



ไทเทเนียมไดออกไซด์: วัสดุฆ่าเชื้อแบคทีเรีย Titanium Dioxide: Antibacterial Material

ชลดา อีรการณวงศ์¹

บทคัดย่อ

เมื่อไม่นานมานี้มีการนำวัสดุที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรไปใช้ฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ประสบความสำเร็จ ในบรรดาออกไซด์ของโลหะต่างๆ พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารที่น่าสนใจ เนื่องจากมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียเมื่อใช้วัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างผลึก องค์ประกอบของเฟส ความเข้มข้น และการเจือด้วยไอออนของโลหะ โดยทั่วไปพบว่ากลไกการฆ่าเชื้อแบคทีเรียเกี่ยวข้องกับไฮดรอกซิลเรดิคัลทำปฏิกิริยากับหมู่อะมิโนของโมเลกุลของกลุ่มของจุลินทรีย์เป็นผลให้เซลล์เมมเบรน ถูกทำลายและเป็นสาเหตุให้เซลล์ตายในที่สุด

ABSTRACT

The application of nanomaterials in the antibacterial field has emerged as a successful technology in recent years. Among the metal oxide, titanium dioxide (TiO_2) has been found highly attractive due to its potential photocatalytic under ultraviolet. The antibacterial activity by using of TiO_2 nanomaterials depends on the particle size, morphology, crystalline structure, phase composition, concentration and the used of doping metal ion. Generally, the antibacteria mechanism of TiO_2 involved with the hydroxyl free radical interact with amino group in the molecule of microorganism, resulting in cell membrane damage, cause cell death.

คำสำคัญ: ไทเทเนียมไดออกไซด์ สารต้านแบคทีเรีย วัสดุนาโน ตัวเร่งปฏิกิริยา

Keywords: Titanium dioxide, Antibacterial, Nanomaterials, Catalyst

¹สาขาวิชาเคมี ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์

บทนำ

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่นิยมใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาย่อยสลายด้วยแสงอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.2 eV ซึ่งจำเพาะทั้งกับแสงยูวีเอและยูวีบี ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายภายใต้แสงสูง ส่วนใหญ่ไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปผลึกอะนาเทสและรูไทล์นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง มีรายงานว่าประสิทธิภาพของโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปผลึกอะนาเทสเหนือกว่ารูไทล์เพราะมีอัตราการกลับไปรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole recombination) น้อยกว่า อีกทั้งยังมีความสามารถในการดูดติดสารบนผิวสูงกว่ารูไทล์ นอกจากนี้หากเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วย โลหะ เช่น เหล็ก ดีบุก หรือโครเมียม จะช่วยเพิ่มการถ่ายเทอิเล็กตรอนของไทเทเนียมให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้ เพราะโลหะที่เจือในไทเทเนียมไดออกไซด์จะกักอิเล็กตรอนที่กระตุ้นแล้วไม่ให้กลับไปโฮล หรืออาจช่วยให้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดอนุภาคลดลง ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น หรือเป็นการเพิ่มตำแหน่งที่ว่างไว (active site) ในโครงสร้างของสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ (Wang et al., 2005; Egerton et al., 2006) อย่างไรก็ตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาของไทเทเนียมไดออกไซด์ผสมจะต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะเจือ ที่ผ่านมามีการนำไทเทเนียม ไดออกไซด์ไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ เช่น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (Ou et al., 2006; Sun et al., 2004) เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ (Almedis et al., 2004) เป็นขั้วแอโนดในลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ (Bao et al., 2007) เป็นตัว

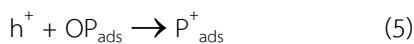
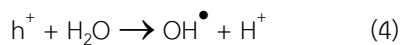
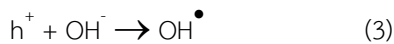
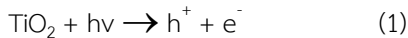
ตรวจวัดความชื้น ไอร์เรทยาของสารอินทรีย์ และก๊าซชนิดต่าง ๆ (Chen et al., 2004; Bao et al., 2007; Otaka et al., 2004) เป็นส่วนประกอบของสีสำหรับทาอาคารบ้านเรือน (Dhang et al., 2004) และใช้เป็นสารเคลือบวัสดุหรือสีเพื่อป้องกันแบคทีเรีย (Egerton et al., 2005)

1. กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง

สารตัวนำและกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานอยู่ 2 แถบ คือ แถบเวเลนซ์ (valence band) และแถบการนำไฟฟ้า (conduction band) โดยสารทั้ง 2 ประเภทมีความแตกต่างกันคือ หากเป็นสารตัวนำ แถบทั้งสองจะอยู่ติดกัน แต่สารกึ่งตัวนำจะมีแถบช่องว่างพลังงาน (band gap) คั่นอยู่ระหว่างแถบพลังงานทั้งสอง กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เริ่มจากเมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงาน อิเล็กตรอนที่สถานะพื้นจะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ไปยังแถบกระตุ้น หรือแถบการนำไฟฟ้านั่นเอง และทิ้งช่องว่างอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ไว้ เรียกว่า โฮล (hole) ซึ่งมีประจุบวก ส่วนอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้านั้นจะสามารถกลับมาอยู่ในสถานะเดิมได้อีก เรียกว่า รีคอมบิเนชัน (recombination)

โดยปกติระดับพลังงานที่ต่ำที่สุดของแถบการนำไฟฟ้าจะเป็นระดับของศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (excited electron) ในทางกลับกันระดับพลังงานที่สูงที่สุดของแถบเวเลนซ์จะเป็นระดับศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโฮลที่เหลืออยู่ จากที่กล่าววาระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำต่างจากโลหะ เพราะมีช่องว่างของระดับพลังงานคั่นอยู่ ทำให้ทั้งอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นและโฮลมีระยะเวลาเพียงพอในการเคลื่อนที่ผ่านไปยังพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและ

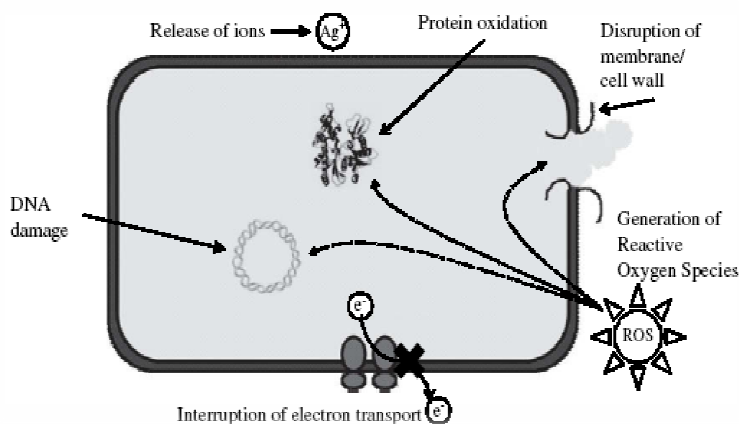
เกิดปฏิกิริยาในที่สุด เมื่อฉายแสงยูวีไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ จะทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) และประจุลบของซูเปอร์ออกไซด์ แอนไอออน (superoxide anion) ซึ่งสารตระกูลดังกล่าวเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง สามารถทำลายโครงสร้างและยับยั้งชีวเคมีของแบคทีเรียและเซลล์ที่ติดเชื้อไวรัส หรือจะทำให้สารประกอบอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในที่สุด กลไกการย่อยสลายแสดงดังสมการต่อไปนี้



เมื่อ OP_{ads} คือ สารมลพิษอินทรีย์ (organic pollutant) ที่ดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์

มีการศึกษาอย่างต่อเนื่องเกี่ยวกับการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับฆ่าเชื้อแบคทีเรีย ทั้งแบคทีเรียชนิดแกรมบวกและแกรมลบ (Matsunaga et al., 1985) กลไกการย่อยสลายเชื้อแบคทีเรียจะเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นหากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีขนาดอนุภาคเล็ก ย่อมมีพื้นที่ผิวในการดูดซับเชื้อแบคทีเรียมาก ประสิทธิภาพในการย่อยสลายจึงสูงขึ้นตามไปด้วย (Amin et al., 2009) อนุมูลอิสระที่เกิดจากปฏิกิริยา เช่น อนุมูลออกซิเจนที่ว่องไว (reactive oxygen species, ROS) จะทำลายผนังเซลล์และเซลล์เมมเบรนของเชื้อแบคทีเรีย ทำให้เซลล์แตกและของเหลวภายในรั่วไหลออกมา (Egerton et al., 2005) เป็นเหตุให้เชื้อแบคทีเรียตายในที่สุด รูปที่ 1 แสดงกลไกการฆ่าเชื้อแบคทีเรียเมื่อใช้ออนุภาคเงินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 1 แสดงกลไกการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย (ที่มา: Li et al., 2008)

จากผลการศึกษาของ Xu และ คณะ (2004) ที่นำฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียชนิด *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* และ *Streptococcus faealis* พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรียได้จึงเกิดโซนใสในบริเวณที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ ต่อมา Xu et al. (2006) ศึกษาปฏิกิริยาการย่อยสลายเชื้อแบคทีเรียชนิด *Pseudomonas aeruginosa* และ *Bacillus subtilis* โดยใช้ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงยูวีเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลายเชื้อแบคทีเรียด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคขนาดต่างกัน และศึกษาผลของความหนาของฟิล์มที่ใช้พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าและฟิล์มที่มีความหนาบางกว่าจะมีประสิทธิภาพในการย่อยสลาย *Pseudomonas aeruginosa* และ *Bacillus subtilis* ได้ร้อยละ 95 และ 75 ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการศึกษาผลการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอยู่บนแผ่นซิลิกาเพื่อใช้ฆ่าเชื้อแบคทีเรียแกรมลบชนิด *Escherichia coli* และ *Pseudomonas aeruginosa* และแบคทีเรียแกรมบวกชนิด *Staphylococcus aureus* และ *Streptococcus faealis* ซึ่งพบว่าหมู่ไฮดรอกซิลเรดิคัลที่เกิดจากปฏิกิริยาสามารถย่อยสลายเชื้อแบคทีเรียเหล่านี้ได้ นอกจากนี้ยังมีรายงานที่ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์มาใช้ในการย่อยสลายเชื้อแบคทีเรียที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้งจากการปลูกถั่วอก พบว่าหลังผ่านการฆ่าเชื้อด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ น้ำทิ้งมีจำนวนแบคทีเรียและมีค่า BOD ลดลง ดังนั้นจึงสามารถนำน้ำทิ้งผ่านกระบวนการบำบัดหมุนเวียนกลับไปใช้ในการเพาะปลูกใหม่ได้ (Seoun et al.,

2002) นอกจากนี้ปัจจัยเรื่องขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์แล้ว ลักษณะความเป็นผลึก ขนาดอนุภาค ลักษณะเพส และการเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยออกไซด์อื่น ๆ ยังเกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ความเป็นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ซึ่งหากเปรียบเทียบระหว่างวิธีการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมที่ไม่มีการเติมอัลคอกไซด์กับวิธีการสังเคราะห์แบบใหม่ที่เติมอัลคอกไซด์ พบว่าวิธีแบบใหม่ที่เติมอัลคอกไซด์จะให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์สูงกว่า (Watson, 2003) เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มี 3 เฟสคืออะนาเทสรูไทล์ และบรูคไคน์ และยังไม่สามารถสรุปได้ว่าลักษณะของเพสชนิดใดมีประสิทธิภาพต่อการย่อยสลายเชื้อแบคทีเรียได้ดีที่สุด มีบางรายงานพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีผลึกอะนาเทสจะมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสูงกว่ารูปผลึกรูไทล์ เพราะคาดว่าผลึกรูไทล์เกิดการสูญเสียพื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากใช้อุณหภูมิขณะสังเคราะห์สูงมากกว่าการสังเคราะห์ผลึกอะนาเทส

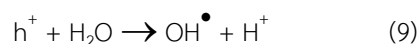
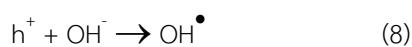
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ผสม

การศึกษาที่ผ่านมานอกจากจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อฆ่าเชื้อแบคทีเรียแล้วยังมีรายงานที่ศึกษาผลของประสิทธิภาพการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยการเจือด้วยโลหะต่าง ๆ เช่น เงิน เหล็ก และดีบุก เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย เพราะการเจือด้วยโลหะจะทำให้เกิดตำหนิในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นจึงมีพื้นที่ผิวในการย่อยสลายเพิ่มขึ้น เช่น การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยอนุภาคเงินซึ่งคาดว่าไอออนเงินจะทำปฏิกิริยากับกำมะถัน ออกซิเจน และ

ไนโตรเจนซึ่งเป็นองค์ประกอบของโมเลกุลของเชื้อแบคทีเรียและทำให้เซลล์เสียหายได้ ที่ผ่านมามีรายงานวิจัยอย่างต่อเนื่องที่ประยุกต์ใช้ไทเทเนียมที่เจือด้วยโลหะเงิน เช่น Amin et al. (2009) ศึกษาการฆ่าเชื้อ *Escherichia coli* พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมีประสิทธิภาพมากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อศึกษาถึงผลของอุณหภูมิการแคลไซต์ระหว่าง 300 และ 500 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น และทำให้ผลึกบางส่วน ห่อหุ้มอนุภาคเงินไว้ จึงเป็นการลดประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อของโลหะเงิน นอกจากนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยายังเกี่ยวข้องกับ การที่อนุภาคเงินทำหน้าที่ปิดกั้นการเชื่อมต่อระหว่างชั้นของผนังเซลล์แบคทีเรีย ดังนั้นผนังเซลล์จึงไม่แข็งแรงและทำให้เซลล์แตกได้ง่ายขึ้น หรือเกี่ยวข้องกับ การเกิดอนุมูลอิสระของอนุภาคเงินทำให้อนุมูลของตัวเร่งปฏิกิริยาหลักและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือไปมีเพิ่มขึ้นจึงเพิ่มประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยสารออกไซด์อื่น ๆ นอกจากจะช่วยให้เพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แล้ว ยังพบว่ายังช่วยลดอัตราการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลได้ ดังงานวิจัยของ Liu et al. (2011) ที่ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยกราฟีนออกไซด์เพื่อฆ่าเชื้อ *Escherichia coli* พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมีประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้สูงภายใต้แสงสียูวี หรือการเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยดีบุกออกไซด์ ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$) ค่าพลังงานช่องว่างของไทเทเนียมไดออกไซด์เท่ากับ 3.2 ส่วนดีบุกออกไซด์เท่ากับ 3.8 ซึ่งต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้ตำแหน่งแถบการนำไฟฟ้าของดีบุกออกไซด์มีค่าต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่ออิเล็กตรอนของไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้าของ

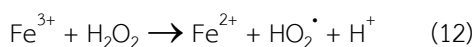
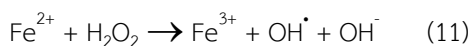
ดีบุกออกไซด์ซึ่งมีพลังงานน้อยกว่าและจะถูกกักเก็บไว้ที่ผิวของดีบุกออกไซด์ ดังนั้นจึงช่วยลดระยะเวลาในการกลับมารวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล จึงทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นมีระยะเวลาสั้นลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสูงขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้ยังมีการเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงชนิดเดียวและฟิล์มที่เจือด้วยดีบุกพบว่าฟิล์มผสมมีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* มากกว่าเพราะมีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น (Zhang and Wen, 2007)

การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วย Fe^{3+} สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายได้ เนื่องจากไอออนของโลหะทรานซิชันจะลดพลังงานช่องว่าง (bandgap energy) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ และนอกจากนี้ยังทำให้ค่าการดูดกลืนแสงเลื่อนไปในช่วงความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นหรือสามารถเกิดปฏิกิริยาในช่วงที่ตามองเห็น (visible) กลไกการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนเหล็กแสดงดังต่อไปนี้

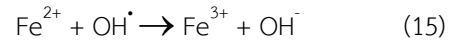
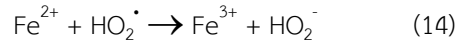
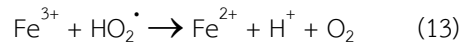


มีรายงานว่า มีหลายสาเหตุที่การเจือตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยไอออนเหล็กทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายเพิ่มขึ้น เช่น ไอออนของเหล็กจะเป็นตัวยับยั้งไม่ให้อิเล็กตรอนกับโฮลรวมตัวกันหรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยแสงขึ้นอยู่กับ การถ่ายโอนประจุจากไทเทเนียมไดออกไซด์ไปยังออกซิเจน ซึ่งไอออนโลหะที่เกาะอยู่บนผิวหน้าของ

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยัง O_2 (สมการที่ 10) หรือการเจือด้วยไอออนเหล็กจะช่วยลดอัตราการรวมกันระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮล ทำให้ไฮดรอกซิลเรดิคัลที่เกิดขึ้นมีเพิ่มขึ้น จึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์แบคทีเรีย (Egerton et al., 2005) นอกจากนี้ยังพบอีกว่าประสิทธิภาพในการย่อยสลายของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือด้วยไอออนเหล็กเกี่ยวข้องกับกลไกการย่อยสลายโดย Photo-Fenton reaction ซึ่งเกิดจากการแตกพันธะของโมเลกุลจากการดูดกลืนพลังงานแสงทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล เช่น การแตกพันธะของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล เนื่องจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของไอออนเหล็ก โดย ferrous iron (II) จะถูกออกซิไดซ์ด้วย H_2O_2 ได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล ไฮดรอกซิล-แอนไอออน และไอออนเหล็กที่มีประจุเท่ากับ 3 (ferric iron (III)) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับ H_2O_2 ได้เปอร์ออกไซด์เรดิคัล โปรตอน และไอออนเหล็ก ที่มีประจุเท่ากับสอง ซึ่งไฮดรอกซิลเรดิคัลที่เกิดขึ้นมีความสามารถในการออกซิไดซ์สูงภายใต้สภาวะที่เป็นกรด ปฏิกิริยาดังกล่าวจึงถูกนำมาประยุกต์ใช้ทางด้านสิ่งแวดล้อมและอุตสาหกรรมเพื่อย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำบางชนิดได้ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับ Photo-Fenton แสดงดังสมการที่ 11-12 (Siriwong et al., 2012)

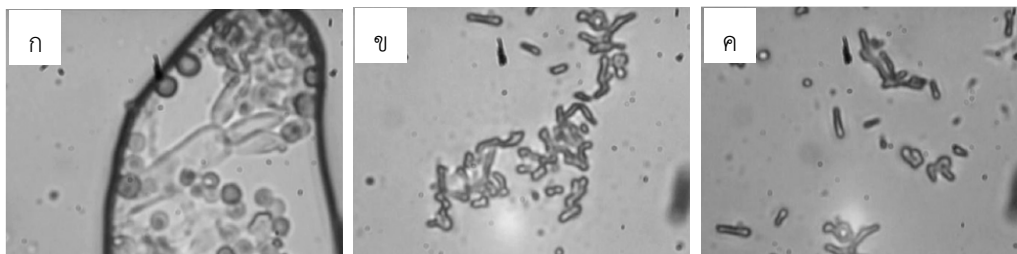


จากสมการข้างต้น จะเห็นว่า Fe^{2+} และ Fe^{3+} อยู่ในระบบตลอดเวลา ซึ่งไอออนดังกล่าวเกิดจากหลายปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องต่อไปนี้ (สมการที่ 13-15) ดังนั้นหากในระบบยังมี H_2O_2 อยู่จะสามารถเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลเกิดขึ้นในระบบได้ตลอดเวลา



การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวาเนเดียมเพื่อใช้ฆ่าเชื้อแบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* (DH 5a) และ *Bacillus megaterium* (QM B1551) จากนั้นวัดอัตราการรอดชีวิตของเชื้อแบคทีเรียทั้ง 2 ชนิดโดยคำนวณจากจำนวนเซลล์ที่สามารถสร้างโคโลนีได้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม/วาเนเดียมสามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียทั้ง 2 ชนิดได้ (Guifen et al., 2005) Qian et al. (2011) ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของเส้นใยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโคโคซานและสารฆ่าเชื้อราเพื่อใช้ฆ่าเชื้อ *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* และ *Aspergillus niger* จากผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างของเซลล์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่าโครงสร้างเซลล์ *Aspergillus niger* ยังคงลักษณะเดิมแม้สัมผัสกับเส้นใยที่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเป็นระยะ 2 ชั่วโมง ดังรูปที่ 2ก. และพบว่าโครงสร้างของเซลล์เริ่มเปลี่ยนแปลงเมื่อสัมผัสกับเส้นใยที่ผสมโคโคซานและเส้นใยที่ผสมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ผสม ดังรูปที่ 2ข. และ 2ค. ตามลำดับ ซึ่งสามารถอธิบายกลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาได้คือ โคโคซานซึ่งเป็นสารที่มีอิเล็กตรอนอิสระบนหมู่อะมิโนสามารถทำลายเซลล์เมมเบรนของเชื้อแบคทีเรียได้ด้วยแรงทางไฟฟ้า (electrostatic force) ในขณะเดียวกันไฮดรอกซิลเรดิคัลจะออกซิไดซ์เซลล์เมมเบรนชั้นนอกสุดซึ่งประกอบด้วยพันธะไม่อิ่มตัวเชื่อมต่อกันของเชื้อแบคทีเรีย จากการทำงานร่วมกันระหว่างโคโคซานและไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้โครงสร้างของเซลล์แตกและของเหลวภายในรั่วไหลออกมาก ส่งผลให้เซลล์ตายใน

ที่สุด ตารางที่ 1 แสดงเชื้อแบคทีเรียชนิดต่างๆที่ถูกย่อย โทเทเนียมไดออกไซด์ผสมในปฏิกิริยาย่อยสลายด้วย สลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโทเทเนียมไดออกไซด์และ แสง



รูปที่ 2 แสดงลักษณะของโครงสร้างเซลล์ *A. niger* เมื่อสัมผัสกับ (ก) เส้นใย (ข) เส้นใยผสมโคโตซาน และ (ค) เส้นใยผสมโทเทเนียมไดออกไซด์ (ปรับปรุงจาก Qian et al. (2011))

ตารางที่ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโทเทเนียมไดออกไซด์ และโทเทเนียมไดออกไซด์ผสมที่สามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียแต่ละชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เชื้อแบคทีเรีย	อ้างอิง
TiO ₂ -Sn ⁴⁺ (thin film)	<i>Escherichia coli</i> , <i>Staphylococcus aureus</i>	Sayilkan et al. (2009)
TiO ₂ , ZnO (suspension)	<i>Staphylococcus aureus</i>	Palominos et al. (2009)
Nd:I:TiO ₂	<i>Escherichia coli</i> , <i>Staphylococcus aureus</i>	Jiang et al. (2010)
Ag/TiO ₂	<i>Escherichia coli</i>	Ashkarran et al. (2011)
Ag/TiO ₂	<i>Escherichia coli</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Li et al. (2011)
Ag/TiO ₂ /nylon-6 (mat)	<i>Escherichia coli</i>	Pant et al. (2011)
TiO ₂	<i>Escherichia coli</i>	Caballero et al. (2009)
TiO ₂ (thin film)	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Amézaga-Madrid et al. (2003)
TiO ₂ /Cu (thin film)	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Mungkalasiri et al. (2009)
N-TiO ₂	<i>Bacillus subtilis varniger</i>	Ming-Fang et al. (2006)
TiO ₂ /CuO	<i>Escherichia coli</i>	Ditta et al. (2008)
TiO ₂ (Polymer-oxide thin films)	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Escherichia faecalis</i>	Kubacka et al. (2009)

5. บทสรุป

ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลเรดิคอลที่มีคุณสมบัติออกซิไดซ์เชื้อแบคทีเรีย โดยเริ่มจากการทำลายผนังเซลล์และเซลล์เมมเบรน จากนั้นเซลล์จะแตกและของเหลวภายในเซลล์จะรั่วออกมาภายนอกและทำให้เซลล์ตายในที่สุดเพื่อเป็นการเพิ่มคุณสมบัติในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียให้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นจึงมีการสังเคราะห์อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะชนิดต่างๆ เพื่อเพิ่มอนุพลอิสระที่ทำหน้าที่ย่อยสลายเชื้อแบคทีเรีย นอกจากนี้ยังเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีความสามารถในการดูดซับเชื้อแบคทีเรียได้เพิ่มมากขึ้น และยังพบอีกว่าการเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะบางชนิดเช่นเงินยังช่วยลดอัตราการรวมกันระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้อีกด้วย ซึ่งส่งผลให้เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายเชื้อแบคทีเรียให้ดียิ่งขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- Almeida, P.D., Deelen, J.V., Catry, C., Sneyers, H., Pataki, T., Andriessen, R., Roost, C. V. and Kroon, J. M. (2004). Microstructure characterization of titanium dioxide nanodispersions and thin films for dye-sensitized solar cell devices. *Appl. Phys. A-Mater.* 79: 1819-1828.
- Almedis, P. D., Van Deelen, J., Catry, C., Sneyers, H., Pataki, T., Andriessen, R., Van Roost, C. and Kroon, J.M. (2004). Microstructure characterization of titanium dioxide nanodispersions and thin films for dye-sensitized solar cell devices. *Appl. Phys. A-Mater.* 79: 1819-1828.
- Amezaga-Madrid, P., Silveyra-Morales, R., CordobaFierro, L., Nevarez Moorillon, G. V., Miki Yoshida M., Orrantia-Borunda, E., and Solis, F.J. (2003). TEM evidence of ultrastructural alteration on *Pseudomonas aeruginosa* by photocatalytic TiO₂ thin films. *J. Photochem. Photobiol. B.* 70 (1): 45-50.
- Amin, S. A., Pazouki, M., and Hosseinnia, A., (2009). Synthesis of TiO₂-Ag nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against *E.Coli*. *Powder Technology.* 196: 241-245.
- Ashkarran, A. A., Aghigh, S. M., Kaviani-pour M. and Farahani N. J. (2011). Visible light photo- and bioactivity of Ag/TiO₂ nanocomposite with various silver contents. *Cur. Appl. Phys.* 11(4): 1048-1055.
- Bao, S-J., Bao, Q-L., Li, C-M. and Dong, Z-L. (2007). Novel porous anatase TiO₂ nanorods and their high lithium electroactivity. *Electrochem. Commun.* 9: 1233-1238.
- Caballero, L., Whitehead, K.A., Allen N.S., and Verran, J. (2009). Inactivation of *Escherichia coli* on immobilized TiO₂ using fluorescent light. *J. Photochem. Photobiol. A.* 202(2-3): 92-98.
- Chen, G., Luo G., Yang, X., Sun, Y. and Wang, J. (2004). Anatase-TiO₂ nano-particle preparation with a micro-mixing technique and its photocatalytic performance. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 380: 320-325.
- Dhange, S. R., Chou be, V. D., Samuel V. and Ravi, V. (2004). Synthesis of Nanocrystalline TiO₂ at 100°C. *Mater. Lett.* 58: 2310-2313.
- Ditta, I. B., Steele, A., Liptrot, C., Tobin, J., Tyier, H., Yates, H.M., Sheel, D.W., and Foster, H.A. (2008). Photocatalytic antimicrobial activity of thin surface films of TiO₂, CuO and TiO₂/CuO dual layers on *Escherichia coli* and

- bacteriophage T4. Appl. Microbiol Biotechnol. 79: 127-133.
- Egerton, T.A., Kosa, S.A.M. and Christensen, P.A. (2006). Photoelectrocatalytic disinfection of *E.coli* suspensions by iron doped TiO₂. Phys. Chem. Chem. Phys. 8: 398-406.
- Guifen, F., Patricia, S. V. and Chiu-Tsu, L. (2005). Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coating, J. Phys. Chem. 109(18): 8889-8898.
- Jae-Seoun, H. and Youngjin, K. (2002). Bactericidal activity and water purification of immobilized TiO₂ photocatalyst in bean sprout cultivation. Biotechnology Letters. 24: 23-25.
- Jiang, X., Yang, L., Liu, P., Li, X. and Shen, J. (2010). The photocatalytic and antibacterial activities of neodymium and odine doped TiO₂ nanoparticles. Colloid Surf B. 79(1): 69-74.
- Kubacka, A., Frerer, M., Cerrada, M.L., Serrano, C., Sanchez-Chaves, M., Fernadez-Garcia, M., Andres A.d., Rioboo, R. J. J., Fernandez-Martin, F. and Fernadez-Garcia, M. (2009). Boosting TiO₂-anatase antimicrobial activity: Polymer-oxide thin films. Appl. Catal B. 89: 441-447.
- Li, G., Liu, H., Zhao, H., Gao Y., Wang J., Jiang H. and Boughton R.I. (2011). Chemical assembly of TiO₂ and TiO₂@Ag nanoparticles on silk fiber to produce multifunctional fabrics. J. Coll. Inter. Sci. 358(1): 307-315.
- Li, Q., Mahendra, S., Lyon D.Y., Brunet, L., Liga, M.V., Li, D. and Alvarez, P. J.J. (2009). Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. Water Res. 42: 4591-4602.
- Liu, J., Liu, L., Bai, H., Wang, Y. and Sun, D. D. (2011). Gram-scale production of graphene oxide-TiO₂ nanorod composites: Towards high-activity photocatalytic materials. Appl. Catal. B: Environ. in press.
- Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T. and Wake H. (1985). Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders FEMS Microbiol. Lett. 29(1-2): 211-214.
- Ming-Fang X., Shan, L., Xin-man, C. and Yan-zhi P. (2006). Studies on characteristic of nanostructure of N-TiO₂ thin films and photo-bactericidal action. J. Zhejiang Univ Science B. 7(7): 586-590.
- Mungkalasiri, J., Bedel, L., Emieux, F., Dore, J., Renaud, F.N.R. and Maury F. (2009). DLI-CVD of TiO₂-Cu antibacterial thin films: Growth and characterization. Surf. Coat Technol. 204(6-7): 887-892.
- Necula, B. S., Fratila-Apachitei, L. E., Zaat, S. A. I., Apachitei, I. and Duszczuk, J. (2009). In vitro antibacterial activity of porous TiO₂-Ag composite layers against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*, Acta Biomaterialia. 5: 3573-3580.
- Otaka, H., Kira, M., Yano, K., Ito, S., Mitekura, H., Kawata, T. and Matsui, F. (2004). Multi-colored dye-sensitized solar cells J. Photoch. Photobio. A. 164: 67-73.
- Ou, Y., Lin, J., Fang, S. and Liao, D., (2006). MWNT-TiO₂: Ni composite catalyst: a new class of catalyst for photocatalytic H₂ evolution from water under visible light illumination. Chem. Phy. Lett. 429: 199-203.
- Palominos, R. A., Mondaca, M.A., Giraldo, A., Penuela, G., Perez-Moya, M. and Mansilla H.D. (2009). Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO

- suspensions. *Catalysis Today* 144(1-2): 100-105.
- Pant, H. R., Pandeya, D.R., Nam, K. T., Baek, Woo-il, Hong, S.T. and Kim H.Y. (2011). Photocatalytic and antibacterial properties of a TiO₂ /nylon-6 electrospun nanocomposite mat containing silver nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 189 (1-2): 465-471.
- Qian, T., Su, H. and Tan, T. (2011). The bactericidal and mildew-proof activity of a TiO₂- chitosan composite. *J. Photochem. Photobiol. A.* 218: 130-136.
- Sayilkan, F., Asilturk, M., Kiraz, N., Burunkaya, E. Arpac, E. and Sayilkan, H. (2009). Photocatalytic antibacterial performance of Sn⁴⁺- doped TiO₂ thin films on glass substrate. *J. Hazard. Mater.* 162(2-3): 1309-1316.
- Siriwong, C., Wetchakun, N., Inceesungvorn, B., Channei, D., Samerjai, T. and Phanichphant S. (2012). Doped-metal oxide nanoparticles for use as photocatalyst. *Progress Cryst. Growth Char. Mater. inpress.*
- Sun, J., Iwasa, M., Gao, L. and Zhang, Q. (2004). Single-walled carbon nanotubes coated with titania nanoparticle. *Carbon.* 42: 885-901.
- Wang,W., Serp, P., Kalck, P. and Faria, J.L. (2005). Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 235: 194-199.
- Wang, X. and Gong, W. (2008). Bactericidal and photocatalytic activity of Fe³⁺-TiO₂ thin film prepared by the sol-gel method. *J. Wuhan Univ of Tech.-Mater.Sci. Ed.* 23: 155-158.
- Watson, S. S., Beydoun, D., Scott, J. A. and Amal, R. (2003). The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. *Chem. Eng. J.* 95: 211-220.
- Xu, M. F., Lin, S., Chen. X. and Peng, Y.,(2006). Studies on characteristics of nanostructure of N-TiO₂ thin films and photo-bactericidal action. *J. Zhejiang Univ Science B.* 7(7): 586-590.
- Xu, W.-G., Chen, A.-M. and Zhang, Q. (2004). Preparation of TiO₂ thin film and its antibacterial activity. *J. Wuhan University of Tech.* 19: 16-18.
- Zhang, H. J., and Wen, D. Z. (2007). Antibacterial properties of Sb-TiO₂ thin films by RF magnetron co-sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 201: 5720-5723.

