รหัสโครงการ SUT3-304-58-12-15

รายงานการวิจัย

การควบคุมรูเปิด-ปิดของชั้นเคลือบไบโอพอลิเมอร์/นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์เพื่อชะลอการปลดปล่อยปุ๋ย

(Switching pore control of encapsulated layer by biopolymer/nano-hydroxyapatite for slow releasing fertilizer)

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

รหัสโครงการ SUT3-304-58-12-15

รายงานการวิจัย

การควบคุมรูเปิด-ปิดของชั้นเคลือบไบโอพอลิเมอร์/นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์เพื่อชะลอการปลดปล่อยปุ๋ย

(Switching pore control of encapsulated layer by biopolymer/nano-hydroxyapatite for slow releasing fertilizer)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร. โชคชัย วนภู

สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวภาพ

สำนักวิชาเทคโนโลยีการเกษตร

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2558

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กิตติกรรมประกาศ

กระผมขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่สนับสนุนทุนวิจัย ซึ่งการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2558 รวมถึงได้ให้การสนับสนุนด้านอุปกรณ์ เครื่องมือ บุคลากรและสถานที่ในการดำเนินการวิจัย ขอขอบคุณ นายอภิวัฒน์ สัตย์ซ้ำ ที่ช่วยทำให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

รศ.ดร. โชคชัย วนภู

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทคัดย่อ

เนื่องจากความต้องการเพิ่มผลผลิตทางการเกษตรมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งกับกับรายได้ของประเทศไทย เพราะสินค้าเกษตรถือเป็นหนึ่งในรายได้หลักของภาคการส่งออกสินค้าของประเทศไทย ปริมาณของผลผลิตในภาคการเกษตรจึงถือเป็นเรื่องสำคัญอย่างยิ่ง ซึ่งหนึ่งในปัจจัยที่สามารถเพิ่มผลผลิตได้ดีนั้นคือปุ๋ย ปุ๋ยยูเรียถือเป็นแม่ปุ๋ยที่มีความสำคัญและมีความต้องการเป็นอันดับต้นๆของเกษตรกรไทย ดังนั้นการศึกษาในครั้งนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อหาวิธีการเพิ่มประสิทธิภาพของปุ๋ยยูเรียซึ่งแนวทางที่นิยมสำหรับเพิ่มประสิทธิภาพของการใช้ปุ๋ยคือการเคลือบเพื่อชะลอและความคุมการละลายของเม็ดปุ๋ย โดยการทดลองครั้งแรกใช้สารละลายอัลจิเนตและไฮดรอกซิอะพาไทท์ทำการเคลือบเม็ดปุ๋ยยูเรียซึ่งพบว่าสารละลายทั้งสองชนิดไม่เหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นสารเคลือบเม็ดปุ๋ยยูเรียเพราะสารละลายดังกล่าวมีส่วนผสมของน้ำมากเกินไปซึ่งมีผลทำให้เม็ดปุ๋ยยูเรียที่มีความสามารถละลายน้ำได้ดีอยู่แล้วนั้นเกิดการละลายจนทำให้ระหว่างในกระบวนการเคลือบเกิดการสูญเสียเกิดขึ้น หลังจากนั้นได้มีการแก้ปัญหาโดยใช้สารไฮดรอกซิอะพาไทท์ที่ผ่านกระบวนการฟอร์มตัวขึ้นแล้วมาใช้เคลือบเม็ดปุ๋ยพบว่าสามารถแก้ปัญหาข้างต้นได้ดีไม่มีการละลายของเม็ดปุ๋ยยูเรียแต่ยังมีปัญหาการยึดเกาะตัวของไฮดรอกซิอะพาไทท์กับเม็ดปุ๋ยยูเรียที่ไม่ดีพอ ดังนั้นจึงได้มีการเพิ่มสารไบโอพอลิเมอร์ชนิดพอลิแลคติกแอซิดลงไป ซึ่งสารดังกล่าวช่วยทำให้ประสิทธิภาพของการยึดเกาะเพิ่มขึ้นอีกทั้งยังช่วยเพิ่มระยะเวลาการละลายได้มากขึ้นในเวลาเดียวกัน เมื่อทำการถ่ายภาพกำลังขยายสูงของโครงสร้างชั้นเคลือบชนิดต่างๆพบว่า โครงสร้างของไฮดอกซิอะพาไทท์มีลักษณะเป็นชั้นๆของโครงร่างตาข่ายที่มีแท่งผลึกขนาด 2-5 ไมโครเมตรซึ่งคุณสมบัตรดังกล่าวทำให้เกิดโครงผลึกร่างตาข่ายที่ทำหน้าที่เป็นเยื่อชะลอการซึมผ่านของน้ำทั้งทางเข้าและออกอีกทั้งลักษณะโครงสร้างดังกล่าวยังส่งผลให้ผนังชั้นเคลือบมีความแข็งแกร่งมากยิ่งขึ้น ส่วนโครงสร้างของไบโอพอลิเมอร์มีลักษณะเป็นเยื่อฟิล์มบางกลุ่มโครงสร้างของไฮดรอกซิอะพาไทท์ไว้อีกชั้นหนึ่งซึ่งโครงสร้างจะมีลักษณะเป็นเยื่อบางๆที่มีรูพรุนขนาด 20-50 ไมโครเมตรหลังจากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันนัลด้วยเทคนิค FT-IR ไม่พบการเชื่อมโยงกันของพันธะของสารแต่ละชนิด โดยโครงสร้างดังกล่าวมีคุณสมบัติในการที่ไม่ละลายน้ำจึงทำให้ช่วยในการชะลอการซึมผ่านของน้ำได้เป็นอย่างดีโดยโครงสร้างดังกล่าวจะสลายตัวในระยะต่อมาเมื่ออยู่ในสภาวะที่มีความชื้นสูงหลังจากนั้นน้ำจะซึมผ่านเข้าไปถึงชั้นของโครงสร้าง ไฮดอรกซิอะพาไทท์อีกทีหนึ่งซึ่งจะช่วยชะลอการปลดปล่อยของสารละลายปุ๋ยยูเรียได้อีกทางหนึ่งด้วย ซึ่งจากการทดลองนี้สามารถที่จะนำข้อมูลไปศึกษาต่อหรือมีการพัฒนาคุณภาพของผลิตภัณฑ์โดยใช้สารผสมชนิดอื่นๆเพื่อช่วยในการเพิ่มความสามารถในการชะลอการสูญเสียของเม็ดปุ๋ยและสามารถใช้ในการผลิตระดับสำหรับอุตสาหกรรมการเกษตรต่อไป

Abstract

Nowadays, Thailand become to the largest exporter of agricultural products in the world. The utilization of nitrogen in the urea form has been found to major of agricultural manufactured increasing. But more than 60% of nitrogen from urea will be rapid releasing, results in poor plant growth, increasing the pollution for environmental and challenges the water efficiency. The objective of this research was to controlled urea releasing by polymer coating technology. First of all alginate and hydroxyapatite were used to coated with urea granule. The result found that, alginate and hydroxyapatite were not suitable materials of urea coating. Because in this study alginate and hydroxyapatite were prepared in liquid form and coated with urea granule. In coating process solution of alginate and hydroxyapatite were dissolved the urea in to liquid phase, and also produce urea loss. From the perilous problem, the liquid form of hydroxyapatite was changed in to solid form in dry process. The result showed improvement of hydroxyapatite trusting with urea surface while the urea loss from moisture was not found. However, when added urea coated with hydroxyapatite in water, found that the hydroxyapatite will rapid flee from urea surface. In this case PLA biodegradable was used to cover hydroxyapatite for bind all for materials on urea surface. After coated urea/ hydroxyapatite with PLA, the result demonstrated the improved efficiency of materials coating. PLA can provide the good binding result and increase slow releasing from insoluble ability (characteristic of PLA). After that the surface structure of each sample were determined by scanning electron microscope (SEM). When observe the hydroxyapatite on urea surface, the hydroxyapatite was showed the needle crystal around 2-5 micron in form of scaffold structure covered on the granule. In second layer of PLA was showed the network structure covered on hydroxyapatite (first layer). These characteristics engender the control and slow releasing of urea. The first mechanism of releasing, after soak coated urea in to the water PLA will start degraded for a moment. After PLA degraded water will go inside to hydroxyapatite scaffold layer and the dissolved the urea granule. In the last step urea solution will gradually release out from above layers. The results provide the excellent tendency of hydroxyapatite and PLA materiel for urea coated, that much more study to succeed for factory product scale for agricultural manufactured.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ..... ก
บทคัดย่อภาษาไทย..... ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... ค
สารบัญ..... ง
สารบัญภาพ..... จ
สารบัญตาราง..... ฉ
บทที่ 1 บทนำ..... 1
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย..... 1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย..... 5
ขอบเขตของโครงการวิจัย..... 5
บทที่ 2 วัสดุอุปกรณ์และวิธีการทดลอง..... 6
วัสดุและสารเคมี..... 6
วิธีการการเคลือบปุ๋ย..... 7
ศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติของปุ๋ยที่เคลือบด้วยไบโอพอลิเมอร์
นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์ด้วย SEM (Scanning electron microscope)..... 9
บทที่ 3 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง.....10
ผลของวิธีการการเคลือบปุ๋ย.....10
ผลการศึกษาโครงสร้าง.....11
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง.....13
เอกสารอ้างอิง.....15
ประวัติผู้วิจัย.....17

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญรูปภาพ

รูป		หน้า
1	ภาพถ่ายจากกล้อง SEM แสดงโครงสร้างของเม็ดเจลอัลจิเนทและไฮดรอกซีอะพาไทท์	4
	(a) โครงสร้างของเม็ดเจลอัลจิเนท	
	(b) โครงสร้างของเม็ดเจลอัลจิเนท/ไฮดรอกซีอะพาไทท์	
2	ภาพแสดงลำดับชั้นของสารแต่ละชนิดที่นำมาเคลือบเม็ดปุ๋ย	7
3	แสดงกลไกการเปิด-ปิดรูอันเนื่องมาจากการสลายตัวของอัลจิเนตจากความร้อนและความชื้น	8
4	ภาพแสดงลักษณะของการเคลือบเม็ดปุ๋ยโดยใช้สารเคลือบชนิดต่างๆ	10
	(a) เม็ดปุ๋ยยูเรียที่ยังไม่ผ่านการเคลือบ	
	(d) ปุ๋ยยูเรียเคลือบอัลจิเนต	
	(c) ปุ๋ยยูเรียเคลือบอัลจิเนต/ไฮดรอกซีอะพาไทท์	
5	ภาพแสดงลักษณะของการเคลือบเม็ดปุ๋ยโดยใช้สารเคลือบชนิดต่างๆ	11
	(a) เม็ดปุ๋ยยูเรียที่ยังไม่ผ่านการเคลือบ	
	(d) ปุ๋ยยูเรียเคลือบไฮดรอกซีอะพาไทท์	
	(c) ปุ๋ยยูเรียเคลือบไฮดรอกซีอะพาไทท์ผสม PLA	
6	แสดงลักษณะพื้นผิวของเม็ดปุ๋ยที่ใช้สารเคลือบชนิดต่างๆและกำลังขยายต่างๆ	12
	(a) เม็ดปุ๋ยยูเรียที่ยังไม่ผ่านการเคลือบ	
	(d) ปุ๋ยยูเรียเคลือบไฮดรอกซีอะพาไทท์	
	(c) ปุ๋ยยูเรียเคลือบไฮดรอกซีอะพาไทท์ผสม PLA	
7	กราฟแสดงผลการวิเคราะห์หมู่ functional ด้วยเครื่อง FTIR	
	(a) อัลจิเนต	
	(b) ไฮดรอกซีอะพาไทท์	
	(c) PLA	

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญตาราง

ตาราง หน้า

1 แสดงชนิดและอัตราส่วนการเคลือบเม็ดปุ๋ยยูเรียด้วยสาร
ไฮดรอกซิอะพาไทท์และPLA ……..... 11

บทที่ 1
บทนำ

ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ในปัจจุบันภาคเกษตรของประเทศไทยมีการใช้ปุ๋ยในการทำการเกษตรกันอย่างกว้างขวางและเป็นจำนวนมาก ปุ๋ยยูเรียซึ่งจัดเป็นแม่ปุ๋ยชนิดที่มีไนโตรเจนสูงถึง 46% ใช้เป็นต้นตำรับการผลิตปุ๋ยผสมสูตรต่างๆ นั้น จัดเป็นออินทรีย์สารเพราะมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบมีสูตรเคมี คือ (NH_2CONH_2) เป็นปุ๋ยไนโตรเจนที่ไม่มีไอออน (non-ionic nitrogen fertilizer) มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าคาร์บาไมค์ (carbamide) จากการที่ปุ๋ยยูเรียสามารถละลายน้ำได้ดี พืชสามารถดูดซึมธาตุอาหารได้ทั้งโดยทางรากและทางใบจึงนำมาใช้เป็นสารเร่งการเจริญเติบโตของพืช โดยส่วนใหญ่แนะนำให้ใช้เป็นปุ๋ยสำหรับพืชผัก พืชสวนและใช้เป็นปุ๋ยแต่งหน้าสำหรับนาข้าว ซึ่งปริมาณการใช้ปุ๋ยไนโตรเจนในนาข้าวนับวันจะเพิ่มสูงขึ้น เช่นเดียวกับความต้องการในการเพิ่มผลผลิตข้าวและผลผลิตทางการเกษตรอื่นๆ อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของปุ๋ยไนโตรเจนที่ใช้ยังต่ำเนื่องจากในสภาพดิน, ความชื้นและอุณหภูมิมีผลทำให้ไนโตรเจนมีการสูญเสียอยู่ตลอดเวลา อันเนื่องมาจาก

1. ขบวนการ denitrification คือขบวนการเมตาบอลิซึมแบบไม่ใช้ออกซิเจนของจุลินทรีย์จำพวกหนึ่งโดยมีไนเตรทเป็นตัวรับอิเล็คตรอนในกระบวนการและในที่สุดไนเตรทจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไนโตรเจน
2. การระเหยไปในรูปของแอมโมเนีย (ammonia volatilization) คือการระเหยของไนโตรเจนอันเนื่องมาจากปัจจัยต่างๆ เช่น ความร้อน, ความชื้น
3. การซึมลึกลงไปในดินจนเกินระดับของราก
4. การพัดพาหรือสูญหายไปจากบริเวณปลูก (surface run off) เกิดจากการพัดพาไปของลม,น้ำหรือสิ่งมีชีวิต

โดยแนวทางการแก้ไขปัญหาในเรื่อง denitrification และการระเหยของแอมโมเนีย (Ammonia volatilization) โดยสามารถทำได้หลายทางเช่น การใช้สารป้องกันขบวนการเปลี่ยนสภาพของไนโตรเจน (Nitrification inhibitor) ซึ่งสารที่นิยมใช้ได้แก่ Nitrapyrin, Dicydiamide, A.M. (2-amino-4-chloro-6-methyl pyrimidine) เป็นต้น และวิธีการใช้สารปลดปล่อยยูเรียแบบช้าๆ (Slow release) โดยใช้สารจำพวก Ureaform, Isobutylidene diurae, Sulfur coated ซึ่งในปัจจุบันได้รับความสนใจในการพัฒนาวัสดุที่ใช้ในขบวนการดังกล่าวอย่างกว้างขวาง แต่อย่างไรก็ตามวัสดุดังกล่าวก็ยังประสบปัญหาในหลายด้านเช่น ความเป็นพิษต่อผู้ใช้ ส่งผลเสียต่อสภาพแวดล้อม ไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ, มีราคาสูงและมักเป็นสารจำพวกอินออแกนนิค

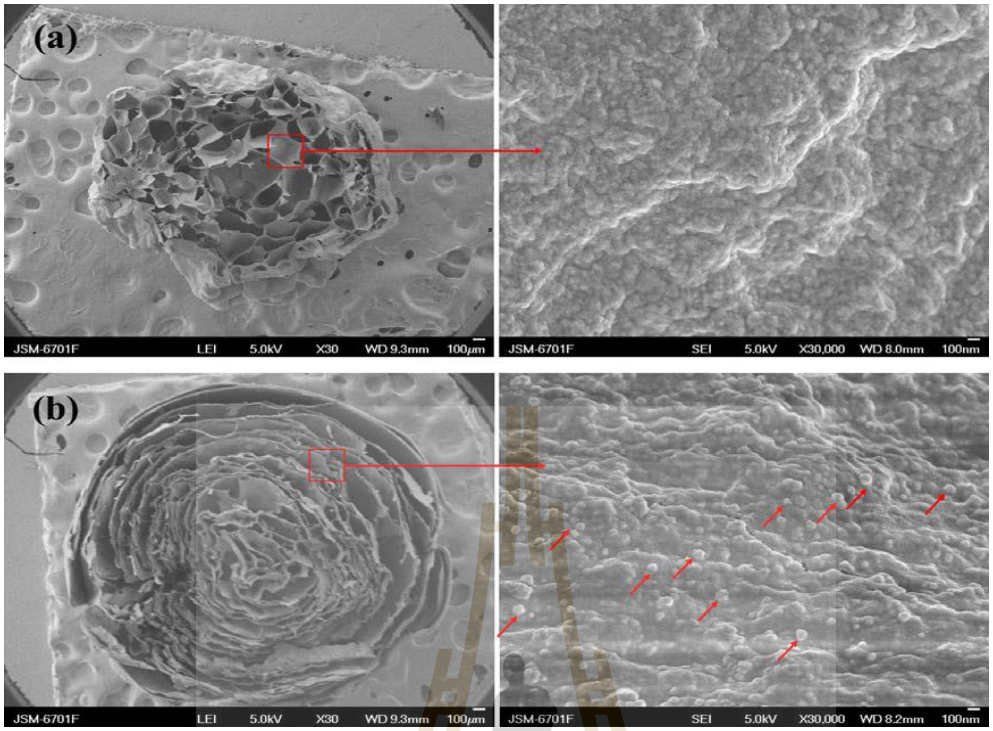
สำนักวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

จากปัญหาที่กล่าวมาข้างต้น ไบโอพอลิเมอร์/ไฮดรอกซีอะพาไทท์ อาจเป็นวัสดุทางเลือกใหม่สำหรับใช้ในการเพิ่มระยะเวลาการปลดปล่อยสารสำคัญยูเรีย เพราะไฮดรอกซีอะพาไทท์มีคุณสมบัติพิเศษเป็นวัสดุที่มีความพรุนสูงในระดับนาโนเมตร และไบโอพอลิเมอร์ที่มีส่วนประกอบของอัลจิเนทและยางพารา จะส่งผลให้เกิดการชะลอการถ่ายเทมวลสาร โดยอัลจิเนทมีความสามารถที่จะสลายตัวได้เมื่ออยู่ในสภาวะที่มีอุณหภูมิและความชื้นที่สูง จึงทำให้เกิดกลไกการปิด-เปิดของรูพรุนระดับนาโนเมตรในโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทท์ ทำให้สามารถควบคุมกลไกการปิด-เปิดการปล่อยสารสำคัญยูเรีย และเนื่องด้วยสารไบโอพอลิเมอร์/ไฮดรอกซีอะพาไทท์ทั้งหมดที่ใช้เป็นสารเคลือบปุ๋ยยูเรียนั้นเป็นวัสดุที่มีในธรรมชาติทั้งสิ้น จึงเป็นการช่วยลดอันตรายอันที่เกิดจากสารเคมีตกค้างในธรรมชาติอีกทางหนึ่งด้วย ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตวัสดุ ไบโอพอลิเมอร์/ไฮดรอกซีอะพาไทท์ เพื่อการประยุกต์ใช้ในกลไกการปิด-เปิดเพื่อควบคุมระยะเวลาการปลดปล่อยสารสำคัญยูเรีย โดยจะศึกษาถึงอิทธิพลของปัจจัยสำคัญ ได้แก่ ปริมาณความชื้นที่ส่งผลต่อกลไกการปิด-เปิดรูพรุน, สภาวะและระยะเวลาที่ส่งผลกับการปลดปล่อยสารสำคัญยูเรีย, ความสามารถในการทนความอุณหภูมิสูง และลักษณะโครงสร้าง (morphology) เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำวัสดุดังกล่าวมาประยุกต์ใช้สำหรับการเป็นสารเคลือบปุ๋ยยูเรีย เนื่องด้วยวัสดุประเภทไบโอพอลิเมอร์/ไฮดรอกซีอะพาไทท์ เป็นวัสดุชนิดใหม่น่าจะได้รับความสนใจ อีกทั้งในปัจจุบันนี้ยังไม่มีผลงานตีพิมพ์ที่แสดงถึงการนำวัสดุประเภทนี้มาประยุกต์ใช้สำหรับการเป็นสารเคลือบปุ๋ยยูเรีย จึงอาจกล่าวได้ว่าโครงการวิจัยนี้มีความใหม่ และน่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง ซึ่งจะช่วยพัฒนาและเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้ปุ๋ยเคมี อีกทั้งอาจเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาภาคการเกษตรของประเทศชาติในอนาคต

ไบโอพอลิเมอร์ชนิดอัลจิเนทถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในทางอุตสาหกรรม โดยเฉพาะในทางอุตสาหกรรมอาหาร เมื่อนำอัลจิเนทไปละลายหรือกระจายตัวในน้ำจะทำให้มีความหนืดสูง หรือมีลักษณะเป็นเจล นอกจากนั้นยังทำหน้าที่เกี่ยวข้องกับการเป็น emulsifier, stabilizer, encapsulating agent และหน้าที่อื่นๆ ในผลิตภัณฑ์อาหารโดยจะช่วยให้ผลิตภัณฑ์อาหารมีคุณภาพดีขึ้น เช่น ลักษณะเนื้อสัมผัส ลักษณะปรากฏ และสามารถยืดอายุของอาหาร เป็นต้น นอกจากอุตสาหกรรมอาหารแล้วอัลจิเนทยังถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ กระดาษ และการแพทย์อีกด้วย เช่น ใช้เป็นส่วนผสมในการทำฟันปลอม (prosthetics dentistry) ใช้ในการทำอวัยวะเทียม (artificial organs) (Chang, 2003) โดยใช้อัลจิเนทไปทำ crosslink กับโพลีเมอร์ชนิดอื่นๆ ได้แก่ alginate-polylysine-alginate สร้างเป็น microcapsules ภายในบรรจุอินซูลินเพื่อใช้ในการควบคุมระดับน้ำตาลเพื่อทำหน้าที่เป็นตับเทียม ใช้ทำเป็นเซลล์เทียมเรียนแบบเซลล์แบคทีเรีย เพื่อใช้งานทางพันธุวิศวกรรม มีการทำเป็นเซลล์เม็ดเลือดแดงเทียมภายในบรรจุฮีโมโกลบิน ใช้เคลือบยาออกฤทธิ์ช้าและเฉพาะที่ เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้เป็นสารดูดซับสารพิษ (detoxifier) ซึ่งจะมีความสามารถในการดูดซับสารพิษประเภทโลหะออกจากเลือดและยังถูกนำมาใช้ในการเป็นสารดูดซับของเหลวในการพยาบาลฉุกเฉิน เนื่องมาจากคุณสมบัติในการดูดซับน้ำ

ได้อย่างรวดเร็ว สำหรับทางอุตสาหกรรมมีการใช้อัลจิเนทเป็นส่วนประกอบในเครื่องสำอาง (cosmetic) ใช้ตรึงเอนไซม์ในอุตสาหกรรมเพื่อให้มีอายุเอนไซม์ยาวนานขึ้น อีกทั้งยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานและสามารถนำเอนไซม์กลับมาใช้ใหม่ได้อีกหลายครั้ง เป็นต้น โดยอัลจิเนทนั้นอาจใช้ร่วมกับโพลีเมอร์ชนิดอื่นๆ อาทิ ไคโตแซน (chitosan) โปรทามีน (protamine) และ ไฮดรอกซีอะพาไทท์ (hydroxyapatite) เป็นต้น (Taqieddin et al., 2002; Taqieddin and Amiji, 2004; Shu and Zhu, 2002)

ไฮดรอกซีอะพาไทท์นั้นเป็นส่วนประกอบของโครงสร้างหลักของกระดูกและฟันซึ่งมีความน่าสนใจในการนำไปใช้อย่างยิ่ง เพราะสามารถหาได้ง่ายและมีจำนวนมาก (Sivakumar, 2002) และยังสามารถสังเคราะห์ได้ง่ายอีกด้วยโดย ไฮดรอกซีอะพาไทท์ที่สังเคราะห์จาก $(NH_4)_2HPO_4$ และ $Ca(NO_3)_24H_2O$ นั้นจะมีความคล้ายคลึงกันกับ ไฮดรอกซีอะพาไทท์ที่อยู่ในกระดูกและเนื้อเยื่อโครงสร้างต่างๆในร่างกายมาก (Descamps et al.,2009) ซึ่งการที่ไฮดรอกซีอะพาไทท์มีลักษณะโครงสร้างที่ตาข่ายรูพรุน จึงทำให้เป็นที่สนใจในการนำไปพัฒนาใช้ในการผลิตวัสดุทางชีวภาพ ซึ่งได้มีรายงานการนำ ไฮดรอกซีอะพาไทท์ ไปใช้เป็นจำนวนมากโดยส่วนมากจะนำไปผสมรวมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ (Bigi et al.,1998) เพื่อให้ได้คุณสมบัติตามต้องการ ดังนั้นการใช้ไฮดรอกซีอะพาไทท์นำมาเป็นแนวความคิดหลักในการทำให้เกิดโครงร่างตาข่ายเพื่อใช้ในการชะลอการแพร่ของสารสำคัญ เพราะไฮดรอกซีอะพาไทท์มีคุณสมบัติทั้งในแง่ของการเป็นตัวดูดซับที่ดีและมีความหลากหลายของโครงสร้างอีกทั้งยังมีความสามารถของการรวมตัวกันกับสารพอลิเมอร์ชนิดอื่นได้ดีอีกด้วย ซึ่งการนำไฮดรอกซีอะพาไทท์มาผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นนั้นทำให้เกิดความเป็นไปได้ของการชลอการแพร่ของสารสำคัญเช่นยา ซึ่งความสามารถในการแพร่นั้นจะขึ้นอยู่กับปรับระดับปริมาณของไฮดรอกซีอะพาไทท์ที่ในผสมในพอลิเมอร์นั้นๆ (Zhang et al.,2009) ซึ่งโดยทั่วไปการผสมกันของไฮดรอกซีอะพาไทท์ และพอลิเมอร์นั้น จะเกิดจาก 2 ขบวนการหลักๆ โดยอันดับแรก จะมีการจับกันของอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทท์เกิดขึ้นแล้วเกิดเป็นโครงสร้าง หลังจากนั้นจึงมีการนำเข้าไปในตัวของวัสดุชีวภาพในสภาวะที่มีความเหมาะสม ซึ่งการสร้างไฮดรอกซีอะพาไทท์ในวัสดุชีวภาพนั้นอาจเกิดขึ้นในระดับนาโน (Sotomea et al.,2004) โดยลักษณะการสร้างโครงร่างของไฮดรอกซีอะพาไทท์ที่เกิดขึ้นภายในเม็ดเจลอัลจิเนทแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 ภาพถ่ายจากกล้อง SEM แสดงโครงสร้างของเม็ดเจลอัลจิเนท (a) และโครงสร้างของเม็ดเจลอัลจิเนท/ไฮดรอกซีอะพาไทท์ (b) (Zhang et al., 2009)

ดังนั้นแนวความคิดจะผลิตวัสดุชีวภาพ (อัลจิเนท) ร่วมกันกับไฮดรอกซีอะพาไทท์ในระดับนาโนโมเลกุลแล้วนำมาเคลือบเม็ดปุ๋ยนั้นจึงมีความเป็นไปได้ และสามารถพัฒนาต่อยอดแนวความคิดนี้ไปใช้ในการชะลอการแพร่ของปุ๋ยเพื่อใช้ประโยชน์ในทางการเกษตรต่อไปได้

สืบเนื่องจากผลของงานวิจัยก่อนหน้านี้เรื่อง “การควบคุมการปลดปล่อยปุ๋ยยูเรียโดยใช้สารเคลือบไบโอพอลิเมอร์” ซึ่งใช้สารโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) และสารโพลีไวนิลไพโรลิโดน (PVP) ได้ให้ผลของการชลอการปลดปล่อยได้เป็นอย่างดีแต่ยังมีข้อด้อยที่ต้องพัฒนาในเรื่องของความหนาของการเคลือบที่ยังถือว่าบางอยู่มากจึงเป็นอีกหนึ่งสาเหตุที่เกิดการวิจัยนี้ขึ้นมาเพื่อที่จะพัฒนาและต่อยอดแนวคิดเดิมที่จะใช้สารไบโอพอลิเมอร์ในการชะลอการปลดปล่อยปุ๋ย

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อพัฒนาระบบเปิด-ปิด สารสำคัญยูเรียโดยการเคลือบเม็ดปุ๋ยด้วย ไบโอพอลิเมอร์/นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์

2. เพื่อเพิ่มความประสิทธิภาพด้านการชะลอการปลดปล่อยและการทนความร้อนของเม็ดปุ๋ยยูเรียที่เคลือบด้วยไบโอพอลิเมอร์/นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์

3. เพื่อผลิตบัณฑิตระดับปริญญาเอกที่มีความรู้ความสามารถในการผลิตเม็ดปุ๋ยยูเรียเคลือบไบโอพอลิเมอร์/นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์ไม่น้อยกว่า 1 คน

ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. สามารถสร้างสารเคลือบไบโอพอลิเมอร์/นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์ ที่สามารถกำหนดการปลดปล่อยสารสำคัญยูเรีย ด้วยความชื้นในดินได้

2. สามารถควบคุมระยะเวลาการปลดปล่อยสารสำคัญยูเรียโดยเคลือบด้วย ไบโอพอลิเมอร์/ไฮดรอกซีอะพาไทท์ ในระดับนาโนได้โดยเทียบกับปุ๋ยยูเรียที่ไม่ใช้สารเคลือบ

3. สามารถเพิ่มประสิทธิภาพด้านการทนความร้อนของเม็ดปุ๋ยยูเรียที่เคลือบด้วย ไบโอพอลิเมอร์/นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์ ได้โดยเทียบกับปุ๋ยยูเรียที่ไม่ใช้สารเคลือบ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 2
วัสดุอุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 วัสดุและสารเคมี

2.1.1 วัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง

- เม็ดปุ๋ยยูเรีย
- เม็ดพลาสติกชนิดพอลิแลคติคแอซิด (PLA) เกรด 2002 จากบริษัท Nature work

2.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

- กรวยกรอง
- ขวดรูปชมพู่
- ตะแกรงกรองสาร
- บีกเกอร์
- แท่งแก้วคน
- ขวดปรับปริมาตร

2.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

- โทลูอีน (Toluene)

2.1.4 เครื่องมือที่ใช้

- เครื่องกวนแบบให้ความร้อน (Hot plate stirrer)
- เครื่องเคลือบเม็ดปุ๋ย
- ตู้อบชนิดควบคุมอุณหภูมิ
- กล้องจุลทรรศจุลทรรศน์อีเล็คตรอนชนิดส่องกราด (SEM)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2.2 แผนการดำเนินงาน

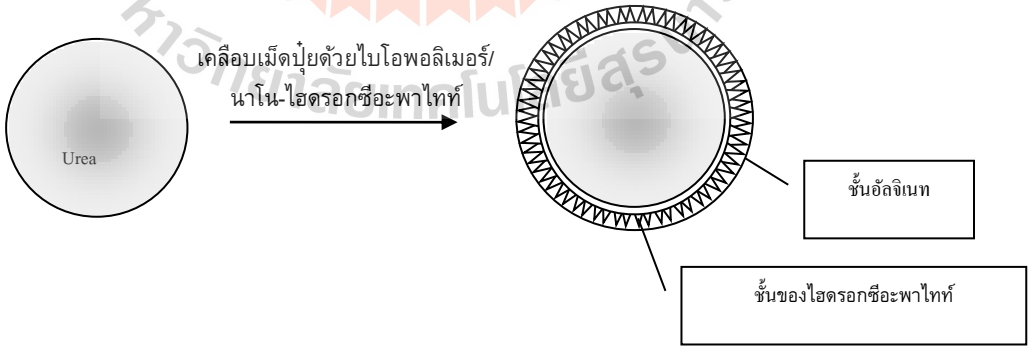
2.2.1 ศึกษาวิธีที่เหมาะสมในการเคลือบเม็ดปุ๋ยโดยหาวิธีการและลำดับการเคลือบชั้นสารที่ เหมาะสมในการเคลือบเม็ดปุ๋ย

2.2.1.1 วิธีการการเคลือบปุ๋ย

การพ่นสเปรย์สารเคลือบ ทำการพ่นสเปรย์สารเคลือบที่ผสมระหว่างสารละลายอัลจิเนท 2%, สารละลายไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (diammonium hydrogen phosphas) 4.6%, ซิงซัลเฟต (zing sulphate) 1% และน้ำ คลุกให้เข้ากันด้วยจานผสมหลังจากนั้นนำไปใส่ในสารละลาย แคลเซียมไนเตรท (calcium nitrate) 6% ผสมเป็นเวลา 12 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง (Zhang et al., 2009) ทำการเก็บตัวอย่างแล้วนำไปอบที่ 70 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แคลเซียมไนเตรทจะทำหน้าที่ให้ประจุบวกกับสารละลายอัลจิเนททำให้เกิดการแข็งตัวขึ้น อีกทั้งไนเตรทยังไปรวมตัวกับไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตทำให้เกิดเป็นโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทท์ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นรูพรุนส่วนชั้นกลางสำหรับการส่งออกสารสำคัญและชั้นนอกสุดจะเป็นฟิล์ม อัลจิเนททำหน้าที่เป็นกลไกการปลดปล่อยสารสำคัญ เพราะเมื่ออยู่ในสภาวะที่มีความชื้นและอุณหภูมิที่สูงอัลจิเนทจะค่อยๆสลายตัวไปทำเกิดช่องว่างในโครงสร้างรูพรุนของไฮดรอกซีอะพาไทท์ ทำให้มีการปลดปล่อยสารสำคัญเกิดขึ้น (Francesco et al., 2008)

2.2.1.2 การควบคุมการเกิดชั้นของ ไบโอพอลิเมอร์/นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์ที่เคลือบเม็ดปุ๋ยและความหนาของชั้นเคลือบ

จัดลำดับการเคลือบชั้นผิวของเม็ดปุ๋ย เพื่อให้เกิดการเรียงลำดับจากชั้นนอกสุดมาถึงชั้นในสุดคือ ชั้นของไฮดรอกซีอะพาไทท์และชั้นของอัลจิเนท ตามลำดับ โดยความหนาของชั้นเคลือบจะสามารถควบคุมได้โดยปริมาณความหนาของไฮดรอกซิอะพาไทท์ที่เคลือบ โดยปรับชั้นความหนาของชั้นเคลือบให้มีความหนาประมาณ 100, 500, 1000, 1500 และ 2000 ไมครอน



รูปที่ 2 แสดงลำดับชั้นของสารแต่ละชนิดที่นำมาเคลือบเม็ดปุ๋ย

2.1.3 หาสภาวะที่เหมาะสมต่อการเปิดรูเพื่อปลดปล่อยสารสำคัญ

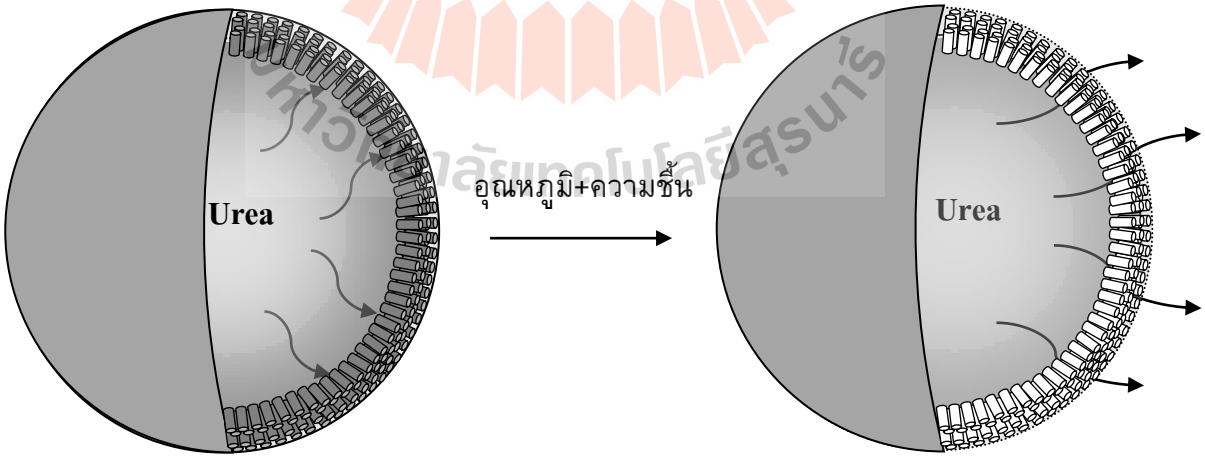
ทำการทดสอบหาปริมาณความชื้นอุณหภูมิและระยะเวลาที่ทำให้ชั้นผิวนอกสุดของอัลจิเนทสลายตัวและทำให้มีการเริ่มกลไกการปลดปล่อยสารสำคัญ โดยกำหนดสภาวะต่างๆ

1) ปริมาณความชื้นที่ส่งผลต่อกลไกการเปิด-ปิดรูพรุน

โดยนำเม็ดปุ๋ยเคลือบไบโอพอลิเมอร์/นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์ 1 กรัม ผสมให้เข้ากันกับทรายละเอียด (ใช้ตะแกรงร่อนขนาด 26 ช่อง/ตารางเซนติเมตร) 200 กรัมใส่ในภาชนะพลาสติกมีปิดฝาโดยเติมน้ำกลั่นในปริมาตร 20%, 40%, 60% และ80% ต่อน้ำหนักทราย หลังจากนั้นเก็บตัวในวันที่ 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 และ 35 โดยทำการร่อนเก็บตัวอย่างเม็ดปุ๋ยเคลือบไบโอพอลิเมอร์/นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์ นำไปอบที่ 70 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมงแล้วทำการชั่งน้ำหนักเพื่อคำนวณการสลายของปุ๋ยโดยใช้ น้ำหนักเริ่มต้น – น้ำหนักสุดท้าย แล้วนำทรายที่เหลือไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณยูเรียโดยใช้เทคนิคคเจดาล (Boli et al., 2009)

2) อุณหภูมิที่ส่งผลต่อกลไกการเปิด-ปิดรูพรุน

โดยนำเม็ดปุ๋ยเคลือบไบโอพอลิเมอร์/นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์ 1 กรัม ผสมให้เข้ากันกับทรายละเอียด (ใช้ตะแกรงร่อนขนาด 26 ช่อง/ตารางเซนติเมตร) 200 กรัมใส่ในภาชนะพลาสติกมีปิดฝาโดยเติมน้ำกลั่นในปริมาตรที่ดีที่สุดจากการทดลองที่ 13.1.1 ปิดฝาภาชนะแล้วนำไปเก็บที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส, 30 องศาเซลเซียส, 40 องศาเซลเซียส และ 50 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นเก็บตัวในวันที่ 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 และ 35 โดยทำการร่อนเก็บตัวอย่างเม็ดปุ๋ยเคลือบไบโอพอลิเมอร์/นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์ นำไปอบที่ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงแล้วทำการชั่งน้ำหนักเพื่อคำนวณการสลายของปุ๋ยโดยใช้ น้ำหนักเริ่มต้น – น้ำหนักสุดท้าย แล้วนำทรายที่เหลือไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณยูเรียโดยใช้เทคนิคคเจดาล (Boli et al., 2009)



รูปที่ 3 แสดงกลไกการเปิด-ปิด รูอันเนื่องมาจากการสลายตัวของอัลจิเนทจากความร้อนและความชื้น

2.2 ศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติของปุ๋ยที่เคลือบด้วย ไบโอพอลิเมอร์/นาโน- ไฮดรอกซีอะพา ไทท์ด้วย SEM (Scanning electron microscope)

โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscope) SEM ซึ่งจะทำการตรวจโครงสร้างของเม็ดปุ๋ยที่เคลือบด้วย ไบโอพอลิเมอร์/นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์ เพื่อดูความแตกต่างทั้งภายในและภายนอก โดยการผ่าในภาคตัดขวางแล้วทำการถ่ายรูปและวัดขนาดรูพรุนของเม็ดปุ๋ยที่เคลือบด้วย ไบโอพอลิเมอร์/นาโน-ไฮดรอกซีอะพาไทท์ (Maria and Anna, 2002)

2.3 การวิเคราะห์หาหมู่ functional ด้วยเครื่อง FTIR

ตัวอย่างสารประกอบจะถูกอัดลงในดิสก์สำหรับทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ATR-microscope FT-IR การวิเคราะห์จะใช้ Vertex 70 spectrometer ใช้พื้นที่ 25x25 มิลลิเมตร สแกนด้วยสเปคตรัมช่วงความถี่ 400-4000 cm^{-1} และสแกนซ้ำ 32 รอบ ที่ความละเอียดทุกๆ 4 cm^{-1} (Singthong et al., 2005)

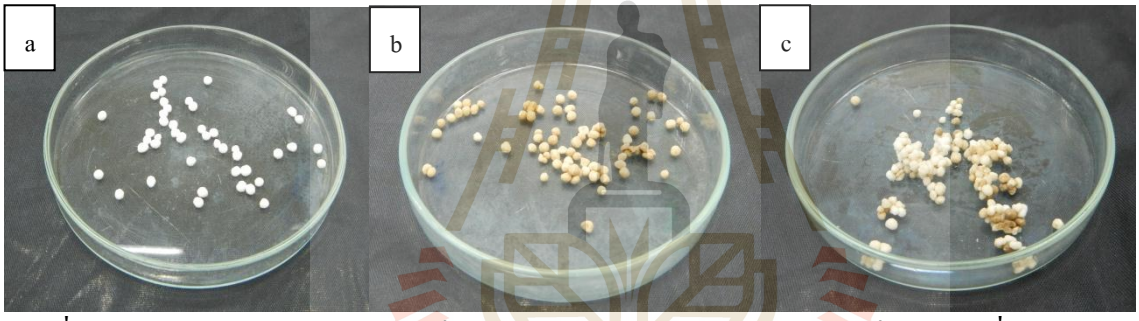
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 3

ผลการวิจัย

วิธีการการเคลือบปุ๋ย

การพ่นสเปรย์สารเคลือบ ทำการพ่นสเปรย์สารเคลือบที่ผสมระหว่างสารละลายอัลจิเนท 2%, สารละลายไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (diammonium hydrogen phosphas) 4.6%, ซิงซัลเฟต (zing sulphate) 1% และน้ำ คลุกให้เข้ากันด้วยจานผสมหลังจากนั้นนำไปใส่ในสารละลาย แคลเซียมไนเตรท (calcium nitrate) 6% ผสมเป็นเวลา 12 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง ทำการเก็บตัวอย่างแล้วนำไปอบที่ 70°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แคลเซียมไนเตรทจะทำหน้าที่ให้ประจุบวกกับสารละลายอัลจิเนตทำให้เกิดการแข็งตัวขึ้นอีกทั้งรวมตัวกับไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตทำให้เกิดเป็นโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทท์ ซึ่งจากการทดสอบการเคลือบปุ๋ยดังกล่าวถือว่ามีความเป็นไปได้ในการพัฒนาเทคนิคการเคลือบและสูตรการเคลือบให้ดีขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 แสดงลักษณะของการเคลือบเม็ดปุ๋ยโดยใช้สารเคลือบชนิดต่างๆ (a) เม็ดปุ๋ยยูเรียที่ยังไม่ผ่านการเคลือบ, (b) ปุ๋ยยูเรียเคลือบอัลจิเนต และ (c) ปุ๋ยยูเรียเคลือบอัลจิเนตผสมไฮดรอกซีอะพาไทท์

อย่างไรก็ตามวิธีการเคลือบปุ๋ยยูเรียโดยใช้สารอัลจิเนตเป็นหลักข้างต้นนั้น วิธีการดังกล่าวทำให้มีการสลายตัวของปุ๋ยยูเรียเป็นจำนวนมากในขั้นตอนการเคลือบเม็ดปุ๋ย จึงได้พัฒนาขบวนการเคลือบชนิดใหม่โดยใช้สารไบโอพอลิเมอร์เข้าร่วมเพื่อลดการสูญเสียและเพิ่มประสิทธิภาพในการชะลอการปลดปล่อยของปุ๋ยยูเรียให้ยาวนานขึ้นโดยอันดับแรก ทำการเคลือบเม็ดปุ๋ยยูเรียด้วยสารไฮดรอกซิอะพาไทท์เป็นชั้นแรกโดยใช้ไฮดรอกซิอะพาไทท์ 10% W/W จากนั้นเคลือบชั้นที่สองด้วยพอลิเมอร์ชนิดพอลิแลคติกแอซิดโดยกับเคลือบเม็ดปุ๋ยยูเรียในอัตราส่วน 10% W/W ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงชนิดและอัตราส่วนการเคลือบเม็ดปุ๋ยยูเรียด้วยสารไฮดรอกซิอะพาไทท์และPLA

สูตรการเคลือบเม็ดปุ๋ยยูเรีย	ไม่มีการเคลือบ	ไฮดรอกซิอะพาไทท์ 10 %	PLA 10%
1	√	–	–
2	–	√	–
3	–	√	√

โดยสารไฮดรอกซิอะพาไทท์จะทำหน้าที่ในการเพิ่มประสิทธิภาพในการเพิ่มความแข็งแรงในชั้นเคลือบและยังเพิ่มความเป็นรูพรุน ส่วนพอลิแลคติกแอซิดจะเป็นชั้นเคลือบชั้นนอกที่จะช่วยชะลอการปลดปล่อยปุ๋ยยูเรียเมื่ออยู่ในสภาพวะที่ปุ๋ยมีความชื้นสูงหรืออยู่ในน้ำดังแสดงในรูปที่ 5

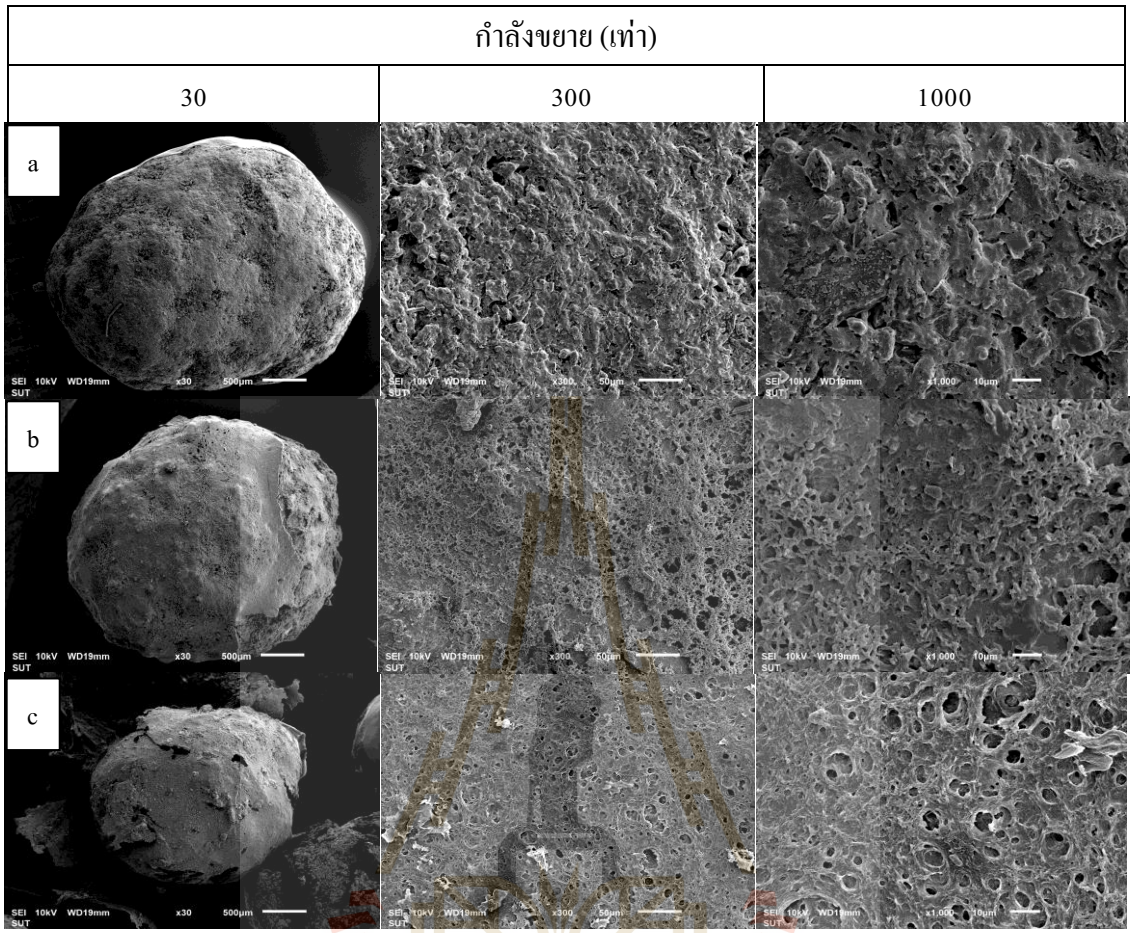
รูปที่ 5 แสดงลักษณะของการเคลือบเม็ดปุ๋ยโดยใช้สารเคลือบชนิดต่างๆ (a) เม็ดปุ๋ยยูเรียที่ยังไม่ผ่านการเคลือบ, (b) ปุ๋ยยูเรียเคลือบไฮดรอกซีอะพาไทท์และ (c) ปุ๋ยยูเรียเคลือบไฮดรอกซีอะพาไทท์ผสม PLA

หลังจากทำการเคลือบเม็ดปุ๋ยยูเรียด้วยสารชนิดใหม่พบว่าในเบื้องต้นสารเคลือบชนิดไฮดรอกซีอะพาไทท์เพียงอย่างเดียวสามารถเกาะติดกับเม็ดปุ๋ยได้พอสมควรแต่ไม่แน่นมากนักเมื่อได้รับน้ำหรือความชื้นไฮดรอกซีอะพาไทท์ที่เกาะอยู่บริเวณผิวจะค่อยๆหลุดออกมาจนทำให้ไม่สามารถช่วยการชะลอหรือควบคุมการละลายของเม็ดปุ๋ยได้ แต่เมื่อมีการนำเอาสารไบโอพอลิเมอร์มาเคลือบชั้นนอกสุดนั้นเป็นการช่วยให้มีการยึดจับกันของชั้นไบโอพอลิเมอร์และยังแทรกเข้าไปจับและรวมกันกับสารไฮดรอกซีอะพาไทท์ที่เคลือบอยู่บริเวณชั้นถัดมาเป็นอย่างดี ลักษณะเช่นนี้จึงทำให้เกิดการสร้างชั้นเคลือบขึ้นมาเป็นสองชั้นโดยลักษณะชั้นเคลือบดังกล่าวจะถูกตรวจสอบอย่างละเอียดถึงลักษณะภายนอกการจับตัวกันรวมถึงการเข้ากันได้ของวัสดุเคลือบด้วยการทดสอบผ่านกล้องถ่ายภาพอิเล็กตรอน

ตรวจสอบเพื่อดูลักษณะผิว (surface) โดยการใช้เครื่องถ่ายภาพอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเม็ดปุ๋ยที่ทำการเคลือบและไม่เคลือบด้วยไบโอพอลิเมอร์จากรูปแสดงภาพถ่ายของเม็ดปุ๋ยยูเรียและเม็ดเคลือบ

ด้วย ไบโอพอลิเมอร์ ในรูปทรงและลักษณะของพื้นผิวดังแสดงในรูป 6a ซึ่งแสดงพื้นผิวโดยรวมของเม็ดปุ๋ยยูเรีย ซึ่งมีลักษณะที่เป็นรอยขรุขระบนพื้นผิวที่แสดงถึงขั้นตอนการปั้นขึ้นรูป โดยลักษณะดังกล่าวเป็นลักษณะที่เป็นพื้นผิวปิดมีรูแค่บริเวณพื้นผิวรูปที่ 6b แสดงพื้นผิวของเม็ดปุ๋ยยูเรียที่เคลือบด้วยไฮดรอกซิอะพาไทท์ โดยลักษณะดังกล่าวแสดงถึงลักษณะพื้นผิวที่มีรูพรุน โดยเป็นโครงร่างตาข่ายสานเป็นชั้นๆ โดยเมื่อขยายภาพไปที่ 1000 เท่า พบว่าลักษณะของไฮดรอกซิอะพาไทท์มีลักษณะเป็นแท่งสานกันเป็นเกล็ดซึ่งผลึกมีขนาดประมาณ (5-10 ไมโครเมตร) ด้วยลักษณะดังกล่าวทำให้สามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับชั้นเคลือบอีกทั้งยังเป็นตัวซึมซับและชะลออัตราการละลายน้ำอันเนื่องมาจากการที่น้ำซึมผ่านเข้ามาจากภายนอกและละลายเอาสารละลายปุ๋ยเข้มข้นค่อยๆซึมผ่านออกมาด้านนอกอีกครั้ง ด้วยลักษณะดังกล่าวจึงทำให้สารไฮดรอกซีอะพาไทท์เป็นโครงสร้างที่สามารถช่วยเพิ่งความแข็งแรงแก่ชั้นเคลือบอีกทั้งยังช่วยในด้านของการช่วยชะลออัตราการซึมผ่านของสารละลายปุ๋ยในคราวเดียวกัน จึงเป็นวัสดุที่เหมาะสมอย่างยิ่งที่จะนำมาเป็นหนึ่งในโครงสร้างของชั้นเคลือบเม็ดปุ๋ย รูปที่ 6c พบว่ามีลักษณะของวัสดุไบโอพอลิเมอร์ที่เคลือบอยู่ที่ชั้นนอกหรือชั้นพื้นผิว ซึ่งลักษณะเป็นชั้นเคลือบยึดเป็นชั้นฟิล์มบางๆคลุ่มพื้นผิวของเม็ดปุ๋ยไว้ทั้งหมดอีกทั้งยังมีลักษณะของรูพรุนที่อาจเกิดขึ้นในขั้นตอนของการเคลือบชั้นฟิล์มโดยรูพรุนดังกล่าวจะมีขนาดประมาณ 20-50 ไมครอน โดยหลังจากชั้นเคลือบลงไปจะเป็นชั้นของไฮดรอกซิอะพาไทท์ที่ทำหน้าที่เป็นโครงตาข่ายดังที่กล่าวไว้ในข่างต้นซึ่งลักษณะดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ามีการเชื่อมติดกันของสารทั้งสองชนิดจึงทำให้สามารถเคลือบเม็ดปุ๋ยได้อย่างเต็มเม็ดทำให้เมื่อนำไปใช้จริงสารเคลือบดังกล่าวจะทำให้ชะลอการปลดปล่อยลงได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยโครงสร้างดังกล่าวจะทำให้เกิดการชะหรือซึมผ่านของน้ำลงได้เป็นอย่างมากเนื่องจากชั้นของฟิล์มบางที่ไม่ละลายน้ำจะทำหน้าที่หยุดและหรือชะลอการซึมผ่านของน้ำ เมื่อถึงสภาวะที่ฟิล์มเกิดการสลายตัวเมื่อแช่หรือจุ่มอยู่ในน้ำหรือความชื้นระยะหนึ่งจึงค่อยปล่อยให้น้ำซึมผ่านเข้าไปด้านในผ่านชั้นของไฮดรอกซิอะพาไทท์แล้วจึงค่อยชะละลายปุ๋ยออกมา ทำให้มีประสิทธิภาพในการชะลอการละลายของปุ๋ยยูเรียได้ดียิ่งขึ้น

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

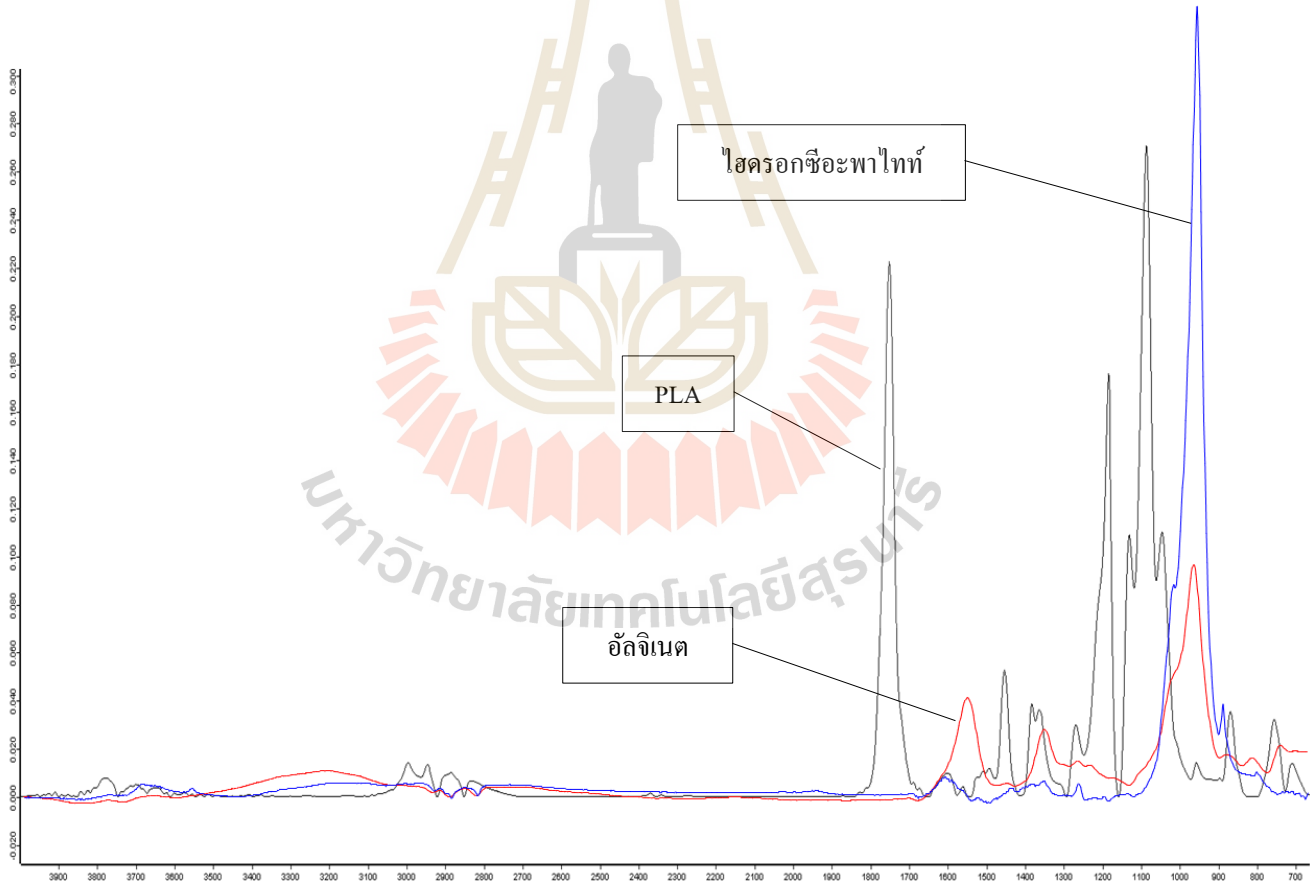


รูปที่6 แสดงลักษณะพื้นผิวของเม็ดปุ๋ยที่ใช้สารเคลือบชนิดต่างๆและกำลังขยายต่างๆ (a) เม็ดปุ๋ยยูเรียที่ยังไม่ผ่านการเคลือบ, (b) ปุ๋ยยูเรียเคลือบไฮดรอกซีอะพาไทท์และ (c) ปุ๋ยยูเรียเคลือบไฮดรอกซีอะพาไทท์ผสม PLA

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ทดสอบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด **(Fourier Transform - Infrared Spectroscopy)**

การทดสอบสารเคลือบเม็ดปุ๋ยโดยใช้เทคนิค FT-IR โดยในการทดสอบได้นำเอาส่วนประกอบแต่ละชนิดได้แก่ อัลจิเนต ไฮดรอกซีอะพาไทท์ และ PLA นำมาบดให้มีขนาดประมาน 10 ไมครอนแล้วนำเข้าทดสอบในเครื่อง FT-IR Tensor 27 (Bruker) โดยวัด spectrum ที่ 4,000-800 cm^{-1} และวัดซ้ำ 128 scans พบว่าสารแต่ละชนิดนั้นมีความแตกต่างกันทางโครงสร้างเป็นอย่างมาก และมีพันธะเคมีหลักในสารแต่ละตัวที่ไม่มีความใกล้เคียงกันมากนักโดยเฉพาะอัลจิเนทที่ตำแหน่ง 1717 cm^{-1} และ 1544 cm^{-1} และความถี่ 1040 cm^{-1} ถึง 925cm^{-1} เกิดจากหมู่ OH ของน้ำตาล (Wong et al., 2002) และ ไฮดรอกซิอะพาไทท์ที่มีพีคที่ตำแหน่ง 1082, 1030 และ 964 cm^{-1} ซึ่งเป็น PO_4 (Patal et al., 2002) ที่โดดเด่นซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของสารไฮดรอกซิอะพาไทท์ ส่วนพันธะที่เป็นลักษณะสำคัญของ PLA คือตำแหน่งพันธะ 1727 cm^{-1} ถึง 1797 cm^{-1} ซึ่งเป็นหมู่พันธะ C=O ตำแหน่งพันธะ 1433 cm^{-1} ถึง 1511 cm^{-1} ซึ่งเป็นหมู่พันธะ CH_3 ตำแหน่งพันธะ 1127 cm^{-1} ถึง 1097 cm^{-1} ซึ่งเป็นหมู่พันธะ C-O-C (Nikolic et a., 2010) ในรูปที่ 7



รูปที่ 7 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์หมู่ functional ด้วยเครื่อง FTIR (a) อัลจิเนต (b) ไฮดรอกซีอะพาไทท์ และ (c) PLA

บทที่ 4
บทสรุป

จากการทดสอบและทดลองกรรมวิธีการเคลือบเม็ดปุ๋ยโดยใช้สารละลายอัลจิเนทและไฮดรอกซีอะพาไทท์นั้นให้ผลการทดลองที่ไม่เป็นไปตามที่คาดการณ์ไว้เนื่องมาจากอันดับแรกสารละลายอัลจิเนทเป็นสารละลายที่จำเป็นต้องมีน้ำเป็นส่วนผสมอยู่เป็นจำนวนมาก (98%) จึงทำให้เกิดปัญหาขึ้นในขั้นตอนการเคลือบเม็ดปุ๋ยยูเรียโดยเกิดจากปุ๋ยยูเรียนั้นมีความสามารถในการละลายน้ำได้ดีและหรือในสภาวะที่มีความชื้นสูง จึงทำให้ในขั้นตอนการเคลือบและทำแห้งนั้นเกิดการละลายและสลายตัวของเม็ดปุ๋ยยูเรียเองเกิดขึ้นส่งผลให้เกิดการสูญเสียของยูเรีย อีกทั้งในกระบวนการก่อโครงสร้างของตัวไฮดรอกซิอะพาไทท์ก็ยังเป็นสารละลายที่ต้องใช้น้ำเป็นส่วนผสมจึงเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ทำให้เกิดการเร่งกระบวนการละลายตัวของเม็ดปุ๋ยยูเรีย จากปัญหาดังกล่าวจึงได้มีการพัฒนาระบบการเคลือบปุ๋ยอีกแบบโดยใช้หลักการของสารเคลือบที่ไม่ละลายน้ำโดยใช้ไฮดรอกซิอะพาไทท์ที่ผ่านกรรมวิธีการฟอร์มตัวให้การเป็นผงไฮดรอกซิอะพาไทท์สำเร็จมาทำการผสมเป็นชั้นเคลือบเม็ดปุ๋ยยูเรีย พบว่ากระบวนการดังกล่าวให้ผลเป็นที่น่าพอใจโดยมีการเกาะตัวและกระจายบนพื้นผิวด้านนอกของเม็ดปุ๋ยในลักษณะที่ไม่ทำให้เม็ดปุ๋ยเกิดการละลายอันเนื่องมาจากความชื้นแต่ยังพบว่าหลังจากการทดลองแช่น้ำตัววัสดุไฮดรอกซิอะพาไทท์นั้นสามารถหลุดออกจากการยึดเกาะกับผิวของปุ๋ยยูเรียได้ในระยะเวลาหนึ่ง จึงทำให้ไม่สามารถรักษาหรือคงคุณสมบัติของการชะลอหรือความคุมอัตราการละลายของเม็ดปุ๋ยยูเรียได้เท่าที่ควร จากปัญหาดังกล่าวจึงได้มีการนำเอาวัสดุไบโอพอลิเมอร์มาผสมเคลือบในชั้นนอกสุดซึ่งสารดังกล่าวจะทำหน้าที่ในการยึดติดชั้นไฮดรอกซิอะพาไทท์เอาไว้ด้วยกัน อีกทั้งยังสามารถปกคลุมบริเวณพื้นผิวของเม็ดยูเรียได้อย่างทั่วถึงทุกบริเวณ คุณสมบัติอีกประการหนึ่งของวัสดุไบโอพอลิเมอร์ดังกล่าวคือเป็นชั้นฟิล์มที่ไม่ละลายน้ำในทันทีแต่จะมีการสลายตัวอย่างช้าๆจนทำให้มีรูพรุนขนาด 20-50 ไมโครเมตรเกิดขึ้นเป็นจำนวนมากดังจะเห็นได้จากภาพถ่ายความละเอียดสูงที่แสดงให้เห็นถึงพื้นที่ผิวของชั้นฟิล์มบนเม็ดปุ๋ยยูเรียว่ามีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก ซึ่งลักษณะและคุณสมบัติดังกล่าวเป็นคุณสมบัติที่เหมาะสมเป็นอย่างยิ่งในการชะลอการซึมผ่านของน้ำและหรือความชื้นเข้าไปในเม็ดปุ๋ยโดยต้องใช้ระยะเวลาเพื่อรอให้ชั้นฟิล์มสลายตัวจนเกิดเป็นรูพรุนขนาดเล็ก น้ำและความชื้นจึงสามารถเข้าไปในชั้นผิวในได้ ส่วนกลไกที่สองหลังจากน้ำเข้าไปในชั้นที่สองซึ่งเป็นไฮดรอกซิอะพาไทท์ได้แล้วนั้น ชั้นไฮดรอกซิอะพาไทท์ที่มีลักษณะโครงร่างตาข่ายจะทำให้เกิดการกักเก็บน้ำและความชื้นภายในอีกชั้นหนึ่งซึ่งชั้นนี้เองจะมีทั้งกระบวนการซึมผ่านและละลายเอาปุ๋ยยูเรียในรูปแบบของสารละลายออกมาซึ่งเป็นการแพร่ผ่านของสารที่มีความเข้มข้นมากไปยังสารที่มีความเข้มข้นน้อยโดยทำให้เกิดการซึมผ่านและแพร่ออกของสารอย่างค่อยเป็นค่อยไปในอัตราที่ต่ำ ซึ่งเป็นลักษณะจำเป็นที่ต้องการเพื่อทำให้พืชสามารถใช้ปุ๋ยยูเรียได้อย่างมีประสิทธิภาพ ลดอัตราการสูญเสียอันเนื่องมาจากการละลาย

ของปุ๋ยยูเรียที่เร็วเกินไปจนทำเกิดปรากฏการณ์ที่พืชใช้ปุ๋ยไม่ทัน รวมทั้งลดอัตราการตกค้างหรือเปลี่ยนสภาพของปุ๋ยยูเรียซึ่งอาจเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมอันเนื่องจากปริมาณตกค้างของปุ๋ยยูเรียที่มากเกินไปอีกทั้งยังเป็นการลดอัตราการประหยัดค่าใช้จ่ายของเกษตรกรด้วยอีกทางหนึ่ง

เอกสารอ้างอิง

Bigi, A., Panzavolta, S., and Roveri, N. (1998) Hydroxyapatite-gelatin films: a structural and mechanical characterization. Biomaterials 19: 739–744.

Boli, N., Mingzhu, L., Shaoyu L. (2009) Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations. Chemical Engineering Journal 155: 892–898.

Chang, TMS. (2003) Artificial cells for cell and organ replacements. Artificial Organs 28: 265-270.

Descamps, M., Hornez, J.C., and Leriche A. (2009) Manufacture of hydroxyapatite beads for medical applications. Journal of the European Ceramic Society 29: 369–375.

Francesco, P., Francesca, I., Umile, G., Spizzirri, G., Cirillo, M., and Nevio, P. (2008) Polymer in Agriculture: a Review. American Journal of Agricultural and Biological Sciences 3 (1): 299-314.

Maria, T.and Anna, J. (2002) Use of Polysulfone in Controlled-Release NPK Fertilizer Formulations. Journal of Agricultural and Food Chemistry 50: 4634-4639.

Nikolic, L., Ristic, I., Adnadjev ic, B., Nikolic, V., Jovanovic , J. and Stankovic, M. (2010). Novel Microwave- Assisted Synthesis of Poly (D, L-lactide): The Influence of Monom er/Initiator Molar Ratio on the Product Properties. Sensors 10, 5063-5073.

Patal. N., Best, S.M., Bonfield, W. (2002) A comparative study on the in vivo behavior of hydroxyapatite and silicon substituted hydroxyapatite granule. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 13: 1199-1206.

Shu, X.Z. and Zhu, K.J. (2002) The release behavior of brilliant blue from calcium-alginate gel beads coated by chitosan: the preparation method effect. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 53: 193-201.

Singthong, J., Ningsanond, S., Cui, S.W., and Goff, H.D. (2005). Extraction and physicochemical characterization of Krueo Ma Noy pectin. Food Hydrocolloids 19, 793-801.

Sivakumar, M. and Rao, K.P. (2002) Preparation, characterization and in vitro release of gentamicin from coralline hydroxyapatite–gelatin composite microspheres. Biomaterials 23: 3175–3181.

Sotomea, S., Uemurab, T., Kikuchic, M., Chen, J., Itoha, S., Tanaka, J., Tateishi, T. and Shinomiy, K. (2004) Synthesis and in vivo evaluation of a novel hydroxyapatite/collagen–alginate as a bone filler and a drug delivery carrier of bone morphogenetic protein. Materials Science and Engineering 24: 341–347.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Taqieddin, E. and Amiji, M. (2004) Enzyme immobilization in novel alginate-chitosan core-shell microcapsules. Biomaterials 25: 1937-1945.

Taqieddin, E., Lee, C. and Amiji, M. (2002) Perm-selective chitosan-alginate hybrid microcapsules for enzyme immobilization technology. Pharmaceutical engineering. 22: 1-3.

Zhang, J., Wanga, Q. and Wang, A. (2009) In situ generation of sodium alginate/hydroxyapatite nanocomposite beads as drug-controlled release matrices. Acta Biomaterialia. 6: 445-454.

Wong, T.W., Chan, L.W., Kho, S.B., Heng, P.W.S. (2002) Design of controlled-release solid dosage forms of alginate and chitosan using microwave. Journal of Controlled Release. 84: 99-114.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Curriculum vitae

Name: **Chokchai Wanapu (Intapruk)**

Sex: Male

Nationality: Thai

Religion: Buddhism

Home Address: 114/246 Ratchsima-Pakthongchai Road, Nong Ja Bok, Muang, Nakhon ratchasima 30000, Thailand.

Present Status: Associate Professor in Institute of Agricultural Technology, Suranaree University of Technology, Nakonratchasima 30000, Thailand.

Education Background and Experience:

From 1978 - 1982: B.Sc. (Chemistry) from Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiangmai University, Chiangmai, Thailand.

From 1982 - 1984: M.Sc. (Biochemistry) from Department of Biochemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok, Thailand.

From 1991 - 1994: Ph.D. (Engineering in Biotechnology) from Department of Biotechnology, Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka, Japan.

From 1996 – 1997: Head of Department of Biochemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hatyai, Songkla 90110, Thailand.

From 1997 – 1999: Director of Center of Scientific and Equipment, Walailak University, Nakonsritummarat 80000, Thailand.

From 1999 – 2001: Director of Technopolis, Suranaree University of Technology, Nakonratchasima 30000, Thailand.

From 2002 – 2005: Manager of SUT's Farm, Suranaree University of Technology, Nakonratchasima 30000, Thailand.

From 2006 – 2011: Chair, School of Biotechnology, Institute of Agricultural Technology, Suranaree University of Technology, Nakonratchasima 30000, Thailand.

Symposium:

Krongjai, T. and **Wanapu, C.** (2004) The transformation of chitinase gene into grape plants. The 4th National Symposium on Graduate Research. 94.

Usansa, U., **Wanapu, C.** and Boonkerd. N. (2004) Effect of alcoholic fermentation temperature on red wine flavor. The 4th National Symposium on Graduate Research. 124.

Wongkalasin, K., **Wanapu, C.** and Rodtong, S. (2004) Selection of maolactic bacteria for wine fermentation. The 4th National Symposium on Graduate Research. 128.

Kuapunyakoon, T., **Wanapu, C.**, Boonkerd, N. and Chervin,C. (2004) What is the gene which expression depends ethylene receptor inhibition in berry of Carbernet Sauvignon at veraison. The 4th National Symposium on Graduate Research. 93.

Cheunkum, O. and **Wanapu, C.** (2002) Production of Lactic acid from cassava solid waste.The 3rd National Symposium on Graduate Research.633-634.

Sripunya, P. and **Wanapu, C.** (2005) Selection of Yeast Strains Containing β-glucosidase for improving Aroma in Grape Wine. 31st Congress on Science and Technology of Thailand at Suranaree University of Technology, 18 – 20 October 2005, B0100.

Tasing, K., **Wanapu, C.**, Boonkerd, N., Wongkaew, S. (2005) Transformation of grape calli variety shiraz with Leucaena chitinase cDNA. 31st Congress on Science and Technology of Thailand at Suranaree University of Technology, 18 – 20 October 2005, B0109.

Wongkalasin, K., **Wanapu, C.** and Rodtong, S. (2005) Selection of malolactic bacteria for wine fermentation. 31st Congress on Science and Technology of Thailand at Suranaree University of Technology, 18 – 20 October 2005, B0116.

Lertpinyochaithaworn, N., Sripiromrak, A. and **Wanapu, C.** (2005) Ma-Maow wine production. 31st Congress on Science and Technology of Thailand at Suranaree University of Technology, 18 – 20 October 2005, B0139.

Usansa, U., **Wanapu, C.** and Boonkerd, N. (2005) Effect of alcoholic fermentation temperature on red wine flavor. 31st Congress on Science and Technology of Thailand at Suranaree University of Technology, 18 – 20 October 2005, F0028.

Wanapu, C., Rattana, P., Teaumroong, N. and Boonkerd, N. (2005) Success stories of stainable factory Management for the Thai traditional alcoholic beverage enterprises. In International Symposium on "Corporate sustainablility management – approaches and applications" 24-25 November 2005, Bangkok. Session 2B-3: 1-8.

Boonkerd N., Teaumroong, N., **Wanapu C.** and Chankhun Y. (2005) Application of Bio and Bioorganic fertilizers in organic farming systems for sustainable agriculture. In International Symposium on "Corporate sustainablility management – approaches and applications" 24-25 November 2005, Bangkok. Session 2B-4: 1-7.

Muaenjang, T. and **Wanapu, C.** (2006) The study of ethanol production of thermotolerant yeast S1 strain. The 11th Biological Science Graduate Congress, 15-17 December 2006 Bangkok.

Sripiromrak, A. and **Wanapu, C.** (2006) Isolation and classification of thermotolerant yeast for ethanol production. The 11th Biological Science Graduate Congress, 15-17 December 2006 Bangkok.

Wasuwan, R., Boonkerd, N. and **Wanapu, C.** (2006) Classification and nitrogen fixation efficiency analysis of *Azolla* species in rice fields of Thailand. The 11th Biological Science Graduate Congress, 15-17 December 2006 Bangkok.

Usansa, U., Wanapu, C. and N. Boonkerd (2005) Effect of alcoholic fermentation temperature on red wine flavor. 31st Congress on Science and Technology of Thailand, Chaing Mai, 2005.

Usansa U., Burberg, F. Geiger, E., Back W., Tea-umroong, N., **Wanapu, C**. Arendt, E. K., Kreisz, S. and Zarnkow, M. (2008) The use of response surface methodology to optimize malting conditions of two black rice varieties (*Oryza sativa* L. indica) as a raw material for gluten- free foods. First International Symposium on Gluten-Free Products and Beverages, Cork, Ireland, September 2008.

Usansa, U., Burberg, F. Geiger, E., Back W., Tea-umroong, N., **Wanapu, C**. Arendt, E. K., Kreisz, S. and Zarnkow, M. (2009) The optimization of malting condition for Thai rice. 10th RGJ- Congress. Pattaya, April 2009.

Usansa, U, Geiger, E., **Wanapu, C**. and Teaumroong, N. (2009) Improvement of nitrogenous content in wort produced from rice malt. ASBC Annual Meeting. Arizona, USA June 6-10, 2009.

Kongkaew, A., Wanapu, C. and Usansa, U. (2010) Response surface optimization of wort production for brewing from rice malt using commercial enzymes and malt barley. The 16th Asian Agricultural Symposium on Agricultural Technology: Sufficiency Agriculture, August 25 – 27, 2010, Faculty of Agricultural Technology, KMITL, Bangkok, Thailand.

Satsum, A, and **Wanapu, C**. (2010) FT-IR study for hydroxyapatite/alginate nanocomposite beads. The 3rd SUT Graduate Conference 2010, November 21 – 23, 2010, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima, Thailand.

Li, L., **Wanapu, C**., Huang, X., Huang Q., and Huang, T. (2010) Genetic variation of *Brassica napus* cultivars using SSR markers. The 3rd SUT Graduate Conference 2010, November 21 – 23, 2010, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima, Thailand.

Kongkaew, A., Wanapu, C., and Usansa, U. (2010) Beer production from rice malt based in pilot scale brewing : chemical and sensorial properties approach. The 3rd SUT Graduate Conference 2010, November 21 – 23, 2010, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima, Thailand.

Teaumroong, N., Wanapu, C., Chankum, Y., Arjharn, W., Sang-Arthit, S., Teaimthaisong, K. and Boonkerd, N. (2010) Production and application of bioorganic fertilizers for organic farming systems in Thailand: a case study. in: H. Insam, I. Franke-Whittle, M. Goberna (Eds.), Microbes at Work. Springer, Berlin Heidelberg, 293e312.

Pinpeangchan, S, And **Wanapu, C**. (2012) Controlled releasing of urea fertilizer by biodegradable polymer with convertional encapsulation. Burapha University International Conference 2012, July 9-11, 2012, Burapha University, Chonburi Thailand.

Ditsayabut, P., Kupittayanant P., and **Wanapu, C**. (2012) High selenium-Enriched Yeast Production. Burapha University International Conference 2012, July 9-11, 2012, Burapha University, Chonburi Thailand.

Muaenjang, T., Ponchana P., and **Wanapu, C**. (2012) Improved Enzymatic Hydrolysis of Cassava Residue by Polyethylene Glycol Addition. School of Biotech, IAT, SUT 1st International Colloquium, July 16-20, 2012, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima, Thailand.

Satsum, A, and **Wanapu, C**. (2012) FT-IR study for Aiginate/Hydroxyapatite/latex Nanocomposite Beads. School of Biotech, IAT, SUT 1st International Colloquium, July 16-20, 2012, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima, Thailand.

Pinpeangchan, S, And **Wanapu, C**. (2012) Controlled releasing of urea fertilizer by biodegradable polymer with convertional encapsulation. School of Biotech, IAT, SUT 1st International Colloquium, July 16-20, 2012, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima, Thailand.

Ditsayabut, P., Kupittayanant P., and **Wanapu, C**. (2012) High selenium-Enriched Yeast Production. School of Biotech, IAT, SUT 1st International Colloquium, July 16-20, 2012, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima, Thailand.

Pliansrithong P., Usansa U., and **Wanapu, C**. (2012) Protein Properties in Broken Rice for optimizing of Rice Ratio in Beer Production. School of Biotech, IAT, SUT 1st International Colloquium, July 16-20, 2012, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima, Thailand.

Lertpinyochaithaworn N, and **Wanapu, C**. (2012) Effect of ethanolic on black-kernal rice flavonoids character. School of Biotech, IAT, SUT 1st International Colloquium, July 16-20, 2012, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima, Thailand.

Scientific Publication:

Intapruk, C., Tirawanchai, N., Wilairat, P. and Panyim, S.* (1984) Application of cloned malaria parasite DNA in strain identification. Mahidol University Annual Research Abstracts 11, 297.

Intapruk, C. (1984) in Manual for international laboratory workshop "Genetic engineering techniques in tropical diseases research" to be published by WHO special programme for research and training in tropical diseases, 195-204.

Wilairat, P., Tirawanchai, N., **Intapruk, C.**, Tungpradubkul, S. and Panyim, S.* (1984) Strain characterization of human malaria parasite, *Plasmodium falciparum*, by the use of a cloned parasite DNA probe. Microbial utilization of renewable resources. 4, 210-213.

Tirawanchai, N., **Intapruk, C.**, Wilairat, P., Yuthavong, Y. and Panyim, S.* (1985) Cloning of repetitive DNA from *Plasmodium falciparum* and its use in strain and species identification. Mahidol University Annual Research Abstracts, 12, 250.

Intapruk, C. (1985) in Manual for national laboratory workshop "DNA cloning techniques" (in thai) to be published by the National Center for Genetic Engineering and Biotechnology, the Ministry of Science and Technology, 172-188.

Wilairat, P., Tirawanchai, N., **Intapruk, C.**, Tungpradabkul, S., Sertsrivanich, R., Panyim, S., Yuthavong, Y.* (1985) Recombinant DNA techniques as potential diagnostic means. Ann. Ist. Super. Sanita. 21, 299-305.

Sriroongrueng, W.* and **Intapruk, C.** (1989) The prenatal diagnosis of thalassemias (in Thai). Songkla Med. J. 6, 428-435.

Intapruk, C., Higashimura, N., Yamamoto, K., Okada, N., Shinmyo, A. and Takano M.* (1991) Nucleotide sequences of two genomic DNAs encoding peroxidase of *Arabidopsis thaliana*. Gene 98: 237-241.

Intapruk, C., Yamamoto, K., Fujiyama, K., Shinmyo, A. and Takano, M.* (1993) Cloning of cDNAs encoding two peroxidases of *Arabidopsis thaliana*. J Ferment Bioeng 75: 166-172.

Shinmyo, A., Fujiyama, K., Kawaoka, A. and **Intapruk, C.*** (1993) Structure and expression of peroxidase isozyme genes in horseradish and *Arabidopsis*. *In*: KG Welinder, SK Rasmussen, C Penel and H Greppin, eds, Plant Peroxidases Biochemistry and Physiology. Univ Geneva, Switzerland, pp 222-228.

Intapruk, C., Yamamoto, K., Sekine, M., Shinmyo, A. and Takano, M.* (1994) Regulatory sequences involved in the peroxidase gene expression in *Arabidopsis thaliana*. Plant Cell Reports 13: 123-129.

Intapruk, C., Takano, M. and Shinmyo, A.* (1994) Nucleotide sequence of a new cDNA for peroxidase from *Arabidopsis thaliana*. Plant Physiol. 104: 285-286.

Wanapu, C. and Shinmyo, A.* (1996) *cis*-Regulatory of the peroxidase gene in *Arabidopsis thaliana* involved in root specific expression and responsiveness to high-salt stress. Ann New York Acad Sci. 782 (12): 107-114.

Kanchanatawee, S.*, **Wanapu, C.** and Ketudat-Cairns, M. (2000) Biotechnology postgraduate program in Thailand. Thai J. Biotechnol. 2, 55-62.

Sripo, T., Phongdara, A.*, **Wanapu, C.** and Caplan, A.B. (2002) Screening and characterization of aldehyde dehydrogenase gene from *Halomonas salina* strain AS11. J. Biotech. 95, 171-179.

Kuapunyakoon, T. and **Wanapu, C.*** (2003) Effects of diammonium phosphate (DAP) supplementation on growth rate and ethanol production of *Saccharomyces cereviseae* K1-V1116 in tamarind wine. Suranaree J. Sci. Technol. 10: 147-151.

Sripunya, P., **Wanapu, C.** and Boonkerd, N.* (2005) Effect of β -glucosidase enzyme in *Saccharomyces cerevisiae* on aroma production during mango (Chok-anan) wine fermentation. Thai J. Biotechnol. 6: 50-56.

Usansa, U., Sompong, N., **Wanapu, C.,** Boonkerd, N. and Teaumroong, N.* (2009) The influences of steeping duration and temperature on the α- and β - amylase activities of six Thai rice malt cultivars (*Oryza sativa* L. indica). J. Inst. Brew. 105 (2) 140-147.

Wanapu, C.*, Sripiromrak, A. and Muaenjang, T. (2009) Ethanol production by *Thermotolerant issatchenkia* spp. S1. Biomolec. Engineer. 25, 2-4.

Teaumroong, N.*, **Wanapu, C**., Chankum, Y., Arjharn, W., Sang-Arthit, S., Teaimthaisong, K. and Boonkerd, N. (2010) Production and application of bioorganic fertilizers for organic farming systems in Thailand: A case study. In: Insam, H. , Franke-Whittle, I. and Goberna, M. (eds). Microbs at work: from wastes to resources. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 294-296.

Usansa, U., Burberg, F., Geiger, E.*, Back, W., **Wanapu, C.,** Arendt, E.K., Kreisz, S., Boonkerd, N., Teaumroong, N. and Zarnkow, M. (2011) Optimization of malting for two black rice varieties, black non-waxy rice and black waxy rice (*Oryza sativa* L. Indica). J. Inst. Brew. 117(1), 39–46.

Vechklang, K., Boonanuntanasarn, S. Ponchunchoovong, S., Pirarat N. and **Wanapu, C.*** (2011) The potential for rice wine residual as an alternative protein source in a practical diet for Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) at the juvenile stage. Aqua. Nut., 17(6), 685-694.

Li L., **Wanapu, C.***, Huang, X., Huang, T., Li, Q., Peng, Y. and Huang, G. (2011) Comparison of AFLP and SSR for Genetic Diversity Analysis of *Brassica napus* Hybrids. J. Agri. Sc. 3(3), 101-110.

Boonterm, C., **Wanapu, C**., Silapapun, A. and Boonkerd, N.* (2011) Effects of nitrogen, potassium fertilizdf, and clusters per vine on anthocyanins content in cabernet sauvignon wine. Suranaree J. Sci. Technol. 18(1), 41-54.

Li, L., Huang, X., **Wanapu, C**., Li, Q., Huang, G. and Huang, T.* (2011) Genetic diversity analysis of 25 rapeseed varieties from Guizhou rapeseed regional test by SSR marker. Guizhou Agri. Sc. 11, 1-4 (in Chinese).

Wanapu, C.*, Sripunya, P. and Boonkerd, N. (2012) Selection of yeast strains β-glucosidase for improving wine aroma. J. Agri. Sc. Technol. B, 2, 691-702.

Kongkaew, A., Usansa, U. and **Wanapu, C.*** (2012) Optimisation of wort production from rice malt using enzymes and barley malt. Af. J. Biotech. 11, 9941-9949.

Kongkaew, A., Usansa, U. and **Wanapu, C.*** (2012) Beer Production from Rice Malt Based in Pilot-scale: Volatile Compounds and Sensorial Properties Analysis. (Thai) Tech. Ed. J KMUT-NB. 3(1), 86-94.

Vechklang, K., Lim, C., Boonanuntanasarn, S., Welker, T., Ponchunchuwong, S., Klesius, P.H. and **Wanapu, C.*** (2012) Growth performance and resistance to Streptococcus iniae of juvenile Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) fed diets supplemted with GroBiotic-A and Brewtech dried brewers yeast. J App. Aqua. 24, 183-198.

Pliansrithong, P., Usansa, U.* and **Wanapu, C.** (2013) Increasing of Nitrogenous Substances in Wort by Using Commercial Enzymes and Modifying Mashing Method. Inter. J. Biosci. Biochem. Bioinfor. 3 (4),404-407

Pinpeangchan, S. and **Wanapu, C.*** (2015) Impact of Nitrogen Fertilizer (Encapsulated Urea Fertilizer) in Process of Controlled-Release Their Effect on Growth of Chinese Kale (*Brassica alboglabra* Bailey). Glo. Adv. Res. J. Agric. Sci. 4(4), 173-181.

Yuyuen, P., Boonkerd, N. and **Wanapu, C.*** (2016) Effect of grape berry quality on wine quality. Suranaree J. Sci. Technol. (Accepted)

Patents: 3 Thai patents and 3 Trade Secrets.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี