Agricultural Sci. J. 41 : 1 (Suppl.) : 156-159 (2010) ว. วิทย. กษ. 41 : 1 (พิเศษ) : 156-159 (2553)

การพัฒนาฟิล์มกำจัดก๊าซเอทิลีนสำหรับบรรจุผลิตผลที่ไวต่อก๊าซเอทิลีน

Development of Ethylene-removing Film for Ethylene-sensitive Fresh Produces

อศิรา เฟื่องฟูชาติ[1], **ดวงพร ศิริกิตติกุล**[1], **สุจิตรา อภิสิทธิเนตร**[1], **ชลลดา ฤตวิรุฬห์**[2] **และ ตะวัน สุขน้อย**[2]
Asira Fuongfuchat[1], Doungporn Sirikittikul[1], Suchitra Apisittinet[1], Chonlada Ritvirulh[2] and Tawan Sooknoi[2]

Abstract

Nowadays, the fresh commodities are commonly packed in plastic bags to reduce weight loss. Accumulation of the ethylene gas is thus frequently found and leads to rapid ripening and decays. Therefore, careful removal of the gas must be applied. This research work was carried out to develop the films that can efficiently remove ethylene gas inside the package. The development was followed mixed matrix membrane concept which has been applied extensively in the preparation of permselective membranes with zeolite particles dispersed in polymer matrix. In our study, fine particles of zeolite with SiO_2/Al_2O_3 > 25 and pore size > 0.39 nm were used. The films with fine particles dispersed in the matrix containing styrenic block copolymer gave ethylene-TR ~ 63,000 – 74,000 cm^3/m^2.day, while OTR and CO_2-TR are 8,500 – 15,000 and 13,200 – 60,000 cm^3/m^2.day, respectively. In addition, particle distribution, interfacial property and ethylene permeability of polymer matrix showed significant effects on the film permselectivity. Packing tests carried out showed that Thai coriander packed in the films remained fresh and green for 8 days at 7°C, and green tomato packed in PP bag with the ethylene permeable window reached "turning stage" on day 7-8 at room temperature.

Key word: ethylene-sensitive, ethylene-removing, packaging film

บทคัดย่อ

ในปัจจุบัน ผลิตผลสดมักบรรจุในถุงพลาสติกเพื่อลดการสูญเสียน้ำหนัก บ่อยครั้งที่พบว่ามีการสะสมของก๊าซเอทิลีน ส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงพัฒนาฟิล์มที่กำจัดก๊าซเอทิลีนได้อย่างรวดเร็วและต่อเนื่อง โดยอาศัยหลักการของ "Mixed Matrix Membrane" ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการพัฒนาเมมเบรนกรองแยกสารที่อาศัยการเป็นตัวกรองระดับโมเลกุลของสารซีโอไลต์ร่วมกับการยอมให้ก๊าซซึมผ่านได้ของวัสดุพอลิเมอร์ ทำให้เมมเบรนนั้นมีค่าการเลือกซึมผ่านของก๊าซหนึ่งๆ สูง ในงานวิจัยนี้พบว่า สารซีโอไลต์ที่มีขนาดเล็กกว่า 2 ไมโครเมตร มีความไม่ชอบน้ำสูง (SiO_2/Al_2O_3> 25) และมีรูพรุนกว้างกว่าขนาดโมเลกุลจลน์ของก๊าซเอทิลีน (0.39 นาโนเมตร) เมื่อกระจายตัวในเนื้อฟิล์มที่มีสไตรีนิค บล็อกโค-โพลิเมอร์เป็นองค์ประกอบ จะให้ค่า ethylene-TR สูง (63,000 – 74,000 ลบ.ซม./ตารางเมตร.วัน) ขณะที่ค่า OTR และ CO_2-TR อยู่ในช่วง 8,500 – 15,000 และ 13,200 – 60,000 ลบ.ซม./ตารางเมตร.วัน ตามลำดับ ซึ่งเหมาะสมต่อการเก็บรักษาผลิตผลสด จากงานวิจัยนี้ยังพบว่าการกระจายตัวของสารซีโอไลต์ ลักษณะบริเวณสัมผัส (interface) และสมบัติการซึมผ่านของเนื้อพลาสติกมีผลโดยตรงต่อการเลือกซึมผ่านก๊าซของฟิล์มดังกล่าวอีกด้วย เมื่อนำฟิล์มที่พัฒนาขึ้นมาบรรจุผักชีจะสามารถรักษาความเขียวของผักชีได้นาน 8 วัน ที่ 7 °ซ และถุงพีพีที่มีช่องหน้าต่างเป็นฟิล์มกำจัดก๊าซเอทิลีนเมื่อนำมาบรรจุมะเขือเทศจะสามารถชะลอการสุกได้นาน 7-8 วันเมื่อเก็บรักษาที่อุณหภูมิห้อง

คำสำคัญ ไวต่อก๊าซเอทิลีน, กำจัดก๊าซเอทิลีน, ฟิล์มบรรจุภัณฑ์

คำนำ

ผลิตผลสด โดยเฉพาะจำพวกที่ไวต่อก๊าซเอทิลีน มักสุกก่อนเวลาและเกิดการเสื่อมสภาพระหว่างการขนส่งและการเก็บรักษา ได้มีการรายงานว่าการเสื่อมเสียจากก๊าซเอทิลีนนั้นส่งผลให้เกิดการสูญเสีย > 30% ของมูลค่ารวม (Sherman, 1985) ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีหลากหลายด้านเพื่อมาใช้ในการกำจัดก๊าซเอทิลีนให้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Vermeiren et al., 2003; Zagory, 1995) ในปัจจุบัน ผลิตผลที่วางจำหน่ายมักบรรจุในถุงพลาสติกเพื่อความสะดวกและลด

[1] เทคโนโลยีโพลิเมอร์ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ปทุมธานี 12120
[1] Polymer Technology, National Metal and Materials Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Pathumthani 12120
[2] คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพ 10520
[2] Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology ladkrabang, Bangkok 10520

การสูญเสียน้ำหนัก จึงมักเกิดการสะสมของก๊าซเอทิลีนภายในถุงซึ่งส่งผลให้ผลิตผลเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว แม้จะมีความเข้มข้นในระดับเพียงส่วนในล้านส่วน (ppm) ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาบรรจุภัณฑ์ที่ลดปริมาณก๊าซเอทิลีนในรูปแบบต่างๆ อาทิเช่น บรรจุภัณฑ์ที่มีซองเล็กบรรจุสารดูดซับก๊าซเอทิลีน ฟิล์มดูดซับก๊าซเอทิลีน อย่างไรก็ตามบรรจุภัณฑ์ดังกล่าวที่มีจำหน่ายในปัจจุบัน ยังมีข้อจำกัดในด้านการใช้งานและประสิทธิภาพ (Wang et al., 1998; Zagory, 1995) งานวิจัยนี้ จึงได้ทำการพัฒนาฟิล์มกำจัดก๊าซเอทิลีน โดยอาศัยหลักการของ “Mixed Matrix Membrane” (Chung et al., 2007; Moore and Koros, 2005) โดย เมมเบรนนั้นจะมีอนุภาคของสารซีโอไลต์กระจายตัวอยู่ในเนื้อฟิล์มพอลิเมอร์ สมบัติการซึมผ่านนั้นมาจากการเป็นตัวกรองระดับโมเลกุลของสารซีโอไลต์ร่วมกับความสามารถในการซึมผ่านของวัสดุพอลิเมอร์ โดยมีปัจจัยหลักคือ ชนิดของสารซีโอไลต์และวัสดุพอลิเมอร์ ตลอดจนขนาดอนุภาคและปริมาณของสารซีโอไลต์ การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มพลาสติกที่พัฒนาจากหลักการดังกล่าวจะมีประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซเอทิลีนภายในบรรจุภัณฑ์ของผลิตผลสดได้อย่างรวดเร็วและต่อเนื่อง

อุปกรณ์และวิธีการ

ฟิล์มผลิตจากพลาสติกชนิดแอลดีพีอี และสไตรีนิค บล็อกโคโพลิเมอร์ (SBC) ที่มีสไตรีน (S) อยู่ 13 และ 29% ด้วยกระบวนการหล่อฟิล์มจากสารละลาย การหล่อฟิล์มด้วยความร้อน และการเป่าขึ้นรูปฟิล์มด้วยความร้อน โดยมีความหนา 30 $\pm$ 5 ไมโครเมตร ฟิล์มดังกล่าวมีสารซีโอไลต์อยู่ 5 – 10% ซึ่งเป็นชนิด Beta Silicalite และ ZSM-5 ขนาด 0.5 - 2 ไมโครเมตร มีความไม่ชอบน้ำสูง (SiO_2/Al_2O_3 > 25) และมีค่าการดูดซับก๊าซเอทิลีน > 75 ลบ. ซม./กรัมของตัวดูดซับ สมบัติพื้นฐานที่ทำการทดสอบคือ ค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน (ethylene permeation cell ต่อกับ GC/TCD) O_2 (Oxtran T2/21, Mocon) และ CO_2 (Permatran CT4/40, Mocon) ลักษณะเชิงจุลภาคของเนื้อฟิล์มและการกระจายตัวของอนุภาคทำการศึกษาโดยใช้ SEM (JSM 5410, JEOL)

การทดสอบบรรจุได้แบ่งเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนแรกเป็นการบรรจุผักชีที่ผ่านกระบวนการเตรียมตามมาตรฐานเพื่อการส่งออก น้ำหนัก 75 กรัม ในถุงชนิด แอลดีพีอี แอลดีพีอีเจาะรู และฟิล์มที่พัฒนาขึ้น ที่มีขนาด 6 x 14 นิ้ว และเก็บรักษาไว้ที่ 7 °ซ ส่วนที่สองเป็นการบรรจุผลมะเขือเทศสีเขียวขนาดใหญ่ (น้ำหนัก 75 กรัมต่อผล) จำนวน 3 ผล ในถุงพีพีที่มีหน้าต่างเป็นฟิล์มกำจัดก๊าซเอทิลีนที่พัฒนาขึ้น โดยถุงพีพีมีขนาด 5.5 x 6 นิ้วและช่องหน้าต่างขนาด 1.6 x 1.6 นิ้ว และเก็บรักษาที่อุณหภูมิห้อง (25.5±0.5°ซ) โดยเปรียบเทียบผลกับถุงพีพี และถุงพีพีเจาะรู มะเขือเทศที่ใช้ผ่านการทำความสะอาดด้วย 3.4 M NaOCl ในการศึกษานี้ได้ทำการทดสอบคุณภาพของชุดตัวอย่างในแต่ละชุดอย่างน้อย 3 ซ้ำ โดยติดตาม (1) ความเข้มข้นของก๊าซเอทิลีนภายในถุง ด้วยเครื่อง ethylene detector (BI-ON ETH, Bioconservacion) (2) ปริมาณ O_2 และ CO_2 ภายในถุงด้วยเครื่อง Pack Check O_2/CO_2 gas analyzer (Mocon) (3) การสูญเสียน้ำหนัก (4) %RH ด้วยเครื่อง RH meter (Digitron 2080RP) (5) ลักษณะภายนอก เช่น สีผล ใบเหลือง และอาการเหี่ยว

ผล

ฟิล์มแอลดีพีอีที่มีสารซีโอไลต์ 5 – 10% โดยน้ำหนัก ที่ผลิตด้วยการเป่าขึ้นรูป พบว่ามีค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงกว่าฟิล์มแอลดีพีอีที่ใช้โดยทั่วไปในการบรรจุผลิตผลสด ส่วนค่าการซึมผ่านของ O_2 และ CO_2 นั้นจะใกล้เคียงหรือสูงกว่าฟิล์มแอลดีพีอีเพียงเล็กน้อย (Figure 1) ยังพบว่าอนุภาคของสารซีโอไลต์กระจายตัวได้ดีในเนื้อฟิล์มและสามารถสังเกตเห็นรอยแยกที่ผิวสัมผัสระหว่างอนุภาคและเมทริกซ์ในบางส่วน (Figure 2) แม้การศึกษาในส่วนนี้จะได้ฟิล์มที่มีค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงขึ้นแต่ค่าดังกล่าวยังไม่สูงมากพอสำหรับการบรรจุผลิตผลสดโดยทั่วไป

ฟิล์มพลาสติกที่มีค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูง (> 1,500 ลบ.ซม.มม./ตารางเมตร.วัน) ซึ่งได้แก่ ฟิล์มจาก SBC (29%S) ที่เตรียมจากการหล่อฟิล์มจากสารละลายและด้วยกระบวนการความร้อน และฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างแอลดีพีอีและ SBC (13%S)ในสัดส่วน 70:30 ที่สามารถขึ้นรูปด้วยการเป่าขึ้นรูป เมื่อเติมสารซีโอไลต์ใน 10% โดยน้ำหนัก พบว่าสำหรับฟิล์มจาก SBC (29%S) นั้น เมื่อมีสารซีโอไลต์จะให้ค่าการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนไม่สูงขึ้นมากนัก แต่เมื่อพิจารณาถึงอัตราจลน์ของการซึมผ่านพบว่าฟิล์มที่มีสารซีโอไลต์มีค่าสูงกว่าฟิล์มจาก SBC (29%S) ขณะที่ฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงขึ้นประมาณ 1.1 – 1.5 เท่า ส่วนค่าการซึมผ่านของ O_2 และ CO_2ไม่แตกต่างกันมากนัก (Figure 3) โดยให้ค่าการเลือกซึมผ่านก๊าซเอทิลีน (α[ethylene/O_2]) ~ 4 – 7.9 และพบว่าอนุภาคสารซีโอไลต์มีการกระจายตัวที่ดีเมื่อขึ้นรูปด้วยกระบวนการความร้อน แต่จะยังสังเกตเห็นรอยแยกที่ผิวสัมผัสระหว่างอนุภาคและเมทริกซ์ในบางส่วน (Figure 4) ฟิล์ม

ต้นแบบนี้มีค่า ethylene-TR เป็น 63,000 – 74,000 ลบ.ซม./ตารางเมตร.วัน ขณะที่ค่า OTR และ CO_2-TR อยู่ในช่วง 8,500 – 15,000 และ 13,200 – 60,000 ลบ.ซม./ตารางเมตร.วัน ตามลำดับ

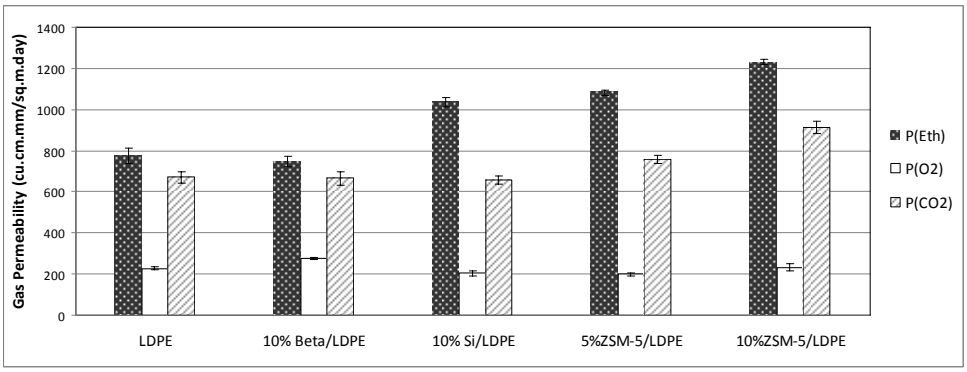

Figure 1 Ethylene, O_2 and CO_2 permeability of LDPE and zeolite-filled LDPE films.

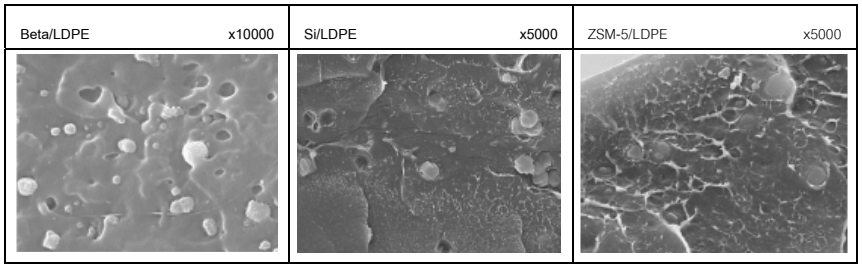

Figure 2 SEM images of zeolite-filled LDPE films.

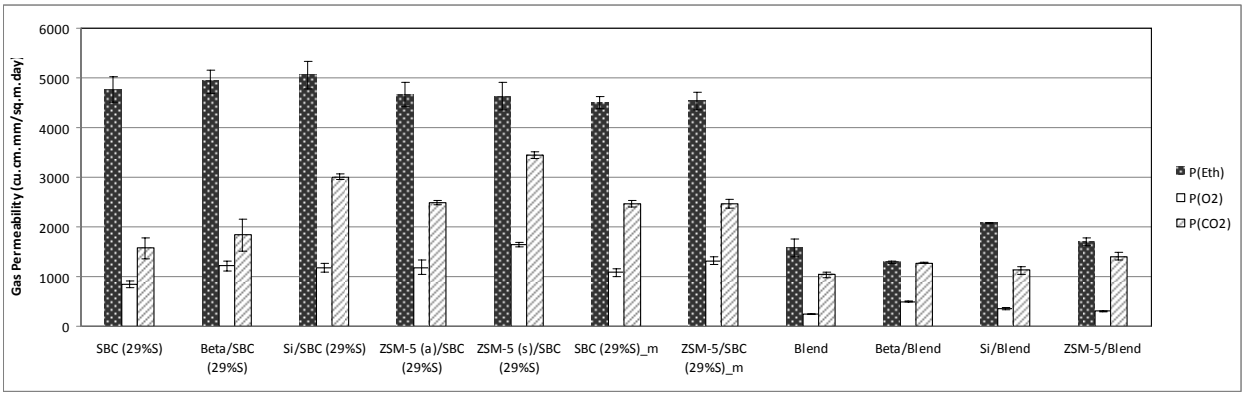

Figure 3 Ethylene, O_2 and CO_2 permeability of Kraton 1652, LDPE/Kraton 1657 blend and zeolite-filled films.

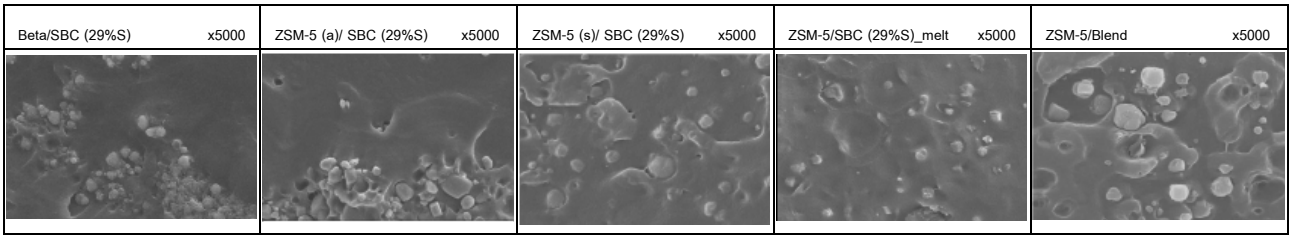

Figure 4 SEM images of zeolite-filled films.

การทดสอบบรรจุโดยนำฟิล์มที่พัฒนาขึ้นมาบรรจุผักชีที่เก็บรักษาที่ 7 °ซ จะชะลออาการใบเหลืองได้ถึง 8 วัน ส่วนถุงพีพีที่มีช่องหน้าต่างเป็นฟิล์มกำจัดก๊าซเอทิลีนเมื่อบรรจุมะเขือเทศที่เก็บรักษาที่อุณหภูมิห้อง พบว่าชะลอการสุกได้ 7-8 วัน (Table 1) ซึ่งฟิล์มดังกล่าวสามารถลดปริมาณก๊าซเอทิลีนภายในถุงบรรจุและช่วยชะลอการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากก๊าซเอทิลีนของผลิตผลได้ ยิ่งไปกว่านั้นผลิตผลในถุงเหล่านี้จะสูญเสียน้ำหนัก < 3% และความชื้นสัมพัทธ์ภายในถุงอยู่ในช่วง 90 – 99.5% ตลอดการเก็บรักษา ขณะที่ผักชีที่บรรจุในถุงเจาะรูจะสูญเสียน้ำหนักไปถึง 15% ในวันที่ 7 ของการเก็บรักษา

Table 1 Results of packing test on Thai coriander and Tomato

Commodities	Packaging Format	Shelf life indicator	Shelf Life in day/Ethylene Accumulated in ppm ($\%O_2$ and $\%CO_2$ inside the package at steady state)		
			Control*	Prototyping films	plastic bag**
Thai coriander	75 g in 6 x 14 inch bag	Weight loss < 2% Yellow leaf < 20%	4 days/-	7 - 8 days/ 2 – 3 ppm (12%O_2 and 2%CO_2)	6 days/ 3 – 7 ppm (5%O_2 and 3%CO_2)
Tomato	3 fruits in 5.5 x 6 inch bag	Weight loss < 2% "turning stage"	2 days/-	7 – 8 days/ 1 – 2.5 ppm (5%O_2 and 10 - 15%CO_2)	2 day/ 6 - 10ppm (0.1%O_2 and 8.2%CO_2)

* packed in PP bag with 18 punched holes with diameter of ¼ inch for Thai coriander and 8 punched holes with diameter of ¼ inch for tomato.

** LDPE bag (E-TR = 31,890 cm^3/m^2.day.atm) for Thai coriander and PP bag (E-TR = 3,850 cm^3/m^2.day.atm) for tomato.

วิจารณ์

ผลการศึกษาในการวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า เนื้อฟิล์มที่มีค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงพอที่จะไม่กั้นการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนไปสู่อนุภาคสารซีโอไลต์ที่กระจายตัวอยู่ จะช่วยทำให้ค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงขึ้นได้ นอกจากนั้น ยังพบว่าจากการหล่อฟิล์มด้วยสารละลาย สารซีโอไลต์มีการกระจายตัวไม่ดีมากนัก แต่ให้ค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงขึ้น ขณะที่ฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมจากการเป่าขึ้นรูปที่มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีจะมีค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงเช่นกัน อย่างไรก็ตามเนื่องจากพบรอยแยกที่ผิวสัมผัสระหว่างอนุภาคและเมทริกซ์ในบางส่วนของฟิล์มเหล่านี้ ค่าการเลือกซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนจึงมีค่าไม่สูงอย่างเด่นชัด เมื่อนำฟิล์มต้นแบบมาทดสอบบรรจุผักชีไทยและมะเขือเทศพบว่าจะช่วยชะลออาการใบเหลืองและการสุก อีกทั้งยังสามารถลดปริมาณก๊าซเอทิลีนสะสมในบรรจุภัณฑ์ได้

สรุป

ฟิล์มที่มีสารซีโอไลต์กระจายตัวในเนื้อฟิล์มพลาสติกที่มีสไตรีนิค บล็อกโคโพลิเมอร์เป็นองค์ประกอบ จะมีค่า ethylene-TR เป็น 63,000 – 74,000 ลบ.ซม./ตารางเมตร.วัน (หรือแสดงในรูปค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนเป็น 2,100 – 2,467 ลบ.ซม.มม./ตารางเมตร.วัน) ขณะที่ค่า OTR อยู่ในช่วง 8,500 – 15,000 ลบ.ซม./ตารางเมตร.วัน และ CO_2-TR 13,200 – 60,000 ลบ.ซม./ตารางเมตร.วัน ซึ่งเหมาะสมต่อการเก็บรักษาผลิตผลสด จากการทดลองบรรจุเบื้องต้นพบว่าฟิล์มดังกล่าวสามารถลดปริมาณก๊าซเอทิลีนสะสมให้เหลือต่ำกว่า 3 ppm ได้ อีกทั้งยังรักษาความเขียวผักชีได้นาน 8 วัน ที่อุณหภูมิ 7 °ซ และชะลอการสุกของมะเขือเทศได้ 7 -8 วันที่อุณหภูมิห้อง

คำขอบคุณ

การศึกษาครั้งนี้ เป็นส่วนหนึ่งของงานวิจัยที่ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ผู้วิจัยขอขอบคุณห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ทดสอบของศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติและคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังในการทดสอบสมบัติพื้นฐานต่างๆ ในการวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

Chung, T-S., L. Y. Jianga, Y. Lia, and S. Kulprathipanja. 2007. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. Prog. Polym. Sci. 32: 483–507.

Moore, T.T., and W.J. Koros. 2005. Non-ideal effects in organic–inorganic materials for gas separation membranes. J. Mol. Struct. 739: 87–98

Sherman, M. 1985. Control of ethylene in post-harvest environment. Hortscience. 20: 57-60.

Vermeiren, L., L. Heirlings, F. Devlieghere and J. Debevere. 2003. Oxygen, ethylene and other scavengers. *In* Novel Food Packaging Techniques, R. Ahvenainen, ed. Woodhead Publishing Ltd. UK.: 22 – 49.

Wang, Y., A.J. Easteal, and X. D. Chen. 1998. Ethylene and oxygen permeability through polyethylene packaging films. Packag. Technol. Sci. 11: 169 – 178.

Zagory, D. 1995. Ethylene-removing packaging. *in* Active Food Packaging. M.L. Rooney, ed. Chapman & Hall. UK.: 38 – 54.