



ฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพแป้ง/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ประกอบด้วยสารแอนติออกซิแดนจาก สารสกัดจากกากกาแฟและกรดซิตริก

Bioactive Film Based on Polyvinyl Alcohol/Starch Enriched with Antioxidants from Extracted Spent Coffee Ground and Citric Acid

อัจจิมา อุ่นแก้ว (Artjima Ounkaew)* ดร.พรนภา เกษมศิริ (Dr.Pornnapa Kasemsiri)^{1**}

ดร.อุไรวรรณ พงศา (Dr.Uraiwan Pongsa)***

(Received: January 4, 2018; Revised: February 14, 2018; Accepted: February 20, 2018)

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษสมบัติของฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพแป้ง/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (St/PVA) ที่ประกอบด้วยสารสกัดจากกากกาแฟ (ex-SCG) และกรดซิตริกที่ปริมาณต่างๆ โดยนำตัวอย่างไปเก็บไว้ที่สภาวะความชื้นสัมพัทธ์สมมูลร้อยละ 32 43 52 และ 75 เป็นเวลา 7 วัน ก่อนทำการทดสอบ การเติมกรดซิตริกส่งผลให้ไอโซเทอมความชื้นลดลงและการต้านทานน้ำได้ดียิ่งขึ้น ปริมาณความชื้นและความสามารถในการละลายน้ำลดลงถึงร้อยละ 8.11-8.81 และ 20.60-25.06 ตามลำดับ ฟิล์ม St/PVA ที่เติมกรดซิตริกร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก มีอุณหภูมิคล้ายแก้วและอุณหภูมิหลอมละลายสูงสุด เนื่องจากความเข้ากันได้ดีของพอลิเมอร์เมทริกซ์จากการทดสอบการต้านเชื้อแบคทีเรียโดยการบ่มเชื้อจุลินทรีย์ด้วยแอปเปิ้ลสดเป็นเวลา 7 วัน พบว่าฟิล์ม St/PVA ที่เติมกรดซิตริกร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก มีฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรียดีกว่าโดยมีปริมาณเชื้อจุลินทรีย์ทั้งหมดต่ำสุดประมาณ 10 CFU/g ซึ่งต่ำกว่าฟิล์ม St/PVA และบรรจุภัณฑ์เชิงพาณิชย์ จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า ฟิล์ม St/PVA ที่ประกอบด้วยกรดซิตริก มีศักยภาพสูงในการใช้เป็นบรรจุภัณฑ์อาหารที่ออกฤทธิ์ทางชีวภาพและย่อยสลายได้เพื่อควบคุมคุณภาพอาหารและอายุการเก็บรักษา

ABSTRACT

In this study, properties of bioactive starch powder/ polyvinyl alcohol film incorporated extracted spent coffee ground (St/PVA) and various content of citric acid were investigated. All samples were exposed to humidity at 32, 43, 52 and 75% for 7 days before testing of their properties. The addition of citric acid substantially decreased isotherm of moisture sorption as well as improved water resistant. The moisture content and total solubility index decrease up to 8.11-8.81% and 20.60-25.06%, respectively. The St/PVA incorporated with 10 wt% of citric acid showed the highest glass transition temperature and melting temperature due to the good compatibility of polymer matrix. The inhibition of microbial by incubation with fresh apple for 7 days indicated the number of microbial of St/PVA incorporated 30 wt% citric acid showed the lowest value at 10 CFU/g which was lower than those of St/PVA and commercial packaging. Based on these results, the St/PVA incorporated citric had high potential for utilize as bioactive and biodegradable food packaging to control food quality and extent shelf life.

คำสำคัญ: ฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพ ฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย กรดซิตริก

Keywords: Bioactive film, Antimicrobial activity, Citric acid

¹correspondent author: pornkas@kku.ac.th

* นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

*** อาจารย์ สาขาวิชาเทคโนโลยีวิศวกรรมอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี วิทยาเขตวังไกลกังวล

บทนำ

ปัจจุบันมีการผลิตบรรจุภัณฑ์ที่หลากหลาย บรรจุภัณฑ์สำหรับผลิตภัณฑ์อุปโภคบริโภคส่วนใหญ่ผลิตจากพลาสติกที่ได้จากปิโตรเลียม เช่น พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE) พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) และพอลิโพรพิลีน (PP) เป็นต้น [1] ซึ่งเป็นวัสดุที่ไม่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพจึงก่อให้เกิดปัญหาในการกำจัดและเป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม [2] พลาสติกที่ย่อยสลายทางชีวภาพจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากมีศักยภาพในการใช้ทดแทนพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่ได้จากปิโตรเลียม แบ่งเป็นผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรที่มีจำนวนมาก ราคาถูก จึงนิยมใช้กันแพร่หลายในการผลิตพอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพ อย่างไรก็ตามวัสดุที่ผลิตจากแป้งยังพบว่า มีคุณสมบัติทางกลต่ำ ไม่มีความทนทานต่อเสถียรภาพทางความร้อนและมีการดูดซึมน้ำสูง เพื่อปรับปรุงสมบัติเหล่านี้ จำเป็นต้องใช้วัสดุพอลิเมอร์สังเคราะห์อื่นร่วมด้วย เช่น การเติมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ที่มีสมบัติการดูดซับความชื้นต่ำ ป้องกันการดูดซึมน้ำได้ดีและสามารถย่อยสลายทางชีวภาพ [3-4] อีกทั้งยังเพิ่มคุณสมบัติทางกลให้กับวัสดุฟิล์มจากแป้งได้ จากงานวิจัยของ Follain และคณะ [5] พบว่า การผสมกันระหว่างแป้งและพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพทางกล และยังสามารถลดการซึมผ่านของน้ำและอากาศจากภายนอกที่ความชื้นต่าง ๆ ได้อีกด้วย

กรดซิตริกเป็นกรดอ่อนพบได้ตามธรรมชาติ โดยทั่วไปพบในผักผลไม้ที่มีรสเปรี้ยว สามารถนำมาใช้ในกระบวนการผลิตฟิล์มพอลิเมอร์ [6-7] โดยสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับแป้งและพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ช่วยเพิ่มเสถียรภาพด้านความร้อน มีฤทธิ์ในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียและลดความสามารถในการดูดซึมน้ำอีกด้วย [8] จากงานวิจัยของ Yoon และคณะ [9] ศึกษาการเติมกรดซิตริกและกลีเซอรอลในพอลิเมอร์แป้ง/PVA พบว่าการเติมกรดซิตริกและกลีเซอรอลในปริมาณร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ด้านทนการละลายน้ำได้ดีและระยะยืดของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้น แต่ความต้านทานแรงดึงมีค่าลดลง นอกจากนี้ Priya และคณะ [10] ยังได้ศึกษาสมบัติและฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของฟิล์มคอมพอสิตที่เสริมแรงด้วยเส้นใยเซลลูโลส โดยใช้กรดซิตริกเป็นสารเติมแต่งเพื่อให้เกิดการเชื่อมขวางและมีฤทธิ์ในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย โดยการเติมกรดซิตริกที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*) และ *Escherichia coli* (*E.coli*) ได้

ปัจจุบันมีการใช้ประโยชน์สารต้านอนุมูลอิสระที่ได้จากกากกาแฟ (Spent coffee ground, SCG) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของเสียจากกาแฟที่ใช้แล้ว เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการใช้งานด้านการต้านเชื้อแบคทีเรีย ซึ่ง Parkar และคณะ [11] พบว่าสารสกัดจากกากกาแฟ (Extract spent coffee ground, ex-SCG) ประกอบด้วยกรดคลอโรจีนิกและกรดคาเฟอิลิกซึ่งเป็นสารต้านอนุมูลอิสระที่มีฤทธิ์ในการยับยั้งเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* ในงานวิจัยของ Trongchuen และคณะ [12] ได้นำ ex-SCG และ SCG ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก มาเป็นองค์ประกอบในโพลีแป้งคอมพอสิตที่เติมน้ำมันหอมระเหยออริกานาร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก พบว่ามีการเกิดงานร่วมในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย *E. coli* และ *S. aureus* เนื่องจาก ex-SCG มีองค์ประกอบของกรดคาเฟอิลิก คลอโรจีนิกและองค์ประกอบของฟีนอลิก ที่ช่วยในการยับยั้งแบคทีเรียร่วมกับน้ำมันหอมระเหย เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Monente และคณะ [13] ซึ่งพบว่า ex-SCG มีฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรียในอาหาร เช่น แบคทีเรียแกรมบวกและยีสต์ เนื่องจาก ex-SCG มีศักยภาพเป็นสารต้านอนุมูลอิสระ ด้วยเหตุนี้จึงมีแนวคิดที่จะนำ ex-SCG มาประยุกต์ใช้งานร่วมกับฟิล์ม Si/PVA เพื่อพัฒนาฟิล์มบรรจุภัณฑ์ออกฤทธิ์ทางชีวภาพ

การรักษาความชื้นเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ เพื่อรักษาความชื้นภายในผลิตภัณฑ์และเสถียรภาพของบรรจุภัณฑ์ ดังนั้นการทดสอบไอโซเทอมความชื้นของฟิล์มจึงเป็นตัวแปรสำคัญ จากงานวิจัยของ Abdillahi และคณะ [15] ได้ศึกษาผลของกรดซิตริกในพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาโรซจากแป้งสาลี/พอลิแลคติก



แอซิด พบว่าเมื่อเติมกรดซิตริกจะช่วยลดความชื้นในฟิล์มทำให้มีปริมาณความชื้นต่ำลงร้อยละ 75 เนื่องจากกรดซิตริกเข้าไปเชื่อมขวางระหว่างพันธะเอสเทอร์ในแป้งและพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลลดลง ส่งผลให้ฟิล์มมีประสิทธิภาพในการต้านทานความชื้นได้ดียิ่งขึ้น

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีศึกษาเกี่ยวกับฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพมากมาย แต่ยังไม่มียานวิจัยที่นำ ex-SCG มาเป็นองค์ประกอบในฟิล์ม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาผลของ ex-SCG ในฟิล์ม St/PVA ที่ส่งผลต่อคุณสมบัติต่างๆ โดยศึกษาสมบัติทางกายภาพ คือ ไอโซเทอมความชื้น ปริมาณการดูดความชื้น และความสามารถในการละลายน้ำ ศึกษาสมบัติทางความร้อน รวมทั้งศึกษาฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรียในแอปเปิ้ลสดของฟิล์ม St/PVA ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย คือ ศึกษาผลของ ex-SCG ในฟิล์ม St/PVA ที่ส่งผลต่อคุณสมบัติต่างๆ โดยศึกษาสมบัติทางกายภาพ คือ ไอโซเทอมความชื้น ปริมาณการดูดความชื้น และความสามารถในการละลายน้ำ ศึกษาสมบัติทางความร้อน รวมทั้งศึกษาฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรียในแอปเปิ้ลสดของฟิล์ม St/PVA ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

1. การเตรียมวัตถุดิบและชิ้นงาน

1.1 การเตรียมสารสกัดจากกากกาแฟ

- 1) นำ SCG อบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80 ± 5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 2) สกัด ex-SCG โดยต้ม SCG 50 กรัม ในน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที

- 3) นำ ex-SCG ที่ได้มากรองผ่านผ้าขาวบางสะอาด

1.2 การขึ้นรูปชิ้นงาน

- 1) เติม PVA 5 กรัม ใน ex-SCG ปริมาตร 50 มิลลิลิตร จากนั้นผสมด้วยเครื่องกวนสารให้ความร้อน โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส และกวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 2) เติมแป้งมันสำปะหลัง 5 กรัม ใน ex-SCG ปริมาตร 50 มิลลิลิตร จากนั้นผสมด้วยเครื่องกวนสารให้ความร้อน โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส และกวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เช่นเดียวกัน
- 3) หลังจากนั้น นำสารละลาย PVA และแป้งมันสำปะหลังมารวมกัน เติมสารละลายกลีเซอรอล 1 มิลลิลิตร แล้วกวนผสมเป็นเวลา 5 นาที
- 4) ปิดเครื่องให้ความร้อนและหยุดการกวนผสม เพื่อเติมกรดซิตริกร้อยละ 0 10 และ 30 โดยน้ำหนัก และกวนผสมเป็นเวลา 5 นาที
- 5) นำสารละลายผสมที่ได้มาเทลงในเพลทขนาด 10×10 เซนติเมตร ในปริมาณ 8 มิลลิลิตร
- 6) หลังจากนั้นนำเพลทที่บรรจุสารละลายไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง 30 นาที แล้วทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- 7) นำชิ้นงานไปเก็บในถุงป้องกันอากาศ

2. การตรวจวิเคราะห์คุณสมบัติ

2.1 การทดสอบสมบัติทางกายภาพ

1) ไอโซเทอมความชื้น

นำตัวอย่างชิ้นงานประมาณ 0.3 กรัม ใส่ถ้วยอะลูมิเนียมแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาชั่งน้ำหนักเมื่อน้ำหนักคงที่ จึงนำไปเก็บในกล่องเก็บความชื้นที่ปริมาณความชื้น 32 43 52 และ 75 ตามลำดับ โดยใช้ $MgCl_2$ $NaCl$ $Mg(NO_3)_2$ และ K_2CO_3 ตามลำดับ เป็นเวลา 14 วัน เพื่อหาค่าดัชนีการดูดซับความชื้นของฟิล์ม St/PVA จากสมการที่ 1

$$M = \frac{m_o C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (1)$$

โดยที่ M คือ ค่าคงที่สมดุลของน้ำ

a_w คือ ความชื้น/100 (RH/100)

m_o คือ ค่าเลเยอร์เดี่ยว (g water/g solid)

C และ K คือ ค่าคงที่ GAB

2) ปริมาณความชื้น

นำตัวอย่างชิ้นงานขนาดกว้าง 20x20x0.15 มิลลิเมตร น้ำหนัก 0.05 กรัม ใส่ถ้วยอะลูมิเนียมแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ปริมาณความชื้นสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 2

$$MC = \frac{M_o - M_c}{M_o} \times 100 \quad (2)$$

โดยที่ MC (Moisture Content) คือ ปริมาณความชื้น (ร้อยละปริมาณความชื้น)

M_o คือ น้ำหนักของชิ้นงานเริ่มต้น

M_c คือ น้ำหนักของชิ้นงานหลังการอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง

3) ความสามารถในการละลายน้ำ

นำชิ้นงานที่ผ่านการอบแช่ในน้ำกลั่น 30 มิลลิลิตร วางทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส จากนั้นเทสารละลายออกนำชิ้นงานไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งดัชนีการละลายน้ำสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 2

$$TSM = \frac{M_o - M_f}{M_o} \times 100 \quad (3)$$

โดยที่ TSM (Total Soluble Matter) คือ ความสามารถในการละลายน้ำ

M_o คือ น้ำหนักของชิ้นงานเริ่มต้น

M_f คือ น้ำหนักของชิ้นงานหลังการแช่น้ำกลั่น 24 ชั่วโมงและนำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



2.2 การทดสอบสมบัติทางชีวภาพ

ทดสอบฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรียโดยนำฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพมาผลิตเป็นถุงขนาด 15x21 เซนติเมตร เพื่อนำไปทดสอบฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของแอปเปิ้ล ซึ่งจะทดสอบแบบเมโซแอโรบิกแบคทีเรีย (Mesophilic aerobic) บ่มที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสและทดสอบยีสต์ รา โดยบ่มที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน จากนั้นนำชิ้นงานหลังการบ่มไปตรวจนับจำนวนเชื้อจุลินทรีย์ตามหลักการของ BAM: Aerobic Plate Count [14]

2.3 การทดสอบสมบัติทางความร้อน

วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพโดยการวัดค่าพลังงานความร้อนและอุณหภูมิของสารตัวอย่างด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimetry ยี่ห้อ NETZSCH รุ่น DSC 214 measuring ที่อุณหภูมิ 10-250 องศาเซลเซียส ในสภาวะก๊าซไนโตรเจน ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

ผลและอภิปรายผลงานวิจัย

1. สมบัติทางกายภาพของฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพแป้ง/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์

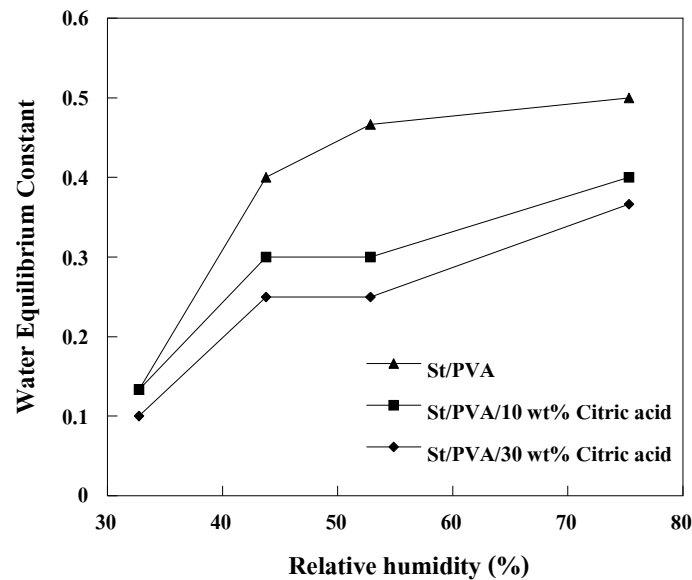
1.1 ไอโซเทอมความชื้น

จากการทดสอบไอโซเทอมความชื้นในฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพแป้ง/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่เติมกรดซิตริกในปริมาณร้อยละ 0 10 และ 30 โดยน้ำหนัก ที่สภาวะความชื้นสัมพัทธ์สมดุลร้อยละ 32 43 52 และ 75 จะเห็นได้ว่า ฟิล์ม Si/PVA ที่ไม่เติมกรดซิตริก มีค่าคงที่สมดุลของน้ำสูงที่สุด แต่เมื่อเติมกรดซิตริกที่ปริมาณร้อยละ 10 และ 30 โดยน้ำหนัก ในฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพ Si/PVA ส่งผลให้ค่าคงที่สมดุลของน้ำลดลงร้อยละ 40.00-13.33 และ 36.66-10.00 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 1 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Abdillahi และคณะ [15] ที่พบว่าการผสมกรดซิตริกในพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาโรซจากแป้งสาลี/พอลิแลคติกแอซิดที่ผสมกรดซิตริก ส่งผลให้ค่าคงที่สมดุลของน้ำในตัวอย่างทั้งหมดมีแนวโน้มลดลงถึงร้อยละ 75

จากแบบจำลองไอโซเทอมความชื้นที่คำนวณได้จากสมการที่ 1 พบว่าปริมาณการดูดซึมความชื้นของฟิล์ม Si/PVA มีค่าเฉลี่ยร้อยละมากที่สุดเท่ากับ 4.90 มิลลิกรัมต่อกรัมของวัสดุแห้ง เมื่อเติมกรดซิตริกร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ค่า เกลียวลดลงอย่างมีนัยสำคัญโดยลดลงร้อยละ 34 เนื่องจากการเติมกรดซิตริกเข้าไปมีผลทำให้เกิดการเชื่อมขวางของพันธะเอสเทอร์ระหว่างแป้งและ PVA ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลและปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างพันธะไฮโดรเจนลดลง ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงผลพารามิเตอร์ของแบบจำลอง GAB

ปริมาณกรดซิตริก (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	M_0 (mg/g)	C	K	R^2
0	4.90	4.74	0.47	0.96
10	1.50	-6.58	0.76	0.95
30	0.35	8.51	0.69	0.98



ภาพที่ 1 ค่าคงที่สมดุลของน้ำ (Water equilibrium constant) ของฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพแป้ง/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ที่เติมกรดซิตริกในปริมาณร้อยละ 0 10 และ 30 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 2 และ 3 แสดงผลปริมาณการดูดความชื้นและความสามารถในการละลายน้ำของฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพ St/PVA หลังการทดสอบความชื้น 7 วัน ตามลำดับ เมื่อเติมกรดซิตริกในปริมาณร้อยละ 10 และ 30 โดยน้ำหนัก พบว่า ปริมาณการดูดความชื้นและความสามารถในการละลายน้ำลดลงที่ทุกระดับความชื้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองไอโซเทอมความชื้นของฟิล์ม St/PVA ที่เติมกรดซิตริกในปริมาณต่าง ๆ

ตารางที่ 2 แสดงผลปริมาณการดูดความชื้นของฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพ St/PVA หลังการบ่มความชื้น 7 วัน

ปริมาณกรดซิตริก (โดยน้ำหนัก)	ปริมาณการดูดความชื้น (%)			
	MgCl ₂	NaCl	Mg(NO ₃)	K ₂ CO ₃
	(ความชื้นร้อยละ 32)	(ความชื้นร้อยละ 43)	(ความชื้นร้อยละ 52)	(ความชื้นร้อยละ 75)
0	8.33	8.88	9.05	9.32
10	8.12	8.34	8.34	8.81
30	6.62	8.06	8.12	8.28

ตารางที่ 3 แสดงผลความสามารถในการละลายน้ำของฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพ St/PVA หลังการบ่มความชื้น 7 วัน

ปริมาณกรดซิตริก (โดยน้ำหนัก)	ความสามารถในการละลายน้ำ (%)			
	MgCl ₂	NaCl	Mg(NO ₃)	K ₂ CO ₃
	(ความชื้นร้อยละ 32)	(ความชื้นร้อยละ 43)	(ความชื้นร้อยละ 52)	(ความชื้นร้อยละ 75)
0	20.71	22.90	25.74	27.17
10	20.60	22.08	22.47	25.06
30	17.63	21.49	21.68	21.85



2. สมบัติทางชีวภาพของฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพแป้ง/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์

ภาพที่ 2 แสดงการต้านเชื้อแบคทีเรียที่เกิดขึ้นหลังการบ่มแอปเปิ้ล 7 วัน ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรียของฟิล์ม St/PVA ที่เติมกรดซิตริกสรุปได้ดังตารางที่ 4 พบว่าฟิล์ม St/PVA มีฤทธิ์ในการยับยั้งแบคทีเรียได้ดีกว่าถุงพอลิเอทิลีนทางการค้า กล่าวคือการบ่มแอปเปิ้ลที่บรรจุในถุงพอลิเอทิลีนทางการค้ามีปริมาณเชื้อจุลินทรีย์ทั้งหมด (Total Plate Count : TPC) 20,000 CFU/g ในขณะที่ฟิล์ม St/PVA และฟิล์ม St/PVA ที่เติมกรดซิตริกร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก มีปริมาณเชื้อจุลินทรีย์ทั้งหมดที่น้อยกว่า โดยมีค่าประมาณ 17,000 CFU/g และ 10 CFU/g ตามลำดับ เนื่องจากกรดซิตริกและ ex-SCG ที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์ม St/PVA ทำหน้าที่เป็นสารยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ โดยกรดซิตริกไม่เป็นสารประกอบที่ไม่มีขั้วและไม่แตกตัว ทำให้ไม่สามารถแทรกเข้าไปในเซลล์แบคทีเรียได้ แต่มีฤทธิ์เป็นกรดจึงสามารถเข้าไปรักษาความเป็นกรดภายในเซลล์ ทำให้เซลล์แบคทีเรียเกิดความเสียหายและเข้าไปทำลายเยื่อหุ้มเซลล์ นอกจากนี้กรดซิตริกยังทำหน้าที่เป็นสารต้านอนุมูลอิสระทางอ้อมด้วยคีเลตเอฟเฟกต์ (Chelating effect) โดยสารคีเลต (Chelating agent) ของกรดซิตริกสามารถจับและขจัดไอออนโลหะที่จำเป็นสำหรับการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ [16-17] สำหรับ ex-SCG ประกอบด้วยองค์ประกอบของสารต้านอนุมูลอิสระ เช่น กรดคลอโรินิก กรดคาเฟอีน และองค์ประกอบของฟีนอลิก ซึ่งสามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ โดยกรดคาเฟอีนสามารถยับยั้งเอนไซม์ RNA polymerase ได้ กรดคลอโรินิกยังช่วยเพิ่มการซึมผ่านของเนื้อเยื่อชั้นนอกและพลาสมา รวมถึงการรั่วของโมเลกุลไซโตพลาสซึม [18] อีกทั้งคาเฟอีนและเมลานินใน ex-SCG ยังเป็นตัวยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรียแกรมลบและแบคทีเรียแกรมบวก [13] ดังนั้นสารประกอบที่สำคัญใน ex-SCG รวมกับกรดซิตริกสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียและช่วยยืดอายุการเก็บรักษาอาหารได้ ในงานวิจัยของ Robert และคณะ [19] ได้ศึกษาการยืดอายุการเก็บรักษาผลไม้สดด้วยบรรจุภัณฑ์ไบโอแอคทีฟ พบว่าหลังจากการบ่ม 0-12 วัน แคนตาลูปสดที่เก็บรักษาในบรรจุภัณฑ์ทั่วไปมีปริมาณแบคทีเรีย ยีสต์และรา เกิดขึ้นมากที่สุด รองลงมาคือบรรจุภัณฑ์ที่มีรอยปรุและบรรจุภัณฑ์แบบไบโอแอคทีฟซึ่งมีปริมาณแบคทีเรียเกิดขึ้นน้อยกว่ามีค่าประมาณ 9 และ 3.8 CFU/g ตามลำดับ

ตารางที่ 4 แสดงผลปริมาณเชื้อจุลินทรีย์หลังจากการบ่มแอปเปิ้ลเป็นเวลา 7 วัน ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

ตัวอย่าง	ปริมาณเชื้อจุลินทรีย์ทั้งหมด (CFU/g)
ถุงพอลิเอทิลีนทั่วไป	20,000est
ถุงฟิล์ม St/PVA	17,000est
ถุงฟิล์ม St/PVA เติม 30% กรดซิตริก	10est

หมายเหตุ : est = estimate



(ก)



(ข)



(ค)

ภาพที่ 2 การต้านเชื้อแบคทีเรียหลังการบ่มแอปเปิ้ล 7 วัน ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ในบรรจุภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ:

(ก) ถุงพอลิเอทิลีนทั่วไป (ข) ถุงฟิล์ม St/PVA และ (ค) ถุงฟิล์ม St/PVA เติม 30% กรดซิตริก

3. สมบัติทางความร้อนของฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพแป้ง/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพ St/PVA หลังการทดสอบไอโซเทอร์ม ความชื้นที่สภาวะความชื้นสัมพัทธ์ 4 ระดับ แสดงดังตารางที่ 5 พบว่าที่สภาวะความชื้นเริ่มต้น ฟิล์ม St/PVA มีอุณหภูมิ การเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) เท่ากับ 103.3 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิจุดหลอมเหลว (T_m) เท่ากับ 186.6 องศาเซลเซียส เมื่อเติมกรดซิตริกปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ T_g และ T_m เพิ่มขึ้นเป็น 121.1 และ 194.4 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ที่สภาวะความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 32 ฟิล์ม St/PVA ที่เติมกรดซิตริกปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก มี T_g และ T_m เท่ากับ 119.4 และ 195.4 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งมีผลสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ที่สภาวะ ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 43 52 และ 75 เนื่องจากกรดซิตริกทำให้เกิดการเชื่อมขวางที่เสถียรในเมทริกซ์ ส่งผลให้เกิดแรง กระทำที่ค้ำระหว่างพอลิเมอร์เมทริกซ์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Shi และคณะ [20] ที่ได้ศึกษาผลของกรดซิตริกต่อ คุณสมบัติของฟิล์มแป้งและ PVA พบว่า กรด ซิตริกส่งผลกระทบท่อ โครงสร้างทางเคมี คุณสมบัติทางกล และ เสถียรภาพทางความร้อน ในกรณีการเติมกรดซิตริกในปริมาณร้อยละ 30 ส่งผลให้ T_g และ T_m ลดต่ำลง ทั้งนี้เนื่องจาก ปริมาณกรดซิตริกที่มากเกินไป กรดซิตริกจึงทำหน้าที่เป็น พลาสติไซเซอร์

ตารางที่ 5 แสดงผลการวิเคราะห์ความร้อนของฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพแป้ง/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์

ความชื้นสัมพัทธ์ (ร้อยละ)	ชิ้นงานตัวอย่าง	T_g (องศาเซลเซียส)	T_m (องศาเซลเซียส)
ที่สภาวะเริ่มต้น	St/PVA	103.3	186.6
	St/PVA /10%กรดซิตริก	121.1	194.4
	St/PVA /30%กรดซิตริก	108.1	179.3
MgCl ₂ : 32	St/PVA	100	144.9
	St/PVA /10%กรดซิตริก	119.4	195.4
	St/PVA /30%กรดซิตริก	104.7	178
NaCl : 43	St/PVA	102.1	163.8
	St/PVA /10%กรดซิตริก	117.7	194.7
	St/PVA /30%กรดซิตริก	114.6	175.8
Mg(NO ₃) : 52	St/PVA	101.7	158.1
	St/PVA /10%กรดซิตริก	115.9	192.5
	St/PVA /30%กรดซิตริก	111.8	176.8
K ₂ CO ₃ : 75	St/PVA	103.9	165.1
	St/PVA /10%กรดซิตริก	113.8	191.1
	St/PVA /30%กรดซิตริก	111.4	165.4

สรุปผลงานวิจัย

จากงานวิจัยนี้ได้พัฒนาคุณสมบัติของฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพ St/PVA ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพโดยการเติม ปริมาณกรดซิตริกร้อยละ 0 10 และ 30 โดยน้ำหนัก เพื่อนำไปใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับผลิตภัณฑ์อุปโภคบริโภค พบว่า



การเติมกรดซิตริกร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ทำให้ T_g และ T_m มีค่าสูงสุดที่สภาวะเริ่มต้นและสภาวะความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 32 43 52 และ 75 เนื่องจากกรดซิตริกเข้าไปเป็นสารเชื่อมขวางที่ดีในเนื้อวัสดุ แต่หากเติมกรดซิตริกในปริมาณที่มากเกินไป กรดซิตริกจะทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ การเติมกรดซิตริกยังส่งผลให้ค่าปริมาณการดูดซึมน้ำความสามารถในการละลายน้ำและไอโซเทอมความชื้นมีค่าลดลง ซึ่งฟิล์ม St/PVA ที่เติมกรดซิตริกร้อยละ 0 10 และ 30 โดยน้ำหนัก จะมีค่าเลขอร์เดียวตามแบบจำลอง GAB เท่ากับ 4.90 1.50 และ 0.35 มิลลิกรัมต่อกรัมของวัสดุแห้งตามลำดับ นอกจากนี้ฟิล์ม St/PVA เติมกรดซิตริกร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก สามารถยับยั้งเชื้อเชื้อจุลินทรีย์ที่เกิดขึ้นหลังการบ่มแอมป์เปิดสดเป็นเวลา 7 วัน โดยมีปริมาณเชื้อจุลินทรีย์ทั้งหมดต่ำสุดเพียงประมาณ 10 CFU/g เมื่อเปรียบเทียบกับบรรจุภัณฑ์อื่น ซึ่งจะเห็นได้ว่าฟิล์มออกฤทธิ์ทางชีวภาพ St/PVA มีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรียได้ดีกว่าบรรจุภัณฑ์ทั่วไปในปัจจุบัน

กิตติกรรมประกาศ

ได้รับการสนับสนุนจากกองทุนวิจัยคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และทุนอุดหนุนการวิจัยโครงการวิจัยและนวัตกรรมเพื่อถ่ายทอดเทคโนโลยีสู่ชุมชนฐานราก สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.)

เอกสารอ้างอิง

1. Ramkumara PL, Kulkarnib DM, Abhijit VVR, Cherukumudi A. Investigation of Melt Flow Index and Impact Strength of Foamed LLDPE for Rotational Moulding Process. *Procedia Mater Sci.* 2014; 6: 361-367.
2. Seligraa PG, Jaramillo CM, Famáa L, Goyanes S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydr Polym.* 2016; 138: 66-74.
3. Tang X, Alavi S. Structure and physical properties of starch/polyvinylalcohol/laponite RD nanocomposite films. *J Agric Food Chem.* 2012; 60 (2012): 1954-1962.
4. Ramisa X, Cadenatoa A, Sallaa JM, Moranchoa JM, Vallésb A, Contat L, et al. Thermal degradation of polypropylene/starch-based materials with enhanced biodegradability. *Polym Degrad Stab.* 2004; 483-491.
5. Follain N, Joly C, Dole P, Bliard C. Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly vinyl alcohol addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties. *Carbohydr Polym.* 2005; 60(2): 185-192.
6. Reddy N, Yang Y. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chem.* 2010; 118(3): 702-711.
7. Department of industrial works, Citric acid. 2559. Thai.
8. Jiugao Y, Ning W, Xiaofei M. The Effects of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol. *Starch-Stärke.* 2005; 57(10): 494-504.
9. Yoon SD, Chough SH, Park HR. Properties of starch-based blend films using citric acid as additive II. *J Appl Polym Sci.* 2006; 100(3): 2554-2560.
10. Priya B, Gupta VK, Pathania D, Singha AS. Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch/PVA composite films reinforced with cellulosic fibre. *Carbohydr Polym.* 2014; 109: 171-179.



11. Parkar SG, Stevenson DE, Skinner MA. The potential influence of fruit polyphenols on colonic microflora and human gut health. *Int J Food Microbiol.* 2008; 124(3): 295-298.
12. Trongchean K. Characterization of cassava starch foam composite containing with byproducts of spent ground coffee and essential oil. Khon Kaen University: Master of Engineering Thesis in Chemical Engineering, Graduate School. 2017.
13. Monente C. Coffee and spent coffee extracts protect against cell mutagens and inhibit growth of food-borne pathogen microorganisms. *J Funct Foods.* 2015; 12: 365-374.
14. FDA, Bacteriological Analytical Manual—BAM, 1995. 8th ed. Gaithersburg, USA.
15. Abdillahi H, Chabrat E, Rouilly A, Rigal L. Influence of citric acid on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends II. Barrier properties and water vapor sorption isotherms. *Ind Crops Prod.* 2013; 104-111.
16. Russell NJ, Gould JW. *Food Preservatives.* Springer US. 2012.
17. Demirci A, Ngadi MO. *Microbial Decontamination in the Food Industry: Novel Methods and Applications.* Elsevier Science. 2012.
18. Lou Z, Wang H, Zhu S, Ma C, Wang Z. Antibacterial activity and mechanism of action of chlorogenic acid. *J Food Sci.* 2011; 76(6): M398-M403.
19. Soliva-Fortuny RC, Martín-Belloso O. New advances in extending the shelflife of fresh-cut fruits. *J Food Sci Technol.* 2003; 14; 341–353.
20. Shi R, Bi J, Zhang Z, Zhu A, Chen D, Zhou X. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydr Polym.* 2008; 74(4): 763-770.