตะกอน ณ ตำแหน่งต่างๆ ในอ่าวปัตตานีไม่เท่ากัน มาจากสภาพทางภูมิศาสตร์ของพื้นที่รอบอ่าวปัตตานี อันได้แก่ ความลึกของน้ำในอ่าวปัตตานี ความแรงของกระแสน้ำในอ่าว อิทธิพลของน้ำขึ้นน้ำลง ทางฝั่งตะวันออกได้รับอิทธิพลจากกระแสน้ำในแม่น้ำยะหริ่งพัดพาตะกอนจากแม่น้ำลงมาในอ่าว ประกอบกับเป็นบริเวณป่าชายเลน มีพืชน้ำทับถมกันมาก ส่งผลให้บริเวณอ่าวบางปูมีอัตราการตกตะกอนที่ค่อนข้างสูง สำหรับบริเวณปากแม่น้ำปัตตานีมีอัตราการตกตะกอนต่ำเมื่อเทียบกับปากแม่น้ำยะหริ่ง เนื่องจากบริเวณปากแม่น้ำปัตตานีเป็นเส้นทางคมนาคมของเรือประมง ทำให้มีการขุดลอกร่องน้ำเพื่อการเดินเรือ ส่งผลให้ได้ค่าที่ต่ำกว่าที่ควรจะเป็นได้ ส่วนทางฝั่งตะวันตกด้านแหลมตาชีมีอัตราการตกตะกอนต่ำ เนื่องจากเป็นบริเวณปากอ่าว กระแสน้ำที่มีกำลังแรงจากอ่าวไทยพัดผ่านเข้ามาบริเวณดังกล่าว ทำให้ตะกอนตกทับถมได้น้อย กระแสน้ำจะพัดพาตะกอนเข้ามาภายในอ่าวเป็นส่วนใหญ่ ประกอบกับบริเวณปากอ่าวมีความลึกมากทำให้การตกตะกอนทับถมเกิดได้น้อยลง ด้านปลายแหลมตาชีจะมีอัตราการตกตะกอนที่สูงเมื่อเทียบกับด้านในของแหลมตาชี เนื่องจากได้รับอิทธิพลจากการพัดพาเอาตะกอนมาจากอ่าวไทย ทำให้มีตะกอนทรายจมตัวทับถมตัวบริเวณปลายแหลมมากกว่าด้านในของแหลม ส่งผลให้ปลายแหลมงอกยาวขึ้น ซึ่งในอนาคตหากสภาพการตกตะกอนยังคงสภาพเดิมต่อไปอาจส่งผลให้อ่าวปิดได้ ส่วนบริเวณบ้านบูดี และบ้านตะโละสะมิแล มีอัตราการตกตะกอนที่สูงกว่าบริเวณอื่น เนื่องจากบริเวณดังกล่าวอยู่ด้านในของอ่าว ทำให้มีการรบกวนจากกระแสน้ำน้อย ส่งผลให้ตะกอนที่พัดพามาจากทะเลและจากแม่น้ำสามารถจมตัวได้ง่ายกว่าบริเวณอื่น

## ข้อเสนอแนะ

1. อ่าวปัตตานีเป็นอ่าวที่ตื้น ทำให้การศึกษาข้อมูลบางประเภทเกิดความคลาดเคลื่อนได้ ปัจจัยที่ควรคำนึงถึงในการเก็บข้อมูลแต่ละครั้ง คือ การ

เปลี่ยนแปลงของน้ำขึ้นน้ำลง สภาพอากาศ ระยะเวลาที่ใช้ในการศึกษาและเก็บข้อมูล

2. การสร้างเขื่อนดินยื่นออกไปในทะเล โดยเริ่มจากปลายแหลมตาชี ในปี พ.ศ. 2538 จะส่งผลให้ปริมาณตะกอนที่พัดมาจากอ่าวไทยด้านตะวันออกลดลง และการขุดลอกร่องน้ำให้เรือประมงเข้ามายังแม่น้ำปัตตานี ทำให้ปริมาณตะกอนบริเวณร่องน้ำเกิดการฟุ้งกระจาย อาจส่งผลให้การวัดปริมาณรังสีคลาดเคลื่อนได้

3. การเก็บตัวอย่างตะกอน ใช้วิธีการเก็บแบบสุ่มโดยเลือกให้ครอบคลุมบริเวณอ่าวเพียง 9 จุด ซึ่งเมื่อเทียบกับพื้นที่ของอ่าวจะเห็นว่าตัวอย่างที่เก็บมามีปริมาณน้อย และเป็นการเก็บเพียงครั้งเดียวทำให้ไม่มีการเปรียบเทียบความคลาดเคลื่อนซึ่งอาจเกิดขึ้นได้ การวางระบบเก็บตัวอย่างให้ครอบคลุมพื้นที่อ่าวมากขึ้นจะช่วยให้การศึกษาถูกต้องยิ่งขึ้น

4. การเลี้ยงหอยและการหาหอยในอ่าวปัตตานี จะทำให้เกิดการฟุ้งกระจายและเกิดการเปลี่ยนแปลงลำดับชั้นของตะกอนบริเวณผิวดินได้

5. อ่าวปัตตานีมีคลื่นลมรบกวนระหว่างเก็บตัวอย่าง อาจทำให้ตัวอย่างตะกอนมีการรบกวนเกิดขึ้นได้

6. ควรมีการศึกษาอัตราการตกตะกอนของอ่าวปัตตานีในอนาคตเป็นระยะๆ เพื่อได้ทราบแนวโน้มของอัตราการตกตะกอนว่าเป็นไปในลักษณะใด เพื่อจะได้วางแผนแก้ปัญหาที่จะตามมาได้แต่เนิ่นๆ

## เอกสารอ้างอิง


คณิต ไข่มุกด์. (2541). แบบจำลองการเปลี่ยนแปลงของชายฝั่งรอบอ่าวปัตตานี. ปัตตานี : คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. สงขลา. (ระหว่างตีพิมพ์)

เทิดทูน ทองเจิม. (2546). อัตราการสะสมตัวของตะกอนบริเวณทะเลสาปสงขลาโดยใช้ไอโซโทปซีเซียม-137. วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. สงขลา. (ระหว่างตีพิมพ์)

ธวัช ชิตตระการ ไตรภพ ผ่องสุวรรณ ไพบูลย์ นวลนิล และ เทิดทูน ทองเจิม. (2539). การหาอัตราการตกตะกอนในทะเลสาบสงขลาด้วยเทคนิคไอโซโทปรังสี. สงขลา : มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. (ระหว่างตีพิมพ์)

ปิยะ กิจถาวร. (2542). บทบาทของชุมชนประมงพื้นบ้านในการจัดการทรัพยากรชายฝั่ง และการบังคับใช้กฎหมายในพื้นที่รอบอ่าวปัตตานี ศึกษากรณีบ้านตันหยงเปาว์ หมู่ที่ 4 ต.ท่ากำชำ อ.หนองจิก จ.ปัตตานี. ปัตตานี : คณะมนุษยศาสตร์และสังคมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. (ระหว่างตีพิมพ์)

ประยงค์ โขขัด. (2541). การประยุกต์ใช้ระบบสารสนเทศภูมิศาสตร์เพื่อการพัฒนาพื้นที่รอบอ่าวปัตตานี. ปัตตานี : มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

ปรียา วิริยานนท์ และ หะหรูม หีมสุหรี. (2541). รายงานการวิจัยโครงการวิจัยอ่าวปัตตานี ระยะที่ 2. ปัตตานี : มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. (ระหว่างตีพิมพ์)

Carrol, J., Williamson, M., Lerche, I., Karabanov, E. and Williams, D. F. (1999). Geochronology of Lake Baikal from Pb-210 and Cs-137 Radioisotopes. Applied Radiation and Isotopes. 50: 1105 - 1119.

Kumar, U. S., Navada, S. V., Rao, S. M. and Nachiappan, Rm. P. (1999). Determination of recent sedimentation rates and pattern in Lake Naini, India by Pb-210 and Cs-137 dating techniques. Applied Radiation and Isotope. 50: 97-105.

ว.วิทย. มข. 38(3) 396-403 (2553) KKU Sci. J.38(3) 396-403 (2010)

# สมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนและฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนผสมพอลีเอนิลีน

# The Capacitance Behavior of the Multiwall Carbon Nanotube Films and the Polyaniline/Multiwall Carbon Nanotube Films

*สมัคร์ พิมานแพง* [1]


## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้สร้างขั้วเก็บประจุไฟฟ้าความจุสูง (supercapacitor) จากท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนผสมกับพอลิเอนิลีนบนแผ่นสแตนเลส ค่าความจุไฟฟ้า (C) ของแต่ละฟิล์มถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการอัดประจุและคายประจุที่กระแสไฟฟ้าคงที่ 1 มิลลิแอมแปร์ โดยมีกรดซัลฟิวริกเจือจาง (0.5 M $H_2SO_4$) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ผลการทดลองพบว่า ฟิล์มที่มีส่วนผสมของพอลิเอนิลีนจะให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงกว่าฟิล์มท่อนาโนคาร์บอน ทั้งนี้เป็นเพราะว่าฟิล์มที่มีส่วนผสมของพอลิเอนิลีนจะใช้สองกระบวนการในการเก็บประจุ คือ double layer effect กับท่อนาโนคาร์บอนและ redox reaction กับพอลิเอนิลีน แต่ฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนจะใช้แค่กระบวนการ double layer effect เท่านั้น

## Abstract

The supercapacitor electrodes were fabricated from multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) and composite MWCNTs-polyaniline on a stainless steel. The capacitance of each electrode was measured by the constant current charge-discharge measurement with the diluted sulfuric acid (0.5 M $H_2SO_4$) as the electrolyte. It is found that the specific capacitance of the polyaniline/multi-walled carbon nanotubes films (0.2 g Polyaniline + 0.4 g MWCNTs) provides the highest specific capacitance (47 F/g). Due to two mechanisms were used for the composite films, a double layer effect with MWCNTs and a redox reaction with polyaniline, in storing energy.


**คำสำคัญ** : ตัวเก็บประจุไฟฟ้าความจุสูง ท่อนาโนคาร์บอน พอลิเอนิลีน

**Keywords** : Supercapacitors, Multiwall carbon nanotubes, Polyaniline

[1] ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40002

* E-mail: samukpi@kku.ac.th

## บทนำ

ตัวเก็บประจุไฟฟ้าความจุสูง (electrochemical capacitors หรือ supercapacitors) เป็นตัวเก็บประจุชนิดหนึ่งที่มีค่าความจุไฟฟ้าสูงกว่าตัวเก็บประจุทั่วไป ซึ่งมีค่าความจุสูงถึงหลักแสนฟารัด เป็นแหล่งเก็บพลังงานที่สามารถทำการอัดและคายประจุไฟฟ้าซ้ำๆ ได้เป็นจำนวนหลายพันรอบ โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุความจุสูงจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าสองแผ่นแช่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจะมีลักษณะโครงสร้างคล้ายโครงสร้างของแบตเตอรี่ ตัวเก็บประจุความจุสูงแตกต่างจากตัวเก็บประจุทั่วไปตรงที่ตัวเก็บประจุทั่วไปจะใช้ฉนวนในการแยกประจุ แต่ตัวเก็บประจุความจุสูงนั้น ประจุจะถูกแยกจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากตัวเก็บประจุความจุสูงมีค่าความหนาแน่นพลังงานมากและสามารถคายประจุได้เร็วจึงถูกนำไปประยุกต์ใช้งานร่วมกับแบตเตอรี่เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการจ่ายไฟของระบบ

การเก็บประจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุความจุสูงโดยหลักการ double layer effect พบว่า มีขีดจำกัด กลุ่มนักวิจัยหลายกลุ่มอย่างเช่น Qin et al. (2008); Hu et al. (2004); Chen et al. (2003) เป็นต้น ค้นพบว่า การผสมพอลิเมอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยา redox reaction กับอิเล็กโทรไลต์จะทำให้ค่าความจุไฟฟ้าของฟิล์มเพิ่มขึ้นถึงหลายร้อยฟารัดต่อกรัม (Qin et al., 2008; Hu et al., 2004; Chen et al., 2003; Khomenko1 et al., 2006; Mastragostino et al., 2001; Peng et al., 2008) พอลิเมอร์ที่ใช้ในการเพิ่มค่าความจุไฟฟ้ามีอยู่ด้วยกันหลายชนิด เช่น พอลิเอนิลีน (polyaniline) polypyrrole หรือ Poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) (PEDOT) พอลิเอนิลีนเป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง เพราะให้ค่าความจุไฟฟ้าที่สูงและมีกระบวนการผลิตที่ง่าย ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบผลการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนและฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนผสมพอลิเอนิลีนและผลของอัตราส่วนระหว่างท่อนาโนคาร์บอนกับพอลิเอนิลีนต่อความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้า

## วิธีการทดลอง

### การออกแบบและสร้างวงจรสำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า

วงจรที่ใช้ในการวัดค่าความจุไฟฟ้าจะถูกควบคุมผ่านทางคอมพิวเตอร์กับโปรแกรมที่เขียนเอง วงจรนี้ประกอบไปด้วยตัวต้านทาน (1 กิโลโอห์ม) ต่อเข้ากับตัวจ่ายไฟที่ควบคุมด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ แล้วต่อเข้ากับตัวเก็บประจุที่ต้องการวัดดังแสดงในรูปที่ 1 จากนั้นจะให้กระแสไฟฟ้าคงที่ค่าหนึ่ง ไหลผ่านตัว R ไปยังตัว C เรียกกระบวนการนี้ว่าการอัดประจุ (charge) ส่วนในกรณีการคายประจุ (discharge) วงจรนี้จะควบคุมให้กระแสไหลออกจากตัว C ในปริมาณที่คงที่ ซึ่งทั้งสองกรณีเราจะทำการวัดค่าความต่างศักย์ที่ตกคร่อมบนตัวเก็บประจุเทียบกับเวลาที่ทำการอัดหรือคายประจุเพื่อนำไปคำนวณหาค่าความจุไฟฟ้า (C) ตามความสัมพันธ์ข้างล่าง

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \qquad (1)$$

เมื่อ $\Delta Q = I \times \Delta t$

จะได้ $$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V} \qquad (2)$$

เมื่อ I คือ ค่ากระแสไฟฟ้าคงที่ (แอมแปร์)

$\Delta Q$ คือ ขนาดประจุไฟฟ้าในตัวเก็บประจุ (คูลอมป์)

$\Delta t$ คือ เวลาในการอัดประจุหรือคายประจุ (วินาที)

$\Delta V$ คือ ความต่างศักย์ที่ตกคร่อมบนตัวเก็บประจุ (โวลต์)

### ขั้นตอนการประดิษฐ์ขั้วเก็บประจุไฟฟ้า

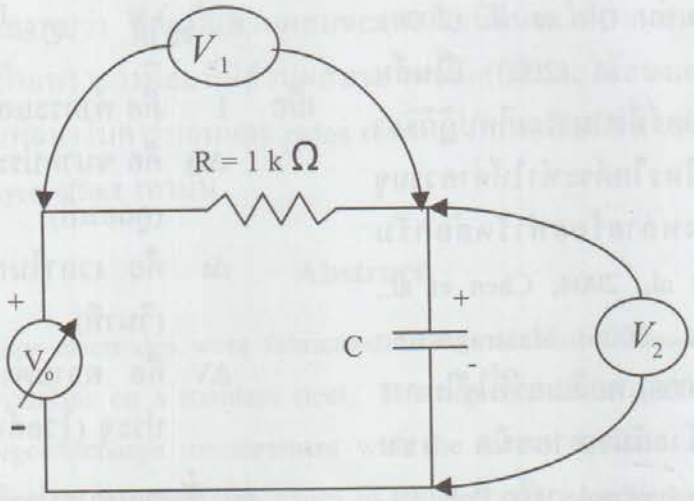
เตรียมสารละลายที่มีส่วนผสมของท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนผสมพอลิเอนิลีน โดยมีพอลิเมอร์ poly(vinylidene fluoride) (PVF) เป็นตัวช่วยยึด (binder) และ N-Melhyl-2-pyrrolidinon (NMP) เป็นตัวทำละลาย ที่อัตราส่วนต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 1 นำสารละลายคาร์บอนนี้ไปเคลือบบนแผ่นสแตนเลสขนาดประมาณ 3x1.5 ตารางเซนติเมตร ที่ผ่านการทำความสะอาดแล้ว หลังจากนั้นนำฟิล์มไปอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง

**ตารางที่ 1** อัตราส่วนของท่อนาโนคาร์บอน (MWCNTs) พอลิเอนิลิน (PANi) PVF และ NMP ที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มเก็บประจุไฟฟ้า

| MWCNTs (มิลลิกรัม) | PANi (มิลลิกรัม) | PVF (มิลลิกรัม) | NMP (มิลลิลิตร) |
|---|---|---|---|
| 0.6 | 0 | 0.1 | 3 |
| 0.5 | 0.1 | 0.1 | 3 |
| 0.4 | 0.2 | 0.1 | 3 |
| 0.25 | 0.35 | 0.1 | 3 |

**ขั้นตอนการทดสอบค่าความจุไฟฟ้าและลักษณะผิวของฟิล์ม**

ฟิล์มคาร์บอนจะถูกปิดทับด้วยเทปใสที่มีรูขนาด 0.196 ตารางเซนติเมตร การติดเทปใสบนฟิล์มก็เพื่อควบคุมพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างฟิล์มกับสารอิเล็กโทรไลต์ ในกระบวนการอัดและคายประจุฟิล์มคาร์บอนสองแผ่นจะถูกแช่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (0.5 M $H_2SO_4$) และต่อเข้ากับวงจรอัดคายประจุดังรูปที่ 1 แล้วทำการวัดค่าการเก็บประจุไฟฟ้าที่กระแส 1 มิลลิแอมแปร์ ลักษณะผิวของฟิล์มจะถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)

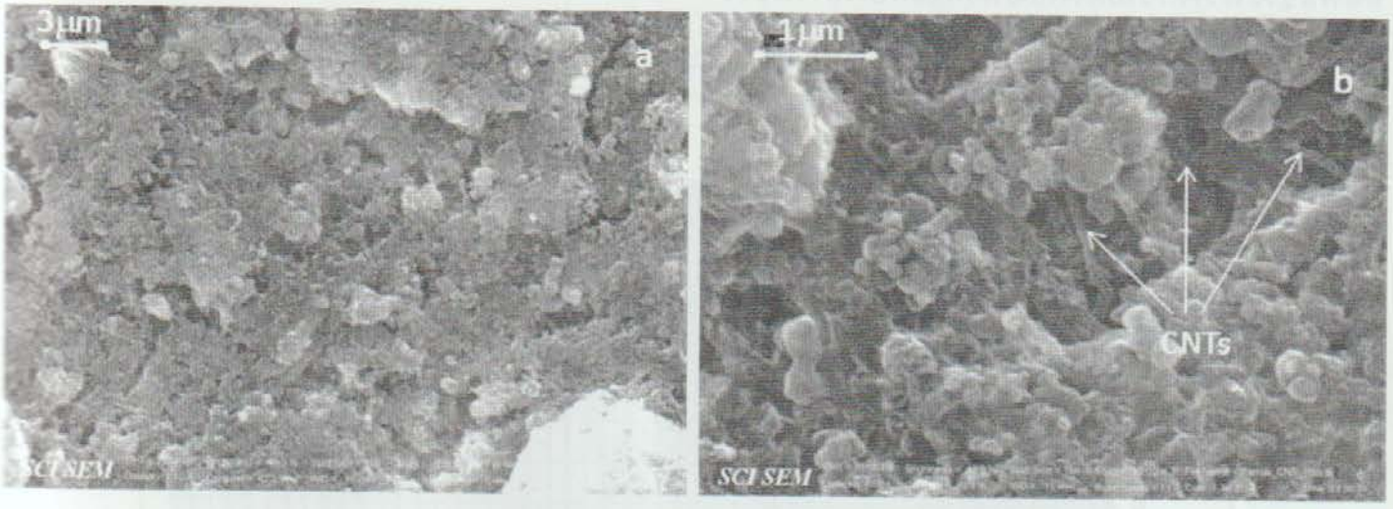



**รูปที่ 1** ลักษณะวงจรที่ใช้ในการอัดและคายประจุของตัวเก็บประจุ เมื่อ $V_0$ คือโวลต์ปรับค่าได้ที่ออกจากแหล่งจ่ายไฟ $V_1$ คือ ความต่างศักย์ตกคร่อมบนตัวต้านทาน และ $V_2$ คือความต่างศักย์ที่ตกคร่อมบนตัวเก็บประจุ

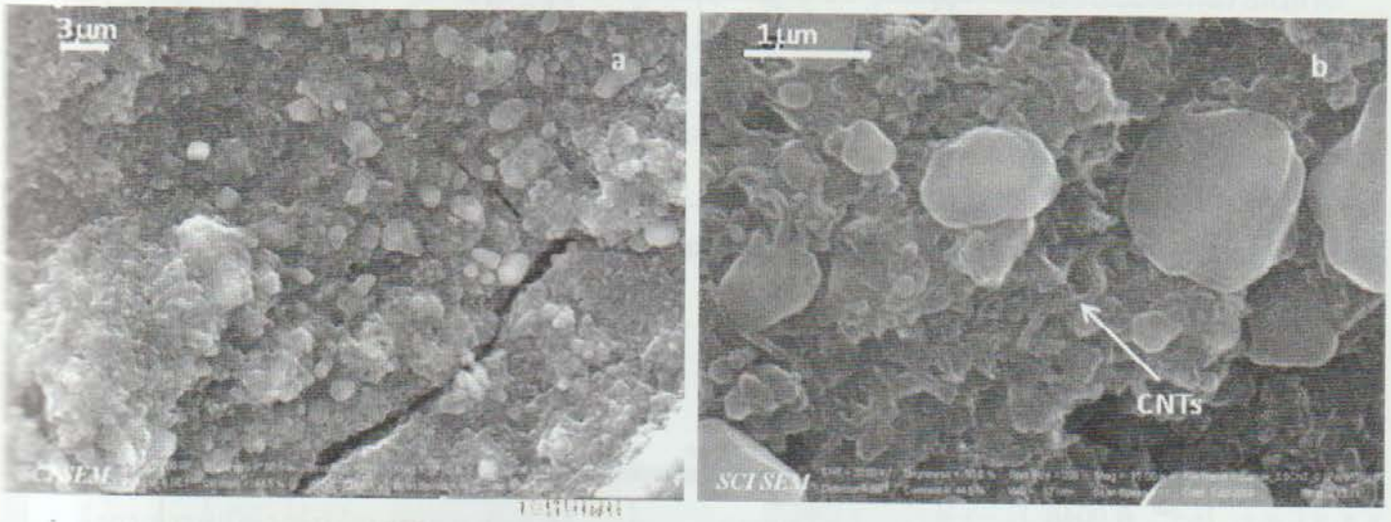
## ผลการวิจัยและอภิปรายผล

**ผลการวิเคราะห์ลักษณะผิวของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)**

จากภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 2 และ 3 จะเห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนมีการกระจายอยู่ในฟิล์มและฟิล์มมีลักษณะเป็นรูพรุน การที่ฟิล์มมีรูพรุนมากนั้นจะเป็นประโยชน์อย่างมากต่อความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้า เพราะว่าอิเล็กโทรไลต์สามารถที่จะซึมเข้าไปในฟิล์มได้เป็นปริมาณมาก ส่งผลให้ฟิล์มมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์มากและทำให้ได้ค่าเก็บประจุไฟฟ้าที่สูงตามไปด้วย นอกจากนั้นจะเห็นว่าบนผิวท่อนาโนคาร์บอนมีก้อนบางอย่างคลุมอยู่ คิดว่าเป็น พอลิเมอร์ PVF สำหรับฟิล์มที่มีส่วนผสมของพอลิเอนิลีนขนาดของก้อนจะใหญ่กว่าที่พบบนฟิล์มท่อนาโนคาร์บอน ทั้งนี้น่าจะเนื่องมาจากการกระจายตัวที่ไม่ดีของพอลิเอนิลีน



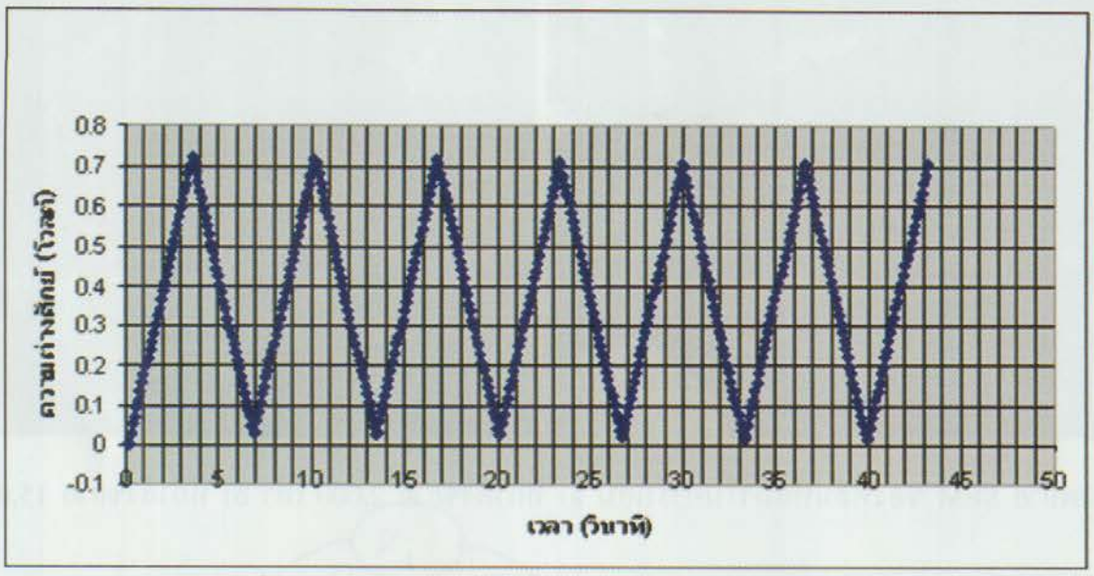

รูปที่ 2 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มท่อนาโนคาร์บอน a) ที่กำลังขยาย 2,000 เท่า b) ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า



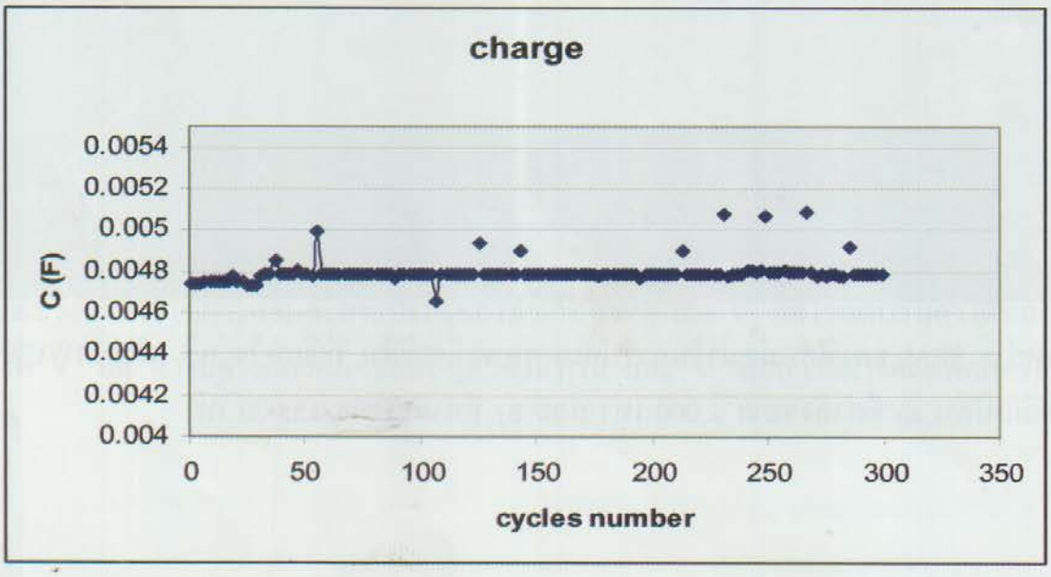

รูปที่ 3 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนผสมพอลิเอนิลีน ที่เงื่อนไข 0.5 กรัม MWCNTs : 0.1 กรัม พอลิเอนิลีน a) ที่กำลังขยาย 2,000 เท่า และ b) ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า

**ผลการวัดค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุมาตรฐาน (4,700 ไมโครฟารัด, บริษัท Samsung)**

รูปที่ 4 แสดงผลความต่างศักย์ที่ตกคร่อมบนตัวเก็บประจุมาตรฐาน ในช่วงการอัดและคายประจุที่กระแสคงที่ 1 มิลลิแอมแปร์ กับเวลา จะเห็นว่ากราฟมีลักษณะเป็นรูปสามเหลี่ยมซึ่งช่วงที่มีความชันเป็นบวกจะเป็นช่วงการอัดประจุ แต่ในช่วงที่มีความชันเป็นลบจะเป็นช่วงของการคายประจุ เมื่อนำความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่วัดได้กับเวลาในช่วงการอัดประจุไปทำการวิเคราะห์หาค่าความจุไฟฟ้า ตามสมการที่ 2 จะได้ค่าความจุไฟฟ้าต่อรอบดังแสดงในรูปที่ 5 จะเห็นว่าผลการวัดค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุมาตรฐาน (4,700 ไมโครฟารัด) จำนวน 300 รอบ ได้ค่าความจุไฟฟ้าอยู่ในช่วง 4,600 ถึง 5,100 ไมโครฟารัด ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ระบุไว้ ดังนั้น เทคนิคนี้มีความแม่นยำเพียงพอที่จะใช้วิเคราะห์หาค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุที่ต้องการทราบค่า




**รูปที่ 4** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์บนตัวเก็บประจุมาตรฐาน 4,700 ไมโครฟารัด กับเวลาในกระบวนการอัดประจุและคายประจุที่กระแส 1 มิลลิแอมแปร์




**รูปที่ 5** ค่าความจุไฟฟ้าที่แต่ละรอบของการอัดประจุที่กระแส 1 มิลลิแอมแปร์ ของตัวเก็บประจุมาตรฐาน 4,700 ไมโครฟารัด

**ผลการวัดค่าความจุไฟฟ้าของฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนและฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนผสมพอลิเอนิลีน**

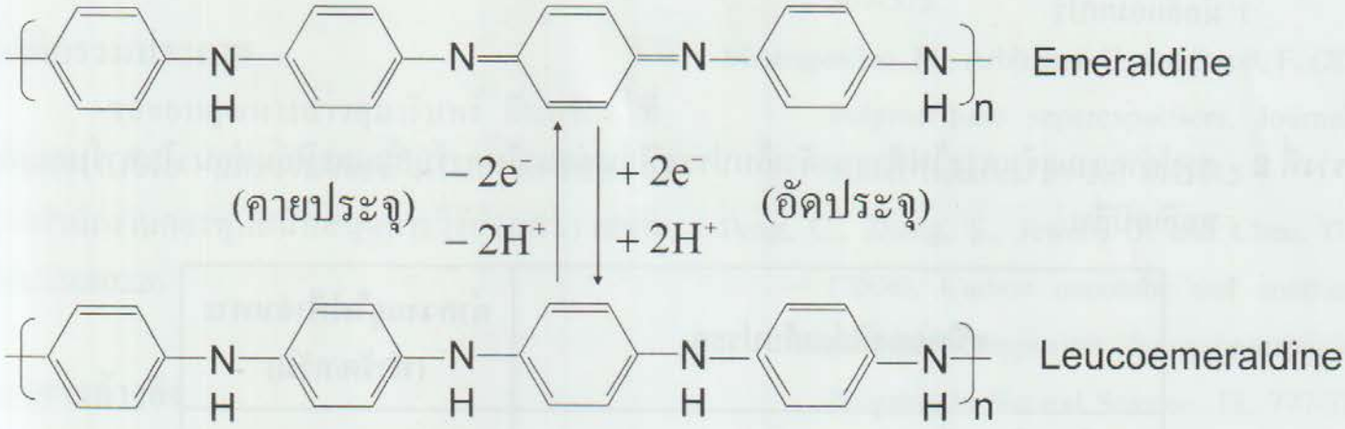
การเก็บประจุของฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนและฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนผสมพอลิเอนิลีนจะใช้สองกระบวนการด้วยกัน คือ

**1. กระบวนการ double layer effect**

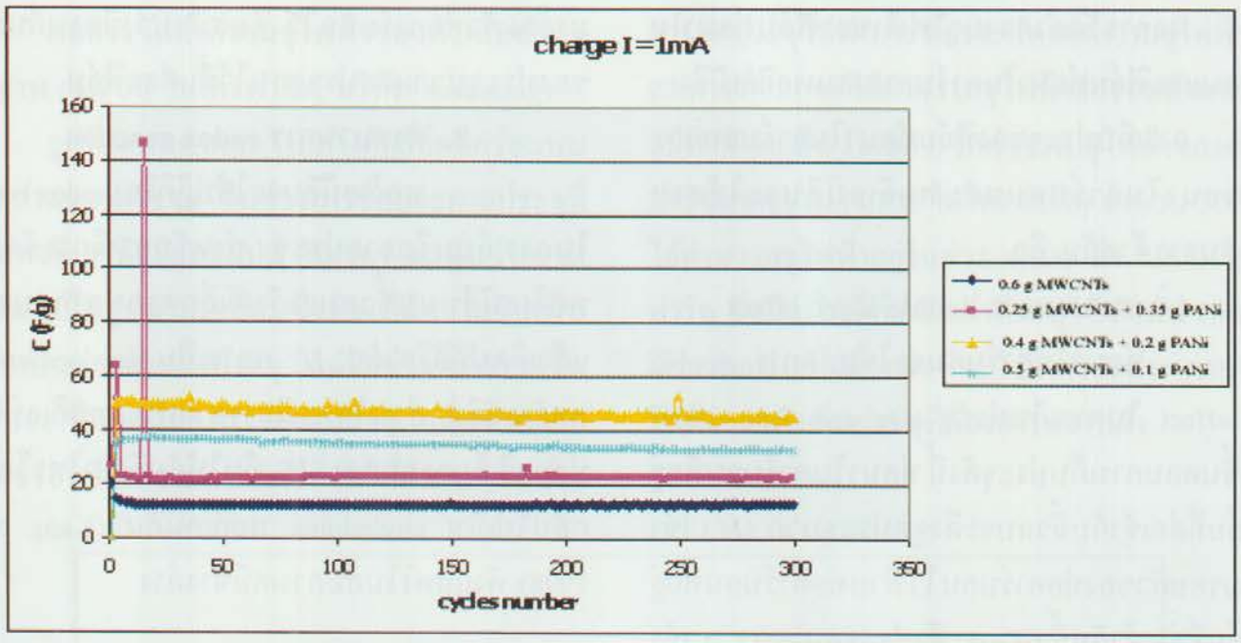
ท่อนาโนคาร์บอนจะใช้หลักการ double layer effect ในการเก็บประจุ (Du and Pan, 2006) โดยมีขั้นตอนการเก็บประจุดังนี้ ท่อนาโนคาร์บอนที่อยู่บนฟิล์มที่ต่อเข้ากับขั้วลบจะดึงดูดประจุบวก ($H^+$) เข้ามาล้อมรอบผิวของท่อคาร์บอนไว้ส่วนท่อคาร์บอนที่อยู่บนฟิล์มที่ต่อเข้ากับขั้วบวกจะดึงประจุลบ ($SO_4^{2-}$) เข้ามาล้อมผิวท่อคาร์บอนไว้ จึงเสมือนว่ามีการเก็บสะสมของประจุบวกและประจุลบไว้ที่แต่ละฟิล์ม

**2. กระบวนการ redox reaction**

พอลิเอนิลีนจะใช้ปฏิกิริยา redox reaction ในการเก็บหรือคายประจุ สำหรับกรณีการอัดประจุพอลิเอนิลีนบนขั้วลบจะรับอิเล็กตรอนจากแบตเตอรี่แล้วเกิดปฏิกิริยากับ $H^+$ กลายเป็น leucoemeraldine พอลิเอนิลีน ส่วนในกรณีการคายประจุพอลิเอนิลีนจะปล่อยอิเล็กตรอนและ $H^+$ คืนให้กับอิเล็กโทรไลต์เพื่อกลับไปเป็น emeraldine พอลิเอนิลีน (Kang et al., 1998) ดังแสดงในสมการเคมีข้างล่าง




ผลการทดลองการอัดและคายประจุที่กระแส 1 มิลลิแอมแปร์ พบว่า ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของฟิล์มที่มีส่วนผสมของพอลิเอนิลีนจะมีค่าสูงกว่าฟิล์มท่อนาโนคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 6 และตารางที่ 2 การที่พอลิเอนิลีนช่วยเพิ่มค่าความจุไฟฟ้าเป็นเพราะว่าพอลิเอนิลีนสามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออน ($H^+$) ดังสมการเคมีข้างต้นร่วมกับการเก็บประจุแบบ double layer effect ของท่อนาโนคาร์บอน ที่อัตราส่วน MWCNTs : PANi (0.4:0.2 กรัม) ได้ค่าความจุสูงสุดถึง 47 ฟารัด/กรัม แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนพอลิเอนิลีนมากขึ้นผลพบว่า ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะลดลงเหลือ 20 ฟารัด/กรัม การลดลงของค่าความจุไฟฟ้าเมื่อเพิ่มปริมาณของพอลิเอนิลีนน่าจะเนื่องมาจากการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของพอลิเอนิลีน ดังเห็นในภาพ SEM (รูปที่ 3) และอาจจะเนื่องมาจากการลดลงของค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มเพราะพอลิเอนิลีนนำไฟฟ้าได้ไม่ดีเท่าท่อนาโนคาร์บอน




**รูปที่ 6** กราฟแสดงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของตัวเก็บประจุแต่ละชนิด ในช่วงการอัดประจุที่กระแสไฟฟ้าคงที่ 1 มิลลิแอมแปร์

**ตารางที่ 2** สรุปค่าความจุจำเพาะไฟฟ้าของตัวเก็บประจุฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนและฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนผสมพอลิเอนิลีน

| ชนิดของฟิล์มเก็บประจุ | ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (ฟารัด/กรัม) |
|---|---|
| ท่อนาโนคาร์บอน (0.6 กรัม MWCNTs) | 12 |
| ท่อนาโนคาร์บอนผสมพอลิเอนิลีน (0.25 กรัม MWCNTs : 0.35 กรัม PANi) | 20 |
| ท่อนาโนคาร์บอนผสมพอลิเอนิลีน (0.4 กรัม MWCNTs : 0.2 กรัม PANi) | 47 |
| ท่อนาโนคาร์บอนผสมพอลิเอนิลีน (0.5 กรัม MWCNTs : 0.1 กรัม PANi) | 35 |

## สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้สร้างวงจรอัดและคายประจุที่ควบคุมผ่านทางคอมพิวเตอร์ ผลการวัดค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุมาตรฐาน พบว่า ได้ค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่ระบุไว้ การวิเคราะห์ลักษณะผิวฟิล์มด้วย SEM พบว่า ฟิล์มมีลักษณะเป็นรูพรุนและพอลิเอนิลีนมีการจับตัวกันเป็นกลุ่ม ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของฟิล์มที่มีส่วนผสมของพอลิเอนิลีนจะมีค่าสูงกว่าฟิล์มคาร์บอน เพราะว่าฟิล์มที่มีส่วนผสมของพอลิเอนิลีนใช้สองกระบวนการ double layer effect และ redox reaction ในการเก็บประจุ ที่อัตราส่วน 0.4 กรัม MWCNTs : 0.2 กรัม PANi ได้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงสุดประมาณ 47 ฟารัด/กรัม

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณนางสาวสุมารินทร์ อินทจักร์ ที่ช่วยทำงานวิจัย และงานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) เลขที่ MRG5080226

## เอกสารอ้างอิง

Chen, W.-C., Wen, T.-C. and Teng, H. (2003). Polyaniline-deposited porous carbon electrode for supercapacitor. Electrochimica Acta. 48: 641-649.

Du, C. and Pan, N. (2006). Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition. Journal of Power Sources. 160: 1487-1494.

Hu, C.-C., Li, W.-Y. and Lin, J.-Y. (2004). The capacitive characteristics of supercapacitors consisting of activated carbon fabric-polyaniline composites in NaNO3. Journal of Power Sources. 137: 152-157.

Kang, E. T., Neoh, K. G. and Tan, K. L. (1998). Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. Progress in Polymer Science. 23: 211-324.

Khomenko1, V., Raymundo-Piñero, E., Frackowiak, E. and Bèguin1, F. (2006). High-voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte. Applied Physics A. 82: 567-573.

Mastragostino, M., Arbizzani, C. and Soavi, F. (2001). Polymer-base supercapacitors. Journal of Power Sources. 97-98: 812-815.

Peng, C., Zhang, S., Jewell, D. and Chen, G. Z. (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. Progress in Natural Science. 18: 777-788.

Qin, W., Li, J.-L., Fei, G., Li, W.-S., Wu, K.-Z. and Wang X.-D. (2008). Activated carbon coated with polyaniline as an electrode material in supercapacitors. New Carbon Materials. 23(3): 275-280.

❑❑❑❑❑

ว.วิทย. มข. 38(3) 404-416 (2553) KKU Sci. J.38(3) 404-416 (2010)

# การจำลองการไหลแบบหนืดไม่อัดตัวที่ขึ้นกับเวลา โดยวิธีสมาชิกจำกัด

# Simulation of Incompressible Viscous Flows Time Dependent by Finite Element Method

*เพ็ญภัค ศิริมาก [1] และ สุพจน์ ไวท์ยางกูร [1*]*

**บทคัดย่อ**

การวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาปัญหาการไหลของของไหลที่ขึ้นอยู่กับเวลา แบบมีความหนืดไม่อัดตัว ใน 2 มิติ โดยระเบียบวิธีสมาชิกจำกัด โดเมนในการศึกษาครั้งนี้มีทั้งสิ้น 2 แบบ และใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูป FlexPDE ในการหาผลเฉลยเชิงตัวเลข ผลที่ได้จากการศึกษาแสดงด้วยกราฟของเวกเตอร์ความเร็ว สายธารการไหล และความดัน ณ เวลาและเลขเรย์โนลด์ต่างกัน

**Abstract**

In this research we study the viscous incompressible flow which depends on time dependent in 2 dimensions by using finite elements method. The domains of problem are considered in 2 types. The FlexPDE program is used to compute the numerical solution and illustrate the flow velocities, streamlines and pressures in different times and different Reynold's numbers.

**คำสำคัญ :** วิธีสมาชิกจำกัด การไหลที่ไม่อัดตัว การไหลที่ขึ้นกับเวลา เลขเรย์โนลด์

**Keywords :** Finite element method, Incompressible flow, Time dependent flow, Reynold's number

[1] ภาควิชาคณิตศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40002

* Corresponding Author, E-mail: supot_wa@kku.ac.th

## บทนำ

การพัฒนาแบบจำลองการไหล สามารถอธิบายได้ด้วยสมการทางคณิตศาสตร์ซึ่งเป็นสมการเชิงอนุพันธ์ย่อย ประกอบไปด้วยสมการอนุรักษ์มวล (conservation of mass) และสมการอนุรักษ์โมเมนตัม (conservation of momentum) ดังสมการ (1), (2) และ (3) ตามลำดับ

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}=0 \tag{1}$$

$$\rho\left(\frac{\partial u}{\partial t}+u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}\right)-\mu\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)+\frac{\partial p}{\partial x}=0 \tag{2}$$

$$\rho\left(\frac{\partial v}{\partial t}+u\frac{\partial v}{\partial x}+v\frac{\partial v}{\partial y}\right)-\mu\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}\right)+\frac{\partial p}{\partial y}=0 \tag{3}$$

โดยที่ $u$, $v$ แทนความเร็วในแนวแกน $x$ และ $y$ ตามลำดับ มีหน่วยเป็น เมตร/วินาที

$p$ แทนความดันมีหน่วยเป็น นิวตัน/ตารางเมตร

$t$ แทนเวลามีหน่วยเป็น วินาที

$\rho$ แทนความหนาแน่นมีหน่วยเป็น กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร

$\mu$ แทนความหนืดพลศาสตร์มีหน่วยเป็น นิวตัน-วินาที/ตารางเมตร

จากผลงานวิจัยที่ผ่านมานักวิจัยหลายท่านได้ให้ความสนใจเกี่ยวกับการแก้ปัญหาทางด้านกลศาสตร์ของไหล ในปี 1896 F.N. Van De Vose และคณะ ได้ศึกษาปัญหาการไหลไม่คงที่โดยใช้สมการ นาเวียร์ - สโตกส์ (Navier-Stokes equations) ซึ่งเป็นปัญหาของของไหลที่อัดตัวไม่ได้ใน 2 มิติ เปรียบเทียบวิธีของออยเลอร์ (Euler implicit) และวิธีของแครงก์-นิโคลสัน (Crank-Nicholson) ต่อมาในปี 2007 Eugenio Onate, Aleix Valls, Julio Garcia ได้ศึกษาถึงการไหลแบบอัดตัวไม่ได้ที่ค่าเลขเรย์โนลด์ต่ำ และค่าเลขเรย์โนลด์สูง ใช้ระเบียบวิธีสมาชิกจำกัดในการแก้ปัญหา มีการวิเคราะห์ในปัญหา 2 มิติ และ 3 มิติ ตัวอย่างที่แสดงถึงรูปแบบการไหลที่ใช้เลขเรย์โนลด์แตกต่างกัน ปี 2008 Fattehallah และคณะ ได้ศึกษาถึงวิธีการหาผลเฉลยของระบบสมการนาเวียร์-สโตกส์ สำหรับปัญหาการไหลที่ไม่อัดตัวและขึ้นกับเวลาโดยใช้วิธีสมาชิกจำกัดใช้ฟังก์ชันสายธาร (stream - function) และฟังก์ชันความวน (vorticity function) และในปีเดียวกัน Sheng Chen, Jonas Tolke, Manfred Krafcyzk. ได้ศึกษาถึงวิธีการหาผลเฉลยของระบบสมการนาเวียร์-สโตกส์ ที่เปลี่ยนแปลงให้อยู่ในรูปแบบของฟังก์ชันสายธาร และฟังก์ชันความวน โดยเรียกแบบจำลองนี้ว่า LBM (Lattice Boltzmann Model) เพื่อแสดงให้เห็นว่าแบบจำลองที่ใช้มีประสิทธิภาพในการคำนวณหาผลเฉลยในระดับหนึ่ง

ในงานวิจัยนี้มีการวิเคราะห์มิติ โดยการหาความสัมพันธ์ของตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับปัญหาของการไหลให้อยู่ในรูปแบบตัวแปรไร้มิติ (non-dimension) พร้อมทั้งให้ค่าเลขเรย์โนลด์ที่แตกต่างกัน เพื่อแสดงให้เห็นถึง

ลักษณะการไหลของของไหลในเวลาต่าง ๆ ผลการศึกษาแสดงโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูป FlexPDE 5.1.0 student version

## วิธีดำเนินการวิจัย

**1. ศึกษาแบบจำลองการไหลแบบหนืดไม่อัดตัวที่ขึ้นกับเวลา**

จากสมการ (1) - (3) ศึกษาการไหลแบบไร้มิติ โดยการแปลงค่าตัวแปรให้อยู่ในรูปแบบไร้มิติ กำหนดโดยสัญลักษณ์ * ดังนี้

$$x^* = \frac{x}{L},\ y^* = \frac{y}{L},\ t^* = \frac{tu_a}{L},\ u^* = \frac{u}{u_a},\ v^* = \frac{v}{u_a},\ p^* = \frac{p}{\rho u_a^{\ 2}},\ \mathrm{Re} = \frac{\rho u_a L}{\mu}$$

โดยที่ $L$ แทนความยาวหรือความกว้างของโดเมน (characteristic of dimension)

$u_a$ แทนความเร็วเฉลี่ย (average of velocity)

Re แทนเลขเรย์โนลด์ (Reynold's number)

สมการนาเวียร์-สโตกส์ที่อยู่ในรูปแบบไร้มิติ (4), (5) และ (6) แสดงได้ดังนี้

$$\frac{\partial u^*}{\partial x^*} + \frac{\partial v^*}{\partial y^*} = 0 \tag{4}$$

$$\frac{\partial u^*}{\partial t^*} + u^* \frac{\partial u^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial u^*}{\partial y^*} + \frac{\partial p^*}{\partial x^*} = \frac{1}{\mathrm{Re}}\left(\frac{\partial^2 u^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 u^*}{\partial y^{*2}}\right) \tag{5}$$

$$\frac{\partial v^*}{\partial t^*} + u^* \frac{\partial v^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial v^*}{\partial y^*} + \frac{\partial p^*}{\partial y^*} = \frac{1}{\mathrm{Re}}\left(\frac{\partial^2 v^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 v^*}{\partial y^{*2}}\right) \tag{6}$$

สามารถนำระบบสมการที่อธิบายการไหลของของไหล (4) - (6) มาสร้างเป็นสมการความดันและสมการอธิบายสายธารการไหล ได้ดังต่อไปนี้

**2. สร้างสมการความดัน**

หาอนุพันธ์ย่อยโดยปริยายในสมการ (5) เทียบกับตัวแปร $x^*$ และหาอนุพันธ์ย่อยโดยปริยายในสมการ (6) เทียบกับตัวแปร $y^*$ จะได้

$$\frac{\partial^2 u^*}{\partial x^* \partial t^*} + u^* \frac{\partial^2 u^*}{\partial x^{*2}} + \left(\frac{\partial u^*}{\partial x^*}\right)^2 + v^* \frac{\partial^2 u^*}{\partial x^* \partial y^*} + \frac{\partial v^*}{\partial x^*}\frac{\partial u^*}{\partial y^*} = \frac{1}{\mathrm{Re}}\left(\frac{\partial^3 u^*}{\partial x^{*3}} + \frac{\partial^3 u^*}{\partial x^* \partial y^{*2}}\right) - \frac{\partial^2 p^*}{\partial x^{*2}} \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2 v^*}{\partial y^* \partial t^*} + u^* \frac{\partial^2 v^*}{\partial y^* \partial x^*} + \frac{\partial u^*}{\partial y^*}\frac{\partial v^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial^2 v^*}{\partial y^{*2}} + \left(\frac{\partial v^*}{\partial y^*}\right)^2 = \frac{1}{\mathrm{Re}}\left(\frac{\partial^3 v^*}{\partial y^* \partial x^{*2}} + \frac{\partial^3 v^*}{\partial y^{*3}}\right) - \frac{\partial^2 p^*}{\partial y^{*2}} \tag{8}$$

หาอนุพันธ์ย่อยสมการ (4) เทียบกับตัวแปร $x^*$

$$\frac{\partial^2 u^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 v^*}{\partial x^* \partial y^*} = 0 \text{ และ } \frac{\partial^3 u^*}{\partial x^{*3}} + \frac{\partial^3 v^*}{\partial x^{*2} \partial y^*} = 0 \tag{9}$$

หาอนุพันธ์ย่อยสมการ (4) เทียบกับตัวแปร $y^*$

$$\frac{\partial^2 u^*}{\partial y^* \partial x^*} + \frac{\partial^2 v^*}{\partial y^{*2}} = 0 \text{ และ } \frac{\partial^3 u^*}{\partial y^{*2} \partial x^*} + \frac{\partial^3 v^*}{\partial y^{*3}} = 0 \tag{10}$$

หาอนุพันธ์ย่อยสมการ (4) เทียบกับตัวแปร $t^*$

$$\frac{\partial^2 u^*}{\partial t^* \partial x^*} + \frac{\partial^2 v^*}{\partial t^* \partial y^*} = 0 \tag{11}$$

นำสมการ (7) บวก สมการ (8) พร้อมกับแทนค่าสมการ (9), (10), (11) เพื่อกำจัดตัวแปร ได้สมการ (12)

$$\mathrm{Re}\left(\left(\frac{\partial u^*}{\partial x^*}\right)^2 + 2\frac{\partial u^*}{\partial y^*}\frac{\partial v^*}{\partial x^*} + \left(\frac{\partial v^*}{\partial y^*}\right)^2 + \frac{\partial^2 p^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 p^*}{\partial y^{*2}}\right) = 0 \tag{12}$$

พิจารณา

$$\left(\frac{\partial u^*}{\partial x^*} + \frac{\partial v^*}{\partial y^*}\right)^2 = \left(\frac{\partial u^*}{\partial x^*}\right)^2 + 2\frac{\partial u^*}{\partial x^*}\frac{\partial v^*}{\partial y^*} + \left(\frac{\partial v^*}{\partial y^*}\right)^2 \tag{13}$$

เนื่องจาก $\frac{\partial u^*}{\partial x^*} + \frac{\partial v^*}{\partial y^*} = 0$

ดังนั้น จะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial u^*}{\partial x^*}\right)^2 + 2\frac{\partial u^*}{\partial x^*}\frac{\partial v^*}{\partial y^*} + \left(\frac{\partial v^*}{\partial y^*}\right)^2 = 0$$

$$\left(\frac{\partial u^*}{\partial x^*}\right)^2 + \left(\frac{\partial v^*}{\partial y^*}\right)^2 = -2\frac{\partial u^*}{\partial x^*}\frac{\partial v^*}{\partial y^*} \tag{14}$$

แทนสมการ (14) ลงในสมการ (13) ได้สมการความดัน (15)

$$2\left(\frac{\partial u^*}{\partial x^*}\frac{\partial v^*}{\partial y^*} - \frac{\partial u^*}{\partial y^*}\frac{\partial v^*}{\partial x^*}\right) = \frac{\partial^2 p^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 p^*}{\partial y^{*2}} \tag{15}$$

**3. สร้างสมการอธิบายสายธารการไหล**

ความสัมพันธ์ $u^*$, $v^*$ กับฟังก์ชันสายธารการไหล $\varphi^*$

$$u^* = \frac{\partial \varphi^*}{\partial y^*} \text{ และ } v^* = -\frac{\partial \varphi^*}{\partial x^*} \tag{16}$$

กำหนดค่าความวน $$\omega = \frac{\partial v^*}{\partial x^*} - \frac{\partial u^*}{\partial y^*} \tag{17}$$

และ $$\nabla^2 \varphi^* = \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial y^{*2}}$$

$$-\nabla^2 \varphi^* = -\left( \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial y^{*2}} \right) \tag{18}$$

แทนค่าสมการ (16) ลงในสมการ (17) จะได้

$$\omega = -\left( \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial y^{*2}} \right) \tag{19}$$

จากสมการ (18) และ (19) ได้สมการอธิบายสายธารการไหล

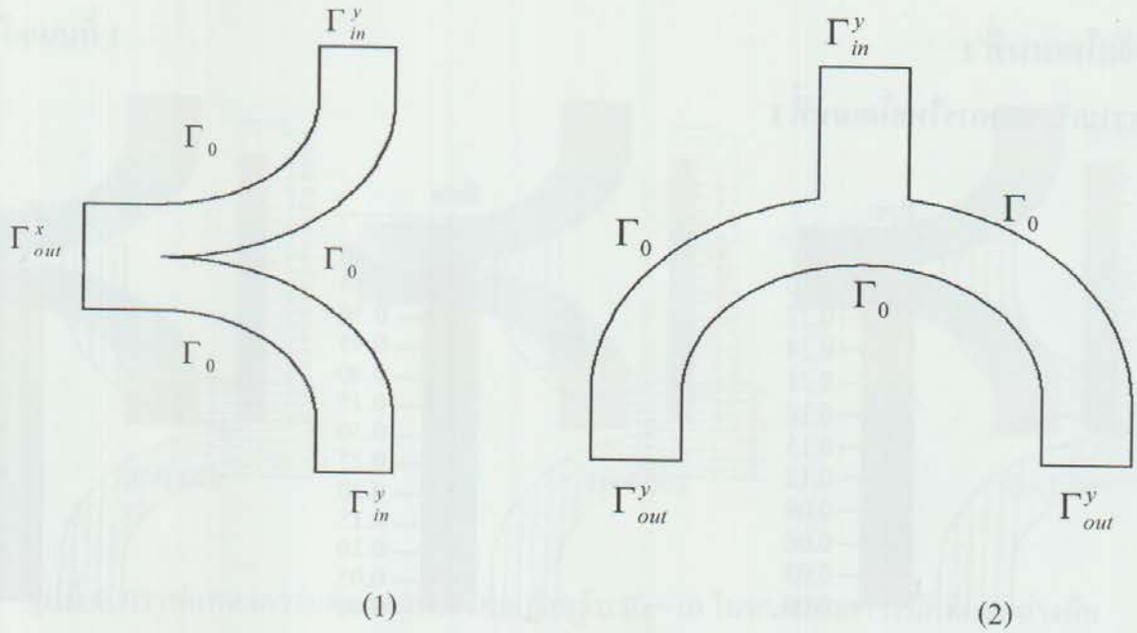
$$\frac{\partial \varphi^{*2}}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial \varphi^{*2}}{\partial y^{*2}} = \frac{\partial u^*}{\partial y^*} - \frac{\partial v^*}{\partial x^*} \tag{20}$$

**4. วิธีสมาชิกจำกัด**

หลักการทำงานของวิธีสมาชิกจำกัดคือ การแบ่งขอบเขตของปัญหาออกเป็นสมาชิกย่อย ๆ (elements) แล้วเลือกฟังก์ชันการประมาณค่าภายใน (interpolation function) เพื่อประมาณค่าตัวไม่ทราบค่า พร้อมทั้งประดิษฐ์สมการสมาชิกจำกัด (finite element) จากสมการที่ (5), (6), (15) และ (20) กำหนดเงื่อนไขขอบเขตที่เหมาะสม และทำการแก้ระบบของสมการเพื่อหาผลเฉลยของตัวไม่ทราบค่า

## ผลการวิจัย

ในการศึกษาครั้งนี้วิเคราะห์เวกเตอร์ความเร็ว ความดัน และเส้นสายธารของการไหลของของไหลในระบบ เมื่อเลขเรย์โนลด์เปลี่ยนแปลงเป็น 10 และ 100 โดยใช้โปรแกรม FlexPDE ได้ผลดังนี้




**รูปที่ 1** โดเมนที่ใช้ในการศึกษา

(1) โดเมนที่ 1 ไหลเข้า 2 ทาง ไหลออก 1 ทาง

(2) โดเมนที่ 2 ไหลเข้า 1 ทาง ไหลออก 2 ทาง

เงื่อนไขเริ่มต้น

$$u^*(x^*, y^*, 0) = 1$$
$$v^*(x^*, y^*, 0) = 1$$
$$p^*(x^*, y^*, 0) = 10$$
$$\varphi^*(x^*, y^*, 0) = 1$$

เงื่อนไขขอบเขต

$\Gamma_0$ แทนบริเวณขอบโดเมน มีเงื่อนไข $u^* = 0$, $v^* = 0$, $\frac{\partial p^*}{\partial \bar{n}} = 0$, $\varphi^* = 0$

$\Gamma_{in}^{x}$ แทนบริเวณทางไหลเข้าในแนวแกน $x$ มีเงื่อนไข $\frac{\partial u^*}{\partial \bar{n}} = 0$, $v^* = 0$, $p^* = 10$, $\frac{\partial \varphi^*}{\partial \bar{n}} = 0$

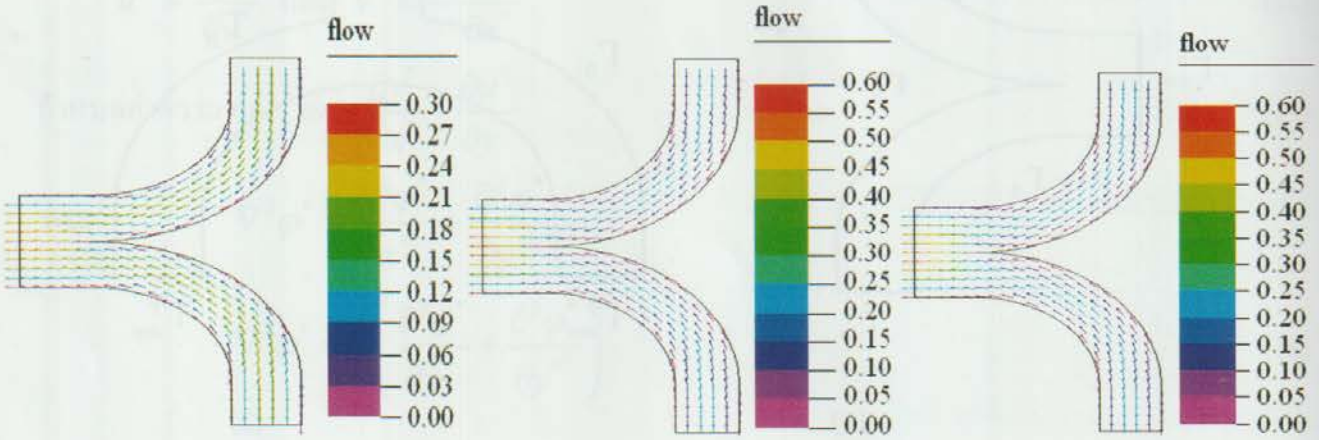
$\Gamma_{in}^{y}$ แทนบริเวณทางไหลเข้าในแนวแกน $y$ มีเงื่อนไข $u^* = 0$, $\frac{\partial v^*}{\partial \bar{n}} = 0$, $p^* = 10$, $\frac{\partial \varphi^*}{\partial \bar{n}} = 0$

$\Gamma_{out}^{x}$ แทนบริเวณทางไหลออกในแกน $x$ มีเงื่อนไข $\frac{\partial u^*}{\partial \bar{n}} = 0$, $v^* = 0$, $p^* = 0$, $\frac{\partial \varphi^*}{\partial \bar{n}} = 0$

$\Gamma_{out}^{y}$ แทนบริเวณทางไหลออกในแกน $y$ มีเงื่อนไข $\frac{\partial v^*}{\partial \bar{n}} = 0$, $u^* = 0$, $p^* = 0$, $\frac{\partial \varphi^*}{\partial \bar{n}} = 0$

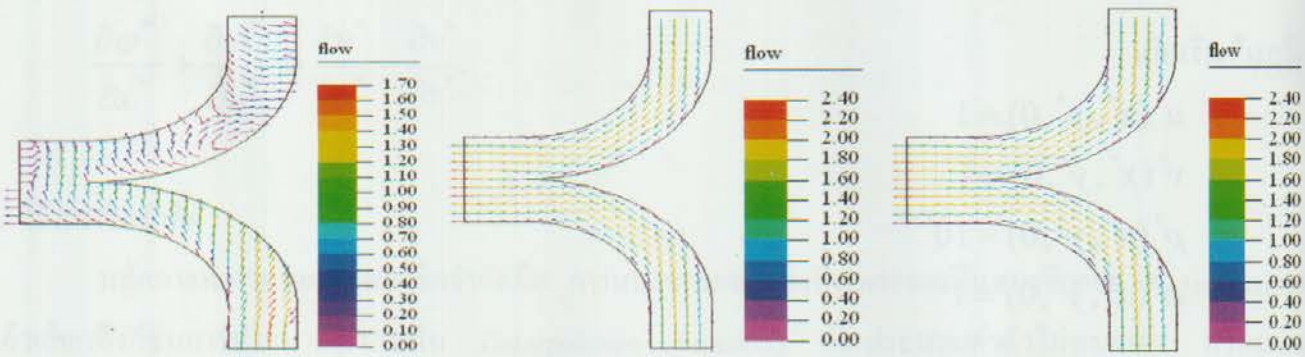
## ผลการวิจัยโดเมนที่ 1

**เวกเตอร์ความเร็วของการไหลโดเมนที่ 1**




(t=0.05) (t=0.50) (t=1.00)

**รูปที่ 2** กราฟแสดงเวกเตอร์ความเร็วของการไหล สำหรับ Re=10 ในหน่วยเวลาไร้มิติที่แตกต่างกัน

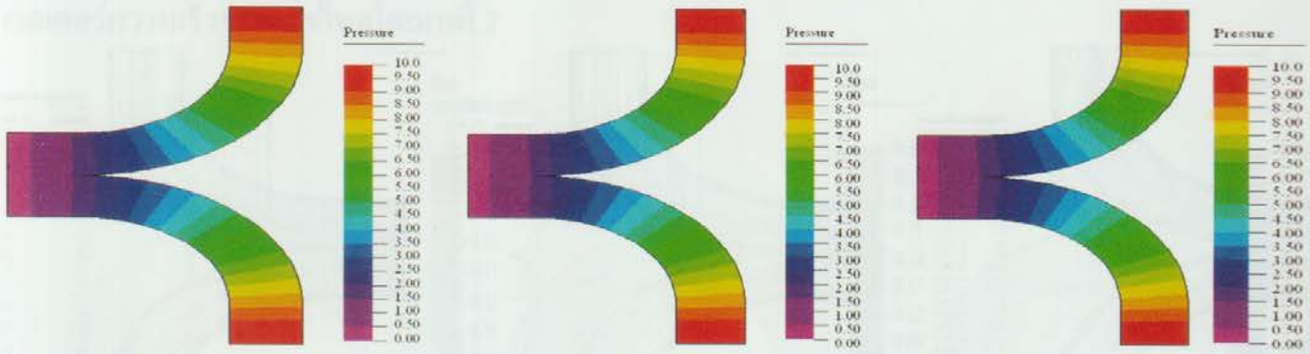



(t=0.05) (t=0.50) (t=1.00)

**รูปที่ 3** กราฟแสดงเวกเตอร์ความเร็วของการไหล สำหรับ Re=100 ในหน่วยเวลาไร้มิติที่แตกต่างกัน

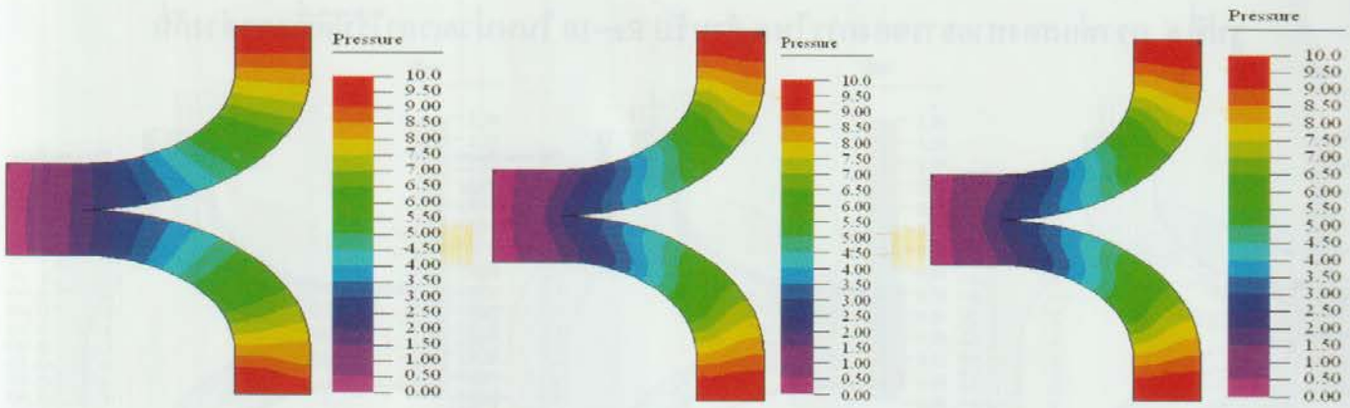
จากรูปที่ 2-3 พบว่า ความเร็วบริเวณขอบของโดเมนมีค่าต่ำกว่าความเร็วบริเวณภายในโดเมน เมื่อให้เลขเรย์โนลด์เท่ากับ 100 ลักษณะการไหลเริ่มไหลชนผนังที่มีลักษณะเป็นเส้นโค้ง ที่เวลา 0.05 และเริ่มเข้าสู่ลักษณะการไหลออกในทิศทางเดียวกันที่เวลา 0.5 สำหรับที่เลขเรย์โนลด์ 10 พบว่าการไหลมีการไหลไปในทิศทางเดียวกันทั้ง 3 เวลา

**ความดันโดเมนที่ 1**




(t=0.05) (t=0.50) (t=1.00)

**รูปที่ 4** กราฟแสดงความดันของการไหล สำหรับ Re=10 ในหน่วยเวลาไร้มิติที่แตกต่างกัน

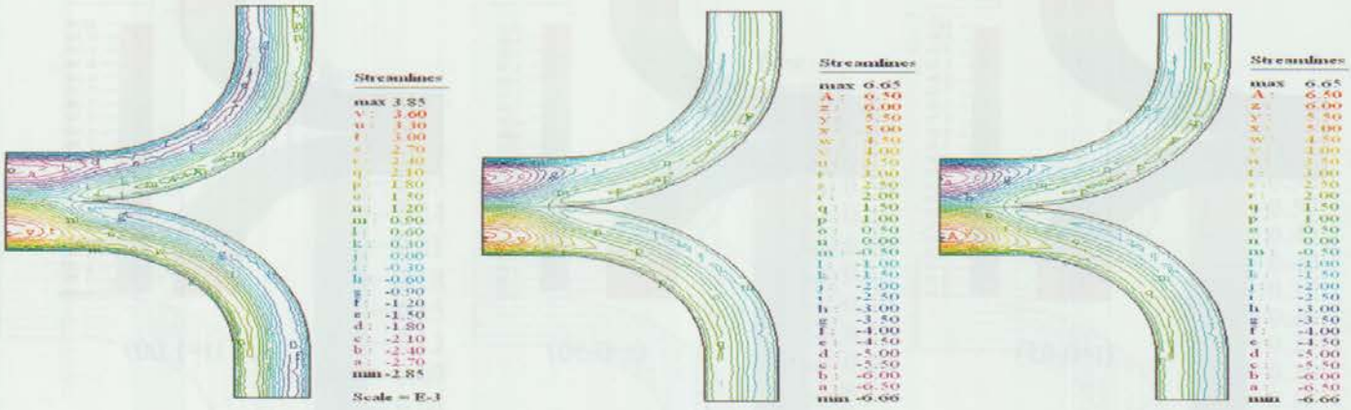



(t=0.05) (t=0.50) (t=1.00)

**รูปที่ 5** กราฟแสดงความดันของการไหล สำหรับ Re=100 ในหน่วยเวลาไร้มิติที่แตกต่างกัน

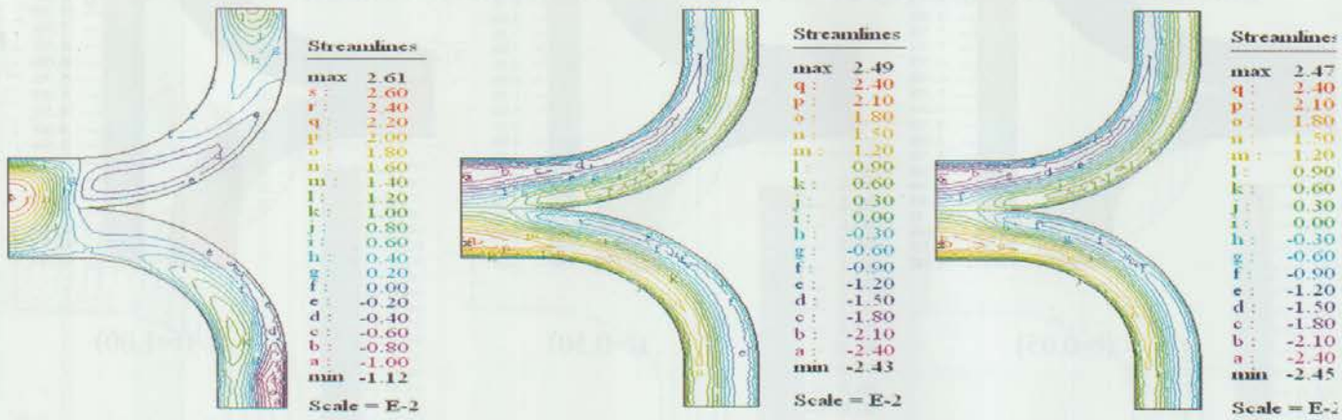
จากรูปที่ 4-5 พบว่า ค่าเรย์โนลด์ที่แตกต่างกัน มีผลเพียงเล็กน้อยกับความดันของของไหล ที่บริเวณของไหลไหลเข้าและไหลออก โดยความดันบริเวณที่ของไหลไหลเข้ามีค่าสูงกว่าบริเวณอื่น ๆ และบริเวณที่ของไหลไหลออกมีค่าต่ำกว่าบริเวณอื่น ๆ

**เส้นสายธารการไหลโดเมนที่ 1**




(t=0.05) (t=0.50) (t=1.00)

**รูปที่ 6** กราฟแสดงสายธารของการไหล สำหรับ Re=10 ในหน่วยเวลาไร้มิติที่แตกต่างกัน



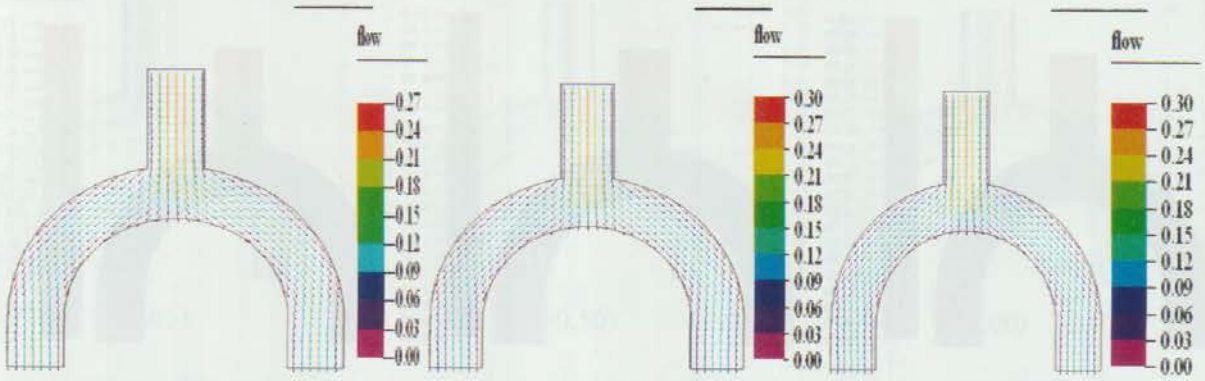

(t=0.05) (t=0.50) (t=1.00)

**รูปที่ 7** กราฟแสดงสายธารของการไหล สำหรับ Re=100 ในหน่วยเวลาไร้มิติที่แตกต่างกัน

จากรูปที่ 6-7 พบว่า บริเวณที่ของไหล ๆ ชนสิ่งกีดขวางทำให้เกิดการไหลแยกทิศทาง เส้นสายธารการไหลมีน้อยมองเห็นเป็นเส้นโค้ง ไหลวนตามทิศทางของของไหล เมื่อของไหลไหลออกไปในทิศทางเดียวกัน สายธารการไหลที่พบจะมีการไหลอย่างเป็นระเบียบ

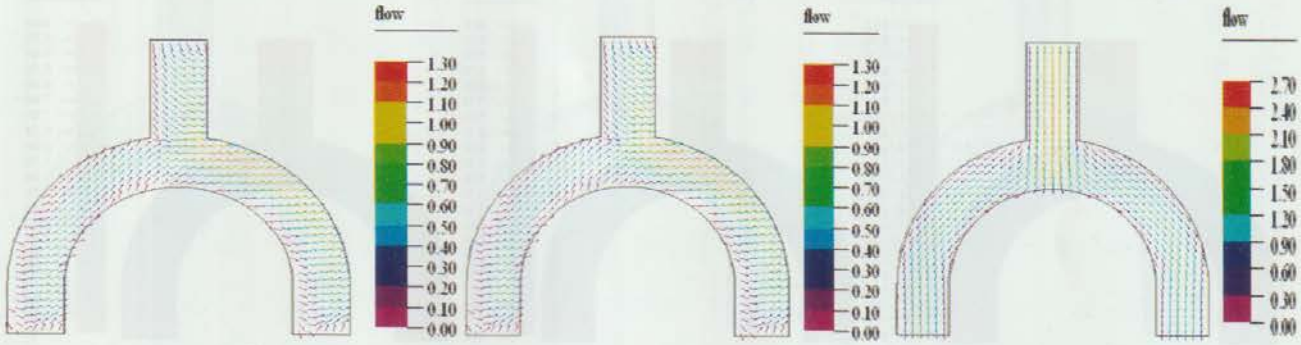
**ผลการวิจัยโดเมนที่ 2**

**เวกเตอร์ความเร็วของการไหลโดเมนที่ 2**




(t=0.05) (t=0.50) (t=1.00)

**รูปที่ 8** กราฟแสดงเวกเตอร์ความเร็วของการไหล สำหรับ Re=10 ในหน่วยเวลาไร้มิติที่แตกต่างกัน

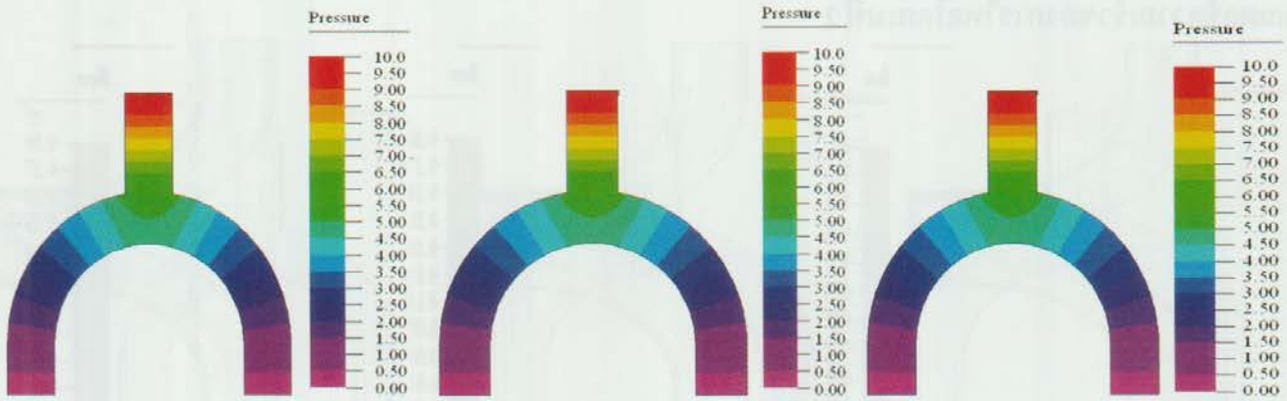



(t=0.05) (t=0.50) (t=1.00)

**รูปที่ 9** กราฟแสดงเวกเตอร์ความเร็วของการไหล สำหรับ Re=100 ในหน่วยเวลาไร้มิติที่แตกต่างกัน

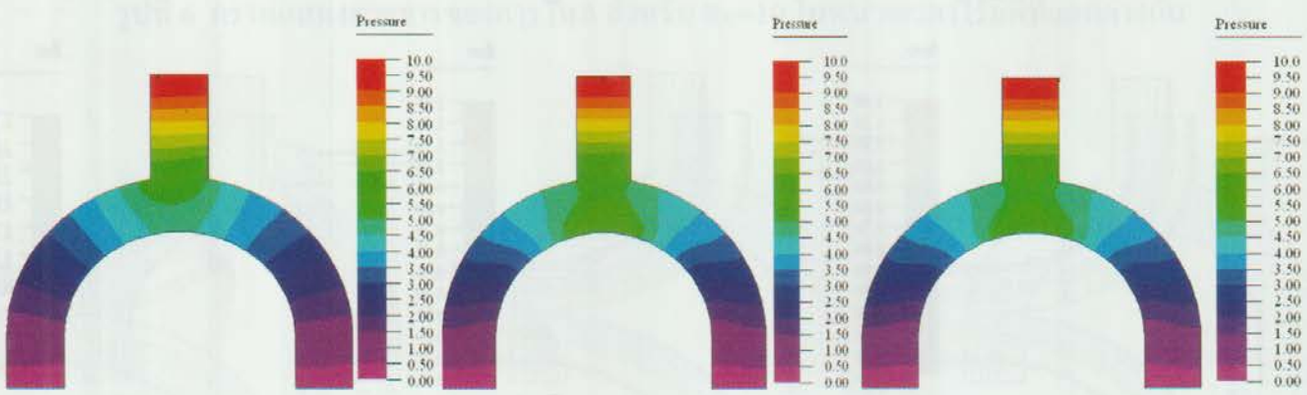
จากรูปที่ 8-9 พบว่า ลักษณะการไหลชนขอบของโดเมนที่มีลักษณะเป็นเส้นโค้ง เห็นได้ชัดเจนเมื่อค่าเรย์โนลด์สูงขึ้น และเมื่อเข้าสู่ระยะเวลาหนึ่งลักษณะการไหลมีทิศทางออกที่ไปในทิศทางเดียวกัน และความเร็วของการไหลบริเวณขอบของโดเมนไหลช้ากว่าภายในโดเมน

**ความดันโดเมนที่ 2**




(t=0.05) (t=0.50) (t=1.00)

**รูปที่ 10** กราฟแสดงความดันของการไหล สำหรับ Re=10 ในหน่วยเวลาไร้มิติที่แตกต่างกัน

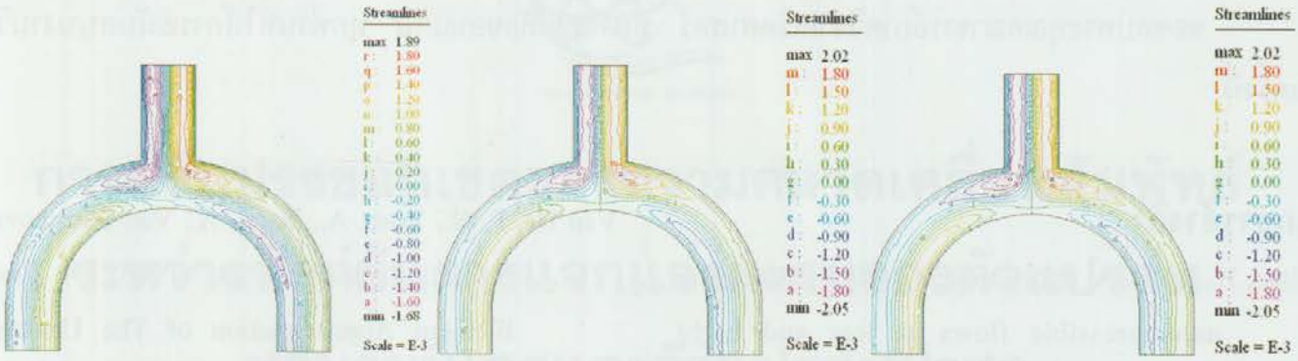



(t=0.05) (t=0.50) (t=1.00)

**รูปที่ 11** กราฟแสดงความดันของการไหล สำหรับ Re=100 ในหน่วยเวลาไร้มิติที่แตกต่างกัน

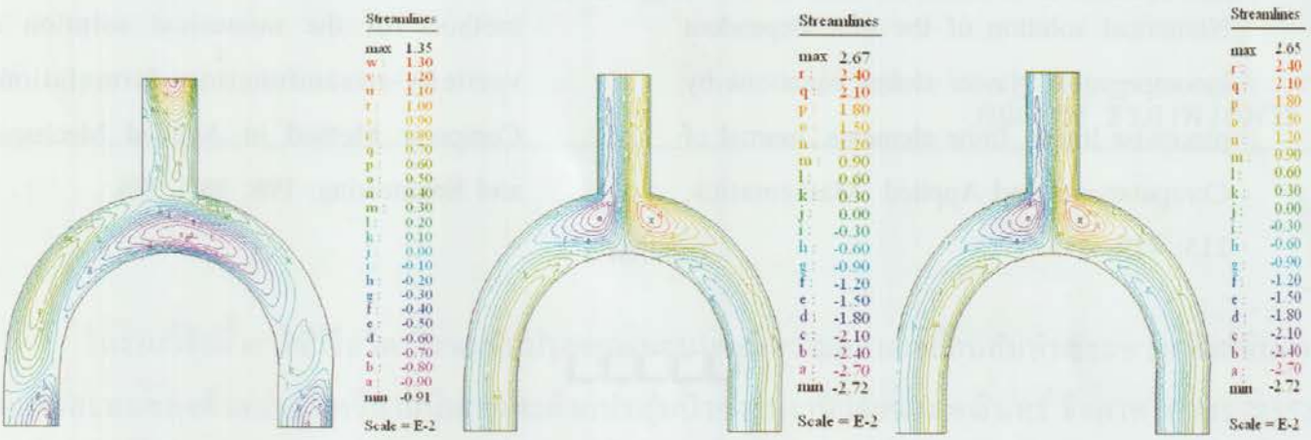
จากรูปที่ 10-11 พบว่า ค่าเรย์โนลด์ที่แตกต่างกัน มีผลเพียงเล็กน้อยกับความดัน ที่บริเวณของไหลไหลเข้าและไหลออก โดยความดันบริเวณที่ของไหลไหลเข้ามีค่าสูงกว่าบริเวณอื่น ๆ และบริเวณที่ของไหลไหลออกมีค่าต่ำกว่าบริเวณอื่น ๆ

**เส้นสายธารการไหลโดเมนที่ 2**




(t=0.05) (t=0.50) (t=1.00)

**รูปที่ 12** กราฟแสดงสายธารของการไหล สำหรับ Re=10 ในหน่วยเวลาไร้มิติที่แตกต่างกัน




(t=0.05) (t=0.50) (t=1.00)

**รูปที่ 13** กราฟแสดงสายธารของการไหล สำหรับ Re=100 ในหน่วยเวลาไร้มิติที่แตกต่างกัน

จากรูปที่ 12-13 พบว่า เส้นสายธารการไหลไหลอย่างเป็นระเบียบ สำหรับบริเวณที่ของไหลเริ่มแยกทิศทางการไหล เส้นสายธารการไหลมองเห็นเป็นเส้นที่ไหลวนอย่างชัดเจน

## สรุปและอภิปรายผลการวิจัย

ผลที่ได้จากการศึกษาพบว่า เมื่อเพิ่มค่าเรย์โนลด์ ลักษณะการไหลมีการไหลที่เร็วขึ้น สำหรับบริเวณขอบของโดเมนของไหลไหลช้ากว่าภายในโดเมน เมื่อของไหลไหลชนขอบของโดเมนทำให้ของไหลเกิดการไหลแยกทิศทาง มีการไหลย้อนกลับทิศทางเดิม จึงทำให้บริเวณนั้นเกิดความดันสูง ในส่วนบริเวณที่ของไหลเริ่มแยกทิศทางการไหลออกเส้นสายธารการไหลมองเห็นเป็นเส้นที่ไหลวนอย่างชัดเจน นอกนั้นสายธารการไหลไหลอย่างเป็นระเบียบ การที่ผลการศึกษาเป็นเช่นนี้เนื่องจากค่าเรย์โนลด์ที่ให้ในการวิจัยครั้งนี้มีค่าแตกต่างกันอยู่ 2 ค่า ซึ่งค่าดังกล่าวมีความสัมพันธ์กับความหนืด กล่าวคือ ค่าเรย์โนลด์มากความหนืดในการไหลมีค่าน้อย และเมื่อให้ค่าเรย์โนลด์น้อยความหนืดในการไหลมีค่ามาก ค่าความหนืดเป็นค่าที่ต้านทานการไหลของของไหลทำให้วัตถุไหลช้า

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาคณิตศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ทุกท่านที่ให้การสนับสนุนงานวิจัยในครั้งนี้

## เอกสารอ้างอิง

Oñate, E., Valls, A. and García, J.. (2007). Modeling incompressible flows at low and hight Reynolds numbers via a finite calculus-finite element approach. Journal Computational Physics. 224: 332-351.

Ghadi, F., Ruas, V. and Wakrim, M. (2008). Numerical solution of the time dependent incompressible Navier stokes equations by piecewise linear finite elements. Journal of Computational and Applied Mathematics. 215: 429- 437.

Van De, F. N., Vose, A., Segal, A., Van Steenhoven, A. and Janssen, J. D. (1986). A Finite Element Approximation of The Unstaedy Two Dimensional Navier-stokes Equations. International Journal for Numerical Methods in Fluids. 6: 427-443.

Chen, S., T_lke, J. and Krafczyk, M. (2008). A new method for the numerical solution of vorticity-streamfunction formulations. Computer Method in Applied Mechanics and Engineering. 198: 367- 376.

❑❑❑❑❑

ว.วิทย. มข. 38(3) 417-427 (2553) KKU Sci. J.38(3) 417-427 (2010)

# การปรับปรุงขอบเขตของความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ระหว่างฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธและตัวแปรสุ่มปัวซง

# An Improvement of Relative Error Bound between the Negative Binomial and Poisson Cumulative Distribution Functions

*คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร* [1]


## บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ เราใช้วิธีสไตน์เชนปรับปรุงขอบเขตบนของความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ระหว่างฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธและตัวแปรสุ่มปัวซงในงานวิจัยของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) เราได้แสดงให้เห็นว่าขอบเขตบนของความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ตัวใหม่ดีกว่าขอบเขตบนตัวเดิม และเราได้แสดงผลลัพธ์เชิงตัวเลขเพื่อสนับสนุนข้อเท็จจริงนี้นอกจากนี้ ผลลัพธ์ในเชิงทฤษฎีและเชิงตัวเลขได้ชี้ให้เห็นว่าการประมาณฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธด้วยฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มปัวซงจะมีความถูกต้อง เมื่อ $q = 1-p$ หรือ $\lambda = nq$ มีค่าน้อยเพียงพอ โดยที่ $n$ และ $p$ คือ พารามิเตอร์ของการแจกแจงทวินามนิเสธ และ $\lambda$ คือ ค่าเฉลี่ยของตัวแปรสุ่มปัวซง

## Abstract

In this paper, we use the Stein-Chen method to improve relative error bound of the negative binomial and Poisson cumulative distribution functions in paper of Kanint Teerapabolarn (2552). We show that the new upper bound is better than the old upper bound and we give some numerical results for supporting this fact. Furthermore, both of theoretical and numerical results indicate that the approximation of the negative binomial


[1] ภาควิชาคณิตศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา จ.ชลบุรี 20131

E-mail : kanint@buu.ac.th

cumulative distribution function by the Poisson cumulative distribution function is accurate when $q = 1-p$ or $\lambda = nq$ is sufficiently small, where $n$ and $p$ are parameters of the negative binomial distribution and $\lambda$ is the Poisson mean.

**คำสำคัญ :** การประมาณปัวซง การแจกแจงปัวซง การแจกแจงทวินามนิเสธ ฟังก์ชันการแจกแจงสะสม วิธีสไตน์เชน

**Keywords :** Poisson approximation, Poisson distribution, Negative binomial distribution, Cumulative distribution function, Stein-Chen method.

## บทนำ

การแจกแจงทวินามนิเสธ (negative binomial distribution) ที่มีพารามิเตอร์ $n$ ($n > 0$) และ $p$ ($0 < p < 1$) เป็นการแจกแจงวิยุต (discrete distribution) แบบหนึ่งที่มีการศึกษากันมากในทฤษฎีความน่าจะเป็นและสถิติ และในกรณีที่ $n$ เป็นจำนวนเต็มบวก ($n \in \mathbb{N}$) เราจะเรียกการแจกแจงนี้ว่า *การแจกแจงปาสคาล* (Pascal distribution) ซึ่งอาจหมายถึง การแจกแจงของจำนวนความล้มเหลว (failure) ก่อนเกิดความสำเร็จ (success) ครั้งที่ $n$ ในลำดับของการทดลองย่อยแบร์นูลลี (Bernoulli trials) ที่เป็นอิสระต่อกัน โดยที่ความสำเร็จและความล้มเหลวที่เกิดขึ้นในแต่ละการทดลองย่อยมีความน่าจะเป็นเท่ากับ $p$ และ $q = 1-p$ ตามลำดับ และในกรณีที่ $n = 1$ เราจะเรียกการแจกแจงนี้ว่า *การแจกแจงเรขาคณิต* (geometric distribution) ที่มี $p$ เป็นพารามิเตอร์ ซึ่งเป็นการแจกแจงของจำนวนความล้มเหลวก่อนเกิดความสำเร็จครั้งแรก

ให้ $Y_1,\ldots,Y_n$ เป็นตัวแปรสุ่ม $n$ ตัวที่เป็นอิสระต่อกัน และแต่ละ $Y_i$ มีการแจกแจงเรขาคณิตแบบเดียวกัน นั่นคือ $P(Y_i = k) = pq^k$, $k = 0,1,\ldots$ สำหรับทุก $i = 1,\ldots,n$ แล้วเราจะได้ว่า $X = Y_1 + \cdots + Y_n$ เป็นตัวแปรสุ่มที่มีการแจกแจงทวินามนิเสธหรือการแจกแจงปาสคาลที่มีพารามิเตอร์ $n$ และ $p$ โดยมีฟังก์ชันการแจกแจงความน่าจะเป็น ดังนี้

$$P(X = k) = \binom{n+k-1}{k} q^k p^n \quad \text{เมื่อ } k = 0,1,\ldots \tag{1.1}$$

และค่าคาดหมายและความแปรปรวนของ $X$ คือ $E(X) = \dfrac{nq}{p}$ และ $Var(X) = \dfrac{nq}{p^2}$ ตามลำดับ จากสมการ (1.1) เราจะได้ว่า

$$P(X = k) = p^n \frac{(n+k-1)!q^k}{k!(n-1)!}, \; k = 0,1,\ldots$$

$$= \begin{cases} (1-q)^n & , k = 0 \\ \dfrac{(n+k-1)\cdots nq^k}{k!} & , k = 1,2,\ldots \end{cases}$$

$$= \begin{cases} \left(1-\dfrac{nq}{n}\right)^n & , k=0 \\ \dfrac{(nq)^k}{k!}\left(\dfrac{n+k-1}{n}\cdots\dfrac{n}{n}\right), & k=1,2,\ldots \end{cases} \tag{1.2}$$

พิจารณาสมการ (1.2) เราจะเห็นว่า ถ้าจำนวนความสำเร็จ $n$ มีค่าเข้าใกล้อนันต์ ($n \to \infty$) และความน่าจะเป็น $q$ มีค่าเข้าใกล้ศูนย์ ($q \to 0$) ในขณะที่ $\lambda = nq$ เป็นค่าคงตัวที่มากกว่าศูนย์ ($0 < \lambda < \infty$) แล้วจะได้ว่าการแจกแจงทวินามนิเสธที่มีพารามิเตอร์ $n$ และ $p$ จะลู่เข้าสู่การแจกแจงปัวซงที่มีค่าเฉลี่ย $\lambda = nq$ นั่นคือ

$$P(X=k) = \binom{n+k-1}{k} q^k p^n \to e^{-\lambda}\frac{\lambda^k}{k!}$$

สำหรับทุก $k = 0,1,\ldots$ ซึ่งสอดคล้องกับ Feller (1968)

**หมายเหตุ** การลู่เข้าของการแจกแจงทวินามนิเสธที่มีพารามิเตอร์ $n$ และ $p$ สู่การแจกแจงปัวซงที่มีค่าเฉลี่ย $\lambda = nq$ นอกจากเราจะพิจารณาจากฟังก์ชันการแจกแจงความน่าจะเป็นในสมการ (1.1) แล้ว เราอาจพิจารณาการลู่เข้าดังกล่าวจากฟังก์ชันก่อกำเนิดโมเมนต์ (moment generating function) และฟังก์ชันก่อกำเนิดโมเมนต์ของตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธ คือ $\left(\dfrac{p}{1-qe^t}\right)^n$ (ประชุม สุวัตถี, 2545) เราจะเห็นว่า ถ้า $n \to \infty$ และ $q \to 0$ ในขณะที่ $0 < \lambda = nq < \infty$ แล้วจะได้ว่าฟังก์ชันก่อกำเนิดโมเมนต์ของตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธจะลู่เข้าสู่ฟังก์ชันก่อกำเนิดโมเมนต์ของตัวแปรสุ่มปัวซง นั่นคือ

$$\left(\frac{p}{1-qe^t}\right)^n = \left(\frac{1-\dfrac{nq}{n}}{1-\dfrac{nqe^t}{n}}\right)^n \to \frac{e^{-\lambda}}{e^{-\lambda e^t}} = e^{\lambda(e^t-1)}$$

ดังนั้น เราจะเห็นว่าการแจกแจงปัวซงที่มีค่าเฉลี่ย $\lambda = nq$ สามารถประมาณการแจกแจงทวินามนิเสธที่มีพารามิเตอร์ $n$ และ $p$ ได้ดีเมื่อ $n$ มีค่ามากเพียงพอและ $q$ มีค่าน้อยเพียงพอ และในทำนองเดียวกันฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธแทนด้วย $\mathcal{NB}(k;n,p) = \sum_{j=0}^{k}\binom{n+j-1}{j}q^j p^n$ สามารถประมาณได้ด้วยฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่ม ปัวซงแทนด้วย $\mathcal{P}(k;\lambda) = \sum_{j=0}^{k}\dfrac{e^{-\lambda}\lambda^j}{j!}$ สำหรับทุก $k = 0,1,\ldots$ ซึ่งในกรณีนี้ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) ได้ใช้วิธีสไตน์เชน (Stein-Chen method) สร้างขอบเขตของความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ระหว่างฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มทั้งสองเพื่อใช้วัดความคลาดเคลื่อนของการประมาณดังนี้

$$-\frac{1-e^{-\lambda}}{p^n}\min\left\{q, \frac{q}{p(x_0+1)}\right\} \le 1-\frac{\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{\mathcal{NB}(x_0;n,p)} \le 0 \tag{1.3}$$

หรือเราสามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\left|\frac{\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{\mathcal{NB}(x_0;n,p)}-1\right| \le \frac{1-e^{-\lambda}}{p^n}\min\left\{q,\frac{q}{p(x_0+1)}\right\} \tag{1.4}$$

โดยที่ $x_0 \in \mathbb{N}\cup\{0\}$ ซึ่งเราจะเห็นได้ว่า เมื่อขอบเขตบนมีค่าน้อยจะทำให้ความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์มีค่าน้อย หรือทำให้การประมาณ $\mathcal{NB}(x_0;n,p)$ ด้วย $\mathcal{P}(x_0;\lambda)$ มีความเหมาะสมหรือมีความถูกต้องมากขึ้น ดังนั้น การปรับปรุงขอบเขตบนให้มีค่าเข้าใกล้ค่าจริงของความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ จึงมีผลต่อการวัดความคลาดเคลื่อนของการประมาณ นั่นคือ ทำให้การประมาณมีความถูกต้องมากขึ้น

ในงานวิจัยนี้ เรามีความมุ่งหมายเพื่อปรับปรุงขอบเขตบนของความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ ระหว่าง $\mathcal{NB}(x_0;n,p)$ และ $\mathcal{P}(x_0;\lambda)$ ในอสมการ (1.4) โดยใช้วิธีสไตน์เชน เช่นเดียวกับในงานวิจัยของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552)

## วิธีดำเนินการวิจัย

เราเริ่มต้นด้วยการศึกษาการประมาณฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธด้วยฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มปัวซง ที่อยู่ในรูปของความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ในงานวิจัยของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) ซึ่งเราพบว่า วิธีสไตน์เชนเป็นวิธีหลักที่สามารถใช้ปรับปรุงผลลัพธ์ของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) ให้เป็นผลลัพธ์ที่เราต้องการได้

สำหรับ $x_0 \in \mathbb{N}\cup\{0\}$ ให้ $h_{x_0}:\mathbb{N}\cup\{0\}\to\mathbb{R}$ เป็นฟังก์ชันที่กำหนดโดย

$$h_{x_0}(x)=\begin{cases}1\,, x\le x_0\\ 0\,, x>x_0\end{cases}$$

ดังนั้น สมการของสไตน์ (Stein, 1986) สำหรับฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มปัวซงที่มีค่าเฉลี่ย $\lambda>0$ สามารถเขียนได้เป็น

$$h_{x_0}(x)-\sum_{j=0}^{x_0}\frac{e^{-\lambda}\lambda^j}{j!}=\lambda f(x+1)-xf(x) \tag{2.1}$$

และโดย Barbour และคณะ (1992) และ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) เราสามารถเขียนผลเฉลย $f$ ที่สอดคล้องกับสมการ (2.1) ได้ดังนี้

$$f(x)=\begin{cases}(x-1)!\left[\left(\sum_{j=0}^{x_0}\frac{e^{-\lambda}\lambda^j}{j!}\right)\left(\sum_{k=x}^{\infty}\frac{\lambda^{k-x}}{k!}\right)\right] & ,x>x_0\\ 0 & ,x=0\\ (x-1)!\left[\left(\sum_{j=0}^{x-1}\frac{e^{-\lambda}\lambda^j}{j!}\right)\left(\sum_{k=x_0+1}^{\infty}\frac{\lambda^{k-x}}{k!}\right)\right] & ,x\le x_0\end{cases} \tag{2.2}$$

ต่อไปเราจะสร้างบทตั้งที่จำเป็นเพื่อช่วยพิสูจน์ทฤษฎีบทหลักและบทแทรก ดังนี้

**บทตั้ง 2.1** *ให้* $x_0 \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ *แล้วจะได้ว่า*

$$0 \le \sup_{x \ge 2} f(x) \le \frac{\lambda^{-1}(e^{\lambda} - \lambda - 1)\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{x_0 + 1} \max\left\{1, 2\lambda^{-1}\right\} \tag{2.3}$$

**พิสูจน์** จากสมการ (2.2) เราเห็นได้ชัดว่า $f(x) \ge 0$ สำหรับทุก $x \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ ดังนั้น เราจะแสดงว่า

$$\sup_{x \ge 2} f(x) \le \frac{\lambda^{-1}(e^{\lambda} - \lambda - 1)\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{x_0 + 1} \max\left\{1, 2\lambda^{-1}\right\}$$

โดยแบ่งการแสดงเป็น 2 กรณี ดังนี้

**กรณีที่ 1:** $2 \le x \le x_0$

จากกรณีที่ 1 ในบทตั้ง 2.1 ของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) เราจะได้ว่า

$$\begin{aligned} f(x) &\le \frac{\mathcal{P}(x_0;\lambda)\lambda^{-1}}{x_0 + 1}\left\{\frac{\lambda^2}{2!} + \frac{\lambda^3}{3!} + \frac{\lambda^4}{4!} + \cdots\right\} \\ &= \frac{\lambda^{-1}(e^{\lambda} - \lambda - 1)\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{x_0 + 1} \end{aligned}$$

**กรณีที่ 2:** $2 \le x$ และ $x_0 + 1 \le x$

จากกรณีที่ 2 ในบทตั้ง 2.1 ของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) เราจะได้ว่า

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{x}\left\{1 + \frac{\lambda}{x+1} + \frac{\lambda^2}{(x+1)(x+2)} + \cdots\right\} \\ &\le \frac{\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{x_0 + 1}\left\{1 + \frac{\lambda}{3} + \frac{\lambda^2}{3(4)} + \cdots\right\} \\ &= \frac{2\mathcal{P}(x_0;\lambda)\lambda^{-2}}{x_0 + 1}\left\{\frac{\lambda^2}{2!} + \frac{\lambda^3}{3!} + \frac{\lambda^4}{4!} + \cdots\right\} \\ &= \frac{2\lambda^{-2}(e^{\lambda} - \lambda - 1)\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{x_0 + 1} \end{aligned}$$

ดังนั้น จากทั้ง 2 กรณี เราจะได้อสมการ (2.4) □

**บทตั้ง 2.2** *ให้* $x_0 \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ *และ* $\lambda = nq$ *แล้วเราจะได้*

$$\frac{\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{\mathcal{NB}(x_0;n,p)} \le \frac{e^{-\lambda}}{p^n} \tag{2.4}$$

**พิสูจน์** ดูพิสูจน์ในบทตั้ง 2.2 ของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) □

**บทตั้ง 2.3** $e^{nq}(q + p^n)$ *เป็นฟังก์ชันเพิ่มสำหรับทุก* $n \in \mathbb{N}$

**พิสูจน์** เราจะแสดงว่า $e^{(n+1)q}(q + p^{n+1}) > e^{nq}(q + p^n)$ สำหรับทุก $n \in \mathbb{N}$

เนื่องจาก

$$\begin{aligned}(e^q-1)q-(1-e^q p) &= e^q q-q-1+e^q p\\ &= e^q-(1+q)\\ &> 0\end{aligned}$$

ดังนั้น เราจะได้ว่า

$$\begin{aligned}e^q q-q &> (1-e^q p)\\ &> p^n(1-e^q p)\\ &= p^n-e^q p^{n+1}\end{aligned}$$

หรือ

$$e^q(q+p^{n+1}) > q+p^n$$

ซึ่งทำให้เราได้

$$\begin{aligned}e^{(n+1)q}(q+p^{n+1}) &= e^{nq}e^q(q+p^{n+1})\\ &> e^{nq}(q+p^n) \qquad \square\end{aligned}$$

## ผลการวิจัย

ผลการวิจัยที่เราต้องการในการศึกษาครั้งนี้ คือ ผลลัพธ์ที่ได้จากการปรับปรุงขอบเขตบนของความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ระหว่างฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธและตัวแปรสุ่มปัวซง (ซึ่งสามารถหาได้โดยใช้วิธีสไตน์เชน) และผลลัพธ์ที่ปรับปรุงสำหรับการประมาณฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธด้วยฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มปัวซง (ในรูปของความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ระหว่างฟังก์ชันการแจกแจงสะสมดังกล่าวและขอบเขตบน) ได้นำเสนอดังทฤษฎีบทต่อไปนี้

**ทฤษฎีบท 3.1** *ให้ $X$ เป็นตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธและ $\lambda = nq$ แล้วจะได้ว่า*

$$\left|\frac{\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{\mathcal{NB}(x_0;n,p)}-1\right| \le \frac{e^{-\lambda}}{p^n}\min\left\{1-e^{\lambda}p^n, \frac{(e^{\lambda}-\lambda-1)\max\{q,2/n\}}{p(x_0+1)}\right\} \tag{3.1}$$

*โดยที่ $x_0 \in \mathbb{N}\cup\{0\}$*

**พิสูจน์** จากการพิสูจน์ทฤษฎีบท 3.1 ของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) เราจะได้ว่า

$$-\sum_{i=1}^{n}\left\{\sum_{k\ge 2}(k-1)pq^k \sup_{x\ge 2} f(x)\right\} \le \mathcal{NB}(x_0;n,p)-\mathcal{P}(x_0;\lambda) \le 0$$

หรือ

$$0 \le \mathcal{P}(x_0;\lambda)-\mathcal{NB}(x_0;n,p) \le \sum_{i=1}^{n}\left\{\sum_{k\ge 2}(k-1)pq^k \sup_{x\ge 2} f(x)\right\} \tag{3.2}$$

โดยที่ $f$ นิยามเช่นเดียวกับสมการ (2.2) และโดยบทตั้ง 2.1 เราจะได้

$$\sum_{k\geq 2}(k-1)pq^k \sup_{x\geq 2} f(x) \leq \frac{\lambda^{-1}(e^{\lambda}-\lambda-1)\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{x_0+1}\max\left\{1,2\lambda^{-1}\right\}\sum_{k\geq 2}(k-1)pq^k$$

$$= \frac{\lambda^{-1}(e^{\lambda}-\lambda-1)\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{x_0+1}\max\left\{1,2\lambda^{-1}\right\}\frac{q^2}{p}$$

$$= \frac{(e^{\lambda}-\lambda-1)\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{(x_0+1)np}\max\left\{q,2/n\right\} \tag{3.3}$$

จากอสมการ (3.2) และ (3.3) เราจะได้

$$0 \leq \mathcal{P}(x_0;\lambda)-\mathcal{NB}(x_0;n,p) \leq \frac{(e^{\lambda}-\lambda-1)\max\left\{q,2/n\right\}\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{(x_0+1)p} \tag{3.4}$$

หารตลอดอสมการ (3.4) ด้วย $\mathcal{NB}(x_0;n,p)$

$$0 \leq \frac{\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{\mathcal{NB}(x_0;n,p)}-1 \leq \frac{(e^{\lambda}-\lambda-1)\max\left\{q,2/n\right\}}{(x_0+1)p}\frac{\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{\mathcal{NB}(x_0;n,p)}$$

โดยบทตั้ง 2.2 เราจะได้ว่า

$$0 \leq \frac{\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{\mathcal{NB}(x_0;n,p)}-1 \leq \frac{e^{-\lambda}}{p^n}\frac{(e^{\lambda}-\lambda-1)\max\left\{q,2/n\right\}}{(x_0+1)p} \tag{3.5}$$

และจากบทตั้ง 2.2 จะได้ว่า

$$\frac{\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{\mathcal{NB}(x_0;n,p)}-1 \leq \frac{e^{-\lambda}}{p^n}-1$$

$$= \frac{e^{-\lambda}}{p^n}\left(1-e^{\lambda}p^n\right) \tag{3.6}$$

ดังนั้น โดยอสมการ (3.5) และ (3.6)

$$0 \leq \frac{\mathcal{P}(x_0;\lambda)}{\mathcal{NB}(x_0;n,p)}-1 \leq \frac{e^{-\lambda}}{p^n}\min\left\{1-e^{\lambda}p^n,\frac{(e^{\lambda}-\lambda-1)\max\left\{q,2/n\right\}}{p(x_0+1)}\right\}$$

ซึ่งทำให้เราได้อสมการ (3.1) □

บทแทรกต่อไปนี้เป็นผลลัพธ์ที่หาได้จากการหารอสมการ (3.4) ด้วย $\mathcal{P}(x_0;\lambda)$ ร่วมกับบทตั้ง 2.2

**บทแทรก 3.1** *สำหรับ* $x_0 \in \mathbb{N}\cup\{0\}$ *และ* $\lambda = nq$ *แล้วจะได้ว่า*

$$\left|\frac{\mathcal{NB}(x_0;n,p)}{\mathcal{P}(x_0;\lambda)}-1\right| \leq \min\left\{1-e^{\lambda}p^n,\frac{(e^{\lambda}-\lambda-1)\max\left\{q,2/n\right\}}{p(x_0+1)}\right\} \tag{3.7}$$

เราจะสังเกตได้ว่าถ้าขอบเขตบนในอสมการ (3.7) มีค่าเข้าใกล้ 0 แล้วจะได้ว่า $\frac{\mathcal{NB}(x_0;n,p)}{\mathcal{P}(x_0;\lambda)}$ มีค่าเข้าใกล้ 1 หรือ $\mathcal{NB}(x_0;n,p)$ มีค่าเข้าใกล้ $\mathcal{P}(x_0;\lambda)$ นั่นคือ ถ้าขอบเขตบนมีค่าน้อยเพียงพอแล้วการประมาณ $\mathcal{NB}(x_0;n,p)$ ด้วย $\mathcal{P}(x_0;\lambda)$ จะเป็นการประมาณปัวซงที่ดี

**ข้อสังเกต**

1. ถ้า $q$ มีค่าเข้าใกล้ 0 หรือ $\lambda$ มีค่าน้อย และ/หรือ $n$ มีค่ามากแล้วขอบเขตบนของอสมการ (3.1) และ (3.7) จะมีค่าเข้าใกล้ 0 ซึ่งแสดงว่าผลลัพธ์ของการประมาณฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธด้วยฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มปัวซงจะมีความคลาดเคลื่อนน้อยลงหรือมีความถูกต้องมากขึ้นเมื่อ $q$ หรือ $\lambda$ มีค่าน้อย และ/หรือ $n$ มีค่ามาก

2. เมื่อเปรียบเทียบขอบเขตบนของผลลัพธ์ในอสมการ (3.1) และขอบเขตบนของผลลัพธ์ของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) ในอสมการ (1.4) เราจะเห็นว่าขอบเขตบนในอสมการ (3.1) ดีกว่าขอบเขตบนในอสมการ (1.4) สำหรับทุก $x_0 \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ ซึ่งสามารถแสดงได้ดังบทแทรกต่อไปนี้

**บทแทรก 3.2** *สำหรับ $\lambda = nq$ แล้วจะได้ว่า*

*1.* $(e^{\lambda}-1)q > 1-e^{\lambda}p^{n}$

*2.* $(e^{\lambda}-1)q > (e^{\lambda}-\lambda-1)\max\{q, 2/n\}$

**พิสูจน์** 1. เนื่องจาก

$$\begin{aligned}(e^{\lambda}-1)q-(1-e^{\lambda}p^{n}) &= e^{nq}q-q-1+e^{nq}p^{n}\\ &= e^{nq}(q+p^{n})-(1+q)\\ &> e^{q}-(1+q) \quad \text{(โดยบทตั้ง 2.3)}\\ &> 0\end{aligned}$$

ดังนั้น เราจะได้ว่า

$$(e^{\lambda}-1)q > 1-e^{\lambda}p^{n}$$

2. เราเห็นได้ชัดว่า $(e^{\lambda}-1)q > (e^{\lambda}-\lambda-1)\max\{q, 2/n\}$ ในกรณีที่ $\max\{q, 2/n\} = q$ และในกรณีที่ $\max\{q, 2/n\} = 2/n$ เราจะได้ว่า

$$\begin{aligned}(e^{\lambda}-\lambda-1)\max\{q, 2/n\} &= \frac{2(e^{\lambda}-\lambda-1)}{n}\\ &= 2\lambda^{-1}(e^{\lambda}-\lambda-1)q\end{aligned}$$

และ

$$2\lambda^{-1}(e^{\lambda}-\lambda-1) = 2\lambda^{-1}\left\{\frac{\lambda^2}{2!}+\frac{\lambda^3}{3!}+\frac{\lambda^4}{4!}+\cdots\right\}$$

$$= \lambda + \frac{\lambda^2}{3} + \frac{\lambda^3}{3(4)} + \cdots$$
$$< \lambda + \frac{\lambda^2}{2!} + \frac{\lambda^3}{3!} + \cdots$$
$$= e^{\lambda} - 1$$

ซึ่งทำให้

$$(e^{\lambda} - 1)q > (e^{\lambda} - \lambda - 1)\max\{q, 2/n\}$$

ดังนั้น จากทั้งสองกรณีเราได้แสดงว่า $(e^{\lambda} - 1)q > (e^{\lambda} - \lambda - 1)\max\{q, 2/n\}$ □

## ตัวอย่างเชิงตัวเลข

เพื่อให้เห็นถึงการประยุกต์ใช้ผลลัพธ์ของการประมาณได้อย่างชัดเจน เราจึงได้นำเสนอผลลัพธ์เชิงตัวเลขบางส่วนของการประมาณฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธ ด้วยฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มปัวซง และผลลัพธ์เชิงตัวเลขต่อไปนี้เป็นตัวอย่างของผลลัพธ์ในทฤษฎีบท 3.1 โดยที่สี่ตัวอย่างแรกเราได้กำหนดค่าพารามิเตอร์ $n$ และ $p$ เช่นเดียวกับตัวอย่างของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) เพื่อจะได้เปรียบเทียบผลลัพธ์ที่ได้ปรับปรุงใหม่กับผลลัพธ์เดิมว่ามีความเหมาะสมหรือดีขึ้นอย่างไร ส่วนตัวอย่างสุดท้ายเป็นการนำเสนอผลลัพธ์เชิงตัวเลขในกรณีที่ $\lambda$ มีค่ามาก

4.1. $n = 100$ และ $p = 0.999$ ดังนั้น $\lambda = 0.1$ และผลลัพธ์เชิงตัวเลขที่ได้ คือ

$$\left|\frac{\mathcal{P}(x_0;0.1)}{\mathcal{NB}(x_0;100,0.999)} - 1\right| \le \begin{cases} 0.000050035\ , x_0 = 0,1 \\ \dfrac{0.000103527}{x_0+1}, x_0 \ge 2 \end{cases}$$

4.2. $n = 500$ และ $p = 0.999$ ดังนั้น $\lambda = 0.5$ และผลลัพธ์เชิงตัวเลขที่ได้ คือ

$$\left|\frac{\mathcal{P}(x_0;0.5)}{\mathcal{NB}(x_0;500,0.999)} - 1\right| \le \begin{cases} 0.000250198\ , x_0 = 0,1 \\ \dfrac{0.000595630}{x_0+1}, x_0 \ge 2 \end{cases}$$

4.3. $n = 100$ และ $p = 0.99$ ดังนั้น $\lambda = 1.0$ และผลลัพธ์เชิงตัวเลขที่ได้ คือ

$$\left|\frac{\mathcal{P}(x_0;1.0)}{\mathcal{NB}(x_0;100,0.99)} - 1\right| \le \begin{cases} 0.005046275\ , x_0 = 0,1 \\ \dfrac{0.014583969}{x_0+1}, x_0 \ge 2 \end{cases}$$

4.4. $n = 250$ และ $p = 0.99$ ดังนั้น $\lambda = 2.5$ และผลลัพธ์เชิงตัวเลขที่ได้ คือ

$$\left|\frac{\mathcal{P}(x_0;2.5)}{\mathcal{NB}(x_0;250,0.99)}-1\right| \le \begin{cases} 0.012663475\ , 0 \le x_0 \le 6 \\ \dfrac{0.088812571}{x_0+1}, x_0 \ge 7 \end{cases}$$

4.5. $n = 1000$ และ $p = 0.99$ ดังนั้น $\lambda = 10$ และผลลัพธ์เชิงตัวเลขที่ได้ คือ

$$\left|\frac{\mathcal{P}(x_0;10)}{\mathcal{NB}(x_0;1000,0.99)}-1\right| \le \begin{cases} 0.051624229\ , 0 \le x_0 \le 4530 \\ \dfrac{233.8585580}{x_0+1}, x_0 \ge 4531 \end{cases}$$

พิจารณาผลลัพธ์เชิงตัวเลขของทั้งห้าตัวอย่าง เราพบว่า ขอบเขตของความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์จะแคบในกรณีที่ $q$ มีค่าน้อย (มีค่าเข้าใกล้ 0) ซึ่งแสดงว่าผลลัพธ์ของการประมาณปัวซงนี้จะมีความถูกต้องเหมาะสมเมื่อ $q$ มีค่าน้อย และในกรณีที่ $p$ เป็นค่าคงตัว เราจะเห็นว่า ขอบเขตของความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ของการประมาณจะกว้างขึ้นตามค่า $n$ หรือ $\lambda$ ที่เพิ่มขึ้น แสดงว่า $\lambda$ ที่มีค่าน้อยจะให้ผลของการประมาณดีกว่า $\lambda$ ที่มีค่ามาก เมื่อเปรียบเทียบผลลัพธ์เชิงตัวเลขของสี่ตัวอย่างแรก (4.1—4.4) และผลลัพธ์เชิงตัวเลขของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) เราพบว่า ขอบเขตบนของทั้งสี่ตัวอย่างในงานวิจัยนี้จะน้อยกว่าขอบเขตบนของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) สำหรับทุกค่าของ $x_0 \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ และในกรณีที่ $\lambda$ มีค่ามาก ดังเช่น ตัวอย่าง 4.5 เมื่อหาขอบเขตบนโดยใช้ผลลัพธ์ของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) หรือใช้ผลลัพธ์ในอสมการ (1.4) เราจะได้ผลลัพธ์เชิงตัวเลขเป็น

$$\left|\frac{\mathcal{P}(x_0;10)}{\mathcal{NB}(x_0;1000,0.99)}-1\right| \le \begin{cases} 231.625134794\ , x_0 = 0 \\ 116.982391310\ , x_0 = 1 \\ \vdots \\ 0.051636456\ , x_0 = 4530 \\ \dfrac{233.964782620}{x_0+1}, x_0 \ge 4531 \end{cases}$$

เราจะเห็นได้ว่า ผลลัพธ์เชิงตัวเลขที่ได้ (ขอบเขตบน) ไม่มีความเหมาะสมสำหรับวัดความถูกต้องของการประมาณ $\mathcal{NB}(x_0;1000,0.99)$ ด้วย $\mathcal{P}(x_0;10)$ ซึ่งแตกต่าง (อย่างเห็นได้ชัด) จากผลลัพธ์เชิงตัวเลขในตัวอย่าง 4.5 ที่มีความเหมาะสมสำหรับวัดความถูกต้องของการประมาณมากกว่า

## สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ เราปรับปรุงผลลัพธ์ของการประมาณฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธที่มีพารามิเตอร์ $n$ และ $p$ ด้วยฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มปัวซงที่มีค่าเฉลี่ย $\lambda = nq = n(1-p)$ ในรูปแบบความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ระหว่างฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มทั้งสองที่เราต้องการศึกษา

จากผลการวิจัยเราพบว่า ผลลัพธ์ของการประมาณดังกล่าวจะมีความถูกต้องและสามารถยอมรับได้ ถ้าหากว่าขอบเขตบนของความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์มีค่าน้อยหรือมีค่าเข้าใกล้ 0 นั่นคือ ผลลัพธ์ของการประมาณฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธด้วยฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มปัวซงจะให้ผลการประมาณที่ดีและมีความถูกต้องเมื่อ $q$ หรือ $\lambda$ มีค่าน้อยเพียงพอ และเมื่อได้เปรียบเทียบผลลัพธ์ในงานวิจัยนี้และผลลัพธ์ของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) (ทั้งผลลัพธ์ในเชิงทฤษฎีและเชิงตัวเลข) เราพบว่า ขอบเขตบนของความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ในงานวิจัยนี้ดีกว่าขอบเขตบนของ คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร (2552) สำหรับทุกค่าของ $x_0 \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ (โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อ $\lambda$ มีค่ามาก)

## เอกสารอ้างอิง


คณินทร์ ธีรภาพโอฬาร. (2552). ขอบเขตล่างและบนของความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ระหว่างฟังก์ชันการแจกแจงสะสมของตัวแปรสุ่มทวินามนิเสธและตัวแปรสุ่มปัวซง. วารสารวิทยาศาสตร์ มข. 37: 92-101.

ประชุม สุวัตถี. (2545). ทฤษฎีการอนุมานเชิงสถิติ. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: โครงการส่งเสริมเอกสารวิชาการ สถาบันบัณฑิตพัฒนบริหารศาสตร์.

Barbour, A. D., Holst, L., and Janson, S. (1992). Poisson Approximation. Oxford Studies in probability 2. Oxford: Clarendon Press.

Feller, W. (1968). An Introduction to Probability Theory and Its Applications. (vol. 1). New York: Wiley.

Stein, C. M. (1986). Approximate Computation of Expectations. Hayward California: IMS.


❑❑❑❑❑

ว.วิทย. มข. 38(3) 428-438 (2553) KKU Sci. J.38(3) 428-438 (2010)

# คุณสมบัติอะซิมโตติคของค่าประมาณพารามิเตอร์ในตัวแบบการถดถอยแกมมาเมื่อใช้ Canonical link และ Non-canonical link

# Asymptotic Properties of the Parameter Estimates in a Gamma Regression Model with Canonical Link and Non-Canonical Link

*วนิดา ลิ่มมั่น [1] และ ลี่ลี อิงศรีสว่าง [1*]*


## บทคัดย่อ

การศึกษาครั้งนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาคุณสมบัติอะซิมโตติคของค่าประมาณพารามิเตอร์ในตัวแบบการถดถอยแกมมา เมื่อฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็นแบบ canonical ในรูปของ reciprocal link และเมื่อฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็นแบบ non-canonical ในรูปของ log link โดยใช้เทคนิคมอนติคาร์โลในการจำลองข้อมูล ผลการศึกษาพบว่า เมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็นแบบ canonical ค่าประมาณพารามิเตอร์จะมีคุณสมบัติอะซิมโตติคเมื่อ 1) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 1 ขนาดตัวอย่างเป็น 100 2) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 3 ขนาดตัวอย่างเป็น 10 50 หรือ 100 หรือ 3) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 5 ขนาดตัวอย่างเป็น 10 30 50 หรือ 100 ส่วนเมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็นแบบ non-canonical ค่าประมาณพารามิเตอร์จะมีคุณสมบัติอะซิมโตติคเมื่อ 1) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 1 หรือ 3 ในทุกขนาดตัวอย่าง หรือ 2) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 5 ขนาดตัวอย่างเป็น 30 50 หรือ 100

## Abstract

The purpose of this study is to investigate the asymptotic properties of the parameter estimates in a gamma regression model with a canonical and a non-canonical link function in terms of a reciprocal and


[1] ภาควิชาสถิติ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน กรุงเทพฯ 10900

* Corresponding Author, E-mail: fscilli@ku.ac.th

a log link, respectively. The Monte Carlo technique is applied for our simulation study. In case of the canonical link function, the results show that the parameter estimate has asymptotic properties when 1) the shape parameter is 1 and the sample size is 100, 2) the scale parameter is 3 and the sample size is 10, 50 or 100, or 3) the shape parameter is 5 and the sample size is 10, 30, 50 or 100. In case of the non-canonical link function, the results indicate that the parameter estimate possesses asymptotic properties when 1) the shape parameter is 1 or 3 and the sample size is 10, 30, 50 or 100, or 2) the scale parameter is 5 and the sample size is 30, 50 or 100.

**คำสำคัญ** : การวิเคราะห์การถดถอยแกมมา Canonical link non-canonical link คุณสมบัติอะซิมโตติค

**Keywords** : Gamma regression analysis, Canonical link, Non-canonical link, Asymptotic properties

## บทนำ

งานวิจัยในด้านต่าง ๆ เช่น วิศวกรรม การวิเคราะห์ต้นทุน ความน่าเชื่อถือของผลิตภัณฑ์ และปัญหาทางด้านชีววิทยา มักพบว่า ตัวแปรตามมีการแจกแจงแบบแกมมา (gamma distribution) คือ ค่าของตัวแปรมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับศูนย์ มีลักษณะเบ้ขวา และความแปรปรวนไม่คงที่ ตัวอย่างข้อมูลที่มีการแจกแจงแบบแกมมา เช่น ระยะเวลาในการรอคอย อายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ ความทนทานของวัตถุต่อแรงอัด ต้นทุนที่รัฐบาลต้องจ่ายในการให้บริการทางด้านการดูแลสุขภาพ และการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย เป็นต้น จึงเป็นการไม่เหมาะสมที่จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตามกับตัวแปรอิสระด้วยการวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้น เนื่องจากตัวแปรตามไม่ได้มีการแจกแจงแบบปกติตามข้อสมมติเบื้องต้นของการวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้น ซึ่งมีผลให้ความคลาดเคลื่อนก็ไม่ได้มีการแจกแจงแบบปกติด้วย ดังนั้น เพื่อความถูกต้องในการวิเคราะห์ จึงควรใช้การแจกแจงที่เหมาะสมกับข้อมูล

ตัวแบบการถดถอยแกมมา (gamma regression model) เป็นตัวแบบที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตามที่มีการแจกแจงแบบแกมมา กับตัวแปรอิสระที่เป็นตัวแปรเชิงปริมาณเพียงอย่างเดียว หรืออาจมีตัวแปรอิสระบางตัวที่เป็นตัวแปรเชิงคุณภาพด้วยก็ได้ วิธีที่ใช้ในการประมาณค่าพารามิเตอร์ $(\beta_0, \beta_1, ..., \beta_k)$ ในตัวแบบการถดถอยแกมมา คือ วิธีภาวะน่าจะเป็นสูงสุด (maximum likelihood : ML) และวิธีกำลังสองน้อยที่สุดแบบถ่วงน้ำหนัก (weighted least square : WLS) (Al-Abood and Young, 1986) ในการวิเคราะห์การถดถอยแกมมานั้น ตัวแบบการถดถอยจะขึ้นอยู่กับฟังก์ชันการเชื่อมโยง (link function) การใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็นการแปลงค่าเฉลี่ยประชากร (population mean) จึงทำให้ตัวแปรตามมีการแจกแจงตามการแจกแจงที่แท้จริงตามเดิม (natural distribution) ซึ่งแตกต่างกับการแปลงข้อมูล (data transformation) ด้วยลอการิทึม รากที่สอง หรือฟังก์ชันอื่น ๆ ที่ทำให้ตัวแปรตามมีการแจกแจงเข้าสู่การแจกแจงแบบปกติและมีค่าความแปรปรวนคงที่ (stabilized variance) (Myers et al., 2002) ฟังก์ชันการเชื่อมโยงแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. canonical link เป็นฟังก์ชันการเชื่อมโยงที่มีคุณสมบัติของ canonical parameter $(\theta)$ คือ $\theta = \eta$ เมื่อ $\eta$ คือตัวตัวพยากรณ์เชิงเส้น และตัวแปรตามสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของวงศ์เอกซ์โปเนนเชียล (exponential family) ได้

2. non-canonical link เป็นฟังก์ชันการเชื่อมโยงที่ไม่มีคุณสมบัติของ canonical parameter $(\theta)$ โดยที่ตัวแปรตามสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของวงศ์เอกซ์โปเนนเชียลได้

ในการแจกแจงแบบแกมมาพบว่า canonical parameter คือ $\frac{1}{\mu}$ ดังนั้น canonical link คือ reciprocal link และโดยทั่วไป non-canonical link ที่ใช้ในการแจกแจงแกมมา คือ log link เนื่องจาก log link จะให้ค่าประมาณของตัวแปรตามที่ไม่เป็นลบ ซึ่งตรงตามเงื่อนไขของการแจกแจงแกมมา (Myers et al., 2002)

การเลือกใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็นสิ่งที่ควรระวัง เนื่องจากถ้าใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงที่ไม่เหมาะสม (link misspecification) อาจทำให้เกิดปัญหาในเรื่องของความแม่นยำและความครอบคลุมของช่วงความเชื่อมั่น (confidence interval coverage and precision) การแจกแจงแบบแกมมาเมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็น log link จะทำให้ช่วงความเชื่อมั่นมีความแม่นยำต่ำกว่าเมื่อใช้ reciprocal link แต่เมื่อขนาดตัวอย่างเพิ่มมากขึ้น การครอบคลุมและความแม่นยำของช่วงความเชื่อมั่นของการใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงทั้งสองจะมีค่าใกล้เคียงกันมากขึ้น (Myers et al., 2002) ดังนั้น ควรเลือกฟังก์ชันการเชื่อมโยงที่เหมาะสมกับข้อมูลมากที่สุด เพื่อให้ตัวแบบที่ได้มีประสิทธิภาพและมีความสามารถในการประมาณค่าพารามิเตอร์และพยากรณ์ค่าของตัวแปรตามได้อย่างถูกต้อง

จากหลักการดังกล่าวข้างต้น จึงทำให้ผู้วิจัยสนใจศึกษาคุณสมบัติอะซิมโตติคของค่าประมาณพารามิเตอร์ในตัวแบบการถดถอยแกมมา เมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยง คือ canonical link (reciprocal link) และ non-canonical link (log link)

## วิธีการทางสถิติ

### 1. การประมาณค่าพารามิเตอร์ด้วยวิธีภาวะน่าจะเป็นสูงสุด (maximum likelihood : MLE)

วิธีภาวะน่าจะเป็นสูงสุดเป็นวิธีพื้นฐานสำหรับการประมาณค่าพารามิเตอร์ในตัวแบบเชิงเส้นวางนัยทั่วไป (generalized linear models) ภายใต้หลักการ iteratively reweighted least square (IRLS) เมื่อตัวแปรตาม $(y)$ มีการแจกแจงแกมมา ฟังก์ชันความหนาแน่นได้ดังนี้

$$f(y;\alpha,\nu) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)}\left(\frac{1}{\nu}\right)^{\alpha} e^{-\frac{y}{\nu}} y^{\alpha-1} \quad ; y>0,\ \alpha>0,\ \nu>0$$

เมื่อ $\alpha$ แทนพารามิเตอร์แสดงรูปร่าง (shape parameter) ของการแจกแจง $\nu$ แทนพารามิเตอร์มาตราส่วน (scale parameter) ของการแจกแจง และ $\Gamma$ เป็นฟังก์ชันแกมมา ซึ่งมีนิยาม ดังนี้ $\Gamma(\alpha) = (\alpha-1)!$ (Myers et al., 2002) และสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของวงศ์เอกซ์โปเนนเชียล

$$f(y;\theta,\phi)=\exp\left\{\frac{y\theta-b(\theta)}{a(\phi)}+c(y,\phi)\right\}$$

ได้ดังนี้

$$f(y;\mu,\alpha)=\exp\left\{\alpha\left(-\frac{y}{\mu}-\ln\mu\right)+(\alpha-1)\ln y-\ln\Gamma(\alpha)+\alpha\ln\alpha\right\}$$

เมื่อ $\theta=-\frac{1}{\mu}=-\frac{1}{\alpha\nu}$ ; $b(\theta)=\ln\mu=-\ln(-\theta)$

$a(\phi)=\phi=\frac{1}{\alpha}$ ; $c(y,\phi)=\alpha\ln\alpha+(\alpha-1)\ln y-\ln\Gamma(\alpha)$

โดยมี $\theta=-\frac{1}{\mu}$ เป็น natural location parameter และ $\phi=\frac{1}{\alpha}$ เป็น dispersion parameter ดังนั้น ค่าเฉลี่ย คือ $E(Y)=b'(\theta)=-\frac{1}{\theta}=\mu^2$ และความแปรปรวนคือ $Var(Y)=b''(\theta)\cdot a(\varphi)=\mu^2\cdot\frac{1}{\alpha}=\mu^2\sigma^2$ เมื่อ $Var(\mu)=b''(\theta)=\frac{1}{\theta^2}=\mu^2$ นั่นคือเมื่อตัวแปรสุ่มมีการแจกแจงแบบแกมมา จะทำให้ความแปรปรวนไม่คงที่ เนื่องจากความแปรปรวนขึ้นอยู่กับค่าเฉลี่ย จากเงื่อนไขข้อนี้ทำให้สัมประสิทธิ์ความแปรผัน (coefficient of variation : CV) เป็นค่าคงที่ ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\sqrt{\frac{1}{\alpha}}$ และ dispersion parameter $\phi=\frac{1}{\alpha}=CV^2$ (Myers et al., 2002)

เมื่อตัวแปรตามมีการแจกแจงแกมมา เขียนลอการิทึมธรรมชาติของฟังก์ชันภาวะน่าจะเป็นได้ ดังนี้

$$\begin{aligned}\ell(\mu,\alpha;y)&=\ln L(\mu,\alpha;y)\\&=\sum_{i=1}^{n}\ln f(y_i;\mu_i,\alpha)\\&=\sum_{i=1}^{n}\left\{(\alpha-1)\ln y_i-\frac{\alpha y_i}{\mu_i}-\alpha\ln\mu_i-\ln\Gamma(\alpha)+\alpha\ln\alpha\right\}\end{aligned}$$

การประมาณค่าพารามิเตอร์ด้วยวิธีภาวะน่าจะเป็นสูงสุด อาศัยการหาอนุพันธ์ของลอการิทึมธรรมชาติของฟังก์ชันภาวะน่าจะเป็น $\ell$ อันดับที่หนึ่งเทียบกับพารามิเตอร์ $(\beta_0,\beta_1,...,\beta_k)$ แล้วกำหนดให้เท่ากับศูนย์ จะได้สมการที่ไม่สามารถหาค่าประมาณพารามิเตอร์ได้โดยตรงเนื่องจากสมการอยู่ในรูปแบบที่ไม่เป็นเชิงเส้นในพจน์ของพารามิเตอร์ ดังนั้น จึงต้องคำนวณค่าประมาณพารามิเตอร์ด้วยวิธีภาวะน่าจะเป็นสูงสุดภายใต้การวนซ้ำ

**2. การประมาณค่าพารามิเตอร์เมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็น canonical link**

เมื่อใช้ canonical link (reciprocal link) สามารถเขียน ตัวแบบการถดถอยแกมมาได้ ดังนี้

$$\frac{1}{\mu_i}=\underline{X}_i'\underline{\beta}$$

การแจกแจงแบบแกมมา ตัวแปรสุ่มต้องมีค่าไม่เป็นลบ แต่เมื่อใช้ canonical link ในการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย อาจทำให้ค่าพยากรณ์ของตัวแปรตาม (prediction response) มีค่าติดลบได้ ดังนั้น การใช้ canonical link ไม่ได้รับประกันว่า $\hat{\mu}$ จะมีค่าเป็นบวก

จากวิธีภาวะน่าจะเป็นสูงสุดสามารถเขียน maximum likelihood score equations ในรูปเมทริกซ์ได้ดังนี้

$$\underline{X}'\left(\underline{Y}-\underline{\mu}\right)=\underline{0}$$

โดย $\underline{\mu}'=\left[\mu_1 \quad \mu_2 \quad \ldots \quad \mu_p\right]$

การแก้สมการ score equations ไม่สามารถหาค่าประมาณพารามิเตอร์ได้โดยตรง เนื่องจากสมการอยู่ในรูปแบบที่ไม่เป็นเชิงเส้นในพจน์ของพารามิเตอร์ ดังนั้นจึงต้องคำนวณค่าประมาณพารามิเตอร์ด้วยวิธีภาวะน่าจะเป็นสูงสุดภายใต้การวนซ้ำ (Myers et al., 2002)

**3. การประมาณค่าพารามิเตอร์เมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็น non-canonical link**

เมื่อใช้ non-canonical link (log link) สามารถเขียน ตัวแบบการถดถอยแกมมาได้ คือ

$$\log\left(\mu_i\right)=\underline{X}_i'\underline{\beta}$$

การใช้ non-canonical link เป็น log link จะให้ค่าประมาณของตัวแปรตามที่ไม่เป็นลบ ซึ่งเป็นไปตามเงื่อนไขของการแจกแจงแกมมา และมีลักษณะใกล้เคียงกับการแปลงข้อมูลด้วยลอการิทึม

จากวิธีภาวะน่าจะเป็นสูงสุดสามารถเขียน maximum likelihood score equations ในรูปเมทริกซ์ได้ดังนี้

$$\underline{X}'\Delta\left(\underline{Y}-\underline{\mu}\right)=\underline{0}$$

โดย $\Delta$ เป็นเมทริกซ์ทแยงมุม (diagonal matrix) ของ $\dfrac{d\theta_i}{d\mu_i}$ และ $\underline{\mu}'=\left[\mu_1 \quad \mu_2 \quad \ldots \quad \mu_p\right]$

การแก้สมการ score equations ไม่สามารถหาค่าประมาณพารามิเตอร์ได้โดยตรง เนื่องจากสมการอยู่ในรูปแบบที่ไม่เป็นเชิงเส้นในพจน์ของพารามิเตอร์ ดังนั้น จึงต้องคำนวณค่าประมาณพารามิเตอร์ด้วยวิธีภาวะน่าจะเป็นสูงสุดภายใต้การวนซ้ำ (Myers et al., 2002)

**4. คุณสมบัติของค่าประมาณพารามิเตอร์**

ให้ $Y_1,Y_2,\ldots,Y_n \sim f\left(y\mid\underline{\beta}\right)$ และให้ $I\left(\underline{\beta}\right)=-E\left[\dfrac{\partial^2}{\partial\beta^2}\log f\left(y\mid\underline{\beta}\right)\right]$ เป็นข้อสนเทศของฟิชเชอร์ (Fisher Information) สำหรับ $\underline{\beta}$ ภายใต้เงื่อนไขทั่วไป สำหรับตัวอย่างขนาดใหญ่จะได้ว่า $\underline{b}$ เป็นตัวประมาณภาวะน่าจะเป็นสูงสุดของพารามิเตอร์ $\underline{\beta}$ จะมีการแจกแจงปกติที่มีค่าเฉลี่ย $\underline{\beta}$ และความแปรปรวน $I^{-1}\left(\underline{b}\right)$ นั่นคือ $\underline{b}\sim N\left(\underline{\beta},\mathrm{I}^{-1}\left(\underline{b}\right)\right)$ ดังนั้น การค่าประมาณพารามิเตอร์เมื่อใช้วิธีภาวะน่าจะเป็นสูงสุดและตัวอย่างมีขนาดใหญ่จะมีคุณสมบัติ (Myers et al., 2002)

1. asymptotic normality คือ $\underline{b} \sim N\left(\underline{\beta}, \mathrm{I}^{-1}\left(\underline{b}\right)\right)$

2. asymptotic variance-covariance matrix คือ $Var\left(\underline{b}\right) \approx \mathrm{I}^{-1}\left(\underline{b}\right)$

เมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็น canonical link พบว่า asymptotic variance-covariance matrix สามารถแสดงได้ดังนี้

$$Var\left(\underline{b}\right) = \mathrm{I}^{-1}\left(\underline{b}\right) = \left(\underline{X}'\underline{V}\underline{X}\right)^{-1}\left[a\left(\phi\right)\right]^2 = \left(\underline{X}'\underline{V}\underline{X}\right)^{-1}\frac{1}{\alpha} = \left(\underline{X}'\underline{V}\underline{X}\right)^{-1}\sigma^2$$

เมื่อ $\underline{V} = diag\left\{\mu^2, \ldots, \mu^2\right\}$

เมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็น non-canonical link พบว่า asymptotic variance-covariance matrix สามารถแสดงได้ดังนี้

$$Var\left(\underline{b}\right) = \mathrm{I}^{-1}\left(\underline{b}\right) = \left(\underline{X}'\underline{\Delta}\underline{V}\underline{\Delta}\underline{X}\right)^{-1}\left[a\left(\phi\right)\right]^2 = \left(\underline{X}'\underline{X}\right)^{-1}\frac{1}{\alpha} = \left(\underline{X}'\underline{X}\right)^{-1}\sigma^2$$

เมื่อ $\underline{\Delta}\underline{V}\underline{\Delta} = diag\left\{\frac{1}{\alpha}, \ldots, \frac{1}{\alpha}\right\}$

**5. การตรวจสอบคุณสมบัติอะซิมโตติค**

**5.1 Asymptotic normality** ในการทดสอบการแจกแจงปกติของค่าประมาณพารามิเตอร์ อ้างถึงใน Royston (1982 และ 1992) ใช้ Shapiro-Wilk Test ในการทดสอบการแจกแจงปกติ เมื่อขนาดตัวอย่างมีค่าตั้งแต่ 7 ถึง 2,000

**5.2 Asymptotic variance-covariance matrix** ทำการประมาณค่าแบบช่วงของค่าความแปรปรวนของค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากชุดข้อมูลจำลองที่เรียกว่า empirical variance ของ $\underline{b}$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% แล้วพิจารณาว่าช่วงการประมาณค่าดังกล่าวคลุมค่าความแปรปรวนแบบ asymptotic ของค่าพารามิเตอร์ (asymptotic variance ของ $\underline{b}$) ที่คำนวณได้จากสูตร $Var\left(\underline{b}\right) \approx \mathrm{I}^{-1}\left(\underline{b}\right)$ หรือไม่ ถ้าช่วงดังกล่าวคลุมค่า asymptotic variance ของ $\underline{b}$ สรุปได้ว่า ค่าประมาณพารามิเตอร์มีคุณสมบัติ asymptotic variance-covariance matrix

## วิธีดำเนินการวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ทำการศึกษาในกรณีที่ตัวแปรตามมีการแจกแจงแกมมา โดยการสร้างตัวแบบการถดถอยแกมมา (gamma regression model) ในรูปแบบ

$$g\left(\mu_i\right) = \underline{X}_i'\underline{\beta} \quad ; \; i = 1, \ldots, n$$

โดย $g(.)$ แทนฟังก์ชันการเชื่อมโยง

$\underline{X}_i'$ แทนเวกเตอร์ของตัวแปรอิสระขนาด 2 ของค่าสังเกตที่ i

$\underline{\beta}$ แทนเวกเตอร์ของสัมประสิทธิ์การถดถอยขนาด 2

และ $n$ แทนขนาดตัวอย่าง

ฟังก์ชันการเชื่อมโยงที่นำมาศึกษา คือ canonical link (reciprocal link) สามารถเขียนตัวแบบการถดถอยแกมมาได้ดังนี้

$$\frac{1}{\mu_i} = \underline{X}_i'\underline{\beta}$$

และ non-canonical link (log link) สามารถเขียนตัวแบบการถดถอยแกมมาได้ดังนี้

$$\log(\mu_i) = \underline{X}_i'\underline{\beta}$$

กำหนดพารามิเตอร์รูปร่าง (shape parameter) ของการแจกแจง ($\alpha$) 3 ระดับคือ 1, 3 และ 5 โดยให้พารามิเตอร์สเกล (scale parameter) ของการแจกแจง ($\nu$) เท่ากับ 1 ในที่นี้กำหนดให้ $\beta_0 = 2$ และ $\beta_1 = 1$ ขนาดตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาคือ 10, 30, 50 และ 100 จำนวนตัวแปรอิสระเท่ากับ 1 ตัว โดยเป็นตัวแปรแบบไม่ต่อเนื่องที่มีช่วงห่างเท่า ๆ กัน ใน 2 รูปแบบ คือ 1) $X_{i1} = i - \frac{1}{2}(n+1)$ ; $i = 1,...,n$ 2) $X_{i1}$ มีค่าอยู่ในระหว่าง 1 ถึง 25 แล้วทำการจำลองตัวแปรตาม $(Y)$ ให้มีการแจกแจงแกมมา $Y \sim Gamma(\alpha, \nu)$ ข้อมูลที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์จำลองด้วยเทคนิคมอนติคาร์โล กระทำซ้ำ 500 รอบสำหรับแต่ละสถานการณ์ที่มีทั้งหมด 48 สถานการณ์ โดยในการประมาณค่าพารามิเตอร์ของตัวแบบการถดถอยแกมมา ใช้ PROC GENMOD ในโปรแกรม SAS Version 9.1.3 ทำการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย และความแปรปรวนและเมทริกซ์ความแปรปรวนร่วมของสัมประสิทธิ์การถดถอย เพื่อศึกษาคุณสมบัติอะซิมโตติคของค่าประมาณพารามิเตอร์ (ขอบเขตการศึกษาจะแสดงค่าประมาณพารามิเตอร์ $\beta_1$ เท่านั้น) โดยพิจารณาว่า

1) ค่าสัมประสิทธิ์การถดถอยมีการแจกแจงแบบปกติหรือไม่

2) ค่าประมาณแบบช่วงของ empirical variance ของ $\underline{b}$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% คลุมค่า asymptotic variance ของ $\underline{b}$ หรือไม่

## ผลการวิจัย

การวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยทำการศึกษาคุณสมบัติอะซิมโตติคของค่าประมาณพารามิเตอร์ด้วยวิธีภาวะน่าจะเป็นสูงสุด เมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็น canonical link (reciprocal link) และ non-canonical link (log link) เมื่อตัวแปรอิสระเป็นตัวแปรแบบไม่ต่อเนื่องที่มีช่วงห่างเท่า ๆ กันใน 2 รูปแบบ ผลการวิจัยแสดงได้ดังนี้

**จากตารางที่ 1 ตรวจสอบคุณสมบัติ asymptotic normality ของค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย**

เมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็น canonical link ค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย $(b_1)$ มีการแจกแจงแบบปกติเมื่อ 1) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 1 ขนาดตัวอย่างเท่ากับ 100 โดยที่ $X_i = i - \frac{1}{2}(n+1)$ หรือ $X_i$ มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 25 2) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 3 ขนาดตัวอย่างเท่ากับ 10, 50 หรือ 100 โดยที่ $X_i = i - \frac{1}{2}(n+1)$ หรือ $X_i$ มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 25 หรือ 3) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 5 ขนาดตัวอย่างเท่ากับ 10, 30, 50 หรือ 100 โดยที่ $X_i = i - \frac{1}{2}(n+1)$ หรือ $X_i$ มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 25

เมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็น non-canonical link ค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย $(b_1)$ มีการแจกแจงแบบปกติเมื่อ 1) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 1 หรือ 3 ในทุกขนาดตัวอย่าง โดยที่ $X_i = i - \frac{1}{2}(n+1)$ หรือ $X_i$ มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 25 หรือ 2) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 5 ขนาดตัวอย่างเท่ากับ 30, 50 หรือ 100 โดยที่ $X_i = i - \frac{1}{2}(n+1)$ หรือ $X_i$ มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 25

**จากตารางที่ 2 ตรวจสอบคุณสมบัติ asymptotic variance-covariance matrix ของค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย**

เมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็น canonical link หรือ non-canonical link ค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย $(b_1)$ มีคุณสมบัติ asymptotic variance-covariance matrix ในทุกขนาดของพารามิเตอร์รูปร่าง ($\alpha$ = 1, 3, 5) ในทุกขนาดตัวอย่าง (n= 10, 30, 50, 100) โดยที่ $X_i = i - \frac{1}{2}(n+1)$ หรือ $X_i$ มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 25

**ตารางที่ 1** การทดสอบการแจกแจงแบบปกติโดยใช้ Shapiro-Wilk ของสัมประสิทธิ์การถดถอย $b_1$ เมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยง คือ canonical link (reciprocal link) และ non-canonical link (log link)

| $\alpha$ | ขนาดตัวอย่าง | $X_i = i - \frac{1}{2}(n+1)$ | | | | $X_i$ มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 25 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | canonical link | | non-canonical link | | canonical link | | non-canonical link | |
| | | Statistic | P-value | Statistic | P- value | Statistic | P-value | Statistic | P-value |
| 1 | 10 | 0.9487 | <0.0001* | 0.9945 | 0.0724 | 0.9487 | <0.0001* | 0.9945 | 0.0724 |
| | 30 | 0.9933 | 0.0275* | 0.9970 | 0.5016 | 0.9933 | 0.0275* | 0.9970 | 0.5016 |
| | 50 | 0.9940 | 0.0475* | 0.9950 | 0.1059 | 0.9940 | 0.0475* | 0.9950 | 0.1059 |
| | 100 | 0.9984 | 0.9493 | 0.9981 | 0.8589 | 0.9984 | 0.9493 | 0.9981 | 0.8589 |

**ตารางที่ 1** การทดสอบการแจกแจงแบบปกติโดยใช้ Shapiro-Wilk ของสัมประสิทธิ์การถดถอย $b_1$ เมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยง คือ canonical link (reciprocal link) และ non-canonical link (log link) (ต่อ)

| α | ขนาดตัวอย่าง | $X_i = i - \frac{1}{2}(n+1)$ | | | | $X_i$ มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 25 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **canonical link** | | **non-canonical link** | | **canonical link** | | **non-canonical link** | |
| | | **Statistic** | **P-value** | **Statistic** | **P- value** | **Statistic** | **P-value** | **Statistic** | **P-value** |
| 3 | 10 | 0.9964 | 0.3261 | 0.9957 | 0.1915 | 0.9964 | 0.3261 | 0.9957 | 0.1915 |
| | 30 | 0.9909 | 0.0039* | 0.9941 | 0.0512 | 0.9909 | 0.0039* | 0.9941 | 0.0512 |
| | 50 | 0.9966 | 0.3842 | 0.9960 | 0.2422 | 0.9966 | 0.3842 | 0.9960 | 0.2422 |
| | 100 | 0.9976 | 0.7041 | 0.9968 | 0.4417 | 0.9976 | 0.7041 | 0.9968 | 0.4417 |
| 5 | 10 | 0.9962 | 0.2793 | 0.9940 | 0.0457* | 0.9962 | 0.2793 | 0.9940 | 0.0457* |
| | 30 | 0.9959 | 0.2256 | 0.9961 | 0.2706 | 0.9959 | 0.2256 | 0.9961 | 0.2706 |
| | 50 | 0.9961 | 0.2656 | 0.9965 | 0.3641 | 0.9961 | 0.2656 | 0.9965 | 0.3641 |
| | 100 | 0.9977 | 0.7412 | 0.9976 | 0.7067 | 0.9977 | 0.7412 | 0.9976 | 0.7067 |

หมายเหตุ : * หมายถึงมีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05

**ตารางที่ 2** ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ของความแปรปรวนของสัมประสิทธิ์การถดถอย $(b_1)$ ที่ได้จากข้อมูลศึกษา (Empirical variance of $b_1$) และ ความแปรปรวนอะซิมโตติค (Asymptotic variance of $b_1$) เมื่อใช้ฟังก์ชันการเชื่อมโยง คือ canonical link (reciprocal link) และ non-canonical link (log link)

| | | $X_i = i - \frac{1}{2}(n+1)$ | | | | $X_i$ มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 25 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | canonical link | | non-canonical | | canonical link | | non-canonical | |
| α | n | ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ของ Empirical variance | Asymptotic variance | ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ของ Empirical variance | Asymptotic variance | ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ของ Empirical variance | Asymptotic variance | ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ของ Empirical variance | Asymptotic variance |
| 1 | 10 | (-0.0745 , 0.1106) | 0.0121 | (-0.0430 , 0.0700) | 0.0121 | (-0.0341 , 0.0399)0 | 0.0019 | (-0.0204 , 0.0247) | 0.0019 |
| | 30 | (-0.0088 , 0.0098) | 0.00044 | (-0.0053 ,0.0063) | 0.00044 | (-0.0106 , 0.0121) | 0.0006 | (-0.0063 , 0.0078) | 0.0006 |
| | 50 | (-0.0033 , 0.0035) | 0.000096 | (-0.0021 , 0.0023) | 0.000096 | (-0.0067 , 0.0074) | 0.0004 | (-0.0043 , 0.0050) | 0.0004 |
| | 100 | (-0.0008 , 0.0008) | 0.000012 | (-0.0005 , 0.0005) | 0.000012 | (-0.0031 , 0.0036) | 0.0002 | (-0.0019 , 0.0023) | 0.0002 |
| 3 | 10 | (-0.0113 , 0.0123) | 0.0004 | (-0.0248 , 0.0336) | 0.0040 | (-0.0046 , 0.0048) | 0.00007 | (-0.0110 , 0.0124) | 0.0006 |
| | 30 | (-0.0012 , 0.0012) | 0.000016 | (-0.0031 , 0.0034) | 0.00014 | (-0.0015 , 0.0015) | 0.00002 | (-0.0037 , 0.0042) | 0.0002 |
| | 50 | (-.0004 , 0.0004) | 0.0000036 | (-0.0010 , 0.0011) | 0.000032 | (-0.0009 , 0.0009) | 0.00001 | (-0.0021 , 0.0024) | 0.0001 |
| | 100 | (-0.0001 , 0.0001) | 0.0000004 | (-0.0002 , 0.0002) | 0.000004 | (-0.0004 , 0.0004) | 0.0000075 | (-0.0010 , 0.0011) | 0.00007 |
| 5 | 10 | (-0.0048 , 0.0050) | 0.00009 | (-0.0198 , 0.0247) | 0.0024 | (-0.00198 , 0.0020) | 0.000015 | (-0.0085 , 0.0093) | 0.0003 |
| | 30 | (-0.0005 , 0.0005) | 0.0000036 | (-0.0023 , 0.0025) | 0.000089 | (-0.0006 , 0.0006) | 0.0000053 | (-0.0028 , 0.0031) | 0.00013 |
| | 50 | (-0.0001 , 0.0001) | 0.0000007 | (-0.0008 , 0.0008) | 0.000019 | (-0.0003 , 0.0003) | 0.0000033 | (-0.0017 , 0.0018) | 0.000081 |
| | 100 | (-0.00004 , 0.00004) | 0.00000009 | (-0.0002 , 0.0002) | 0.0000024 | (-0.0001 , 0.0001) | 0.0000016 | (-0.0008 , 0.0008) | 0.00004 |

หมายเหตุ : * ช่วงความเชื่อมั่นแบบ Empirical variance ของ $b_1$ ไม่คลุมค่า Asymptotic variance ของ $b_1$

## สรุปผลการวิจัย

ค่าสัมประสิทธิ์การถดถอยจะมีคุณสมบัติอะซิมโตติค เมื่อมีคุณสมบัติ asymptotic normality และ asymptotic variance-covariance matrix ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

1. เมื่อฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็น canonical link ค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย $(b_1)$ มีคุณสมบัติอะซิมโตติคเมื่อ 1) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 1 ขนาดตัวอย่างเท่ากับ 100 โดยที่ $X_i = i - \frac{1}{2}(n+1)$ หรือ $X_i$ มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 25 2) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 3 ขนาดตัวอย่างเท่ากับ 10 50 หรือ 100 โดยที่ $X_i = i - \frac{1}{2}(n+1)$ หรือ $X_i$ มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 25 3) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 5 ขนาดตัวอย่างเท่ากับ 10 30 50 หรือ 100 โดยที่ $X_i = i - \frac{1}{2}(n+1)$ หรือ $X_i$ มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 25

2. เมื่อฟังก์ชันการเชื่อมโยงเป็น non-canonical link ค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย $(b_1)$ มีคุณสมบัติอะซิมโตติคเมื่อ 1) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 1 หรือ 3 ในทุกขนาดตัวอย่าง โดยที่ $X_i = i - \frac{1}{2}(n+1)$ หรือ $X_i$ มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 25 2) พารามิเตอร์รูปร่างมีค่าเท่ากับ 5 ขนาดตัวอย่างเท่ากับ 30 50 หรือ 100 โดยที่ $X_i = i - \frac{1}{2}(n+1)$ หรือ $X_i$ มีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 25

### ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาในกรณีที่ตัวแปรอิสระมีมากกว่า 1 ตัว และมีการกำหนดระดับของข้อมูลให้ตัวแปรอิสระในรูปแบบอื่น

2. ศึกษาคุณสมบัติอะซิมโตติคเมื่อใช้ non canonical link ที่ไม่ใช่รูปแบบ log link

## เอกสารอ้างอิง

Al-Abood, A. M. and Young, D. H. (1986). Improve Deviance Goodness of Fit Statistics for a Gamma Regression Model. Communication in Statistics Theory and Methods. 15 (6): 1865-1874.

Myers, R. H., Montgomery, D. C. and Vining, G. G. (2002). Generalized Linear Models : With Applications in Engineering and the Sciences. New York: John Wiley & Sons Inc. 157-333.

Royston, J. P. (1982). An Extension of Shapiro and Wilk's W Test for Normality to Large Samples. Applied Statistics. 31 (2): 115-124.

Royston, J. P. (1992). Approximating the Shapiro-Wilk W-test for Non-normality. Statistics and Computing. 2: 117-119.

# ข้อแนะนำในการเขียนบทความลงวารสารวิทยาศาสตร์ มข.

**ประเภทของเรื่องที่จะตีพิมพ์**

1. รายงานผลการวิจัยและค้นคว้าหรือการสำรวจที่ยังไม่เคยตีพิมพ์ในวารสารหรือหนังสืออื่นมาก่อน

2. บทความปริทัศน์ ได้แก่ งานเขียนที่รวบรวมหรือเรียบเรียงจากเอกสารหรือหนังสือต่าง ๆ เพื่อเผยแพร่และฟื้นฟูงานด้านวิชาการระดับต่าง ๆ

3. บทความแสดงข้อคิดเห็นหรือข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์ในด้านวิชาการ เรื่องแปล ข่าววิชาการ ย่อความจากงานวิจัยหรือหนังสือใหม่ที่น่าสนใจ

**รูปแบบของการเขียนและเตรียมต้นฉบับ**

1. ต้นฉบับ ต้องเป็นตัวพิมพ์ Angsana New

1.1 ชื่อเรื่อง ขนาดตัวอักษร 20 ตัวเข้ม ตำแหน่งตรงกลาง มีทั้งชื่อภาษาไทยและภาษาอังกฤษ

1.2 ชื่อผู้เขียน ขนาดตัวอักษร 16 เอน ตำแหน่งขวาสุด และใส่หมายเลขไว้ท้ายนามสกุล เพื่อการระบุที่อยู่ด้านล่าง

1.3 หัวข้อใหญ่ในแต่ละส่วน ขนาดตัวอักษร 16 ตัวเข้ม ตำแหน่งซ้ายสุด ยกเว้น บทคัดย่อ และ Abstract อยู่ตรงกลาง หัวข้อย่อยตามความเหมาะสม

1.4 เนื้อความ ขนาดตัวอักษร 14

1.5 คำว่า รูปที่ x และตารางที่ x ขนาดตัวอักษร 14 ตัวเข้ม ส่วนข้อความบรรยายต่อท้ายตัวปกติ

1.6 ที่อยู่ ขนาดอักษร 12

1.7 ช่องห่างระหว่างบรรทัดตามมาตรฐาน

1.8 พิมพ์ลงในกระดาษขาว A4 (โรเนียวสั้น) โดยใช้กระดาษหน้าเดียว ความยาวไม่เกิน 10 หน้า ส่งต้นฉบับ 2 ชุด (ไม่ต้องส่งแผ่นดิสก์ หรือแผ่นซีดีในขั้นตอนนี้ เมื่อได้รับแจ้งว่าได้ลงพิมพ์แล้ว ผู้เขียนส่งฉบับแก้ไข 1 ชุด พร้อมแผ่นดิสก์ หรือแผ่นซีดี)

2. ต้นฉบับ จะถูกพิจารณาโดยกองบรรณาธิการ และจะตอบรับการได้รับบทความโดยไม่ส่งต้นฉบับคืน ผู้เขียนควรจะอัดสำเนาเก็บไว้เป็นหลักฐานของตัวเอง 1 ฉบับ

3. ต้นฉบับ จะต้องมีความถูกต้องทั้งในด้านเนื้อหา และการใช้ภาษา รวมทั้งมีความสมบูรณ์ในรูปแบบพร้อมที่จะนำลงตีพิมพ์ได้

4. ชื่อเรื่อง ให้ใช้ภาษาไทยหรือภาษาอังกฤษ **ไม่ยาวเกินไป** และหลีกเลี่ยงการใช้คำย่อโดยไม่จำเป็น

5. ชื่อผู้เขียน เขียนชื่อภาษาไทยหรือภาษาอังกฤษพร้อมทั้งบอกสถานที่ทำงานให้ชัดเจน

6. เนื้อเรื่อง ใช้ได้ทั้งภาษาไทยล้วนและภาษาอังกฤษล้วน ถ้าใช้ภาษาไทย ภาษาอังกฤษที่ใช้ปนกับภาษาไทยนั้นให้พยายามแปลเป็นไทยเท่าที่จะทำได้ และให้เขียนคำเดิมกำกับในวงเล็บ การทับศัพท์ภาษาอังกฤษตลอดทั้งการเขียนตัวสะกด การันต์ ในภาษาไทยให้ใช้ตามแบบราชบัณฑิตยสถาน

# ข้อแนะนำในการเขียนบทความลงวารสารวิทยาศาสตร์ มข.

7. ในกรณีของบทความวิจัย **ต้องมีบทคัดย่อทั้งภาษาไทยและภาษาอังกฤษ** และแบ่งเนื้อหาของบทความเป็นบทนำ วิธีดำเนินงาน ผลการวิเคราะห์ บทสรุปและวิจารณ์

8. เชิงอรรถ (footnote) ใช้เฉพาะที่จำเป็นเพื่อขยายหรือให้รายละเอียดเพิ่มเติมแก่ใจความเฉพาะตอนในบทความ

9. ตารางและภาพประกอบ คำบรรยายประกอบตารางหรือภาพประกอบควรจะสั้นและชัดเจน ถ้าเป็นภาพถ่ายให้ใช้ภาพขาว-ดำ ขนาดโปสการ์ด ภาพเขียนลายเส้นควรเขียนด้วยหมึกดำ ภาพที่เขียนต้องชัดเจนและมีขนาดที่เหมาะสม

10. เอกสารอ้างอิง หรือบรรณานุกรม แนะนำให้เขียนตามแบบที่ทางวารสารกำหนด

11. หากไม่ปฏิบัติตามข้อแนะนำในการเขียนบทความ บทความของท่านอาจไม่ได้รับการตีพิมพ์หรือตีพิมพ์ล่าช้า

## ส่งต้นฉบับมาที่

**กองบรรณาธิการวารสารวิทยาศาสตร์ มข.**
**คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น 40002**
**E-mail: kku_scijournal@kku.ac.th**

## อภินันทนาการสำหรับผู้เขียน

เรื่องที่ได้รับการตีพิมพ์ ผู้เขียนจะได้รับวารสารฉบับนั้น 1 เล่ม

**ตัวอย่าง**

# การวิเคราะห์ปริมาณน้ำมันและกรดไขมันของจิ้งหรีดทองลาย (*Gryllus* sp.) ที่เลี้ยงเพื่อการค้า

*บรรจง เชื้อเมืองพาน[1] วิรัช ว่องพัฒนากุล[2] และ ปวีณา พงษ์คนตรี[1,*]*

## บทคัดย่อ

Xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx

## บทนำ

Xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx

## วิธีการ

Xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx

**รูปที่ 1** xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx

**ตารางที่ 1** xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx

---

[1] ภาควิชาชีวเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น 40002

[2] ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น 40002

[*] Corresponding Author, E-mail:

# การเขียนเอกสารอ้างอิงในวารสารวิทยาศาสตร์ มข.

**เอกสารอ้างอิง (Reference)** หมายถึง เอกสารหรือส่วนหนึ่งของเอกสารที่อ้างอิงถึงหรือแปลมาโดยตรง การเขียนเอกสารอ้างอิงในเนื้อหานั้น ให้ใช้ระบบชื่อและปี เช่น Williams (2001) รายงานว่า... หรือ... (Williams, 2001) การเขียนเอกสารอ้างอิงในตอนท้ายบทความนั้น ให้ใส่เฉพาะเล่มที่มีการอ้างไว้แล้วในเนื้อหาเท่านั้น หากอ้างจากเล่มภาษาไทย ต้องเขียนทั้งชื่อและนามสกุล

**บรรณานุกรม (Bibliography)** หมายถึง เอกสารที่ใช้อ้างถึงในลักษณะที่สรุปเป็นหลักการหรือทฤษฎีโดยมิได้อ้างอิงหรือแปลมาโดยตรง

## การเขียนเอกสารอ้างอิง หรือบรรณานุกรม มีแนวทางการเขียนดังนี้

### 1. หนังสือ

ก. ภาษาไทย

ชื่อตัว นามสกุลของผู้แต่ง. (เลขปี พ.ศ.) ชื่อหนังสือ. (เล่มที่). (พิมพ์ครั้งที่). เมืองที่พิมพ์: โรงพิมพ์ หรือสำนักพิมพ์. เลขหน้าเริ่มต้น-เลขหน้าสุดท้ายที่อ้างถึง.

ข. ภาษาอังกฤษ

ชื่อสกุล, อักษรย่อชื่อต้น. อักษรย่อชื่อรอง. (เลขปี ค.ศ.). ชื่อหนังสือ. (เล่มที่). (พิมพ์ครั้งที่). เมืองที่พิมพ์: โรงพิมพ์หรือสำนักพิมพ์. 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

พิมพ์ที่ หจก. ขอนแก่นการพิมพ์ โทร. (043) 221938, 220128
64 - 66 ถนนรื่นรมย์ ตำบลในเมือง จังหวัดขอนแก่น 2553

**E-mail** : kk_p902@hotmail.com
**E-mail** : khonkaenprint@yahoo.com

# หนังสือในโครงการผลิตตำรา คณะ[illegible]
# มหาวิทยาลัยขอนแก่น

## สถิติพื้นฐาน

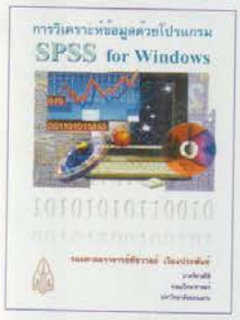
พร้อมตัวอย่างการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม MINITAB SPSS และ SAS

รองศาสตราจารย์ชัชวาลย์ เรืองประพันธ์

พิมพ์ครั้งที่ 5 2543 • 510 หน้า

ISBN 974-675-666-4

ราคา 180 บาท



## การวิเคราะห์ข้อมูลด้วยโปรแกรม SPSS for Windows

รองศาสตราจารย์ชัชวาลย์ เรืองประพันธ์

2544 • 620 หน้า

ISBN 974-654-608-2

ราคา 300 บาท

## การวิเคราะห์ฟังก์ชันนัลขั้นแนะนำ

รองศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ ไวท์ยางกูร

2547 • 344 หน้า

ISBN 974-367-958-8

ราคา 200 บาท

## แมงป่องช้าง

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศักดา ดาดวง

นางสาวนันทวัน เอื้อวงศ์กูล

2547 • 64 หน้า

ISBN 974-435-571-9

ราคา 160 บาท

## สเปกโทรสโกปี ในการพิสูจน์โครงสร้างของสารอินทรีย์

รองศาสตราจารย์ ดร. สมเดช กนกเมธากุล

2547 • 238 หน้า

ISBN 974-435-348-1

ราคา 150 บาท

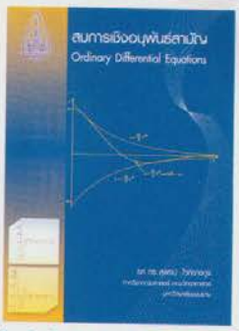
## อนุกรมวิธานระดับโมเลกุลของพืช

รองศาสตราจารย์ ดร. อรุณรัตน์ ฉวีราช

2547 • 238 หน้า

ISBN 978-616-7183-76-3

ราคา 160 บาท



## สมการเชิงอนุพันธ์สามัญ
## Ordinary Differential Equations

รองศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ ไวท์ยางกูร

2550 • 470 หน้า

ISBN 978-974-7707-55-7

ราคา 240 บาท

## เคมีเฮเทอโรไซคลิกแอโรแมติก
## Aromatic Heterocyclic Chemistry

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิวัฒน์ หาญวจนวงศ์

2550 • 122 หน้า

ISBN 978-974-7707-71-7

ราคา 90 บาท

## หลักการของพันธุวิศวกรรมในโพรแคริโอต
## Principles of Genetic Engineering in Prokaryote

รองศาสตราจารย์ ดร. นิสันต์ สัตยาศัย

2551 • 164 หน้า

ISBN 978-974-10-2673-9

ราคา 120 บาท

## พอลิเมอร์และชีวโมเลกุลในสารประกอบอินทรีย์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พัฒนา ธีรพรชัยสิทธิ์

2553 • 112 หน้า

ISBN 978-616-7183-57-2

ราคา 80 บาท

## เคมีอินทรีย์เบื้องต้น

รองศาสตราจารย์ ดร. ขวัญใจ กนกเมธากุล

2553 • 317 หน้า

ISBN 978-616-7183-75-6

ราคา 240 บาท

ท่านที่สนใจหนังสือในโครงการผลิตตำรา ติดต่อสั่งซื้อได้ที่... รองศาสตราจารย์ชัชวาลย์ เรืองประพันธ์
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น 40002 โทรศัพท์/โทรสาร 0 4320 2375 E-mail: [illegible]