

ประสิทธิภาพของสารสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์
โด๊ปทั้งสแตนออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรีย *Escherichia coli*
และยืดอายุการเก็บรักษาผักและผลไม้

The Efficiency of Synthesized Tungsten Oxide (WO₃) –
Doped Titanium Dioxide (TiO₂) in Inhibition of *Escherichia coli*
Growth and Prolonging of Fresh Vegetables and Fruits

มาหามะสุโฮมี้ มะแซ*, อรรถกร ประดับจันทร์ และอนันท์ พิสุทธิพงศ์โชโต

สาขาวิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย

ตำบลบ่อ่าง อำเภอมือง จังหวัดสงขลา 90000

เล็ก สีคง และพีรวัส คงสง

ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ถนนกาญจนาภิเษย์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

Mahamasuhaimi Masae*, Auttakorn Pradupjan and Anon Pisutthipongchoto

Department of Industrial Engineering, Rajamangala University of Technology Srivijaya,

Boyang, Muang, Songkla 90000

Lek Sikong and Peerawas Kongsong

Department of Mining and Materials Engineering, Prince of Songkla University,

Karnjanavanich Road, Hat Yai, Songkhla 90110

บทคัดย่อ

การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปทั้งสแตนออกไซด์ เพื่อนำไปเคลือบบนบรรจุภัณฑ์พลาสติกพอลิไวนิลคลอไรด์ การศึกษาได้ทดสอบประสิทธิภาพของสารสังเคราะห์ในปริมาณที่โด๊ปด้วยทั้งสแตนออกไซด์ความเข้มข้น 0, 0.5, 1.0 และ 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล ในการยับยั้งแบคทีเรีย *Escherichia coli* นอกจากนี้ยังได้นำสารสังเคราะห์เคลือบบนพลาสติกพอลิไวนิลคลอไรด์และทดสอบความสามารถในการห่อผักและผลไม้เพื่อดูระยะเวลาที่แผ่นพลาสติกยังคงความสดของผักและผลไม้ ผลการศึกษาพบว่าเมื่อนำสารสังเคราะห์นี้เคลือบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และวิเคราะห์ขนาดของผลึกและการเกิดเฟสของนาโนพบว่ามีขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วยทั้งสแตนออกไซด์มีขนาด 10.4-13.0 นาโนเมตร ซึ่งเล็กกว่าผลึกที่ไม่ได้โด๊ปที่มีขนาดเฉลี่ย 15.8 นาโนเมตร และที่ความเข้มข้นของการโด๊ปที่ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โมล เกิดเฟสของนาโนในปริมาณมากกว่าคือพบ 91 % ขณะที่ความเข้มข้น 2 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่าเกิดเฟสของนาโนเพียง 60

*ผู้รับผิดชอบบทความ : susumeme1983@yahoo.com

% ซึ่งผลึกขนาดเล็กร่วมกับการเกิดเฟสอนาเทสในปริมาณสูงจะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกได้ดี การศึกษาพบว่าผงสารสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วยทังสเตนออกไซด์ในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โมล มีประสิทธิภาพในการยับยั้ง *E. coli* ได้ดีที่สุดคือภายใน 10 นาที และเมื่อนำไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วยทังสเตนออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ เคลือบบนแผ่นพลาสติกทดสอบห่อผักและผลไม้ พบว่าที่ความเข้มข้นของทังสเตนออกไซด์ 1 เปอร์เซ็นต์โมล สามารถยืดอายุความสดของงุ่นและมะเขือเทศได้ดีที่สุด โดยสามารถคงความสดไว้ได้จาก 4 วัน เป็น 25 วัน หรือคิดเป็นเวลายืดอายุได้เพิ่มขึ้นประมาณ 6 เท่า เมื่อเทียบกับแผ่นพลาสติกที่ไม่ได้เคลือบ

คำสำคัญ : การยับยั้งแบคทีเรีย; การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ; โซล-เจล

Abstract

This study aimed to synthesize and then characterized the physical property of tungsten oxide-doped titanium dioxide. This compound must be used for coating on polyvinylchloride plastic for fresh food packaging. The study also investigated the efficiency of this compound to inhibit the growth of *Escherichia coli* with various concentrations of 0, 0.5, 1.0 and 2.0 mole % doping tungsten oxide. In addition, synthesized compound coated plastic was examined in the ability to reduce damage and respiratory rate of grapes and tomatoes. The result of the physical properties showed the smaller size of tungsten oxide doped compound crystal (10.4-13.0 nm.) than undoped crystal (15.8 nm.) by the x-ray refraction test. The result also showed compound with 0.5 and 1 mole % doped tungsten oxide produced the high numbers of phase anatase; 91 % while 2 mole % doped produced only 60 %. The both small size crystal and high numbers of anatase enhance the photocatalytic reaction. The antibacterial activity against *E. coli* under fluorescent light irradiation showed 1 % tungsten oxide doped titanium dioxide nanoparticles enhance bacterial inactivation within 10 minutes. In addition, 1 mole % doped compound thin films can reduce damage and respiratory rate of grapes and tomatoes life from 4 days to be 25 days or about 6 times longer than of uncoated films.

Keywords: antibacterial activity; low temperature TiO_2 preparation; sol-gel

1. บทนำ

ผักและผลไม้เป็นสินค้าเกษตรที่สำคัญของประเทศไทย ทั้งในแง่การบริโภคภายในประเทศและการส่งออก สำหรับในแง่การส่งออกผักและผลไม้สามารถทำรายได้ให้แก่ประเทศปีหนึ่งหลายพันล้านบาทและยังมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นทุกปี ซึ่งกระบวนการยืดอายุผักและผลไม้ที่ได้คิดค้นมีความหลากหลาย

ได้แก่ กระดาษห่อยืดอายุกล้วยหอม ซึ่งกระดาษยืดอายุที่คิดค้นขึ้นมีสมบัติดูดซับก๊าซเอทิลีน [1] น้ำยายืดอายุผักและผลไม้ซึ่งได้ใช้หลักการโดยนำสารประกอบกลุ่มฟลาโวนอยด์ [2] สารยืดอายุผลไม้ที่ใช้โคโคซานที่สกัดได้จากเปลือกกุ้งและเจลาตินมาเป็นสูตรผสมในการสร้างสารเคลือบในลักษณะของไบโอโพลิเมอร์ [3] อีกทั้งยังได้ใช้เทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์แอคทีฟสำหรับยืด

อายุผักและผลไม้สดเป็นฟิล์มพลาสติกที่ยอมให้ก๊าซออกซิเจนผ่าน [4] สาเหตุของการเน่าเสียของผักผลไม้ นั้นอาจเกิดจากการเก็บเกี่ยว การขนส่งและเชื้อโรคบางชนิดซึ่งเชื้อโรคที่มักพบในผักผลไม้คือแบคทีเรีย (*E. coli*) เป็นสาเหตุของการเกิดอาหารเป็นพิษ ท้องเสีย และอาการเกี่ยวกับทางเดินอาหาร

ปัจจุบันได้มีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์มาประยุกต์สำหรับการใช้งานด้านต่าง ๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่มีความเป็นพิษ ราคาไม่แพงมาก และสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์ที่ดีอีกหลายอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งไทเทเนียมไดออกไซด์มีการศึกษาประสิทธิภาพโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างกว้างขวาง นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของไทเทเนียมไดออกไซด์ในการฆ่าแบคทีเรีย *E. coli* [5], *Penicillium expansum* [6], *Pseudomonas aeruginosa* [7], *Enterobacter cloacae* [8], *Staphylococcus aureus* [9] และการยับยั้งเซลล์มะเร็ง [10] มีการใช้สารบางชนิดเติมลงไปในไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งการเติมสารอื่นหรือที่เรียกว่าการโด๊ปร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อยับยั้งแบคทีเรีย *E. coli* และ *Salmonella typhi* ได้แก่ โด๊ปด้วยเหล็ก [11] โด๊ปด้วยเหล็กและดีบุก [12] โด๊ปด้วยไนโตรเจน เหล็กและดีบุก [13] นอกจากนี้มีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นแคตะไลสต์ในปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกไปศึกษาการทำลายเชื้อโรค รูปแบบของโฟโตแคตะไลสต์ที่เตรียมขึ้นเพื่อนำไปใช้งานอาจอยู่ในรูปผงหรือเป็นฟิล์มบางเคลือบบนวัสดุที่ต้องการทดสอบก็ได้ ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างเพส 3 แบบ คือ รูไทล์ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนาล อนาเทสมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนาล และบรูคไคต์มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก อนาเทสมีแถบช่องว่างพลังงาน

3.20 eV ซึ่งมากกว่ารูไทล์ 3.02 eV อนาเทสจึงมีสมบัติเป็นโฟโตแคตะไลสต์ที่สูงกว่ารูไทล์ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นของเพสรูไทล์จะกลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกเร็วมากและเร็วกว่าเพสอานาเทส จึงทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเกิดขึ้นในช่วงเวลาสั้น ๆ และมีประสิทธิภาพต่ำ นอกจากนั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในรูปเพสอานาเทสมีความเป็นผลึกสูงและมีพื้นที่ผิวมากที่สุด เมื่อเทียบกับเพสอื่น ๆ [14] ปรากฏการณ์โฟโตแคตะไลติกเป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง โดยส่วนใหญ่วัสดุที่เป็นโฟโตแคตะไลสต์ จะเป็นวัสดุที่อยู่ในกลุ่มของเซมิคอนดักเตอร์ หลักการเกิดปรากฏการณ์โฟโตแคตะไลติกเมื่อวัสดุโฟโตแคตะไลสต์ถูกกระตุ้นด้วยแสงจะดูดซับพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นในแถบการนำทำให้ในแถบเวเลนซ์เกิดหลุมประจุบวกขึ้น เมื่อสัมผัสกับความชื้นหรือน้ำจะก่อให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{OH}\cdot$) และซูเปอร์ออกไซด์ เรดิคัลแอนไอออน (O_2^-) โดยในที่นี้ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นโฟโตแคตะไลสต์ไฮดรอกซิลเรดิคัลและซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการสลายตัวได้

ดังนั้นในการวิจัยนี้ได้ศึกษาไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปทั้งสเดนออกไซด์ในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย *E. coli* ซึ่งทำการศึกษาในงานทดลอง *in vitro* และพลาสติกเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปทั้งสเดนออกไซด์ในการยืดอายุผลไม้ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 การเตรียมสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปทั้งสเดนออกไซด์

ไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (TTIP, 99.95 %, Fluka Sigma-Aldrich) และทั้งสเดน

ออกไซด์ (WO_3) เป็นสารตั้งต้นโดยมีกรดไฮโดรคลอริก เป็นสารละลายปรับค่าความเป็นกรดต่าง สารละลายไทเทเนียมไดออกไซด์สังเคราะห์จากการเติมไทเทเนียมไอโซพรอปอกไซด์ (10 มล.) เอทานอล (90 มล.) (99.9 %; Merck Germany) และแปรรูปทั้งสแตนออกไซด์ที่ (0, 0.5, 1.0 และ 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล) ผสมน้ำ (125 มล.) กวนที่อุณหภูมิห้อง 5 นาที หลังจากนั้นปรับค่าความเป็นกรดต่าง ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 2 โมลาร์ ให้มีค่า pH เท่ากับ 2 แล้วนำไปรีฟลักซ์ในเตาไมโครเวฟที่ 180 วัตต์ 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นแบ่งสารละลายดังกล่าวเป็น 2 ส่วน คือส่วนแรกทำให้แห้งเป็นผง สำหรับส่วนที่สองเคลือบถุงพลาสติกบรรจุผักและผลไม้

2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

นำไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ทั้งสแตนออกไซด์ที่เตรียมได้มาวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometry, XRD) เพื่อวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ทั้งสแตนออกไซด์ โดยใช้สมการของเชอเรอร์ (Scherer) ตามสมการที่ 1

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

เมื่อ D คือ ขนาดของผลึก (นาโนเมตร)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ($\text{CuK}\alpha = 0.15406$ นาโนเมตร)

β คือ Line width at half maximum height (เรเดียน)

θ คือ มุมสะท้อน (องศา)

2.3 การทดสอบการฆ่าแบคทีเรีย *E. coli*

แบคทีเรียที่ใช้ในการทดสอบ คือ *E. coli* K-12 โดยเฉพาะเชื้ออาหารเหลว trypticase soy broth ที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นเจือจางเชื้อใน 0.85 % NaCl (9 มล.) โดยใช้วิธี serial dilution แล้วนำไปหยดบนอาหารแข็ง MacConkey agar โดยใช้เทคนิค spread plate แล้วนับจำนวนเชื้อ

จนได้จำนวนเชื้ออยู่ในช่วง 30-300 โคโลนีต่อจานเพาะเชื้อ หลังจากที่อยู่ความเข้มข้นของเชื้อตั้งต้นแล้ว นำเชื้อที่ได้ไปเตรียมให้ได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยมีความเข้มข้นเชื้อประมาณ 10^5 CFU/ml นำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ทั้งสแตนออกไซด์ปริมาณ 0.05 กรัม มาใส่ในสารละลายที่มีแบคทีเรีย *E. coli* ซึ่งที่เตรียมไว้ ผสมให้เข้ากัน จากนั้นนำไปปรับแสงฟลูออเรสเซนซ์ ขนาด 110 วัตต์ เป็นเวลา 0, 5, 10, 15 และ 20 นาที และทำการตรวจนับเชื้อในสารละลายที่เวลาต่าง ๆ ด้วย plate count method หลังจากนั้นทำการบันทึกผล

2.4 กระบวนการเคลือบพลาสติกและทดสอบ

การการยื้ออายุ ในผลไม้

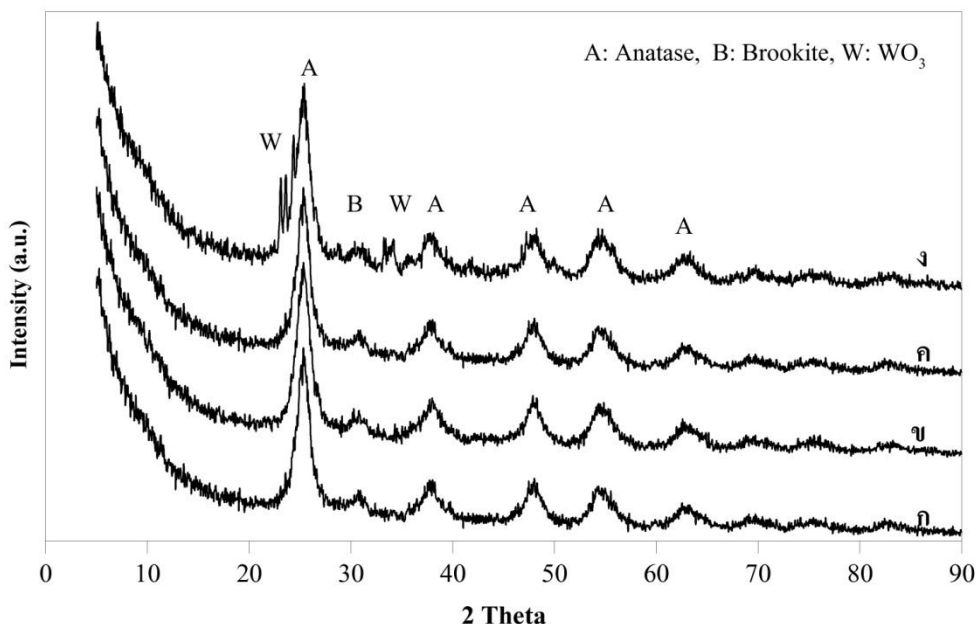
เมื่อทราบสารเคลือบที่มีประสิทธิภาพในการยับยั้ง *E. coli* ที่ดีที่สุดแล้ว จึงทำการเคลือบพลาสติกด้วยวิธีการแบบจุ่มโดยใช้แผ่นพลาสติกพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) เป็นวัสดุฐานที่มีขนาด $6 \times 18 \times 0.1$ เซนติเมตร ก่อนการเคลือบต้องทำความสะอาดแผ่นพลาสติก โดยล้างกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ นาน 30 นาที แล้วล้างน้ำ 2-3 ครั้ง เพื่อขจัดสารที่เคลือบติดอยู่ที่ผิวของพลาสติกให้หลุดออกไป จากนั้นนำไปตากให้แห้งแล้วนำไปจุ่มในสารเคลือบนาน 2 ชั่วโมง ตากให้แห้งแล้วนำไปอบด้วยไมโครเวฟ ที่ 100 วัตต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทดสอบกับอุณหภูมิและมะเขือเทศซึ่งผลไม้ดังกล่าวได้รับจากแหล่งผลิตเดียวกัน โดยบรรจุอุณหภูมิและมะเขือเทศลงในถุงพลาสติกทั้งที่เคลือบและไม่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ทั้งสแตนออกไซด์ เก็บในตู้เย็นที่อุณหภูมิคงที่ 18°C ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ 10 วัตต์ ห่างจากผลไม้ทดสอบ 15 เซนติเมตร และบันทึกข้อมูลทุก 3 วัน เปรียบเทียบกัน สำหรับแผ่นพลาสติกเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ทั้งสแตนออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรีย *E. coli* ที่ดีที่สุดนำไปส่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM)

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

3.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ XRD

เมื่อวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วยทังสเตนออกไซด์ในปริมาณ 0, 0.5, 1.0 และ 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ได้โด๊ปและโด๊ปทังสเตนออกไซด์ที่ (0, 0.5, 1.0 และ 2.0 เปอร์เซ็นต์) มีเฟสอานาเทสเกิดขึ้นที่ 25.50° , 37.55° , 48.01° , 54.16° และ 63.48° ให้ผลแสดงดังรูปที่ 1 เกิดเฟสbrookite ที่ 30.64° สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปทังสเตนออกไซด์ที่ 2 เปอร์เซ็นต์โมล นอกจากมีเฟสอานาเทสบрукิต์เกิดขึ้นแล้วยังมีเฟสของทังสเตนออกไซด์เกิดขึ้นที่ 23.53° และ 33.88° อีกด้วย เมื่อพิจารณาขนาดผลึกที่คำนวณจากพีคที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD (ตารางที่ 1) โดยใช้สมการของ Scherer

พบว่าขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วยทังสเตนออกไซด์มีขนาดผลึกที่เล็กกว่า ($10.4\text{--}13.0$ นาโนเมตร) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ได้โด๊ปทังสเตนออกไซด์ (15.8 นาโนเมตร) ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปด้วยทังสเตนออกไซด์ที่ 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล มีความเป็นผลึกของทังสเตนออกไซด์เกิดขึ้น 31 เปอร์เซ็นต์ ทำให้เกิดการขัดขวางการเกิดเฟสของอานาเทสลดลงเหลือ 60 เปอร์เซ็นต์ (ตารางที่ 1) ในขณะที่โด๊ปด้วยทังสเตนออกไซด์ที่ 0.5 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โมล ไม่ปรากฏเฟสของทังสเตนออกไซด์ แต่มีเฟสอานาเทสสูงถึง 91 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วยทังสเตนออกไซด์ที่ 1.0 เปอร์เซ็นต์โมล มีขนาดผลึกเล็กกว่าที่โด๊ปด้วยทังสเตนออกไซด์ที่ 0.5 เปอร์เซ็นต์โมล (ตารางที่ 1) ซึ่งปริมาณของเฟสอานาเทสและขนาดผลึกที่เล็กส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดี



รูปที่ 1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก TiO_2 ที่โด๊ปด้วย WO_3 (ก) TiO_2 (0 % WO_3) (ข) TiO_2 (0.5 % WO_3) (ค) TiO_2 (1 % WO_3) และ (ง) TiO_2 (2 % WO_3)

ตารางที่ 1 ขนาดผลึกที่คำนวณโดยใช้สมการของ Scherer ของสารเคลือบจากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD

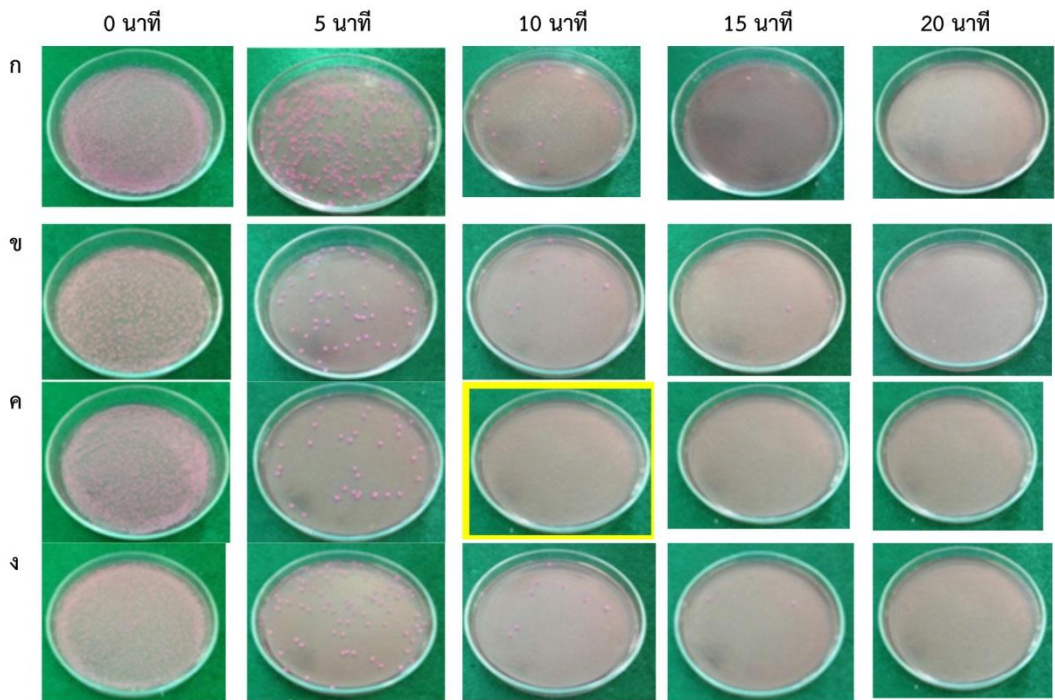
สารเคลือบ	ขนาดผลึก (nm)	ความเป็นผลึก (%)
TiO ₂ (0 % WO ₃)	15.8	อนาเทส = 91, บรูไคต์ = 9
TiO ₂ (0.5 % WO ₃)	13.0	อนาเทส = 91, บรูไคต์ = 9
TiO ₂ (1.0 % WO ₃)	12.6	อนาเทส = 91, บรูไคต์ = 9
TiO ₂ (2.0 % WO ₃)	10.4	อนาเทส = 60, บรูไคต์ = 9, ทั้งสเดนออกไซด์ (WO ₃) = 31

3.2 ผลการฆ่าแบคทีเรีย *E. coli* ของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้บัพทั้งสเดนออกไซด์

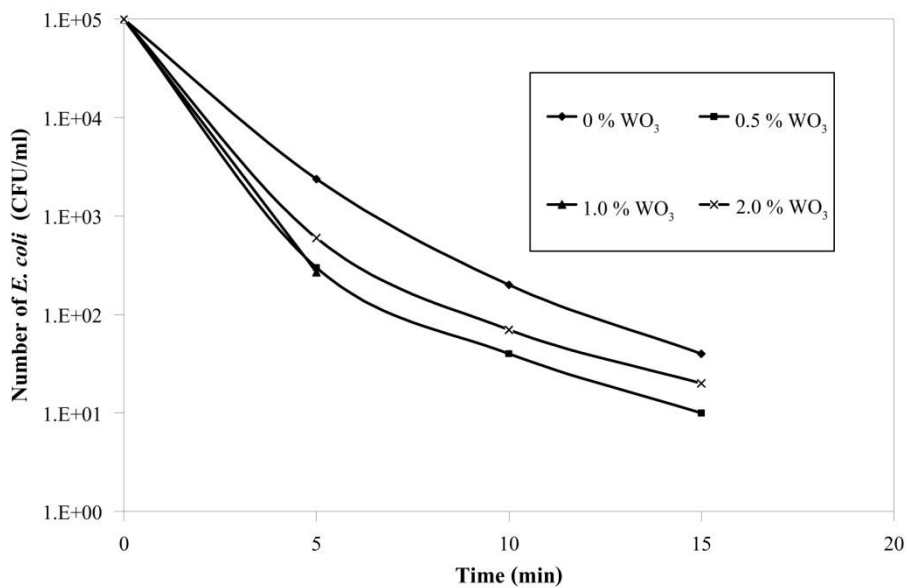
ในการทดสอบการฆ่าแบคทีเรีย *E. coli* โดยใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่แปรผันปริมาณของทั้งสเดนออกไซด์ที่ (0, 0.5, 1.0 และ 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล) พบว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้บัพทั้งสเดนออกไซด์ที่ 0 และ 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล ผลการฆ่าแบคทีเรีย *E. coli* สามารถฆ่าเชื้อได้ 100 % ภายในเวลา 20 นาที สำหรับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้บัพทั้งสเดนออกไซด์ที่ 0.5 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โมล ผลการฆ่าแบคทีเรีย *E. coli* สามารถฆ่าเชื้อได้ 100 % ภายในเวลา 15 และ 10 นาที ตามลำดับ (รูปที่ 2) ซึ่งผลจากการทดลองพบว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้บัพทั้งสเดนออกไซด์ที่ 1.0 เปอร์เซ็นต์โมล จะมีประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อได้ดีที่สุด (รูปที่ 3) จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของปริมาณของสารได้บัพทั้งสเดนออกไซด์ที่เหมาะสม คือ 1.0 เปอร์เซ็นต์โมล เนื่องจากมีขนาดผลึกที่เล็ก (12.6 นาโนเมตร) และมีเฟสอนาเทสสูง (ตารางที่ 1) หากมีการได้บัพทั้งสเดนออกไซด์ในปริมาณที่สูงขึ้นจะทำให้เกิดการขัดขวางการเกิดเฟสอนาเทสด้วยซึ่งเฟสอนาเทสมีความไวในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการฆ่าแบคทีเรีย *E. coli* ตีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ได้บัพทั้งสเดนออกไซด์และการได้บัพทั้งสเดนออกไซด์ในปริมาณที่น้อยหรือมากเกินไป

3.3 ผลการทดสอบการยืดอายุผักและผลไม้

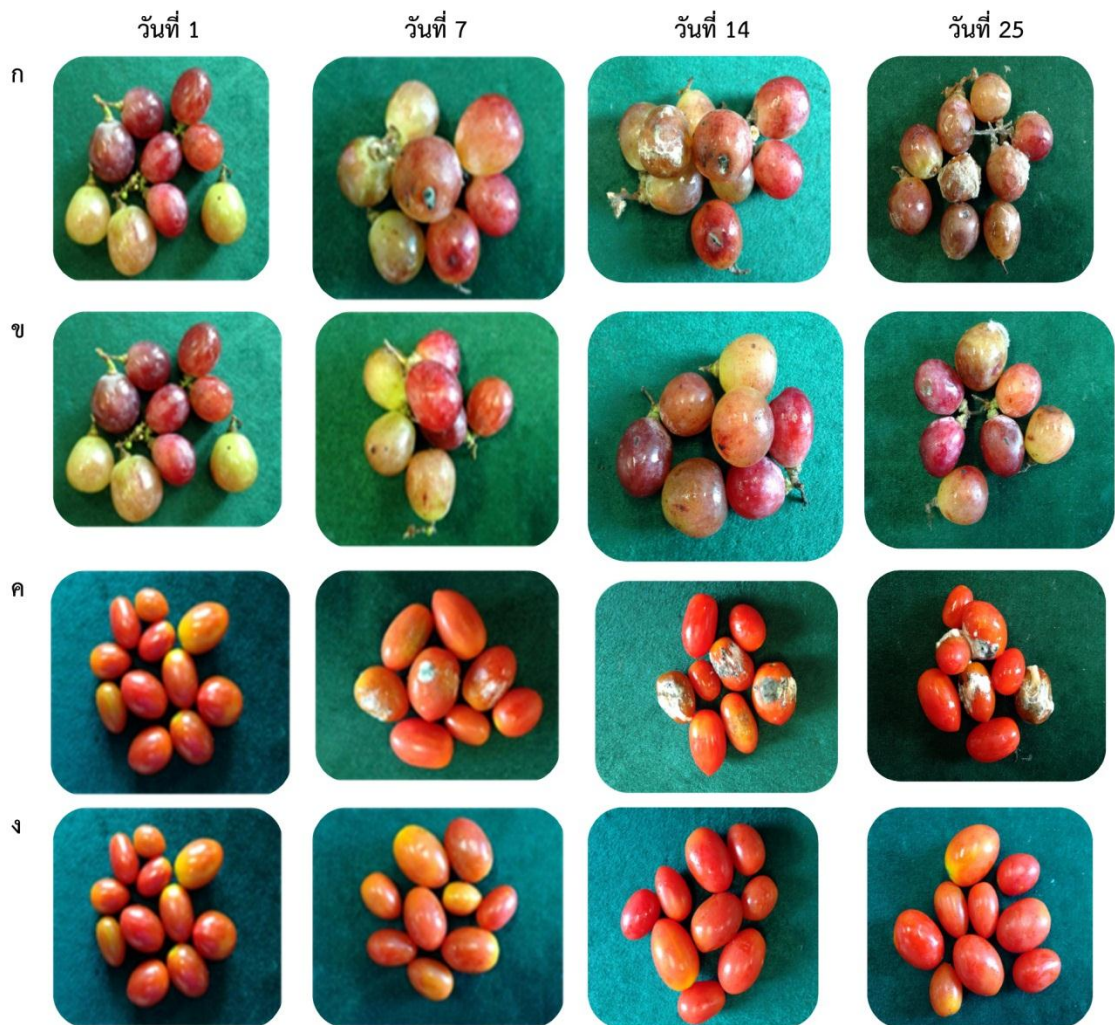
การทดสอบการบรรจุภัณฑ์และมะเขือเทศในถุงที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ได้บัพทั้งสเดนออกไซด์ พบว่าถุงและมะเขือเทศที่ใส่ในถุงพลาสติกที่ไม่ได้เคลือบมีสีคล้ำน้ำตาลบนพื้นผิวเป็นจุดเริ่มของความเน่าเสียในวันที่ 4 และจะเห็นเด่นชัดมากขึ้นในวันที่ 7 เมื่อเวลาผ่านไป 14 วัน การขยายของความเน่าเสียในผลไม้จะเพิ่มมากขึ้นและมีรอยยุบตรงบริเวณผิวของผลไม้ยังขึ้นจนผ่านไป 25 วัน สภาพความเน่าเสียในผลไม้ชัดเจนมีรอยแตกและมีของเหลวออกจากเนื้อของผลไม้และเกิดการเน่าเสียอย่างสมบูรณ์ (รูปที่ 4 ก และ ค) ในขณะเดียวกันเมื่อนำถุงพลาสติกที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ได้บัพทั้งสเดนออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดจากการทดสอบการฆ่าแบคทีเรีย *E. coli* (รูปที่ 2 และ 3) คือไทเทเนียมไดออกไซด์ได้บัพทั้งสเดนออกไซด์ที่ 1.0 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่าถุงยังคงอยู่ในสภาพที่ไม่มีสีความเน่าเสียแต่พบเห็นความเน่าเสียในวันที่ 25 (รูปที่ 4 ข) สำหรับมะเขือเทศนั้นยังคงสภาพความสดได้ถึง 25 วัน โดยปราศจากความเน่าเสีย (รูปที่ 4 ง) เนื่องจากสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ได้บัพทั้งสเดนออกไซด์ในระดับนาโนที่เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่สามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้ ขนาดของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์มีผลต่อประสิทธิภาพการยืดอายุผักและผลไม้



รูปที่ 2 ผลการฆ่าแบคทีเรีย *E. coli* ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์กับทั้งสแตนออกไซด์ที่ (ก) TiO_2 (0 % WO_3) (ข) TiO_2 (0.5 % WO_3) (ค) TiO_2 (1.0 % WO_3) และ (ง) TiO_2 (2.0 % WO_3) ภายใต้เวลารับแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ 0, 5, 10 15 และ 20 นาที



รูปที่ 3 อัตราการรอดชีวิตของแบคทีเรีย *E. coli* ที่ทดสอบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์กับด้วยทั้งสแตนออกไซด์ในปริมาณที่ต่างกันภายใต้เวลารับแสงฟลูออเรสเซนซ์ 0-20 นาที



รูปที่ 4 ผลการทดสอบการยืดอายุขององุ่นและมะเขือเทศที่เวลาต่าง ๆ ด้วยพลาสติกที่ไม่ได้เคลือบ (ก และ ค) และพลาสติกที่เคลือบด้วย TiO_2 (1.0 % WO_3) (ข และ ง)

3.4 ผลการถ่ายภาพโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ผลการวิเคราะห์ลักษณะผิวของพลาสติกเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ได้พบทั้งส텐ออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 5 เห็นได้ว่าพื้นผิวมีลักษณะเรียบ (รูปที่ 5 ก) ซึ่งลักษณะของผลึกมีรูปร่างเป็นทรงกลมกระจายทั่วบนพลาสติก (รูปที่ 5 ข) หากพิจารณาขนาดผลึกที่ถ่ายภาพโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยายที่

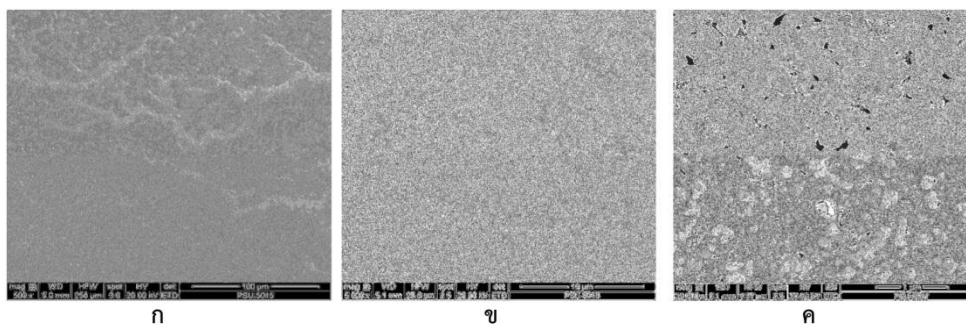
สูงขึ้นจะเห็นขนาดของผลึกที่มีขนาดเล็กมากประมาณ 10-20 นาโนเมตร (รูปที่ 5 ค) ซึ่งสอดคล้องกับการคำนวณขนาดผลึกที่ได้ผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

4. สรุป

การศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปทั้งส텐ออกไซด์ ในสัดส่วนของทั้งส텐ออกไซด์ที่ 0, 0.5, 1.0 และ 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล นั้นปริมาณของ

ทั้งสแตนออกไซด์ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่มีประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรีย *E. coli* ได้ดีที่สุดคือที่ปริมาณของทั้งสแตนออกไซด์ที่ 1.0 เปอร์เซ็นต์โมล เนื่องจากสามารถฆ่าแบคทีเรียได้ 100 เปอร์เซ็นต์ ภายในระยะเวลา 10 นาที ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่า หากมีการเติมปริมาณของทั้งสแตนออกไซด์ที่มากเกินไปจะก่อให้เกิดการขัดขวางการเกิดเฟสออสเทไนต์ และเมื่อนำไทเทเนียมไดออกไซด์

โด๊ปทั้งสแตนออกไซด์เคลือบพลาสติกแล้วจะส่งผลให้ผลไม้คือองุ่นและมะเขือเทศสามารถยืดอายุได้นานถึง 25 วัน ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับผลไม้ที่บรรจุในพลาสติกที่ไม่ได้เคลือบจะเกิดรอยความเน่าเสียที่เวลา 4 วัน การนำไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปทั้งสแตนออกไซด์สามารถมาประยุกต์ใช้กับผักและผลไม้ได้ซึ่งสามารถยืดอายุได้ถึง 6 เท่า



รูปที่ 5 ลักษณะพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปทั้งสแตนออกไซด์ที่กำลังขยาย (ก) 500X (ข) 5,000X และ (ค) 30,000X

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจาก คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัยประจำปี 2556 ขอขอบคุณสถานวิจัยวิศวกรรมวัสดุ (Materials Engineering Research Center, MERC) คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความช่วยเหลือที่ดีเสมอมา

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] สุพัฒน์ คำไทย, 2554, กระบวนการพัฒนาคุณสมบัติกระดาษบรรจุภัณฑ์ให้มีหลายหน้าที่, เลขคำขอสิทธิบัตร 1101000585.
- [2] Rhonda, S., 2001, Fruit and vegetable preservative, USA Patent, US 6,749,875 B2.
- [3] อภิตา บุญศิริ และไศรดา กนกพานนท์, 2551, फिल्मเคลือบบริเวณได้จากเจลาตินและไคโตซาน, For Quality 125(14): 44-46.
- [4] วรณิ ฉินศิริกุล, เทคโนโลยีฟิล์มบรรจุภัณฑ์แอคทีฟสำหรับยืดอายุผักและผลไม้สด, แหล่งที่มา : <http://newstkc.stkc.go.th/flagship/node/238>, 17 มีนาคม 2556.
- [5] Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T. and Wake, H., 1985, Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, FEMS Microbiol. Lett. 29: 211-214.
- [6] Maneerat, C. and Hayata, Y., 2006, Antifungal activity of TiO₂ photocatalysis against *Penicillium Expansum* in vitro and

- in fruit tests, Inter. J. Food Microbiol. 107: 99-103.
- [7] Amézaga-Madrid, P., Nevárez-Moorillón, G.V., Orrantia-Borunda, E. and Miki-Yoshida, M., 2002, Photoinduced bactericidal activity against *Pseudomonas aeruginosa* by TiO₂ based thin films, FEMS Microbio. Lett. 211:183-188.
- [8] Ibáñez, J.A., Litter, M.I. and Pizarro, R.A., 2003, Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on Enterobacteriaceae-comparative study with other Gram (-) bacteria, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 157: 81-85.
- [9] Necula, B.S., Fratila-Apachitei, L.E., Zaat, S.A.J., Apachitei, I. and Duszczek, J., 2009, *In vitro* antibacterial activity of porous TiO₂-Ag composite layers against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*, Acta Biomater. 5: 3573-3580.
- [10] Sinha, S., Murugesan, T., Maiti, K., Gayen, J.R., Pal, B. and Pal, M., 2001, Antibacterial evaluation of *Bergenia ciliata* stem rhizome extract, Fitoterapia 72: 550-552.
- [11] Boonyod, S., Sutthisripok, W. and Sikong, L., 2011, Antibacterial activity of TiO₂ and Fe³⁺ doped TiO₂ nanoparticles synthesized at low temperature, Adv. Mat. Res. 214: 197-201.
- [12] Sikong, L., Kongreong, B., Kantachote, D. and Sutthisripok, W., 2010, Inactivation of *Salmonella* Typhi using Fe³⁺ doped TiO₂/3SnO₂ photocatalytic powders and films, J. Nano Res. 12: 89-97.
- [13] Sikong, L., Kongsong, P. and Rachpech, V., 2011, Water disinfection using Fe³⁺ and N-doped 3SnO₂/TiO₂ thin films coated on glass fibers, Adv. Mat. Res. 148-149: 1501-1506.
- [14] Yang, J., Li, D., Wang, X., Yang, X. and Lu, L., 2002, Rapid synthesis of nanocrystalline TiO₂/SnO₂ binary oxides and their photoinduced decomposition of methyl orange, J. Solid State Chem. 165: 193-198.