

ผลของชนิดฟิล์มพลาสติกต่อจลนศาสตร์การปล่อยไอระเหยเอทานอล
และการประยุกต์ใช้ในบรรจุภัณฑ์แอคทีฟ
Effect of Plastic Film Types on Kinetics of Ethanol Vapours Release
and Application in Active Packaging

พัชรีย์ มะลิลา^{1*} วีระเวทย์ อุทโธ^{1,4} ฤทธิรงค์ พฤษภูมิ² เรวัตติ ชัยราช^{3,4} และ กฤตยา อุทโธ⁵
Patcharee Malila^{1*} Weerawate Uttho^{1,4} Rittirong Pruthikul² Raywat Chairat^{3,4} and Grittaya Uttho⁵

¹สาขาวิชาอุตสาหกรรมเกษตร คณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

¹Department of Agro-Industry, Faculty of Agriculture, Ubon Rathchathani University

²ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)

กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

²National Metal and Materials Technology (MTEC),

National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Ministry of Science and Technology

³ภาควิชาพืชสวน คณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

³Department of Horticulture, Faculty of Agriculture, Ubon Ratchathani University

⁴ศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา กรุงเทพมหานคร

⁴Postharvest Technology Innovation Center, Commission on Higher Education, Bangkok

⁵สาขาการจัดการธุรกิจระหว่างประเทศ (หลักสูตรภาษาอังกฤษ) คณะบริหารศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

⁵Department of International Business Management (English Program),

Faculty of Management Science, Ubon Ratchathani University

*Email: patcharee30kai@gmail.com

Received: Feb 04, 2019

Revised: May 03, 2019

Accepted: Jun 06, 2019

บทคัดย่อ

บรรจุภัณฑ์แอคทีฟที่มีระบบการปล่อยไอระเหยเอทานอลเข้าสู่บรรยากาศบรรจุภัณฑ์ได้รับความนิยมพัฒนาเพื่อชะลอการเปลี่ยนแปลงคุณภาพของผักและผลไม้ การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของชนิดฟิล์มพลาสติกประเภท PLA, BOPP และ LDPE ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของซองควบคุมการปล่อยไอระเหยเอทานอลต่อจลนศาสตร์การปล่อยไอระเหยเอทานอล ผลการศึกษา พบว่า ค่า FPE ซึ่งศึกษาด้วยระบบ isostatic และ gravimetric ที่อุณหภูมิ 25°C มีความผันแปรกับความเข้มข้นของไอระเหยเอทานอล (0.36-3.17 mol/m³) ในรูปแบบเอกซ์โพเนนเชียล และสามารถทำนายได้ดีด้วยแบบจำลองคณิตศาสตร์ (RMSE เท่ากับ 0.0003) เมื่อพิจารณาถึงความเข้มข้นที่ใกล้เคียงกัน พบว่า ค่า FPE ของฟิล์มสามารถเรียงลำดับจากมากไปหาน้อย คือ LDPE > BOPP > PLA เมื่อนำฟิล์มทั้งสามมาทำเป็นซองควบคุมฯ พบว่า อัตราเร็วของการปล่อยและระดับของความเข้มข้นของไอระเหยเอทานอลในระบบปิดสอดคล้องกับค่า FPE ของฟิล์ม การศึกษานี้ได้ศึกษาการประยุกต์ใช้ของควบคุมฯ ในบรรจุภัณฑ์บรรยากาศดีแปรแอคทีฟบรรจุมะละกอสุกตัดแต่งพร้อมบริโภคและเปรียบเทียบกับบรรจุภัณฑ์ที่ไม่มีซองควบคุมฯ (สิ่งทดลองควบคุม) พบว่า บรรจุภัณฑ์ที่มีซองควบคุมฯ สามารถชะลอการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์ที่เห็นได้ด้วยตาเปล่าได้ดีกว่าสิ่งทดลองควบคุม ยกเว้นบรรจุภัณฑ์ที่มีซองควบคุมฯ ซึ่งทำจากฟิล์ม PLA ทั้งนี้ซองควบคุมฯ ที่ทำจากฟิล์ม BOPP สามารถปล่อยไอระเหยเอทานอลและสะสมความเข้มข้นของไอระเหยเอทานอลในบรรยากาศบรรจุภัณฑ์ได้สูงกว่าบรรจุภัณฑ์ที่มีซองควบคุมฯ ที่ทำจากฟิล์ม LDPE ส่งผลให้ซองควบคุมฯ ที่ทำจากฟิล์ม BOPP ควบคุมการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์ที่เห็นได้ด้วยตาเปล่าดีกว่า อย่างไรก็ตามความเข้มข้นของเอทานอลที่สะสมในเนื้อเยื่อของมะละกอบรรจุในบรรจุภัณฑ์ที่มีซองควบคุมฯ ที่ทำจากฟิล์ม LDPE มีค่าที่สูงกว่าซองควบคุมฯ ที่ทำจากฟิล์ม BOPP ในภาพรวมฟิล์ม BOPP มีศักยภาพในการพัฒนาเป็นซองควบคุมฯ ในรูปแบบปล่อยช้า แต่ยังคงสามารถปล่อยไอระเหยให้อยู่ในระดับที่ชะลอการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์ได้

คำสำคัญ: Polylactic acid (PLA) Biaxially oriented polypropylene (BOPP) Low density polyethylene (LDPE) สมบัติการยอมให้ไอระเหยเอทานอลซึมผ่านฟิล์มพลาสติก จลนศาสตร์การปล่อยไอระเหยเอทานอล

Abstract

Active packaging incorporating with ethanol vapour release system has been of interests for developments to delay quality changes of fruit and vegetables. The present work was undertaken to study effects of plastic films including PLA, BOPP and LDPE which were main components of so-called ethanol vapour controlled release sachet, on kinetics of ethanol vapour release in the packages. Experimental results indicated that FPE investigated using isostatic and gravimetric methods were exponentially dependent on concentrations in a range of 0.36-3.17 mol/m³. The relationship was well predicted by the mathematical model having RMSE = 0.0003. Considered at or near concentrations, FPE values were in a decent order of LDPE > BOPP > PLA. Rates of ethanol vapour released into- and concentration levels of ethanol vapour in headspaces of packages were consistent to values of FPE of individual films. In this study, the ethanol vapour controlled release sachet was incorporated into the active packages containing fresh-cut ripen papaya. This was conducted in comparisons to the package having no sachets (designated as control). Experimental results showed that the packages having sachets, except those having PLA sachets, could provide visual microbial growths better than the controls. The sachet made of BOPP film could release ethanol vapour into the package causing higher ethanol vapour concentration accumulated compared to the sachet made of LDPE. This made the BOPP sachet better controlling visual microbial growth. However ethanol concentrations accumulated in papaya in the package having LDPE sachet were higher than those in the package having BOPP sachet. Overall, the BOPP film had potentials for making so-called slow release sachet that could release the ethanol vapour at effective levels for delaying microbial growth.

Keywords: Polylactic acid (PLA), Biaxially oriented polypropylene (BOPP), Low density polyethylene (LDPE), film permeability to ethanol vapour (FPE), kinetic of ethanol vapour release

1. บทนำ

ปัญหาการเสื่อมเสียของผลไม้สดตัดแต่งพร้อมบริโภคที่มีสาเหตุมาจากการเปลี่ยนแปลงคุณภาพภายหลังการเก็บเกี่ยวและการปนเปื้อนจุลินทรีย์จากกระบวนการตัดแต่ง แม้ว่าการเก็บรักษาและจัดจำหน่ายผลิตภัณฑ์มักอยู่ในสภาวะควบคุมอุณหภูมิ เช่น ชั้นแช่เย็นวางจำหน่ายซึ่งมีอุณหภูมิทั่วไปประมาณ 25°C แต่อายุการเก็บรักษาของผลิตภัณฑ์ค่อนข้างสั้น ประมาณ 2-3 วัน โดยเฉพาะการเกิดลักษณะปรากฏของเชื้อจุลินทรีย์บนผิวหน้าของผลิตภัณฑ์ [1], [2], [3] ข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการบรรจุที่นิยมใช้ในปัจจุบัน เช่น การบรรจุผลิตภัณฑ์บนถาดพลาสติกแล้วหุ้มด้วยฟิล์มยืดตัว อาจไม่เพียงพอต่อการยืดอายุการเก็บรักษา การบรรจุลักษณะดังกล่าวจัดเป็นบรรจุภัณฑ์แบบบรรยากาศดัดแปร (modified atmosphere packaging systems; MAP หรือเรียกโดยทั่วไปว่า passive MAP) โดยความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรจุภัณฑ์ต่างจากความเข้มข้นของก๊าซทั้งสองในบรรยากาศภายนอก เนื่องจากความสมดุลระหว่างอัตราการซึมผ่านฟิล์มพลาสติกของก๊าซและอัตราการหายใจของผลิตภัณฑ์ [4], [5] โดยปัจจุบันบรรจุภัณฑ์แบบบรรยากาศดัดแปรแอคทีฟ (active modified atmosphere packaging; active MAP) ที่มีการเพิ่มระบบแอคทีฟ (active system) เข้าไปในบรรจุภัณฑ์เพื่อยืดอายุการเก็บรักษาได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่อง ซึ่งระบบแอคทีฟที่สนใจของงานวิจัยนี้ คือ ของควบคุมหากการปล่อยไอระเหย

เอทานอล (ethanol vapour controlled release sachet หรือเรียกโดยย่อว่า ซองควบคุมฯ) เนื่องจากไอระเหยเอทานอลที่ปล่อยจากซองควบคุมฯ เข้าสู่บรรยากาศของบรรจุภัณฑ์สามารถชะลอการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์และมีสมบัติที่ปลอดภัยต่อการบริโภค (generally recognized as safe; GRAS) นอกจากนี้การทำปฏิกิริยาระหว่างไอระเหยเอทานอลและผลิตภัณฑ์อาจเพิ่มคุณภาพทางประสาทสัมผัสให้กับผลไม้สดโดยผ่านกระบวนการเปลี่ยนแปลงวิธีทางชีวภาพ (biological conversion) ของผลิตภัณฑ์ให้กลายเป็นสารในกลุ่มเอสเตอร์ (ester) ซึ่งมีกลิ่นหอม [6]-[9] ทั้งนี้ซองควบคุมฯ ประกอบด้วยตัวพา เช่น กระดาษกรอง หรือวัสดุซิลิกาเจลที่อิมมัลชันด้วยเอทานอลบรรจุในซองขนาดเล็กที่ทำจากวัสดุที่ยอมให้ไอระเหยเอทานอลซึมผ่านได้ เช่น ฟิล์มพลาสติกประเภท paper/ethyl vinyl acetate copolymer ซึ่งเป็นวัสดุของซองควบคุมฯ ที่จัดจำหน่ายด้วยตราสินค้า Antimold-Mild® ของบริษัท Freund ประเทศญี่ปุ่น [7]

Malila et al. [10] รายงานว่า อัตราเร็วของการปล่อยไอระเหยเอทานอลจากซองควบคุมฯ สัมพันธ์กับสมบัติการยอมให้ไอระเหยเอทานอลซึมผ่าน (Film permeability to ethanol vapour; FPE) ทั้งนี้วัสดุของซองควบคุมฯ ซึ่งโดยส่วนใหญ่เป็นฟิล์มพลาสติก โดยค่า FPE เป็นสมบัติเฉพาะของวัสดุฟิล์มแสดงให้เห็นทราบถึงอัตราเร็วของการซึมผ่านฟิล์มพลาสติกของไอระเหยเอทานอลที่สภาวะคงที่ (steady-state) หากค่า FPE มีค่าที่สูงแสดงว่า ไอระเหยเอทานอลสามารถซึม

ผ่านฟิล์มได้ในอัตราที่สูง [11] ปัจจุบันยังไม่มีรายงานค่า FPE ของวัสดุที่ใช้เป็นส่วนประกอบของของ Antimold-Mild® เนื่องจากเป็นวัสดุเฉพาะ (proprietary) ของบริษัท Freund แต่มีรายงานว่าวัสดุดังกล่าวยอมให้ไอร่เหยเอทานอลซึมผ่านในอัตราเร็วที่สูงมาก อาจเนื่องมาจากรูขนาดเล็กที่เจาะ (micro-perforated holes) บนวัสดุ ในการศึกษาของ Malila et al. [10] พบว่า การนำฟิล์ม Low density polyethylene (LDPE) มาเป็นส่วนประกอบของของควบคุ้มา ทำให้เกิดการปล่อยไอร่เหยเอทานอลได้ในอัตราที่เร็ว นำไปสู่การสะสมความเข้มข้นของไอร่เหยเอทานอลในบรรจุภัณฑ์มีค่าที่สูงในช่วง 48-72 ชั่วโมงแรกของการเก็บรักษา แต่หลังจากนั้นระดับความเข้มข้นลดลงซึ่งเป็นผลจากเอทานอลบนตัวพาลดลงและอาจไม่เพียงพอต่อการปล่อยไอร่เหยเอทานอลตลอดอายุการเก็บรักษาที่ต้องการ ส่งผลให้ความสามารถในการควบคุมเชื้อจุลินทรีย์ลดลง ผลการศึกษาดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าของควบคุ้มา ควรปล่อยไอร่เหยเอทานอลในอัตราที่ช้าลง แต่ระดับความเข้มข้นของไอร่เหยเอทานอลที่สะสมในบรรจุภัณฑ์ควรอยู่ในระดับที่ควบคุมการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์ได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทดสอบวัสดุฟิล์มพลาสติกที่มีศักยภาพเพื่อช่วยชะลอการปล่อยไอร่เหยเอทานอล ประกอบด้วย (1) ฟิล์ม Polylactic acid (PLA) ซึ่งเป็นฟิล์มพลาสติกที่ด้านการซึมผ่านของก๊าซและไอน้ำได้ดี และสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ [12] และ (2) ฟิล์ม Biaxially oriented polypropylene (BOPP) เป็นฟิล์มที่ใช้ทั่วไปในด้านบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร มีสมบัติด้านการซึมผ่านของน้ำหรือก๊าซได้ดี และมีราคาที่ไม่สูง [13] ปัจจุบันยังไม่มีการศึกษาและรายงานค่า FPE ของฟิล์ม PLA และ BOPP ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาค่า FPE และจลนศาสตร์ (kinetics) ของการปล่อยไอร่เหยเอทานอลจากของควบคุ้มา ที่ทำจากฟิล์ม PLA และ BOPP ตลอดจนการนำของควบคุ้มา ดังกล่าวไปประยุกต์ใช้ในระบบบรรจุภัณฑ์แอคทีฟสำหรับมะละกอสุก ตัดแต่งพร้อมบริโภคเพื่อทดสอบการสะสมความเข้มข้นของเอทานอลในบรรยากาศบรรจุภัณฑ์และเนื้อมะละกอ

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย

2.1 การศึกษาค่า FPE ของฟิล์ม PLA และ BOPP

การวัดค่า FPE ของฟิล์ม PLA และ BOPP ดำเนินการตามวิธีที่รายงานโดย Malila et al. [10] ซึ่งเป็นระบบ isostatic method สำหรับช่วงความเข้มข้น 0.36-1.49 mol/m³ โดยศึกษาความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของไอร่เหยเอทานอลในสภาวะคงที่ที่สะสมรอบผิวหน้าทั้งสองของฟิล์ม โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นระหว่างผิวหน้าทั้งสองเป็นแรงผลักดัน (driving force) ทำให้เกิดการซึมผ่าน (permeation) ของไอร่เหยเอทานอลจากด้านที่มีความเข้มข้นสูง (upstream) ไปยังด้านที่มีความเข้มข้นต่ำ (downstream) นอกจากนี้งานวิจัยนี้ได้วัดค่า FPE ณ ความเข้มข้นของไอร่เหยเอทานอลที่จุดอิ่มตัว (3.17 mol/m³)

ด้วยวิธี gravimetric ซึ่งเป็นการชั่งน้ำหนักของของควบคุ้มา โดยความเข้มข้นของไอร่เหยเอทานอลภายในของควบคุ้มา มีค่าเท่ากับหรือใกล้เคียงกับ 3.17 mol/m³ ตลอดระยะเวลาการศึกษา [10] ความเข้มข้นของไอร่เหยเอทานอลดังกล่าวเป็นผลจากสมบัติการดูดซับที่สมดุลที่อุณหภูมิคงที่ (sorption isotherm) ของซิลิกาเจลสำหรับไอร่เหยเอทานอล และการประมาณค่า FPE ด้วยวิธี gravimetric ได้พิจารณาจากการลดลงของน้ำหนักของของควบคุ้มา ที่เกิดขึ้นในอัตราที่คงที่ [14] และการศึกษาค่า FPE ทั้งสองวิธีดำเนินการที่อุณหภูมิ 25°C ฟิล์ม PLA และ BOPP ได้รับความอนุเคราะห์จากห้องปฏิบัติการเทคโนโลยีพลาสติก ศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) โดยมีความหนาเท่ากับ 32 และ 30 µm ตามลำดับ มีค่าสมบัติการยอมให้ก๊าซออกซิเจนซึมผ่าน (oxygen transmission rate; OTR) เท่ากับ 430 และ 1,400 ml/m²/day ตามลำดับ การวิเคราะห์หาความเข้มข้นไอร่เหยเอทานอลภายในระบบการวัดค่า FPE แบบ isostatic ดำเนินการด้วย Gas chromatogram (GC-2014, Shimadzu, Japan) ประเภท flame ionised detector (FID) และใช้ Packed column (Porapak Q 2.0 m length, 3.0 mm inner diameter) ตามวิธีที่รายงานในงานวิจัยของ Utto et al. [15] โดยสภาวะการวิเคราะห์ของเครื่อง FID-GC ที่ใช้ คือ injector temperature 150°C, detector temperature 250°C, oven temperature 80°C เป็นเวลา 3 min จากนั้นอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 10°C/min จนถึง 200°C คงไว้ 3 min โดยมีก๊าซ Helium ทำหน้าที่เป็น Carrier gas (flow rate 50 ml/min)

การวิจัยนี้ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่า FPE และความเข้มข้นไอร่เหยเอทานอล (concentration dependence) อย่างน้อย 4 ระดับความเข้มข้น โดยใช้สมการ Exponential (1)

$$P_{film}^{EtOH} = P_{film,0}^{EtOH} \exp(b_{film}^{EtOH} C_{pkhs}^{EtOH}) \quad (1)$$

ตัวแปรในสมการ คือ

$P_{film,0}^{EtOH}$ = สัมประสิทธิ์การซึมผ่านฟิล์มของไอร่เหยเอทานอล ณ ความเข้มข้นที่เข้าใกล้ 0 mol/m³ (pmol·m/m²/s/Pa)

b_{film}^{EtOH} = สัมประสิทธิ์สมการเอกซ์โปเนนเชียลของการซึมผ่านฟิล์มของไอร่เหยเอทานอล (m³/mol)

C_{pkhs}^{EtOH} = ความเข้มข้นของเอทานอลในบรรยากาศของบรรจุภัณฑ์ (mol/m³)

2.2 การศึกษาจลนศาสตร์การปล่อยไอร่เหยเอทานอลที่ปล่อยจากของควบคุ้มา (ethanol vapour release kinetic)

การศึกษาจลนศาสตร์เป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอร่เหยเอทานอลที่ปล่อยออกจากของควบคุ้มา

ในระบบปิด โดยของควบคุมา ทั้งสองด้านทำจากวัสดุฟิล์มพลาสติก PLA BOPP และ LDPE (ความหนา 63 μm และค่า OTR เท่ากับ 2,277.5 $\text{mL/m}^2/\text{day}$) ขนาด 3.5x3.5 cm ปิดผนึกแบบ 3-side-seal ซึ่งมีด้านเปิดหนึ่งด้านเพื่อใส่กระดาษกรองเบอร์ 1 (WhatmanTM, China) ทำหน้าที่เป็นตัวพาขนาด 3.5 cm และอิมัตด้วยเอทานอลเหลว 99.9% (v/v) ปริมาตร 0.1 ml ภายหลังจากการใส่ตัวพาเข้าในของควบคุมา ทำการปิดผนึกด้วยความร้อน [16] จากนั้นนำของควบคุมา ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 200 ml (1 ช่องต่อบีกเกอร์) นำบีกเกอร์บรรจุลงในถุงอะลูมิเนียมฟอยล์และปิดผนึกปากถุง ทำการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 25°C และวัดความเข้มข้นไอระเหยเอทานอลในช่วงเวลาต่างๆ และทำนายการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นในแต่ละช่วงเวลาโดยใช้สมการ (2) ซึ่งเป็นแบบจำลองคณิตศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับที่ 1 (first-order reaction model) ด้วยวิธี non-linear regression จากโปรแกรม Microsoft Excel version 2013

$$C_{pkhs}^{EtOH} = A(1 - \exp(-kt)) \quad (2)$$

ตัวแปรในสมการ คือ

C_{pkhs}^{EtOH} = ความเข้มข้นของเอทานอลในบรรยากาศของบรรจุภัณฑ์ (ppm)

A = ค่าประมาณความเข้มข้นสูงสุดของไอระเหยเอทานอลในบรรยากาศบรรจุภัณฑ์ (ppm)

k = ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ผันแปรกับเวลา (h^{-1})

t = เวลา (h)

ความแม่นยำของสมการ (1) ในการทำนายความสัมพันธ์ระหว่างค่า FPE และความเข้มข้นไอระเหยเอทานอล และสมการ (2) สำหรับการทำนายความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นไอระเหยเอทานอลสามารถคำนวณจากสมการ Root Mean Square Error (RMSE) (3) ตามวิธีที่ได้รายงานใน Yang and Chinnan [17] ค่า RMSE เป็นดัชนีเพื่อบอกความแตกต่างระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองหากค่า RMSE มีค่าต่ำกว่า 2 แสดงให้ทราบว่าค่าที่ได้จากการประมาณโดยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์นั้นมีความน่าเชื่อถือ

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(exp) - (predict)]^2} \quad (3)$$

2.3 การศึกษาการปล่อยไอระเหยเอทานอลจากของควบคุมา ในบรรจุภัณฑ์แอคทีฟสำหรับมะละกอสุกตัดแต่งพร้อมบริโภคร

การเตรียมบรรจุภัณฑ์แอคทีฟ

การศึกษานี้ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ (1) การทำของควบคุมา และ (2) การเตรียมบรรจุภัณฑ์ passive MAP โดยมีวิธีการเตรียมดังรายละเอียดดังนี้

การเตรียมของควบคุมา ดำเนินการเช่นเดียวกับวิธีที่รายงานในหัวข้อ 2.2 แต่ตัวพาที่ใช้คือ ซิลิกาเจล (silica gel adsorbent, grade 40, 6-12 mesh, Sigma Aldrich) ซึ่งอิมัตด้วยเอทานอลจากการฉีดเอทานอลเหลวปริมาตร 960 μL ลงบนซิลิกาเจลน้ำหนัก 3 g บรรจุในขวดแก้วขนาดเล็ก (10 ml-vial) ปิดสนิทด้วยจุกยางและฝาอะลูมิเนียมครอบ โดยการฉีดเอทานอลเหลวได้ทำการฉีดให้เอทานอลสัมผัสกับผนังของขวดและให้เกิดการค่อยๆ ไหลลงไปยังเอทานอล ทั้งนี้ในระหว่างการไหลนั้น เอทานอลเกิดการระเหยกลายเป็นไอส่งผลให้เอทานอลเกือบทั้งหมดที่ฉีดเข้าไปเกิดการระเหยอยู่ในช่องว่างของขวด และเกิดการดูดซับโดยซิลิกาเจล จากนั้นทำการเก็บขวดขนาดเล็กเหล่านี้ที่อุณหภูมิ 25°C เป็นเวลาอย่างน้อย 2 สัปดาห์ จากการศึกษาเบื้องต้น พบว่า ระยะเวลาดังกล่าวเพียงพอที่ทำให้ซิลิกาเจลเกิดการอิมัตด้วยเอทานอลเมื่อครบกำหนดเวลานำซิลิกาเจลออกจากขวดแล้วบรรจุลงในของควบคุมา ขนาด 4.5x4.5 cm และทำการปิดผนึกของควบคุมา ทั้งนี้ผู้วิจัยบรรจุของควบคุมา เข้าในบรรจุภัณฑ์ passive MAP ทันทีเพื่อป้องกันการสูญเสียไอระเหยเอทานอลจากของควบคุมา

การเตรียมบรรจุภัณฑ์ passive MAP ประกอบด้วย (1) ภาชนะที่มีโครงสร้างเป็นพลาสติกแข็ง polypropylene (PP) (ขนาดกว้างxยาวxสูง-9.5x13x6 cm) และ (2) ฟิล์มปิดปากภาชนะชนิดฟิล์ม LDPE (ความหนา เท่ากับ 63 μm ค่า OTR เท่ากับ 2,277.5 $\text{mL/m}^2/\text{day}$ และค่า carbon dioxide transmission rate; CO_2TR เท่ากับ 11,929.5 $\text{mL/m}^2/\text{day}$) ทำการบรรจุมะละกอสุกตัดแต่งพร้อมบริโภคร (หันให้เป็นชั้นหนา 1.1-1.3 cm และยาว 5-7 cm) น้ำหนักประมาณ 100 g และใส่ของควบคุมา (1 ช่องต่อ 1 ภาชนะ) ของควบคุมา ทำการติดไว้กับฟิล์มปิดปากภาชนะ จากนั้นทำการปิดผนึกฟิล์มปิดปากภาชนะเข้ากับตัวภาชนะโดยใช้เทปอะลูมิเนียมเพื่อป้องกันการรั่ว ทั้งนี้ภาชนะที่ไม่มีของควบคุมา จัดเป็นสิ่งทดลองควบคุม (Ctrl) (Figure 1) บรรจุภัณฑ์ทุกประเภทเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 25°C เป็นเวลา 7 วัน ทำการวัดคุณภาพในวันที่ 0, 1, 3, 5 และ 7



Figure 1 Active packaging

การวิเคราะห์ความเข้มข้นไอระเหยเอทานอลในบรรยากาศของบรรจุภัณฑ์และเนื้อมะละกอ

การวัดความเข้มข้นไอระเหยเอทานอลในบรรยากาศของบรรจุภัณฑ์ ดำเนินการโดยทำการเก็บตัวอย่างก๊าซ (gas sampling) จากบรรจุภัณฑ์แอกทิฟและสิ่งทดลองควบคุม โดยใช้เข็มประเภท gas-tight (Hamilton, Nevada, US) เจาะผ่านฟิล์มปิดปากภาต แล้วดูดตัวอย่างจำนวน 1 ml จากนั้นปิดรูที่เจาะด้วยเทปอะลูมิเนียมขนาด 0.5×0.5 cm นำตัวอย่างไปวิเคราะห์ความเข้มข้นไอระเหยเอทานอลด้วยเครื่อง FID-GC และวิธีที่ได้รายงานในหัวข้อ 2.1 โดยการเก็บตัวอย่างก๊าซจากบรรยากาศบรรจุภัณฑ์ดำเนินการทุกๆ 1 ชั่วโมง เป็นเวลา 4 ชั่วโมงหลังจากการปิดผนึกบรรจุภัณฑ์ จากนั้นทำการเก็บตัวอย่าง (ตามรอบ 24 ชั่วโมง) ในวันที่ 1, 3, 5 และ 7 ทั้งนี้ได้ดำเนินการเก็บตัวอย่างก๊าซจากภาตเดิมตลอดอายุการเก็บรักษาเพื่อลดความคลาดเคลื่อนในการวิเคราะห์ความเข้มข้น

การวัดความเข้มข้นไอระเหยเอทานอลในเนื้อมะละกอสุก ตัดแต่งพร้อมบริโภค ดำเนินการตามวิธีที่ดัดแปลงจาก Bai et al. [6] โดยทำการชั่งตัวอย่างมะละกอสุก 15 g ผสมกับสารละลายเกลืออิ่มตัว 7.5 g และน้ำ deionized 7.5 ml จากนั้นปั่นให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่อง Homogenizer (Polytron® PT-MR 2100, Switzerland) นำตัวอย่างที่ปั่นจำนวน 3 g บรรจุลงในขวดแก้วขนาดเล็ก 10 ml และปิดผนึกด้วยจุกยางและครอบด้วยฝาอะลูมิเนียมเช่นเดียวกับที่นำเสนอในข้างต้น นำขวดไปต้มที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 15 min หลังจากนั้นดูดก๊าซปริมาตร 1 ml จากบรรยากาศในขวดและฉีดเข้าเครื่อง FID-GC เพื่อทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นของเอทานอล โดยใช้สภาวะการวิเคราะห์ของเครื่อง FID-GC ดังแสดงในหัวข้อ 2.1

2.4 การวางแผนการทดลอง

การวิจัยนี้วางแผนการทดลองแบบ completely randomized design (CRD) ดำเนินการ 2 ซ้ำการทดลอง (duplicate experiments) ค่าเฉลี่ยของผลการทดลองที่ได้นำไปวิเคราะห์ความแปรปรวน (analysis of variance; ANOVA) และความแตกต่างค่าเฉลี่ยแบบ Duncan's multiple range test (DMRT) ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95% โดยใช้โปรแกรม SPSS 16.0

3. ผลการวิจัย

3.1 การศึกษาสมบัติการยอมให้ไอระเหยเอทานอลซึมผ่านฟิล์มพลาสติก (Film permeability to ethanol vapour; FPE)

จากผลการศึกษา พบว่า ค่า FPE ของฟิล์ม PLA มีค่าที่ต่ำมาก เนื่องจากไม่สามารถวัดความเข้มข้นไอระเหยเอทานอลในด้านความเข้มข้นต่ำของฟิล์ม (หรือด้าน downstream ของไอระเหยเอทานอลที่ทำการซึมผ่านฟิล์ม) ด้วยวิธี isostatic ในช่วงเวลา 5 วัน ทั้งนี้ระยะเวลาดังกล่าวจัดได้ยาวนานเพียงพอ (sufficiently long) สำหรับการสังเกตการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นทั้งในสภาวะไม่คงที่ (unsteady-state) และในสภาวะคงที่ (steady-state) จากข้อมูลของ Yam and Lee [5] พบว่า การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นในสภาวะที่ไม่คงที่ของก๊าซและไอน้ำในบรรจุภัณฑ์แบบบรรยากาศดัดแปรมักอยู่ในช่วง 24-48 ชั่วโมงแรกของการเก็บรักษา จากนั้นการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นจะเข้าสู่สภาวะคงที่ ทั้งนี้ระยะเวลาที่ความเข้มข้นของไอระเหยเอทานอลเข้าสู่สภาวะคงที่ ณ ด้าน downstream ของฟิล์ม BOPP และ LDPE เท่ากับ 48 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามค่า FPE ของฟิล์ม PLA สามารถวัดได้ด้วยวิธี gravimetric และมีค่าต่ำมาก (2.5-12.67 เท่า) เมื่อเปรียบเทียบกับค่า FPE ของฟิล์ม BOPP และ LDPE พิจารณา ณ 3.17 mol/m^3 (Figure 2) ผลการศึกษาดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าค่า FPE ที่วัดด้วยวิธี isostatic มีค่าที่ต่ำมากๆ ซึ่งอาจไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยสภาวะและ/หรืออุปกรณ์ของเครื่อง FID-GC ที่ใช้ในปัจจุบัน ดังนั้นผู้วิจัยจะได้พัฒนาวิธีการวัดต่อไปในอนาคต

จากผลการทดลองข้างต้น จึงได้ทำการเปรียบเทียบค่า FPE ของฟิล์ม BOPP กับฟิล์ม LDPE เนื่องจากค่า FPE ในทุกช่วงของความเข้มข้นที่ศึกษาค่า FPE ของฟิล์มทั้ง 2 ชนิด มีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของไอระเหยเอทานอลในรูปแบบเอกซ์โพเนนเชียล (exponential) (Figure 2) กล่าวคือเมื่อไอระเหยเอทานอลมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่า FPE ของฟิล์มทุกชนิดมีค่าสูงขึ้น อย่างไรก็ตามค่า FPE ที่ได้จากการทำนายของสมการ (1) (pred.) ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ $0.36\text{--}0.43 \text{ mol/m}^3$ มีค่าที่ต่ำกว่าค่าที่ได้จากการทดลองเล็กน้อย ในขณะที่ค่า FPE ของฟิล์ม LDPE ซึ่งเป็นค่าที่รายงานโดย Malila et al. [10] มีค่าสูงกว่า BOPP (Figure 2) แสดงให้เห็นว่าไอระเหยเอทานอลสามารถซึมผ่านฟิล์ม LDPE ได้ในอัตราที่สูงกว่าการซึมผ่านฟิล์ม BOPP ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของไอระเหยเอทานอลและการเปลี่ยนแปลงค่า FPE สามารถทำนายได้ดีจากสมการ (1) และค่าสัมประสิทธิ์ของสมการ (1) แสดงใน Table 1

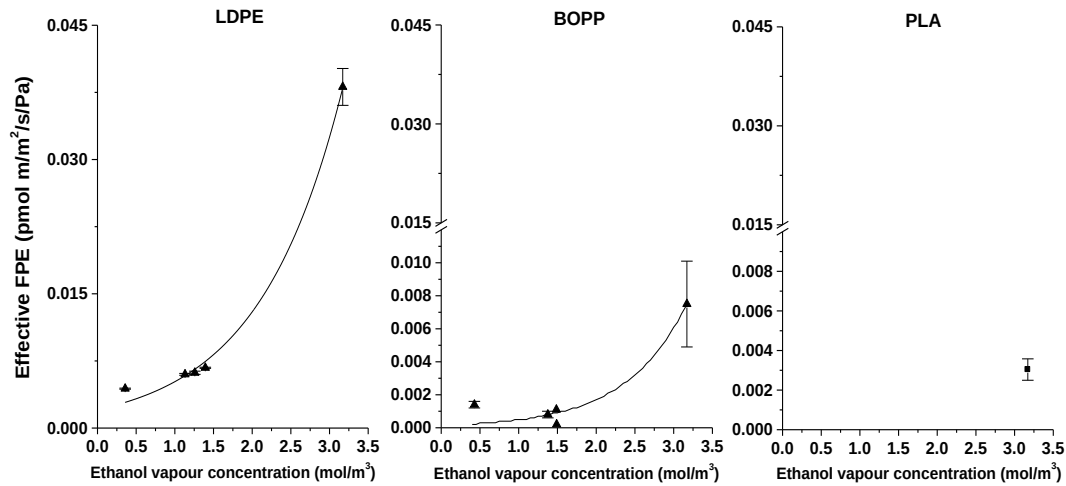


Figure 2 Relationships between ethanol concentrations and FPE values measured for BOPP and LDPE films at 25°C. Data points (exp.) represented average and standard deviation bars (n =6) and the line (pred.) were FPE values estimated by equation (1)

Table 1 Coefficients of equation (1) utilised to predict FPE values of BOPP and LDPE film at 25°C

Films	P_0 (pmol·m/m²/s/Pa)	b (m³/mol)	RMSE
PLA	-	-	-
BOPP	0.0002	1.2655	0.0003
LDPE	0.0021	0.9179	0.0003

Note: RMSE = Root Mean Square of Errors; Number of FPE values used in Nonlinear approximation (n = 15)

ค่า FPE ของ LDPE และ BOPP ที่ได้จากการศึกษานี้ สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Miyauchi et al. [11] ซึ่งได้รายงานความสัมพันธ์แบบเอกซ์โปเนนเชียลของค่า FPE ของฟิล์ม PP และฟิล์ม polyvinylidene coated PP (k-PP) กับความเข้มข้นของไอระเหยเอทานอลที่อุณหภูมิ 30-40°C ตลอดจนสอดคล้องกับผลการศึกษาที่รายงานโดย Malila et al. [10] และ Utto et al. [14] พบว่า ค่า FPE ของฟิล์ม LDPE มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไอระเหยเอทานอลเพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเป็นผลจากไอระเหยเอทานอลที่ถูกดูดซับ (sorption) เข้าไปภายในโครงสร้างฟิล์มพลาสติกทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) ส่งผลให้โครงสร้างฟิล์มเกิดการขยายตัว จากนั้นโมเลกุลของเอทานอลที่ถูกดูดซับ (หรือเรียกว่า ethanol permeant) เกิดการแพร่ (diffusion) ภายในโครงสร้างของฟิล์ม จากด้านที่มีความเข้มข้นสูงไปยังด้านที่มีความเข้มข้นต่ำเนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้น (concentration gradient) ภายในฟิล์ม

ค่า FPE ของฟิล์ม BOPP มีค่าต่ำกว่าฟิล์ม LDPE อาจเนื่องมาจากฟิล์ม BOPP มีการจัดเรียงโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ส่งผลให้ไอระเหยเอทานอลเกิดการเคลื่อนที่ผ่านฟิล์มได้ยากขึ้น ในขณะที่ LDPE เป็นฟิล์มที่โครงสร้างส่วนใหญ่ประกอบด้วยส่วนที่เป็น amorphous [18] จึงส่งผลให้เอทานอลสามารถซึมผ่านฟิล์มได้ง่าย จากข้อมูลใน Figure 2 พบว่า แม้ว่าไอระเหยเอทานอลมีความเข้มข้นต่ำ

มาก แต่ค่า FPE ของฟิล์มทั้งสองที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 0.36-0.43 mol/m³ มีค่าใกล้เคียงกับค่า FPE ที่วัด ณ ความเข้มข้น 1.13-1.38 mol/m³ ผลการทดลองดังกล่าวอาจเป็นผลจากการซึมผ่านฟิล์มที่ความเข้มข้นต่ำเกิดขึ้นได้ง่าย เนื่องจากโมเลกุลของเอทานอลที่ถูกดูดซับในฟิล์มมีจำนวนไม่มากนักเกินไปและ/หรือไม่รวมกันเป็นกลุ่มใหญ่ที่จะกีดกันการแพร่ผ่าน [10] ดังนั้นกระบวนการแพร่ในโครงสร้างของพอลิเมอร์เกิดขึ้นได้ในอัตราที่สูง ทั้งนี้การซึมผ่านของเอทานอลในโครงสร้างฟิล์มพลาสติกเป็นผลจากทั้งกระบวนการการดูดซับและการแพร่ ดังนั้นหากมีการดูดซับในปริมาณน้อยจึงอาจเกิดการเคลื่อนที่ได้ง่ายในโครงสร้าง แต่หากมีการดูดซับในปริมาณมากอาจส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ได้ช้าจึงส่งผลให้ค่า FPE มีค่าที่ต่ำได้แม้ว่าจะทำการทดสอบด้วยไอระเหยเอทานอลที่มีความเข้มข้นที่สูง [19] ค่า FPE ของฟิล์ม LDPE ที่สูงขึ้นอย่างมากเมื่อทำการวัด ณ ความเข้มข้นที่สูง (1.13-1.49 mol/m³) (Figure 2) ซึ่งอาจเป็นผลมาจากกระบวนการ plasticization ของ permeant ที่ถูกดูดซับเข้าไปดังที่ได้อภิปรายข้างต้น อย่างไรก็ตามเมื่อความเข้มข้นของไอระเหยเอทานอลเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 1.47 เป็น 1.49 mol/m³ พบว่า ค่า FPE ของฟิล์ม BOPP มีค่า FPE ต่ำลงเล็กน้อย (Figure 2) ซึ่งอาจเนื่องมาจากฟิล์มชนิดนี้มีสมบัติป้องกันการซึมผ่านของไอระเหยเอทานอลได้ดีกว่าฟิล์ม LDPE ดังนั้นโมเลกุลของเอทานอลที่ถูกดูดซับจึงเกิดการซึมผ่านฟิล์มได้อย่างช้าๆ หรืออาจ

เกิดการรวมตัวกันของโมเลกุลของเอทานอลที่ถูกดูดซับทำให้เกิดกั้นการซึมผ่านของไอร่ะเหยเอทานอลได้ อย่างไรก็ตามเมื่อความเข้มข้นของไอร่ะเหยเอทานอลที่สูงจนเข้าใกล้จุดอิ่มตัว (3.17 mol/m^3) ค่า FPE มีค่าที่สูงขึ้นแสดงให้เห็นว่าการซึมผ่านของเอทานอลในโครงสร้างของฟิล์มพลาสติกเกิดได้ในอัตราที่เร็วขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลของกระบวนการ plasticization ของเอทานอลที่อยู่ในโครงสร้าง เมื่อพิจารณาค่า RMSE (Table 1) สำหรับฟิล์มทั้งสองมีค่าต่ำกว่า 2 มาก ซึ่งแสดงว่าค่าที่ประมาณโดยสมการ (1) นั้นมีความน่าเชื่อถือ

3.2 การศึกษาจลนศาสตร์การปล่อยไอร่ะเหยเอทานอลจากซองควบคุมฯ

ความเข้มข้นของไอร่ะเหยเอทานอลที่ปล่อยจากซองควบคุมฯ ทุกประเภท (Figure 3) มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องโดยเข้าสู่สภาวะคงที่ตั้งแต่ช่วงเวลาที่ 96 ของการเก็บรักษาความเข้มข้นของไอร่ะเหยเอทานอลที่ปล่อยจากซองควบคุมฯ LDPE มีแนวโน้มสูงกว่า BOPP และ PLA ตามลำดับ (Figure 3) ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับค่า FPE ที่ได้รายงานใน Figure 2 แสดงให้เห็นว่าอัตราเร็วของการปล่อยไอร่ะเหยเอทานอลจากซองควบคุมฯ ถูกกำหนดโดยค่า FPE ของวัสดุที่ใช้ทำซองควบคุมฯ โดยความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นไอร่ะเหยเอทานอลและระยะเวลาสามารถทำนายได้ดีจากสมการ (2) และค่าสัมประสิทธิ์ของสมการ (2) แสดงใน Table 2

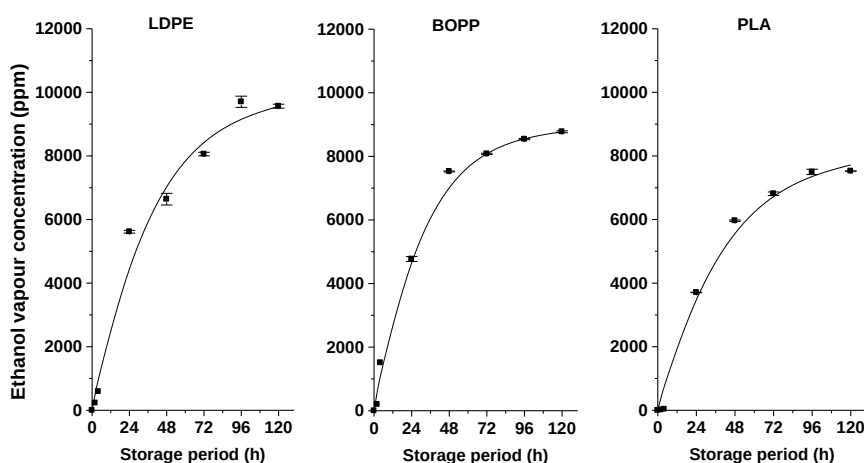


Figure 3 Changing ethanol vapour concentrations released from controlled release sachets made from PLA, BOPP and LDPE films at 25°C. Data points (exp.) represented average and standard deviation bars ($n=6$) and lines were FPE values predicted using equation (1)

Table 2 Coefficients of equation (2) estimated for kinetic releases in PLA, BOPP and LDPE sachet systems at 25°C

Films	A (ppm)	k (h^{-1})	RMSE
PLA	8,102.16	0.0254	1.1973
BOPP	8,914.24	0.0345	0.4018
LDPE	9,950.78	0.0270	1.1971

Note: RMSE = Root Mean Square of Errors; Number of FPE used in Nonlinear approximation ($n = 14$)

เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์จาก Table 2 พบว่า ค่าความเข้มข้นสูงสุด (A) ที่ได้จากการประมาณโดยสมการ (2) ของการปล่อยไอร่ะเหยเอทานอลจากซองควบคุมฯ ที่ทำจากฟิล์ม LDPE มีค่าสูงกว่า BOPP และ PLA ตามลำดับ สอดคล้องกับค่า FPE ของฟิล์มที่รายงานใน Figure 2 จากผลการทดลองนี้พบว่า ไอร่ะเหยเอทานอลสามารถซึมผ่านฟิล์ม PLA ของซองควบคุมฯ มายังบรรยากาศรอบฟิล์มได้ และสามารถวัดความเข้มข้นที่สะสมได้ในบรรจุภัณฑ์ได้ตั้งแต่ 1 ชั่วโมง ภายหลังจากการปิดผนึกบรรจุภัณฑ์ ผลการทดลองดังกล่าวแตกต่างจากผลที่ได้รายงานในการวัดค่า FPE ซึ่งไม่สามารถวัดความเข้มข้นของไอร่ะเหยเอทานอลในด้าน downstream ได้ในการวัดค่า

FPE ด้วยวิธี isostatic แม้ว่าได้ทำการวัดอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 5 วัน ซึ่งความแตกต่างดังกล่าวอาจเป็นผลจากความเข้มข้นของไอร่ะเหยเอทานอลที่ใช้วิธี isostatic มีค่าต่ำกว่าค่าความเข้มข้นเริ่มต้นภายในซองควบคุมฯ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงหรือเท่ากับ 3.17 mol/m^3 เนื่องจากสมบัติ sorption isotherm ดังที่กล่าวข้างต้น ทั้งนี้ระดับความเข้มข้นดังกล่าวสอดคล้องกับความสามารถสูงสุดที่ซิลิกาเจลดูดซับเอทานอลไว้ [14] จากข้อมูล sorption isotherm จึงกล่าวได้ว่าไอร่ะเหยเอทานอลภายในซองควบคุมฯ มีความเข้มข้นที่สูงสุดก่อนการเริ่มปล่อยไอร่ะเหยเอทานอล ($t = 0$) ณ เวลาดังกล่าวไอร่ะเหยเอทานอลถูกดูดซับเข้าไปในโครงสร้างของฟิล์มพลาสติกและทำ

หน้าที่เป็น plasticizer ช่วยให้เกิดการซึมผ่านฟิล์มพลาสติกในอัตราที่สูง สอดคล้องกับข้อมูลที่แสดงใน Figure 3 พบว่า การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นในช่วง 24-48 ชั่วโมงแรกเกิดขึ้นได้ในอัตราที่สูง สังเกตได้จากความชัน (slope) ของกราฟในช่วงเวลาดังกล่าวสูงกว่าช่วงเวลาอื่นๆ อย่างไรก็ตามความชันจะค่อยๆ ลดลงและมีแนวโน้มที่คงที่ภายหลัง 72 ชั่วโมง เนื่องจากความดันของไธระเอทานอลภายในช่องควบคุมฯ มีค่าลดลง เนื่องจากปริมาณเอทานอลบนตัวพาลดลง เมื่อพิจารณาในระบบ isostatic สำหรับการวัดค่า FPE พบว่า ความเข้มข้นของไธระเอทานอลในด้าน upstream ที่ต่ำกว่าความเข้มข้นของไธระเอทานอลในช่องควบคุมฯ ประมาณ 2-6 เท่า เนื่องจากข้อจำกัดของการเป่าเอทานอลเหลวที่บรรจุภายในขวดแก้ว (bubbling tube) เพื่อผลิตไธระเอทานอล ดังนั้นการแพร่และซึมผ่านฟิล์ม PLA ของไธระเอทานอลจึงเกิดขึ้นได้ช้ากว่ามาก ผลการศึกษาดังกล่าวสอดคล้องค่า A ที่ประมาณจากสมการ (2) ซึ่งมีค่าที่ต่ำสุด (0.003 ppm) เมื่อเปรียบเทียบกับค่า A ของระบบ BOPP และ LDPE (Table 2) ทั้งนี้ค่า RMSE ที่ได้จากการประมาณในทุกระบบการปล่อยไธระเอทานอลมีค่าต่ำกว่า 2 (Table 2) แสดงว่าค่าที่ประมาณโดยสมการ (2) นั้นมีความน่าเชื่อถือได้

3.3 ความเข้มข้นของไธระเอทานอลในบรรยากาศของบรรจุภัณฑ์และเอทานอลในเนื้อมะละกอ

ความเข้มข้นไธระเอทานอลในบรรยากาศบรรจุภัณฑ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในระหว่างการเก็บรักษา มีค่าอยู่ในช่วง 5.43-534.03 ppm (Figure 4) ทั้งนี้ความเข้มข้นของไธระเอทานอลในบรรจุภัณฑ์ Ctrl มีค่าสูงกว่าค่าที่วัดได้ในทุกบรรจุภัณฑ์ active MAP ซึ่งมีสาเหตุสำคัญจากมะละกอสุกเกิดการเน่าเสีย โดยสังเกตได้จากจุดสีดำและสีขาวที่ขึ้นเต็มบริเวณผิวหน้าของมะละกอหลังจากการเก็บรักษา 3 วัน (Figure 5) ทั้งนี้การเกิดการสะสมของเอทานอลส่วนหนึ่งมาจากกระบวนการหมักจากการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์ที่มีการผลิตเอทิลแอลกอฮอล์ขึ้น [20] ในขณะที่มะละกอในบรรจุภัณฑ์ active MAP มีการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์ที่เห็นด้วยตาเปล่าที่ต่ำกว่ามาก ผลการศึกษานี้สนับสนุนความรู้ด้านไธระเอทานอลช่วยยับยั้งการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์

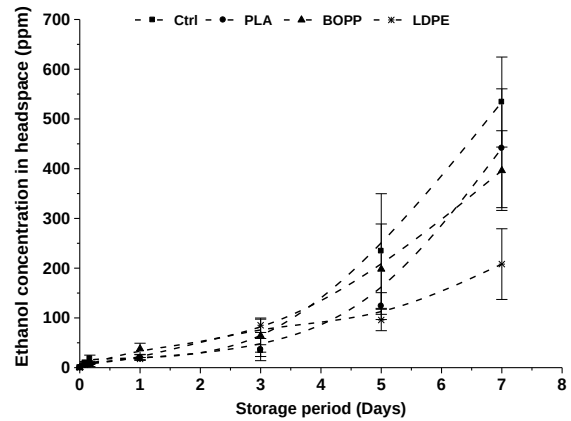


Figure 4 Changing trends ethanol vapour concentrations in package headspace containing fresh cut papaya during storage at 25°C for 7 days (Data points represent average and standard deviation bars (n = 6))



Figure 5 Deteriorations of fresh-cut papaya caused by microbial proliferation

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างบรรจุภัณฑ์ active MAP ทั้งสามชนิด พบว่า ความเข้มข้นของไธระเอทานอลในบรรยากาศบรรจุภัณฑ์ซึ่งมีช่องควบคุมฯ ประเภทฟิล์ม LDPE มีค่าต่ำกว่าในบรรจุภัณฑ์อื่นๆ แม้ว่าฟิล์ม LDPE มีค่า FPE ที่สูงสุด (พิจารณาจาก Figure 2) ทั้งนี้การสะสมไธระเอทานอลในบรรยากาศบรรจุภัณฑ์เป็นผลของสมดุลระหว่างกระบวนการถ่ายโอนมวลที่สำคัญ ซึ่งประกอบด้วย การปล่อยไธระเอทานอลจากช่องควบคุมฯ การซึมผ่านฟิล์มปิดปากถาดของไธระเอทานอลไปยังสิ่งแวดล้อม และการทำปฏิกิริยาระหว่างไธระเอทานอลกับมะละกอสุก โดยเมื่อไธระเอทานอลถูกปล่อยจากช่องควบคุมฯ ประเภทฟิล์ม LDPE ได้ในอัตราที่สูง จะส่งผลให้เกิดการทำปฏิกิริยากับมะละกอสุกได้ในอัตราที่สูง ทั้งนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไธระเอทานอลกับผลิตภัณฑ์ชิ้นส่วนมีค่าสูงขึ้น เมื่อความเข้มข้นของไธระเอทานอลมีค่าเพิ่มขึ้น [9] กอปรกับอัตราการซึมผ่านฟิล์มปิดปากถาดสัมพันธ์กับความเข้มข้นของไธระเอทานอลเช่นเดียวกับมะละกอ ดังนั้นการสะสมของไธระเอทานอลในบรรจุภัณฑ์ active MAP ซึ่งมีช่องควบคุมฯ ประเภทฟิล์ม

LDPE จึงมีค่าที่ต่ำกว่าในบรรจุภัณฑ์ active MAP ประเภทอื่นๆ ในขณะที่บรรจุภัณฑ์ active MAP ที่ใช้ของควบคุมๆ ประเภท PLA และ BOPP มีการสะสมไอระเหยเอทานอลที่สูงกว่า และส่งผลต่อการควบคุมเชื้อจุลินทรีย์ที่เห็นด้วยตาเปล่าได้ดีกว่า (ไม่แสดงข้อมูล) ลักษณะปรากฏการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์บนผิวหน้ามะละกอสกัดตัดแต่งพร้อมบริโภคนั้นในบรรจุภัณฑ์ active MAP ที่มีของควบคุมๆ ประเภทฟิล์ม BOPP มีปริมาณที่น้อยกว่า ทั้งนี้ปริมาณเชื้อจุลินทรีย์ของบรรจุภัณฑ์ active MAP ที่มีของควบคุมๆ ประเภทฟิล์ม PLA และ LDPE ไม่มีความแตกต่างกัน และในบรรจุภัณฑ์ทั้ง 2 มีจำนวนเชื้อที่มากกว่าบรรจุภัณฑ์ active MAP ที่มีของควบคุมๆ ประเภทฟิล์ม BOPP ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเก็บรักษามะละกอสกัดในบรรจุภัณฑ์ active MAP ที่มีของควบคุมๆ ประเภทฟิล์ม LDPE มีการดูดซับเอทานอลเข้าไปในเนื้อสูงสุด (Figure 6) ซึ่งไอระเหยเอทานอลส่วนหนึ่งถูกนำไปผ่านกระบวนการเปลี่ยนแปลงวิธีทางชีวภาพให้กลายเป็นสารในกลุ่มเอสเตอร์ [6]-[9] ทำให้ปริมาณเอทานอลที่เหลืออาจไม่เพียงพอต่อการควบคุมการเจริญเชื้อจุลินทรีย์ใน Figure 4 สามารถสังเกตได้ว่าความเข้มข้นของไอระเหยเอทานอลใน active MAP ซึ่งมีของควบคุมๆ ประเภทฟิล์ม PLA มีค่าสูงกว่า BOPP แต่พบว่ามีระดับของเชื้อจุลินทรีย์ที่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่ามากกว่า ดังนั้นระดับความเข้มข้นไอระเหยเอทานอลที่สูงกว่าในระบบบรรจุภัณฑ์ที่มีของควบคุมๆ แบบ PLA อาจเป็นผลจากการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์ ผลการศึกษาดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าของควบคุมๆ ที่ทำจากฟิล์ม BOPP มีศักยภาพควบคุมปริมาณเชื้อจุลินทรีย์

3.4 ความเข้มข้นของเอทานอลในเนื้อมะละกอสกัดตัดแต่งพร้อมบริโภค

ความเข้มข้นของเอทานอลในมะละกอสกัดตัดแต่งพร้อมบริโภคทุกสิ่งทดลองมีการเพิ่มขึ้นจากความเข้มข้นเริ่มต้น โดยความเข้มข้นของเอทานอลมีค่าอยู่ในช่วง 33.03-3,134.89 ppm (Figure 6) ความเข้มข้นของเอทานอลในเนื้อมะละกอสกัดในบรรจุภัณฑ์ active MAP ที่มีของควบคุมๆ LDPE มีแนวโน้มสูงกว่าสิ่งทดลองอื่นๆ สอดคล้องกับผลของความเข้มข้นไอระเหยเอทานอลในบรรยากาศบรรจุภัณฑ์ที่ต่ำสุด เนื่องจากการปล่อยไอระเหยเอทานอลจากของควบคุมๆ ประเภท LDPE เกิดขึ้นได้เร็วและมีปริมาณสูงสุด ส่งผลต่ออัตราการดูดซับหรือทำปฏิกิริยาระหว่างเอทานอลกับเนื้อเยื่อเกิดขึ้นได้เร็ว ทำให้มีการสะสมความเข้มข้นของไอระเหยเอทานอลในบรรยากาศบรรจุภัณฑ์ต่ำสุด [19] ดังที่กล่าวมาในหัวข้อ 3.3 เมื่อพิจารณาในวันที่ 7 ของการเก็บรักษา พบว่าความเข้มข้นของเอทานอลในมะละกอสกัดตัดแต่งพร้อมบริโภคที่บรรจุในบรรจุภัณฑ์ Ctrl มีค่าสูงกว่า active MAP ทั้ง 3 ชนิด อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$) (Figure 6) สอดคล้องกับการสังเกตที่พบว่ามะละกอสกัดตัดแต่งพร้อม

บริโภคในบรรจุภัณฑ์ชนิดนี้เกิดการเน่าเสียมากกว่าบรรจุภัณฑ์ active MAP

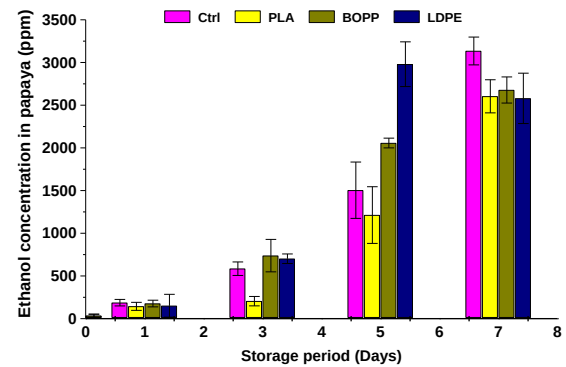


Figure 6 Changing ethanol vapour concentrations in fresh cut papaya during storage at 25°C for 7 days (Data points represent average and standard deviation bars (6 replicates))

4. สรุปและเสนอแนะ

ผลการศึกษาฟิล์ม PLA และ BOPP พบว่าฟิล์มทั้งสองมีสมบัติด้านการซึมผ่านของเอทานอลได้สูงกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม LDPE ของควบคุมๆ ซึ่งทำจากฟิล์ม PLA และ BOPP มีศักยภาพในการนำมาพัฒนาต่อไปเพื่อเป็นของควบคุมๆ มีอัตราการปล่อยที่ช้าหรือประเภท slow release ทั้งนี้ระดับความเข้มข้นของไอระเหยเอทานอลที่ปล่อยจากของควบคุมๆ ซึ่งทำจากฟิล์ม BOPP มีศักยภาพในการชะลอการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์บนผิวหน้าของมะละกอสกัด ดังนั้นผู้วิจัยจะได้นำการศึกษาต่อไปเพื่อพัฒนาของควบคุมๆ ซึ่งทำจากฟิล์ม BOPP ในรูปแบบของสมาร์ทฟิล์ม (smart film) ที่สามารถตอบสนองกับตัวกระตุ้น (trigger) ให้เกิดการปล่อยไอระเหยเอทานอลภายใต้สภาวะของตัวกระตุ้นที่เหมาะสม ตลอดจนศึกษาความเป็นไปได้ของการลงทุนในการผลิตฟิล์มนี้ต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่สนับสนุนเงินทุนในการทำวิจัย (ทุน TGIST ประจำปี 2559) และโครงการวิจัยและนวัตกรรมเชิงยุทธศาสตร์ และโครงสร้างพื้นฐาน ประจำปี 2561 คณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่สนับสนุนอุปกรณ์และเครื่องมือวิจัยต่างๆ ขอขอบคุณ ดร.วิษชุดา เดาด และ ดร.ชาธิณี วิโนทพรธร หอปฏิบัติการเทคโนโลยีพลาสติก ศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่ได้สนับสนุนฟิล์ม PLA และ BOPP สำหรับการวิจัยนี้

References

- [1] Ogawa, J.M. and English, H. 1991. "Diseases of temperate zone tree fruit and nut crops. Oakland: University of California, **Division of Agriculture and Natural Resources Publishers**.
- [2] Wang, Q., Nie, X. and Cantwell, M. 2014. "Hot water and ethanol treatments can effectively inhibit the discoloration of fresh-cut sunchoke (*Helianthus tuberosus* L.) tubers". **Postharvest Biology and Technology**. 94(1): 49-57.
- [3] Sangsuwan, J. and et al. 2016. "Effect of chitosan beads incorporated with lavender or red thyme essential oils in inhibiting *Botrytis cinerea* and their application in strawberry packaging system". **Food Science and Technology**. 74(1): 14-20.
- [4] Kader, A.A. and Mitchell, F.G. 1989. Postharvest physiology peaches. In: LaRue, J.H. and Johnson, R.S. (Editors), **Peaches, Plums and Nectarines. Growing and Handling for fresh Market**. University of California Division of Agriculture and Natural Resources, Oakland, CA, Publication 3331, pp.158-164.
- [5] Yam, K.L. and Lee, D.S. 1995. "Design of modified atmosphere packaging for fresh produce", In: Rooney, M.L. Editor. **Active Food Packaging**. pp.55-73. Glasgow: Blackie Academic and Professional.
- [6] Bai, J. and et al. 2011. "Ethanol vapor and saprophytic yeast treatments reduce decay and maintain quality of intact and fresh-cut sweet cherries". **Postharvest Biology and Technology**. 62(2): 204-212.
- [7] Candir, E. and et al. 2012. "Modified atmosphere packaging and ethanol vapor to control decay of 'Red Globe' table grapes during storage". **Postharvest Biology and Technology**. 63(1): 98-106.
- [8] Song, J. and et al. 2007. "Effect of hexanal vapor on the growth of postharvest pathogens and fruit decay". **Journal of Food Science**. 72(4): M108-M112.
- [9] Utto, W. 2014. "Factors affecting release of ethanol vapour in active modified atmosphere packaging systems for horticultural products". **Maejo International Journal of Science and Technology**. 8(1): 75-85.
- [10] Malila, P. and et al. 2017. Effects of film permeabilities to ethanol vapour on kinetics of ethanol vapour released from active packaging systems. In: **Proceedings of the Innovation and Technology Conference (ITC2017) of Rajamangala University of Technology Isan, Surin Campus**, 25-26 December 2017. Surin, Thailand. (in Thai)
- [11] Miyauchi, M., Nakanishi, Y. and Sagara, Y. 1996. "Permeation of water and volatile flavors through packaging films". **Food Science and Technology International**. 2(4): 217-222.
- [12] Chitrattha, S. and Phaechamud, T. 2016. "Porous poly(DL-lactic acid) matrix film with antimicrobial activities for wound dressing application". **Materials Science and Engineering: C**. 58(1): 1122-1130.
- [13] Siracusa, V. and Ingrao, C. 2017. "Correlation amongst gas barrier behaviour, temperature and thickness in BOPP films for food packaging usage: A lab-scale testing experience". **Polymer Testing**. 59(1): 277-289.
- [14] Utto, W. and et al. 2016. "Concentration and temperature dependences of effective ethanol vapor permeability of plastic films utilized in controlled release-based active packaging for horticultural products". **Key Engineering Materials**. 718(1): 45-48.
- [15] Utto, W., Onsa-ard, E. and Chairat, R. 2012. "Development of Controlled Ethanol Vapour Release Sachet Prototype for Fresh-Cut Ripen Papaya". **King Mongkut's Agricultural Journal**. 30(2): 39-49. (in Thai)

- [16] Malila, P. 2015. **Study on temperature and concentration dependence of plastic film permeabilities to ethanol vapour for developing ethanol vapour controlled release sachet utilized in active food packaging.** Master's Thesis, Ubon Ratchathani University. (*in Thai*)
- [17] Yang, C.C. and Chinnan, M.S. 1998. "Modeling the effect of O₂ and CO₂ on respiration and quality of stored tomatoes". **Transactions of the ASAE.** 31(3): 920-925.
- [18] Robertson, G.L. 2013. **Food Packaging: Principles and Practice.** 3rd ed. New York: Taylor and Francis Group.
- [19] Kampawong, H., Utto, W. and Pruthikul, R. 2018. Extending Shelf Life of Fresh Cherry Tomatoes Using Ethanol Vapour Controlled release Based Active Packages. In: **Proceedings of the 1st Rajamangala Surin International Conference of Rajamangala University of Technology Isan, Surin Campus,** 29- 31 August 2018. Surin, Thailand.
- [20] Ramalingham, A. and Finn, R.K. 1977. "The vacuform process: A new approach to fermentation alcohol". **Biotechnology and Bioengineering.** 19(4): 583-589.