

ผลของพอลิเอทิลีนไกลคอลต่อคุณลักษณะของเยื่อบางโคโตซาน

วราวุฒิ พุทธให้¹ พิกุล วณิชชาติ² และ อำนวย แก้วไพบูลย์³

Abstract

Puthai, W.¹, Wanichapichart, P.¹ and Kaewpiboon A.²

Effect of polyethylene glycol on characteristics of chitosan membranes

Songklanakar J. Sci. Technol., 2005, 27(4) : 867-876

This work reports the influence of polyethylene glycol (PEG) on characteristics of chitosan membranes. Parameters used for membrane characterization were hydraulic permeability (L_p), molecular weight cut off (MWCO), and membrane impedance (Z). The results obtained from L_p and Z imply that larger a amount of PEG addition enhances membrane porosity and enlarges the pore size. The prepared membranes were ultrafiltration type, with MWCO slightly greater than 35 kDa. Membranes without PEG addition could be nanofiltration type with L_p value of $0.4 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 10-20 times smaller than the other.

Key words : chitosan, polyethylene glycol, molecular weight cut off, impedance spectroscopy, bovine serum albumin

¹Biophysics Laboratory, Department of Physics, ²Membrane Science and Technology Research Center, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112 Thailand.

¹นักศึกษาลัทธิสุตรวท.ม. สาขาฟิสิกส์ ²Ph.D.(Biophysics), รองศาสตราจารย์ ³ค.อ.บ.(ไฟฟ้าสื่อสาร), ช่างเทคนิค ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

Corresponding e-mail: pikul.v@psu.ac.th

รับต้นฉบับ 13 กรกฎาคม 2547 รับลงพิมพ์ 10 พฤศจิกายน 2547

บทคัดย่อ

รวราวุฒิ พุทธิให้ พิภูล วณิษาภิษาติ และ อำนวย แก้วไพบูลย์
ผลของพอลิเอทธิลีนไกลคอลลต่อคุณลักษณะของเยื่อบางโคโตซาน

ว. สงขลานครินทร์ วทท. 2548 27(4) : 867-876

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเติม polyethylene glycol (PEG) ลงในสารละลายโคโตซาน พารามิเตอร์ที่ใช้บอกคุณลักษณะของเยื่อบางคือ การซึมผ่านของน้ำ (L) MWCO (Molecular Weight Cut Off) และค่าอิมพีแดนซ์ (Z) ผลของ L และ Z ซึ่ว่า เยื่อที่เติม PEG ในปริมาณสูงกว่าจะมีความพรุนมากกว่าและรูพรุนมีขนาดใหญ่มากกว่า ซึ่งจัดเป็นเยื่อระดับอัลตราฟิวเตรชันที่มี MWCO สูงกว่า 35 kDa เล็กน้อย ส่วนเยื่อที่ไม่เติม PEG จัดเป็นเยื่อระดับนาโนฟิวเตรชัน ที่มีค่า L_p $0.4 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ต่ำกว่าเยื่อที่เติม PEG ประมาณ 10-20 เท่า

ได้มีการแยกชนิดของเยื่อบางสังเคราะห์ตามขนาดรูพรุนไว้ 3 ระดับคือ ขนาดรูที่ใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร ขนาดระหว่าง 2-50 นาโนเมตร และขนาดเล็กกว่า 2 นาโนเมตร โดยเรียกว่า เยื่อกรองระดับไมโครฟิลเตรชัน (Microfiltration, MF) อัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration, UF) และนาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration, NF) ตามลำดับ (Howell *et al.*, 1993) เยื่อกรองเหล่านี้ไปใช้ในการแยกอนุภาคตามลำดับขนาด อาทิเช่น เซลล์ แขนวลอย จุลินทรีย์ ซิลิกา ไวรัส โปรตีน ซี วิตามิน น้ำตาล โลหะหนักและเกลือ ส่วนวัสดุที่ใช้ทำเป็นเยื่อกรองเหล่านี้มีทั้งเซรามิกส์ พอลิเมอร์และวัสดุผสม ซึ่งส่วนใหญ่จะต้องนำเข้าจากต่างประเทศ

เนื่องจากพื้นที่ภาคใต้เป็นที่ตั้งของโรงงานอุตสาหกรรมอาหารทะเลแช่แข็ง จึงมีเปลือกกุ้งและกระดองปูเป็นวัสดุเหลือทิ้งจำนวนมาก ซึ่งนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตโคโตซานได้ มีรายงานวิจัยเกี่ยวกับการนำเยื่อบางโคโตซานไปใช้ในงานกรองทั้งชนิดที่ผลิตจากโคโตซานล้วนๆ และที่มีพอลิเมอร์ชนิดอื่นผสม (Kamimski and Modrzejewska, 1997; Yang and Zall 1984) เยื่อบางโคโตซานที่ไม่มีการผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นจะมีรูขนาดเล็กและมีความพรุนน้อยสามารถกรองอนุภาคระดับ NF เช่นโครเมียมและเหล็กได้ หากมีขนาดรูเล็กมากที่สามารถกรองโซเดียมคลอไรด์ได้ จะถูกจัดเป็นเยื่อระดับรีเวอร์สออสโมซิส (Reverse Osmosis, RO) นอกจากนี้หากเยื่อมีซิลิกา และ PEG (Polyethylene glycol) เป็นส่วนผสมแล้วล้างส่วนผสมดังกล่าวออกในขั้นตอนการผลิต จะทำให้เยื่อบางมีรูขนาดใหญ่ระดับ MF และ UF ตามลำดับ

(Zeng and Ruchenstein, 1996; Yang and Zall, 1984)

งานวิจัยนี้ต้องการเตรียมเยื่อบางโคโตซานโดยใช้ PEG เป็นส่วนผสมทำนองเดียวกับวิธีการของ Yang และ Zall จากการทดลองเบื้องต้นพบว่าหากใช้ปริมาณโคโตซานเพิ่มเป็นสองเท่า เยื่อที่ได้จะมีความคงรูปได้ดีกว่า การศึกษานี้จะเปรียบเทียบกับเยื่อที่เตรียมโดยไม่มี PEG ผสมได้ศึกษาเปรียบเทียบคุณลักษณะด้านความพรุนและขนาดรู การซึมผ่านของน้ำ (hydraulic permeability) MWCO (Molecular Weight Cut Off) และอิมพีแดนซ์ พร้อมทั้งทดลองกรองโปรตีน Bovine Serum Albumin (BSA) และเปรียบเทียบผลกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscopy, SEM)

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

1. การเตรียมเยื่อบางโคโตซาน

เตรียมเยื่อบาง 2 ชนิด เยื่อชนิดแรก ใช้เกล็ดโคโตซาน (MW 600000, Fluka) 2 กรัมในกรดอะซิติก 1% จำนวน 100 ml แล้วเทใส่ภาตสแตนเลสเพื่ออบที่อุณหภูมิ 43°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทำให้เหน็ดก่อนทำการเปลี่ยนเฟส โดยวิธีเทสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 4% (w/v) ลงในภาตสารละลายโคโตซาน แช่ไว้ 1 ชั่วโมง ทำความสะอาดเยื่อบางด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งมี pH 7 เตรียมเยื่อบางบนกระจกในที่ปลอดฝุ่นที่อุณหภูมิห้อง (25°C) เรียกเยื่อบางนี้ว่า CH2PH มีความหนาเฉลี่ย $89.3 \pm 2.1 \mu\text{m}$ ส่วนเยื่อบางอีกชนิดได้เติม PEG (Fluka, MW 10 kDa) ลงในสารละลายโคโตซานที่เตรียมไว้ข้าง

ต้นในปริมาณ 5% 8% และ 10% (w/v) ก่อนการอบในขั้นตอนการแช่ NaOH นั้นได้ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อละลาย PEG ออกจากแผ่นเยื่อบาง แล้วแช่ในสารละลายกลีเซอริน 10% (v/v) อีก 1 ชั่วโมงก่อนล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อช่วยให้เยื่อบางไม่ฉีกขาดขณะแห้งตามที่ Zeng และ Ruchenstein (1996) แนะนำพบว่าบางบริเวณของเยื่อที่ผสม PEG สูงถึง 10% มีลักษณะเป็นรูและเสียรูปในขั้นตอนการเปลี่ยนเฟส จึงศึกษาเฉพาะเยื่อที่มี PEG ผสมในระดับ 5% และ 8% เรียกเยื่อที่ได้ว่า CH25PEG และ CH28PEG ตามลำดับ ความหนาของเยื่อทั้งสองไม่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญและมีค่าเฉลี่ย $99.7 \pm 5.5 \mu\text{m}$

2. การศึกษาคุณลักษณะของเยื่อบาง

การศึกษาการซึมผ่านของน้ำ (hydraulic permeability, L_p) การหาค่า MWCO ของเยื่อบาง และการกรอง BSA ได้ใช้วิธีการเดียวกัน คือจัดเยื่อบางวงกลมพื้นที่ 17.3 cm^2 ลงในชุดกรองแบบปิดตาย (Wanichapichart *et al.*, 2003) แล้วเลือกใช้สารป้อน (Feed) สามชนิดคือ น้ำกลั่น สารละลาย PEG และสารละลาย BSA ตามลำดับ ปริมาณสารละลายที่ผ่านเยื่อบางเรียกว่าเพอมีเอท (permeate) ค่า L_p หาได้จากความชันของกราฟระหว่างฟลักซ์น้ำ (J) ในเพอมีเอทกับความดัน (P) ตามสมการ Hagen - Poiseuille (Howell *et al.*, 1993) ซึ่งสัมพันธ์กับความพรุน (ϵ) และรัศมีของรูพรุน (r) ด้วย

$$J = \frac{\epsilon r^2 \Delta P}{8\eta \Delta x} = L_p \Delta P \quad \text{เมื่อ } \tau \text{ คือ ความคด}$$

(= ทางเดินน้ำ/ความหนา) ของเยื่อบาง

ในการหาค่า MWCO ของเยื่อบาง ได้ละลาย PEG 10 kDa และ 35 kDa (Fluka) ในน้ำกลั่นให้เข้มข้น 50 ppm และใช้เป็นสารป้อน (C_p) ให้ความดันแก่ระบบคงที่ 100 kPa วิเคราะห์ความเข้มข้นของเพอมีเอท (C_p) ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectronic® 20+ series) ที่ความยาวคลื่น 535 นาโนเมตร ตามวิธีการของ Sabde และคณะ (1997) กล่าวคือ ผสม BaCl_2 5% (w/v ในกรด HCl 1N) และ KI 2% (w/v ในน้ำที่มี I_2 ผสม) อย่างละ 1 ml ลงในเพอมีเอทปริมาตร 4 ml ก่อนนำไปหาค่าการดูดกลืนแสง แล้ววิเคราะห์หาปริมาณสารในเพอมีเอทจาก

กราฟมาตรฐานระหว่างการดูดกลืนแสงและความเข้มข้นของสาร ส่วนการกักกันสารได้เทียบเป็นเปอร์เซ็นต์ (%R)

$$\text{ซึ่งคำนวณจากสมการ } \%R = \left(1 - \frac{C}{C_p}\right) \times 100\% \quad \text{ค่า}$$

MWCO ของเยื่อบางจะเท่ากับมวลโมเลกุลของ PEG ในสารป้อน หากเยื่อสามารถกักกันสารได้สูงถึง 90% เป็นอย่างน้อย (Howell *et al.*, 1993; Sabde *et al.*, 1997) ส่วนการวิเคราะห์หาปริมาณ BSA ในเพอมีเอทได้ใช้วิธีการเดียวกัน แต่ใส่สารละลาย alkaline copper tartrate 500 ไมโครลิตร และ Folin Reagent 4 ml ลงในตัวอย่างเพอมีเอทที่ต้องการทดสอบจำนวน 100 ไมโครลิตร และใช้ความยาวคลื่นแสง 750 นาโนเมตร ขณะที่สารป้อน BSA เตรียมโดยละลาย BSA (MW 67 kDa, Calbiochem) ในน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้น 1 mg/ml ตามวิธีของ (Wang and Spencer, 1998) ซึ่งมีค่า pH 7.0

การหาค่าอิมพีแดนซ์ (Z) ของเยื่อบาง ทำได้โดยการจัดเยื่อแผ่นวงกลมลงในอุปกรณ์ดัง Figure 1 ตามวิธีการของ Coster และคณะ (1992) ในงานนี้ได้จำลองวงจรไฟฟ้าของระบบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ด้วยความนำไฟฟ้าของสารละลายระหว่างขั้วไฟฟ้ากับเยื่อบางด้วยค่ายังผล G_{eff} และแทนความจุไฟฟ้าที่ผิวสัมผัสระหว่างสารละลายเกลือและเยื่อบางทั้งสองด้านด้วยค่ายังผล C_{eff} ผลรวมทางพีชคณิตของ G_{eff} และ C_{eff} เรียกว่าอิมพีแดนซ์ (Z) งานนี้ได้วัดอัมพลิจูดของ V_R และ V_Z ที่ความถี่ต่างๆ ด้วยเครื่องออสซิลโลสโคป (Iwatsu รุ่น ss-7802A 20MHz) อาศัยกฎของโอห์มเพื่อคำนวณหาค่า Z จาก V_Z/I_R

ผลและการวิจารณ์ผล

1. ค่าการซึมผ่านของน้ำ (L_p)

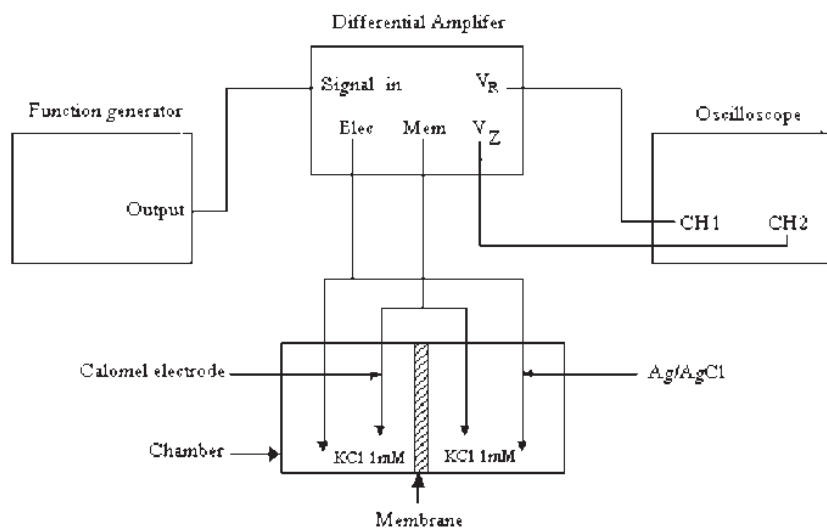
จาก Figure 2 จะเห็นว่า ฟลักซ์ของเยื่อบาง CH28PEG มีค่าสูงกว่าฟลักซ์ของเยื่อบางอีกสองชนิด ที่ทุกค่าความดัน โดยฟลักซ์ของเยื่อบาง CH2PH มีค่าน้อยที่สุด เนื่องจากค่าฟลักซ์ของเพอมีเอทขึ้นกับขนาดรูและจำนวนรู ซึ่งส่งผลต่อค่า L_p ดังแสดงใน Table 1 เมื่อเปรียบเทียบกับค่า L_p ที่ได้จากห้องวิจัยอื่น จัดได้ว่าเยื่อบาง CH2PH จะเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้กรองระดับนาโนฟิลเตรชัน ขณะที่เยื่อ CH25PEG และ CH28PEG จะ

Table 1. Hydraulic permeability (L_p) values obtained from the three membrane types.

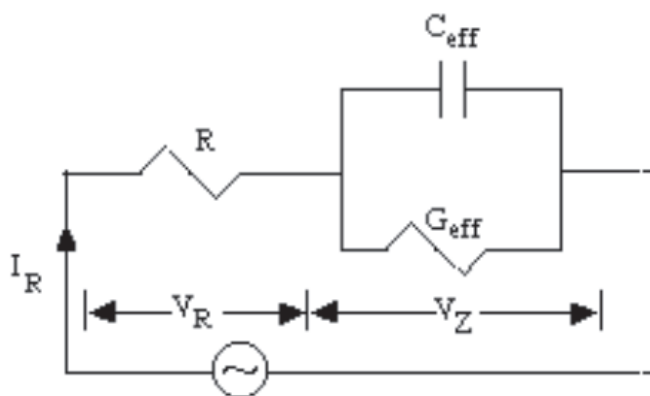
Membrane	L_p (exp.) ($m\ s^{-1}\ Pa^{-1}$) $\times 10^{-12}$	L_p ($m\ s^{-1}\ Pa^{-1}$) $\times 10^{-12}$	Classified membrane type
CH2PH	4.0	0.9-4.9 ^a	NF
CH25PEG	36	26-400 ^b	UF
CH28PEG	78		

^afrom Afonso *et al.* (2001) and Vacassy *et al.* (1997)

^bfrom Nunes *et al.* (1995) and Juang *et al.* (2001)



(a)



(b)

Figure 1. Diagrams representing the impedance spectroscopy studies.
 (a) an experimental set up.
 (b) a circuit diagram of the measured system.

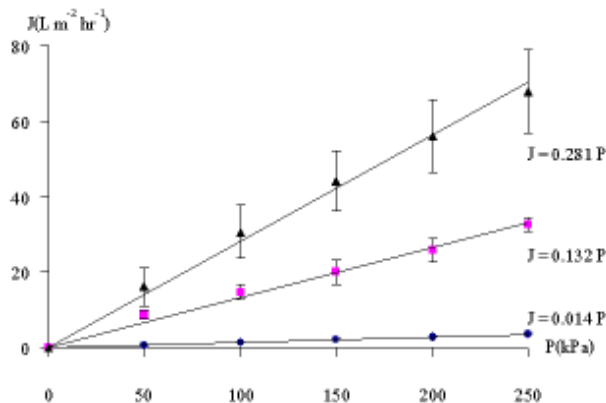


Figure 2. Water fluxes of CH2PH (●), CH25PEG (■), and CH28PEG (▲) membranes under different pressures.

เหมาะกับการกรองระดับอัลตราฟิลเตรชัน แสดงว่าปริมาณ PEG ที่ผสมลงในสารละลายโคโตะซานช่วยให้เยื่อบางมีรูพรุนมากขึ้น และการเพิ่มปริมาณ PEG ให้สูงขึ้นทำให้เยื่อบางมีขนาดรูใหญ่ขึ้นด้วยดังแสดงในภาพถ่าย SEM (Figure 3) ทั้งๆ ที่ใช้ PEG ที่มีมวลโมเลกุลเดียวกัน แสดงว่า PEG อาจหนาแน่นที่บางบริเวณในเยื่อ CH28PEG เมื่อถูกล้างออกจะทิ้งร่องรอยที่มีขนาดใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ จะเห็นว่าการเตรียมเยื่อบางโดยวิธีดังกล่าวทำให้ผิวหนังบน (skin layer) มีรูขนาดเล็กกว่าผิวหนังล่าง (sub layer) ดังนั้นปัจจัยที่ทำให้ความพรุนและขนาดรูผันแปรคือความเข้มข้นและมวลโมเลกุลของ PEG ส่งผลต่อพื้นที่ยังผล A_p (effective pore area) ของเยื่อบาง ดังจะกล่าวถึงต่อไป

2. ค่า MWCO ของเยื่อบาง

Figure 4 แสดงให้เห็นว่าพอลิเอทของสารละลาย

PEG ที่ผ่านเยื่อบาง CH25PEG น้อยกว่าพอลิเอทของเยื่อบางอีกชนิดหนึ่งอย่างชัดเจน และพอลิเอทของ PEG 10 kDa สูงกว่าพอลิเอทของ PEG 35 kDa เล็กน้อย Table 1 แสดงเปอร์เซ็นต์การกักกัน PEG จะเห็นว่าเยื่อบางทั้งสองมีเปอร์เซ็นต์การกักกัน PEG เพิ่มตามเวลาของการกรอง เสมือนมีการอุดตันเกิดขึ้น การกักกัน PEG ของเยื่อบาง CH28PEG ที่น้อยกว่าเป็นตัวชี้ว่าเยื่อชนิดนี้น่าจะมีรูขนาดใหญ่กว่า สอดคล้องกับภาพใน Figure 3 ซึ่งแสดงขนาดรูที่เกิดจากร่องรอยเดิมของ PEG เมื่อพิจารณาการกักกันที่เวลา 5 นาทีแรก พบว่าเยื่อบาง CH25PEG และ CH28PEG กักกัน PEG 35 kDa ได้ใกล้เคียงกันแต่มีค่าต่ำกว่า 90% เล็กน้อย แสดงว่า MWCO ของเยื่อทั้งสองควรใหญ่กว่า 35 kDa เล็กน้อย การที่เยื่อมี MWCO ใหญ่กว่าขนาดของ PEG (10 kDa) ที่ทิ้งร่องรอยไว้ น่าจะเกิดจากความเข้มข้นของ PEG ดังที่กล่าว

Table 2. PEG rejection with filtration time for CH25PEG and CH28PEG membranes.

Filtration time (min)	%Rejection			
	CH25PEG		CH28PEG	
	PEG10 kDa	PEG 35 kDa	PEG10 kDa	PEG 35 kDa
5	85.4±2.3	89.7±1.6	85.5±3.9	88.3±2.3
15	86.8±2.0	93.5±0.9	85.7±1.8	89.8±1.6
30	92.5±3.2	96.4±1.4	87.0±2.3	93.8±0.5

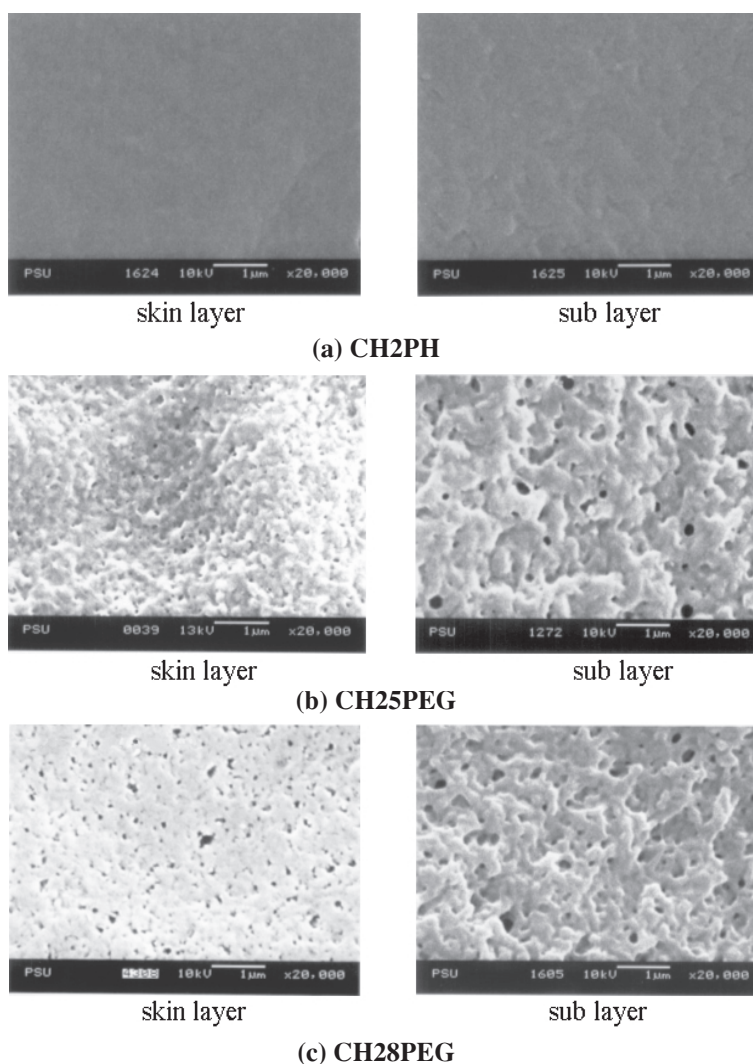


Figure 3. SEM micrographs of skin and sub layer of the three membranes.

ไว้ข้างต้น ดังนั้นหากใช้ PEG ที่มีมวลโมเลกุลเล็กกว่า 10 kDa จะสามารถทำให้ขนาดรูของเยื่อบางเล็กลงได้ และเพอมีเอทพลักซ์จะลดลงด้วย

3. การกรองสารละลาย BSA

Figure 5 แสดงให้เห็นว่า เพอมีเอทของเยื่อบาง CH25PEG มีปริมาณที่ต่ำกว่าเยื่อ CH28PEG อย่างชัดเจน แม้ว่าพลักซ์จากเพอมีเอทของเยื่อทั้งสองมีค่าคงที่ตลอด 30 นาทีของการกรอง แต่มีค่าต่ำกว่าพลักซ์น้ำเกือบ 2 เท่า เมื่อเปรียบเทียบที่ความดันเดียวกัน (100 kPa ใน

Figure 2) แสดงว่าการอุดตันของ BSA น่าจะเกิดบนเยื่อบางภายใน 5 นาทีแรกของการกรอง Baker (2000) อธิบายว่าค่า Isoelectric point (iep) ของ BSA อยู่ที่ระดับ pH 4.7 และเมื่อ pH สูงขึ้น BSA จะเปลี่ยนจากสภาพก่อนเป็นเส้นพร้อมทั้งแสดงสภาพประจุลบ จึงเป็นไปได้ว่าภายใน 5 นาทีแรก BSA ถูกดูดซับบนผิวของเยื่อบางด้วยแรงไฟฟ้าสถิตเนื่องจากไคโตซานในกรดอะซิติกจะมีประจุตรงชนิดบวก และการเป็นโซ่ทำให้ BSA ผ่านรูเยื่อบางได้ยากขึ้น จึงส่งผลให้การกักกัน BSA สูงถึง 98% ตั้งแต่ 5 นาทีแรก (ดู Table 3) แม้ว่าผลใน Figure 2 4 และ 5

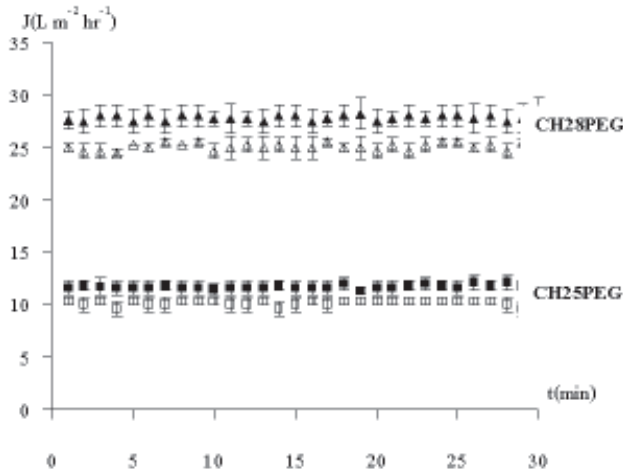


Figure 4. Permeate fluxes of PEG solution, 10 kDa (■, ▲) and 35 kDa (□, ○), from two membranes.

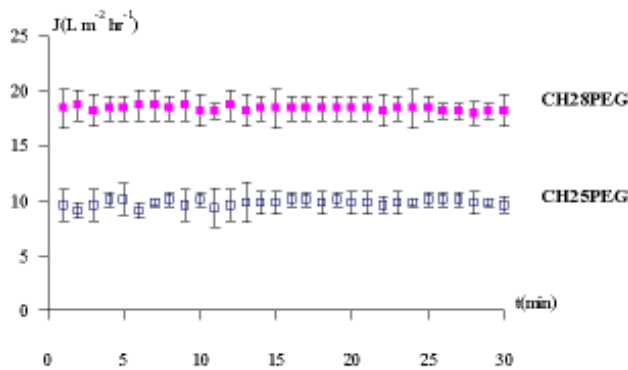


Figure 5. Permeate fluxes of BSA solution from two membranes.

ชี้ว่าพื้นที่ยังผล A_p ของเยื่อ CH28PEG สูงกว่าแต่การกักกัน BSA ที่มีค่าใกล้เคียงกัน บ่งบอกว่าแรงไฟฟ้าสถิตเป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยไม่ให้ BSA ผ่านเยื่อบางออกไปได้ภายใต้ความดัน 100 kPa ส่วนการกักกันที่เพิ่มขึ้นตามเวลาแสดงถึงการดูดซับ BSA ที่ผิวของเยื่อบางเพิ่มขึ้นหรือโซ่ BSA อาจขวางหรืออุดในรูของเยื่อได้บ้างแต่ไม่ส่งผลต่อเพอมีเอทอย่างชัดเจน

4. อิมพีแดนซ์ (Z) ของเยื่อบาง

Figure 6 เปรียบเทียบ Z ของเยื่อทั้งสองชนิดก่อนและหลังการกรองสารละลาย BSA จะเห็นว่าระหว่าง

ความถี่ 50Hz - 1kHz ค่า Z มีค่าคงที่ โดยเยื่อ CH25PEG มีค่า 4.04 kΩ ซึ่งสูงกว่า Z ของ CH28PEG ถึง 2 เท่า พบค่า Z ของเยื่อทั้งสองลดลงที่ความถี่สูงกว่า 1 kHz เนื่องจากเกิดการกระจายของค่าไดอิเล็กทริกตามที่ Coster และคณะ (1992) รายงาน ในช่วงความถี่นี้ความต้านทานความจุผันแปรในทิศทางเดียวกับค่า Z เป็นที่น่าสังเกตว่าจำนวนเท่าของ Z ในเยื่อ CH25PEG ที่สูงกว่านี้ น่าจะบ่งชี้ถึงพื้นที่ของ A_p ด้วย ส่วนค่า Z ของเยื่อหลังจากใช้กรอง BSA แล้วนั้น ได้จากการล้างเยื่อกรองตามวิธีการของ Van Den Berg และ Smolders (1990) โดยเขย่าในน้ำกลั่นนาน 5 นาที แต่ค่า Z ยังคงสูงเมื่อเทียบกับเยื่อสะอาด

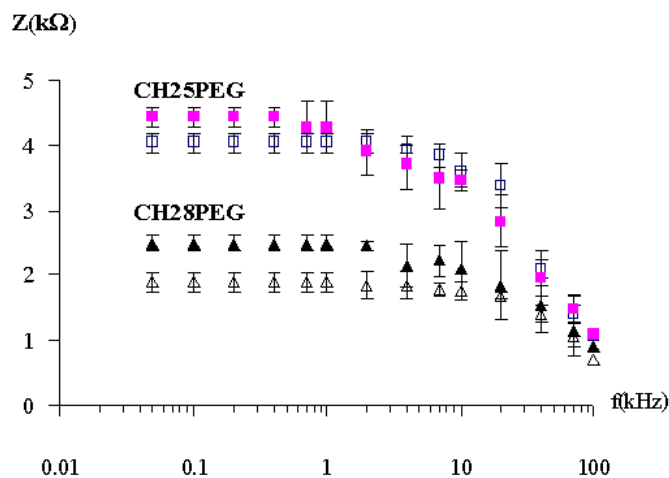


Figure 6. Impedance (Z) of clean (white) and BSA fouled (dark) membranes.

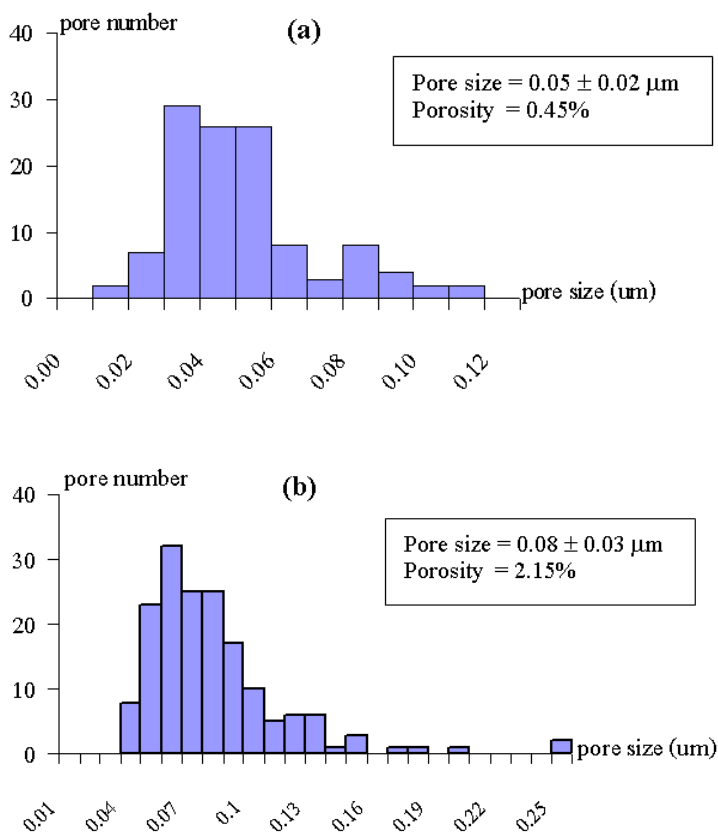


Figure 7. Pore distribution of CH25PEG (a) and CH28PEG (b) membranes, using computer Carnoy program. The means of pore size and porosity were estimated from a membrane area of 32.7 μm² in both cases.

Table 3. Rejection of BSA with filtration time for CH25PEG and CH28PEG membranes.

Filtration time (min)	% Rejection	
	CH25PEG	CH28PEG
5	98.6±1.2	97.0±1.8
15	99.7±0.4	99.6±0.5
30	100.0±0.0	100.0±0.0

แสดงว่าการล้างโดยวิธีเขย่าในน้ำกลั่นไม่เพียงพอที่จะกำจัด BSA ออกได้ อาศัยการวัดด้วยวิธีเดียวกันนี้ พบว่าเยื่อ CH2PH มีค่า Z 5.0 k Ω สูงกว่าเยื่อทั้งสองที่ความถี่ช่วงเดียวกันซึ่งน่าจะแสดงถึงการมี A_p ต่ำกว่า ส่วนการดูดซับ BSA ไว้ที่ผิวนี้เองที่ทำให้เพอเมอเทลดลงจาก 15 L.m⁻².h⁻¹ (Figure 2) เป็น 10 L.m⁻².h⁻¹ โดยเปรียบเทียบที่ความดัน 100 kPa เดียวกัน

5. การศึกษาขนาดรูและพื้นที่ยังผลของเยื่อบาง

ใช้ภาพ SEM ของเยื่อบางทั้งสองควบคู่กับการใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์คาร์บอนอย (Wanichapichart *et al.*, 2003) พบการกระจายของรูบนเยื่อดังแสดงใน Figure 7 โดยเยื่อ CH25PEG มีขนาดรูเฉลี่ยเล็กกว่าและมีความพรุนน้อยกว่าของเยื่อ CH28PEG จึงประมาณค่าพื้นที่ยังผล (= ความพรุน x พื้นที่เยื่อบาง/100) ของเยื่อ CH25PEG และ CH28PEG ได้เป็น 0.08 และ 0.37 cm² ตามลำดับ พื้นที่ยังผลนี้รับผิดชอบฟลักซ์ และค่า L_p ดังกล่าว ส่วนในขั้นตอนการประมาณค่า MWCO ของเยื่อ CH25PEG ซึ่งพบว่ามีค่าสูงกว่า 35 kDa เล็กน้อยนั้น อาจประมาณขนาดรูได้ตามตารางที่เสนอโดย Bergman (1998) คือมีค่าระหว่าง 0.03-0.05 μ m ขณะที่ขนาดรูของ CH28PEG ควรใหญ่กว่าช่วงดังกล่าวตามผลของการกักกันโปรตีน การที่ Wanichapichart และคณะ (2003) ไม่เห็นด้วยกับการใช้โปรแกรมดังกล่าวประมาณค่าความพรุนของเยื่อเซลลูโลส เนื่องจากการสานกันของโซ่พอลิเมอร์จะเกิดเงามืดซึ่งทำให้คอมพิวเตอร์นับจำนวนรูได้มากกว่าความเป็นจริง ส่วนกรณีนี้รูบนเยื่อบางเกิดจากการทิ้งร่องรอยของ PEG ดังนั้นจำนวนรูที่นับได้จึงน่าจะเชื่อถือมากกว่า

สรุป

งานวิจัยนี้พบว่า การเติม PEG ขนาด 10 kDa ในใคโตซานช่วยลดความพรุนและขนาดรูให้แก่เยื่อบาง และหากเติม PEG ในปริมาณสูงจะทำให้บางบริเวณปรากฏร่องรอยของ PEG ซ้อนทับกันมากขึ้น และทำให้เกิดขนาดรูใหญ่กว่าขนาดมวลโมเลกุลของ PEG ได้ การวัดค่าอิมพีแดนซ์ช่วยยืนยันความแตกต่างของพื้นที่ยังผลของเยื่อบางแต่ละชนิด อีกทั้งยังสามารถยืนยันการดูดซับ BSA บนเยื่อบางได้ด้วย การศึกษานี้พบว่าเยื่อบางใคโตซานที่ไม่เติม PEG มีค่าการซึมผ่านของน้ำเทียบเท่าเยื่อกรองระดับนาโนฟิลเตรชัน ส่วนเยื่อบางที่เติม PEG มีขนาดรูเฉลี่ยระหว่าง 0.05-0.08 μ m ซึ่งให้ค่าการซึมผ่านของน้ำเทียบเท่าเยื่อกรองระดับอัลตราฟิลเตรชัน

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากบัณฑิตศึกษา อุปกรณ์สำหรับศึกษาอิมพีแดนซ์ได้รับความอนุเคราะห์จาก UNESCO Centre for Membrane Science and Technology, The University of New South Wales, Australia ส่วนโปรแกรมคอมพิวเตอร์ได้รับความอนุเคราะห์จากรศ.ดร.ธวัช ชิตตระการ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ ซึ่งผู้วิจัยขอขอบคุณอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้ด้วย

เอกสารอ้างอิง

Afonso, M.D., Hagemeyer, G. and Gimbel, R. 2001. Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membrane charge

- with the concentration of salt solutions, *Separat. Purifi. Technol.* 22-23: 529-541.
- Baker, R.W. 2000. *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill, New York. p. 27.
- Bergman R.A. 1998. *Water treatment plant design*, 3rd edition, McGraw-Hill, New York. p. 336.
- Coster, H.G.L., Kim, K.J., Dahlan, K., Smith, J.R. and Fell, C.J.D. 1992. Characterization of ultrafiltration membranes by impedance spectroscopy. I. Determination of the separation electrical parameters and porosity of the skin and sublayers, *J. Membr. Sci.* 66: 19-26.
- Howell, J.A., Sanchez, V. and Field, R.W. 1993. *Membranes in Bioprocessing: Theory and Applications*, Chapman & Hall, London. p. 35-41.
- Juang, R.S. and Chiou, C.H. 2001 Feasibility of the use of polymer assisted membrane filtration for brackish water softening, *J. Membr. Sci.* 187: 119-127.
- Kaminski, W. and Modrzejewska, Z. 1997. Application of chitosan membranes in separation of heavy metal ions, *Sep. Sci. Technol.* 32(16): 2659-2668.
- Nunes, S.P., Sforca, M.L. and Peinemann, K.V. 1995. Dense hydrophilic composite membranes for ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 106: 49-56.
- Sabde, A.D., Trivedi, M.K., Ramachandhran, V., Hanra, M.S. and Misra, B.M. 1997. Casting and characterization of cellulose acetate butyrate based UF membranes, *Desalination* 114: 223-233.
- Vacassy, R., Palmeri, J., Gvizard, C., Thoraval, V. and Cot, L. 1997. Performance of stabilized zirconia nanofilters under dynamic conditions, *Separat. Purifi. Technol.* 12: 243-253.
- Van Den Berg, G.D. and Smolders, C.A. 1990. Flux decline in ultrafiltration processes, *Desalination* 77: 101-133.
- Wang X. and Spencer G. 1997. Formation and characterization of chitosan formed in-place ultrafiltration membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 67: 513-519.
- Wanichapichart, P., Kaewnopparat, S., Buaking, K. and Puthai, W. 2003. Characterization of cellulose membranes produced by *Acetobacter xylinum*, *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 24(suppl.2002): 855-862.
- Yang, T. and Zall, R.R. 1984. Chitosan membranes for reverse osmosis application, *J. Food Sci.* 49: 91-93.
- Zeng, X., Ruchenstein, E. 1996. Control of pore sizes in macroporous chitosan and chitin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35: 4169-4175.