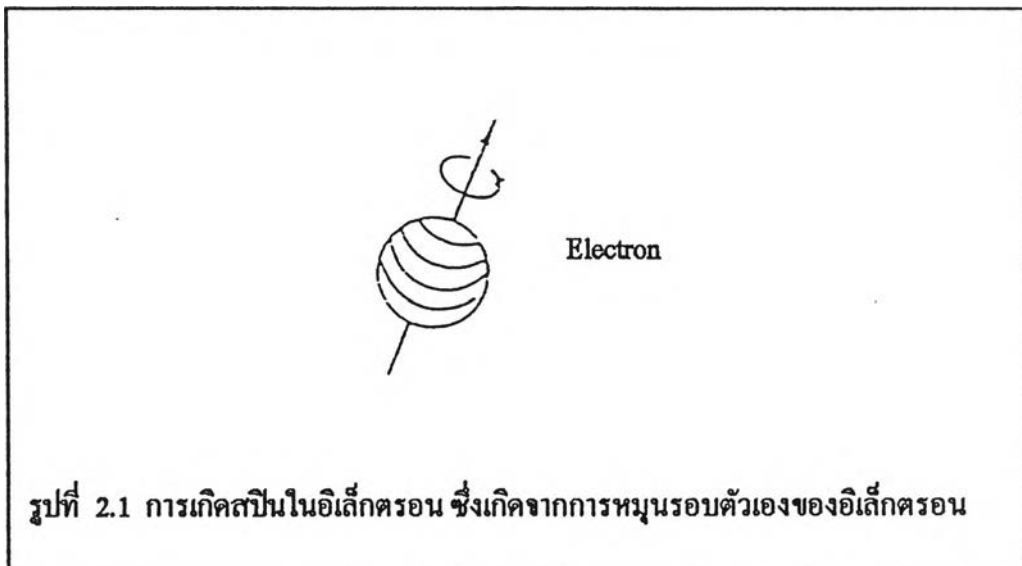


บทที่ 2

ทฤษฎี

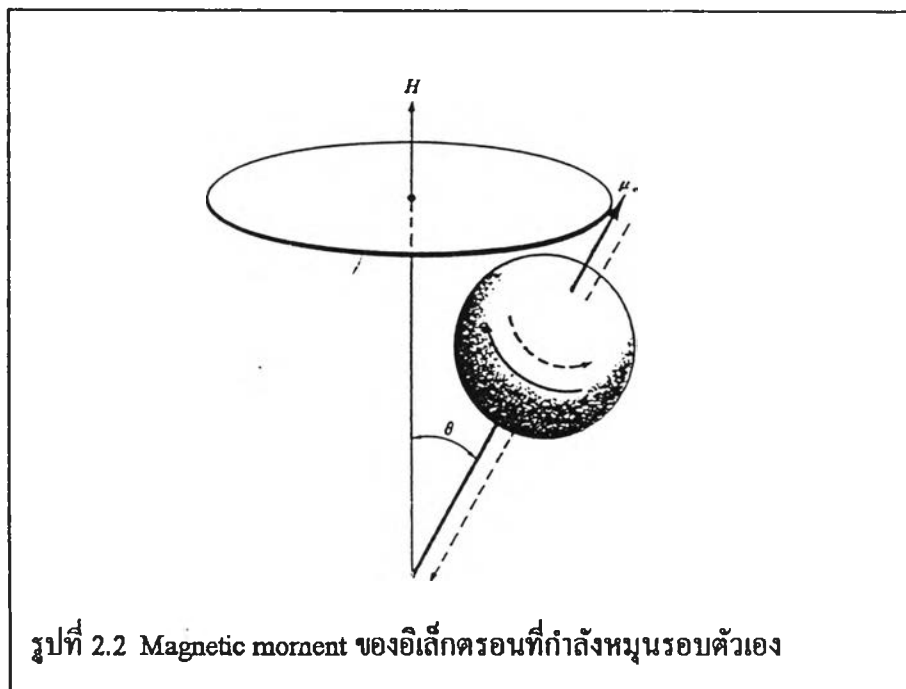
2.1) อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์⁽³⁾

อิเล็กตรอนมีการหมุนรอบตัวเอง เรียกว่าอิเล็กตรอนสปิน (Electron spin) รูปที่ 2.1 การหมุนของอิเล็กตรอน จะก่อให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็ก อาจแทนทิศทาง และ ขนาด ด้วยสัญลักษณ์เป็นลูกศรชี้ขึ้นหรือชี้ลง ถ้าในวงโคจรหนึ่งมีอิเล็กตรอน 2 ตัว และมีสปินตรงข้ามกัน โมเมนต์แม่เหล็กจะหักล้างกันกลายเป็นศูนย์ แต่ถ้าในวงโคจรมีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว จะเรียกว่าอิเล็กตรอนไร้คู่ (lone pair electron) เราเรียกอะตอมนั้นว่า ฟรีแรดิคัล (free radical) หรือแรดิคัล (radical) และถ้าเราป้อนสนามแม่เหล็กเข้าสู่วัสดุ แรดิคัลเหล่านั้นจะทำให้อิเล็กตรอนไร้คู่เหล่านั้นถูกแบ่งเป็น 2 ระดับ ในขณะที่เดียวกันถ้าเรายิงคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของระดับพลังงานดังกล่าว อิเล็กตรอนไร้คู่เหล่านั้นจะดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี เราเรียกการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของอิเล็กตรอนไร้คู่นี้ว่าอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (Electron Spin Resonance, ESR)



2.2) การเกิดเรโซแนนซ์ กรณีอิเล็กตรอน 1 ตัว⁽³⁾

เป็นที่ทราบกันว่า อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคชนิดหนึ่งที่มีประจุไฟฟ้า $e = -1.6022 \times 10^{-19}$ Coulomb และมีมวลนิ่ง $m = 9.1095 \times 10^{-31}$ kg เวลาองมาพิจารณากรณีที่มีอิเล็กตรอนอิสระโคจรเดี่ยวเพียง 1 ตัว อิเล็กตรอนตัวนี้คงมีการวิ่งไปมาอยู่ในสุญญากาศ และขณะเดียวกันอิเล็กตรอนจะมีการหมุนรอบตัวเองด้วย ดังนั้นการหมุนรอบตัวเองทำให้อิเล็กตรอนมี magnetic moment (μ_e) เป็นของตัวเอง และมีทิศทาง magnetic moment ดังแสดงในรูปที่ 2.2



ขนาดของ magnetic moment (μ_e) ของอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัวมีค่าเท่ากับ

$$|\mu_e| = \frac{eh}{4\pi m} = \mu_B \quad (\text{หน่วยระบบ SI}) \quad (1)$$

โดยที่ μ_B นี้มีชื่อเรียกเฉพาะว่า Bohr magneton เป็นหน่วยเล็กที่สุดของ magnetic moment

h คือค่าคงที่ของ Planck = 6.6262×10^{-34} J.s

เมื่อแทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการที่ (1) จะได้ $\mu_B = 9.2741 \times 10^{-24}$ Joule/Tesla ดังนั้นจะเห็นว่า magnetic moment ของอิเล็กตรอน 1 ตัวมีค่าน้อยมาก แต่ในกรณีก้อนวัสดุแม่เหล็กซึ่งมีอะตอมจำนวน $10^{20} - 10^{23}$ ตัว/ลบ.ซม. จะสามารถแสดงแรงแม่เหล็กได้สูงมาก อย่างไรก็ตามเราอาจพิจารณาให้ μ_e เปรียบเสมือนก้อนแม่เหล็กเล็ก ๆ ก้อนหนึ่งก็ได้ต่อนั้นถ้ามีสนามแม่เหล็ก H จากภายนอกมากระทำ จะทำให้ μ_e หันทิศทางไปขนานกับสนามแม่เหล็ก

ถ้าจะหบทวนกรณีเข็มทิศทำมุม θ กับสนามแม่เหล็กโลก พลังงานของเข็มทิศแม่เหล็กที่มี magnetization เท่ากับ M จะมีค่า

$$E = -M \cdot H = -MH \cos\theta \quad (2)$$

ถ้าเข็มทิศชี้ทิศเหนือ $\theta = 0$ จะเป็นกรณีเสถียรภาพที่สุด แต่ถ้า $\theta = 180$ จะเป็นสภาพไม่เสถียรภาพที่สุด

ในทำนองเดียวกัน ในกรณีโมเมนต์แม่เหล็กของอิเล็กตรอนจะเป็นอย่างไร ในกรณีของอิเล็กตรอน จากทฤษฎีควอนตัม พลังงานของ μ_e จะมีเพียง 2 ทิศนั่นคือ 1. ขนานชี้ทิศของ H หรือ 2. ขนานชี้ทิศตรงข้ามของ H เมื่อนำแนวคิดนี้ไปใช้กับสมการที่ (2) ก็จะได้ค่าพลังงาน magnetic moment ของอิเล็กตรอนภายใต้สนามแม่เหล็กว่า

$$E = \mu_B H (2m_l) \quad (3)$$

โดยที่ m_l เรียกว่า ตัวเลขควอนตัมแม่เหล็ก (magnetic quantum number) และมีค่า $-1/2$ หรือ $+1/2$ เท่านั้น

สมการที่ (3) นี้ชี้ให้เห็นว่า เมื่อมีสนามแม่เหล็ก H มากระทำกับอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัวจะทำให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนแตกตัวออกเป็น 2 ระดับ ซึ่งได้แก่ค่า $E = -\mu_B H$ และ $E = \mu_B H$ เท่านั้น

อนึ่งเนื่องจาก m_l มีขนาดเท่ากับ $1/2$ เท่านั้น ดังนั้นเพื่อความสะดวกถ้าเรากำหนดให้ S เป็น spin operator (หรือเรียกสั้น ๆ ว่า spin) มีขนาด $1/2$ เราสามารถเขียนค่า μ_e ด้วยเทอมของ S ได้ว่า

$$\mu_e = -2\mu_B S \quad (4)$$

ถ้าในหนึ่งอะตอมมีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งตัว spin รวมจะมีค่าเท่ากับผลรวมของ spin แต่ละตัว

ตัวอย่างเช่น ถ้ามีอิเล็กตรอน 2 ตัว จึงทำให้ $S = 1$ และ $S = 0$ และเมื่อมีสนามแม่เหล็กมากระทำ จะได้ว่า

กรณี $S = 1$ ดังนั้น $m_s = 1, 0, -1$

$S = 0$ ดังนั้น $m_s = 0$

ถ้ามีอิเล็กตรอน 3 ตัว จะได้ว่า

กรณี $S = 3/2$ ดังนั้น $m_s = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$

$S = 1/2$ ดังนั้น $m_s = +1/2, -1/2$

เมื่อแทนค่า $m_s = +1/2, -1/2$ (กรณีอิเล็กตรอน 1 ตัว) ลงในสมการที่ (3) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง E และ H ดังในรูปที่ 2.3 (ก) นั่นคือ การป้อนสนามแม่เหล็กกระทำกับอิเล็กตรอน จะทำให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนถูกแบ่งออกเป็น 2 ระดับ เราเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Zeeman effect โดยปกติอิเล็กตรอนจะเลือกอยู่ในสถานะระดับที่เสถียรภาพ คือระดับล่างซึ่ง $m_s = -1/2$ (μ_s ขนานชี้ทิศของ H) ในสภาพเช่นนี้ถ้าเรายิงคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าความถี่ ν เข้าสู่อิเล็กตรอน และพลังงาน $h\nu$ ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีค่าเท่ากับผลต่างของระดับพลังงานทั้ง 2 นั่นคือ

$$h\nu = \mu_B H - (-\mu_B H) = 2\mu_B H \quad (5)$$

จะทำให้อิเล็กตรอน (ที่มี μ_s ขนานชี้ทิศของ H และมี $m_s = -1/2$) ดูดกลืน $h\nu$ และกระโดดขึ้นไปสู่ระดับที่สูงขึ้น (ซึ่งมี μ_s ขนานชี้ทิศตรงข้าม H และมี $m_s = +1/2$)

เราเรียกปรากฏการณ์การดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเช่นนี้ว่า Electron Spin Resonance (ESR)

โดยทั่วไปความถี่ ν ที่ทำให้เกิด ESR มักจะมีค่าในย่าน GHz เช่นถ้า $\nu = 9 \text{ GHz}$ จะใช้ H ประมาณ 0.32 Tesla

รูปที่ 2.3 (ข) แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแบบ ESR แต่เนื่องจากในสภาพความเป็นจริงอิเล็กตรอนมีการกระทำซึ่งกันและกันเองและกับอนุภาคอื่น ๆ และจากกฎ uncertainty ทำให้สเปกตรัมที่วัดได้แผ่กว้างขึ้นดังในรูปที่ 2.3 (ค)

2.3) การเกิดเรโซแนนซ์ กรณีอิเล็กตรอนหลายตัว⁽³⁾

ที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 2.2) เป็นเรื่องราวเกี่ยวกับการเกิด ESR โดยมีอิเล็กตรอนโคจรรอบนิวเคลียส ซึ่งเป็นการที่ง่ายที่สุด แต่ในวัสดุจริง ๆ นั้นจะมีโมเลกุลอะตอมและอิเล็กตรอนจำนวนมากมาย และในวัสดุนั้น อิเล็กตรอนมีพฤติกรรมทั้งวิ่งวนรอบนิวเคลียส และหมุนรอบตัวเองด้วย ด้วยเหตุนี้จึงทำให้เงื่อนไขการเกิด ESR ต้องเขียนเป็นรูปแบบทั่ว ๆ ไปว่า

$$h\nu = g\mu_B H \quad (6)$$

ทั้งนี้
$$g = g_0 + \Delta g \quad (7)$$

ซึ่งหมายความว่า ในวัสดุทั่ว ๆ ไปนั้น สัมประสิทธิ์ในสมการที่ (5) จะไม่เท่ากับ 2 อีกต่อไปแล้ว แต่จะมีค่ามากกว่าหรือน้อยกว่า 2 แล้วแต่วัสดุ (Δg) = 2.002316 ซึ่งเป็นค่าของอิเล็กตรอนเดี่ยวแต่มีค่าจากทฤษฎีสัมพันธภาพประกอบอยู่ด้วย

โดยทั่วไปเราจะวัด ESR ได้ในวัสดุที่มีอะตอมหรือโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนไร้คู่อยู่จำนวนไม่น้อยกว่า 10^{10} ตัว สมมติว่าขณะนี้มีอิเล็กตรอนไร้คู่อยู่จำนวน n ตัว ในสภาพที่มีสนามแม่เหล็กมากกระทำ ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจะถูกแบ่งออกเป็น 2 ระดับ และเนื่องจาก 2 ระดับนี้อยู่ไม่ห่างกันมากนัก ดังนั้นอิเล็กตรอน (spin ขึ้น) บางตัวในระดับล่างอาจจะถูกกระตุ้นด้วยความร้อนให้กระโดดขึ้นไปอยู่ในระดับบนก็ได้ สมมติให้ว่า n_+ คือจำนวนของอิเล็กตรอนที่ระดับล่าง และ n_- คือจำนวนของอิเล็กตรอนที่ระดับบน ดังแสดงในรูปที่ 2.3(ง) ถ้าการกระจายเป็นไปตามกฎของ Boltzman จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$n_+ + n_- = n \quad (8)$$

$$\frac{n_-}{n_+} = \exp \frac{-g\mu_B H}{kT} \quad (9)$$

โดยที่ k : ค่าคงที่ของ Boltzman และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ จากสมการที่ (8) และ (9) เราสามารถคำนวณค่า n_+ , n_- ได้ดังนี้

$$n_+ = \frac{n}{1 + \exp(-g\mu_B H/kT)} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{g\mu_B H}{kT} \right) n \quad (10)$$

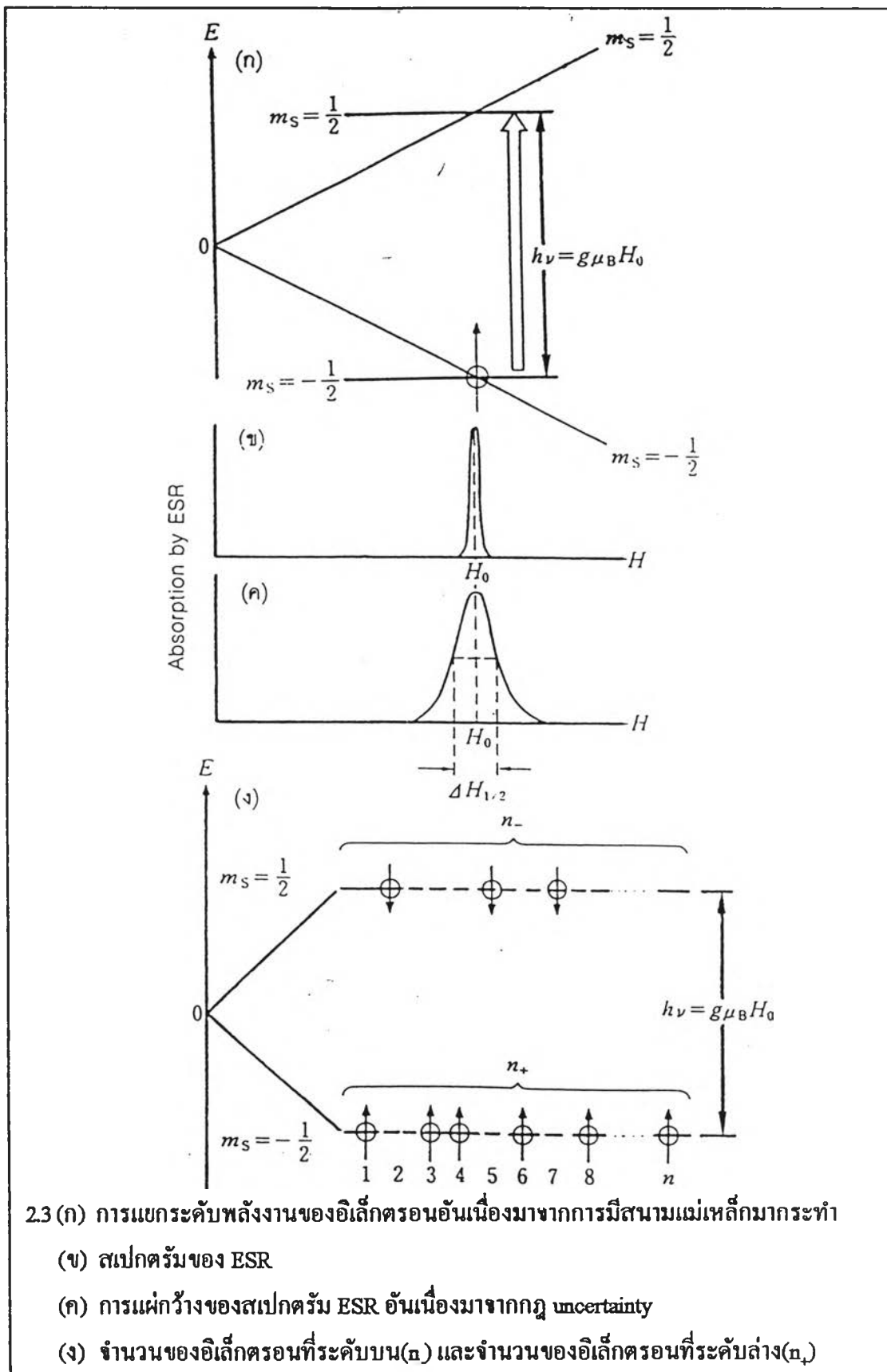
$$n_+ = \frac{n \exp(-g\mu_B H/kT)}{1 + \exp(-g\mu_B H/kT)} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{g\mu_B H}{kT}\right) n \tag{11}$$

ต่อจากนั้นในสภาพเช่นนี้ ถ้าเราป้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าความถี่ ν เข้าสู่วัสดุและป้อนสนามแม่เหล็ก H ให้เกิด resonance จะทำให้อิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานล่างดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและกระโดดขึ้นสู่ระดับบน และในขณะเดียวกันอิเล็กตรอนที่ระดับบนจะ “คาย” คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกสู่ภายนอกและตนเองจะตกลงสู่ระดับล่างพร้อม ๆ กันด้วย โดยทั่วไป เนื่องจากความน่าจะเป็นของการเปลี่ยนสถานะทั้ง 2 แบบ มีค่าเท่ากัน ดังนั้นค่าสุทธิของการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจึงควรแปรผันตรงกับความแตกต่างของจำนวน n_+ และ n_- นั่นคือ

$$n_+ - n_- = ng\mu_B H/kT \tag{12}$$

ในการวัด ESR อาจมีบางคนคิดว่าเมื่อมีการดูดกลืนคลื่น $h\nu$ และอิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะขึ้นระดับบน เมื่อเวลาผ่านไปจะทำให้ n_+ มีค่าเท่ากับ n_- และในที่สุดการดูดกลืน $h\nu$ ก็จะสิ้นสุดลง แต่ในสภาพเป็นจริงอิเล็กตรอนที่ดูดกลืน $h\nu$ และกระโดดขึ้นสู่ระดับบนจะมีเวลาอายุอยู่ช่วงหนึ่ง (T_1 วินาที) แล้วจึงปล่อยพลังงาน $h\nu$ และตกลงสู่ระดับล่าง ดังนั้นในสภาพ steady state จะมีการดูดกลืนพลังงาน $h\nu$ อยู่อย่างต่อเนื่องได้ เวลา T_1 นี้เราเรียกว่า “spin lattice relaxation time” เป็นปริมาณที่เป็นเอกลักษณ์ของวัสดุและขึ้นกับอุณหภูมิ โดยทั่วไปถ้าใน transition metal ion มีค่า 10^{-13} วินาที ใน organic radical มีค่า 10^{-5} วินาที

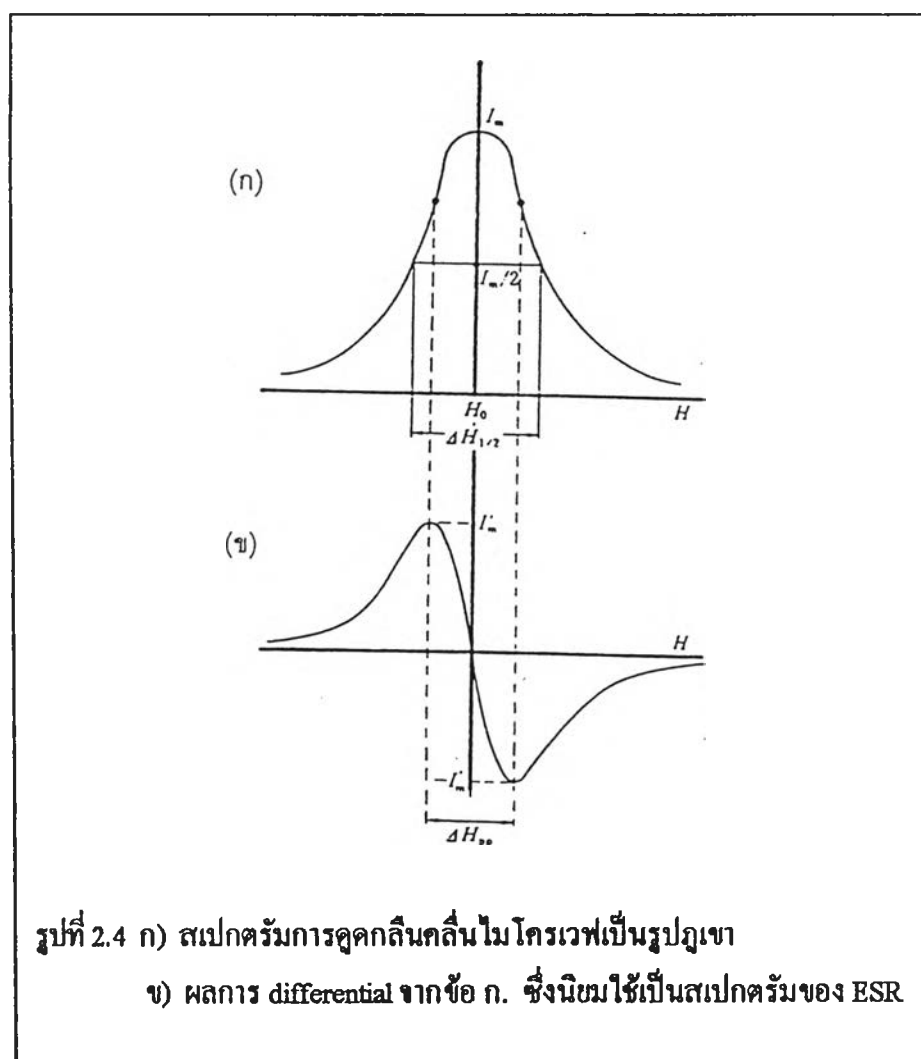
ข้อควรพิจารณาอีกข้อหนึ่งในกรณีที่วัสดุที่จะวัด ESR คือขนาดความกว้างสเปกตรัม ESR เนื่องจากในวัสดุนั้นมีอิเล็กตรอนไร้คู่จำนวนมาก ทำให้อิเล็กตรอนแต่ละตัวมีโอกาสที่ได้รับอิทธิพลจาก magnetic moment จากอิเล็กตรอนข้างเคียงได้ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้สเปกตรัมของ ESR มีความกว้างกว่าอุดมคติ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 (ค) เราเรียก $\Delta H_{1/2}$ ว่า line width



2.4) ลักษณะของ ESR สเปกตรัม⁽³⁾

ลักษณะของ ESR สเปกตรัมมีลักษณะเป็น เควอเทฟ ตรีฟ (Derivative curve) ก็คือเป็น first derivative ของ แอ็บซอร์ปชัน ตรีฟ (absorption curve) ที่พลอตกับความเข้มของสนามแม่เหล็ก (testa ,T)

ข้อมูลที่ได้จาก ESR นั้นโดยทั่ว ๆ ไปจะใช้ยิงคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (ส่วนมากคือคลื่นไมโครเวฟ : GHz กำลังประมาณ 1 mW) ที่มีความถี่คงที่ค่าหนึ่งเข้าสู่วัสดุ และสแกน (scan) หรือเปลี่ยนค่าความเข้มของสนามแม่เหล็ก แล้วจึงวัดปริมาณการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟ ดังนั้นสเปกตรัม ESR ในแนวแกนนอนคือความเข้มของสนามแม่เหล็ก และในแนวแกนตั้งคือ ปริมาณการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟ แต่ในทางปฏิบัติ นิยมพลอตกราฟในรูป differential curve ดังรูปที่ 2.4



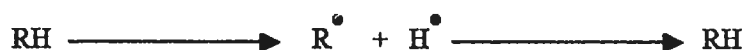
จากสเปกตรัม ESR ในรูปที่ 2.4 ข นี้ เราสามารถหาจำนวนของอิเล็กตรอนอิสระไว้ได้ จากพื้นที่ใต้กราฟ

2.5) อาหารฉายรังสี⁽³⁾

2.5.1) อนุมูลอิสระ

อนุมูลอิสระ (Free Radicals) คือ โมเลกุลที่มีประจุไฟฟ้า มักมีอิเล็กตรอนขาดคู่ อยู่ในวงโคจรนอกสุด อนุมูลอิสระจะไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีมาก เนื่องจากมีอิเล็กตรอนอิสระขาดคู่อยู่ ใช้สัญลักษณ์แทนอนุมูลอิสระดังนี้ A^\bullet ปฏิกิริยาทางเคมีของอนุมูลอิสระ 2 ตัว อาจรวมกัน โดยเอาอิเล็กตรอนที่ขาดคู่มาเข้าคู่กัน การรวมตัวกันของอนุมูลอิสระเป็นไปได้ 2 ทาง คือ

2.5.1.1) การรวมตัวกันเกิดเป็นผลผลิตแบบเดิม ผลของการรวมตัวจะไม่เปลี่ยนแปลงใด ๆ ในระบบนั้น



2.5.1.2) การรวมตัวกันกับอนุมูลอิสระตัวอื่นที่มีอยู่ในบริเวณนั้น ผลของการรวมตัวเกิดผลผลิตใหม่ ๆ



นอกจากอนุมูลอิสระจะรวมตัวกันเองแล้ว ยังสามารถรวมตัวกับโมเลกุลปกติทั่ว ๆ ไปได้ เช่น เข้าทำปฏิกิริยาเคมีกับโมเลกุลออกซิเจน เกิดเป็นเปอร์ออกซิลแรดิคอลล



เปอร์ออกซิลแรดิคอลลจะค่อนข้างเสถียร และมีอายุยาวกว่าอนุมูลอิสระทั่วไป

2.5.2) ผลของรังสีต่อโมเลกุลน้ำ

ขั้นตอนต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นเมื่อน้ำได้รับรังสี มีสมมุติฐานของ ลี และ ซามูเอลแมกกี ได้ อธิบายไว้

สมมุติฐานของ ลี ได้เสนอในปี ค.ศ. 1947 โดยกล่าวว่า เมื่อผ่านรังสีลงไปในน้ำ รังสีจะทำปฏิกิริยากับอนุภาคอิเล็กตรอนในโมเลกุลของน้ำทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากวงโคจร ดังสมการ



โมเลกุลของน้ำซึ่งมีประจุบวกนี้ (H_2O^+) ไม่อยู่ตัว จะสลายตัวเป็น H^+ กับ OH^\bullet



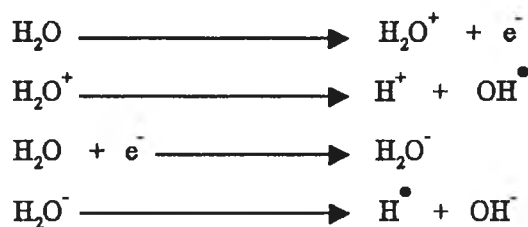
ส่วนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากวงโคจรจะเคลื่อนที่ไป และ ถูกจับไว้ด้วยโมเลกุลของน้ำ กลายเป็นโมเลกุลของน้ำที่มีประจุลบ (H_2O^-)



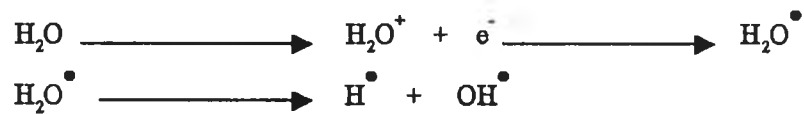
โมเลกุลน้ำที่มีประจุลบนี้จะไม่อยู่ตัว จะสลายตัวต่อไปเป็นไฮโดรเจนแตรดิคัล (H^\bullet) กับไฮดรอกซิลไอออน (OH^-)



สมมุติฐานของลีนี้ OH^\bullet และ H^\bullet เกิดจากน้ำต่างโมเลกุลกัน และ OH^\bullet จะเกิดใกล้ ๆ กับจุดที่เกิดไอออนในเซชัน คือ เกิดตามทางเดินของรังสี ส่วน H^\bullet เกิดไกลออกไปอีกเล็กน้อย



สมมุติฐานของซามูเอลมกกี เสนอในปี ค.ศ. 1953 กล่าวว่าเมื่อผ่านรังสีลงไปใต้น้ำ รังสีจะทำปฏิกิริยากับอนุภาคอิเล็กตรอนในโมเลกุลของน้ำ อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากวงโคจร เช่นเดียวกับสมมุติฐานของลี แต่ขั้นตอนต่างกันโดยอธิบายว่าอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากวงโคจรจะชนกับโมเลกุลของน้ำที่อยู่รอบ ๆ และจะสูญเสียพลังงานไปอย่างรวดเร็ว จนไม่สามารถหลุดออกจากแรงดึงดูดของน้ำที่มีประจุบวก ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า แคจเอฟเฟก (Cage effect) หลังจากทีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปในระยะไม่เกิน 20 อังสตรอม ก็จะหมดพลังงานจน และอิเล็กตรอนจะรวมตัวกับน้ำที่มีประจุบวก กลายเป็นน้ำตามเดิม แต่ในลักษณะของโมเลกุลเดี่ยว ($\text{H}_2\text{O}^\bullet$) สลายตัวเป็น H^\bullet และ OH^\bullet

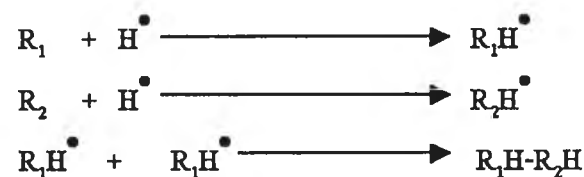


ในน้ำบริสุทธิ์อนุมูลอิสระสามารถจะทำปฏิกิริยาต่อ ออกไซด์ ทำให้เกิดโมเลกุลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

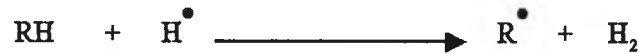


2.5.3) ผลของรังสีในระบบเคมี

อนุมูลอิสระต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจากการแตกตัวของน้ำ เช่น H^\bullet OH^\bullet และ HO_2^\bullet จะก่อให้เกิดผลกับโมเลกุลอื่นที่อยู่ในระบบมากมาย H^\bullet เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี คือพร้อมที่จะให้อิเล็กตรอน และดีกว่าคุณสมบัติในการเป็นตัวออกซิไดซ์ของ OH^\bullet ผลของปฏิกิริยาในระบบนั้น ๆ มักจะเกิดจากปฏิกิริยาของออกซิเดชันมากกว่า เพราะมีจำนวนตัวออกซิไดซ์มากกว่า คือมี OH^\bullet HO_2^\bullet และ H_2O_2 เกิดขึ้นและ H^\bullet ยังสามารถก่อให้เกิดโพลีเมอร์ได้ เช่น



หรือ คิงเอาอะตอมไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลอินทรีย์ได้



สำหรับปฏิกิริยาขั้นของต้นของ OH^\bullet คือ การเกิดออกซิเดชันซึ่งเป็นการดึงเอาอิเล็กตรอนจากโมเลกุลอื่น มาเข้าคู่กับอิเล็กตรอนที่ขาดคู่ของตัวเอง



OH^\bullet จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของไฮดรอกซิลไอออน (OH^-) OH^\bullet ยังสามารถก่อให้เกิดโพริเมอร์ได้ เช่นเดียวกับ H^\bullet โดยไปเกาะกับพันธะคู่ของโมเลกุลอินทรีย์ทำให้ลดคุณสมบัติการเป็นตัวออกซิไดซ์ลงไป และยังสามารถดึงเอาไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลอินทรีย์ได้



เนื่องจาก OH^\bullet ไปดึงเอาอะตอมไฮโดรเจนจากโมเลกุลอินทรีย์ ดังนั้นโมเลกุลอินทรีย์จึงอยู่ในรูปของแรดิคอล (R^\bullet) และสามารถก่อให้เกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้อีกมากมาย และสุดท้ายจะได้โมเลกุลใหม่ที่ต่างไปจากเดิม

สำหรับ HO_2^\bullet ก็มีคุณสมบัติเช่นเดียวกับ OH^\bullet คือสามารถก่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และสามารถดึงเอาไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลอินทรีย์นอกจากนี้ยังให้อะตอมออกซิเจนแก่โมเลกุลอื่นที่มีอิเล็กตรอนเหลืออยู่คู่หนึ่ง



หรืออาจเกิดการแลกเปลี่ยนระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจน



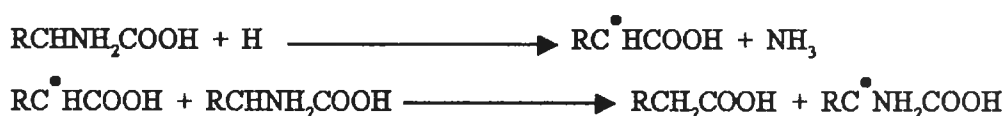
2.6) แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงในอาหารฉายรังสี⁽¹¹⁾

2.6.1) แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงในโปรตีน

การเปลี่ยนแปลงทางเคมีของโปรตีนสามารถให้เหตุผลใหญ่ ๆ ของปฏิกิริยา ที่ประกอบด้วย กรดอะมิโน และพันธะเปปไทด์ (Peptide bond) รวมถึงปฏิกิริยา deamination, decarboxylation, ออกซิเดชันของ sulfhydryl groups, การลดลงของ disulfide linkages, การเปลี่ยนแปลงโมเลกุลสารละลายของ กรดอะมิโน และ การสลายหรือการรวมของ Peptide chain

2.6.1.1) กรดอะมิโน

ปฏิกิริยาของสารละลายกรดอะมิโนภายใต้เงื่อนไขที่ไม่มีอากาศ คือ ลด deamination และ decarboxylation การลด deamination ทำให้เกิด NH_3 และกรด carboxylic รวมถึงปฏิกิริยาเริ่มต้นของการแยก กลุ่มอะมิโน โดย H ดังสมการ



ผลของ decarboxylation ทำให้เกิด amine ที่มีอะตอมคาร์บอน (C) น้อยกว่ากรดอะมิโนแรกเริ่ม



การมีอยู่ของออกซิเจน สิ่งติดตามมาคือ โอกาสการเกิดปฏิกิริยา Oxidative deamination ดังสมการ



OH ทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งของคาร์บอนเป็นการแยกออก แต่ที่ตำแหน่งอื่น ๆ เป็นการรวม

2.6.1.2) การ Cross-linking ของโปรตีน

การ Cross-linking ของโปรตีน มีโอกาสเกิดโดยการฉายรังสีซึ่งอาจเป็นสาเหตุของการสร้างกรด diamino . Lysinoalanine (LAL) เป็นกรดอะมิโนที่ผิดปกติที่พบในโปรตีน alkaline-treated ผลของ LAL cross-linking จากการทำปฏิกิริยาของ lysine กับ dehydroalanine ระหว่างการสลายของ phosphoryl- หรือ glycosyl-serine และ cystine หรือ cysteine. LAL ถูกสร้างโดย alkaline และการให้ความร้อนของ lysozyme และโปรตีนอื่น ๆ LAL เป็น nephrotoxic ในหนูและสามารถเป็นสาเหตุให้คนไม่สามารถย่อย lysine ได้

ตารางที่ 2.1 ผลกระทบของการฉายรังสีต่อกรดอะมิโนพื้นฐานที่มี Lysozyme

pH	Dose (kGy)	Amino acid content Residues/ mol of protein			
		LAL	Lys	His	Arg
8.0	unirradiated	ND	5.7	1.0	10.6
	1.0	ND	6.0	1.1	10.8
	10	ND	5.4	0.8	9.8
	50	ND	4.4	0.3	8.7
13.0	1.0	ND	5.6	1.2	10.6
	10	ND	5.3	1.1	9.9
	50	ND	4.2	1.0	6.5
	heated	2.8	3.1	1.2	10.9

ND = ไม่สามารถตรวจวัดได้

จากตารางที่ 2.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงพื้นฐานในกรดอะมิโนที่มีส่วนประกอบของ lysozyme ที่ถูกฉายรังสี 0.3% ของสารละลายที่ pH 8.0 และ 13.0 ไม่มีการสร้างของ LAL โดยการฉายรังสี

2.6.2) แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงในคาร์โบไฮเดรต

2.6.2.1) โมโนแซคคาไรด์ (Monosaccharides)

โดยทั่วไป ผลผลิตหลักของน้ำที่เกิดการแตกตัวเนื่องมาจากรังสี อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ H และ e^- รวมกับ hexose นั้นต่ำ ($k=10^6-10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) สามารถตัดทิ้งได้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ OH รวมกับ hexose นั้นสูง ($1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) และอะตอมไฮโดรเจนในโมเลกุล hexose จะถูกแยกออก โดยไฮดรอกซิลแรดิคัล กลายเป็น hexose แรดิคัล

ภายใต้เงื่อนไขที่ไม่มีอากาศ กลูโคสแรดิคัลถูกจัดรูป โดยการแยกไฮโดรเจนของไฮดรอกซิลแรดิคัล สูญเสียน้ำกลายเป็น deoxygenated sugar และบางส่วนของแรดิคัลที่ตามมา ปฏิกิริยาที่ไม่ได้สัดส่วนทำให้มี dicarbonyl sugar

ภายใต้เงื่อนไขที่มีอากาศ hexose แรดิคัลจะทำปฏิกิริยารวดเร็วกับออกซิเจน ให้ peroxy radicals ซึ่งสลายตัวเป็น hexosuloses โดยการสลายตัวของ hydroperoxy radical และเป็น aldoses ที่ต่ำกว่าโดยการแตกตัวของพันธะลูกโซ่คาร์บอน(carbon chain)

2.6.2.2) โพลีแซคคาไรด์ (Polysaccharides)

โพลีแซคคาไรด์ เช่น แป้ง เซลลูโลส เพคติน และไกลโคเจนได้จากการแตกตัวของไกลโคซิดิก ลิงค์ (glycosidic link) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดเป็นส่วนน้อย เช่น กลูโคส มอลโทส และเดกทริน(dextrin) ต่อไปสลายตัวให้สารประกอบทางเคมีที่เกิดขึ้นจากการฉายรังสี เหมือนกับของโมเลกุลเล็ก ๆ จากโมโนแซคคาไรด์ (Monosaccharides)

2.6.3) การเปลี่ยนแปลงคุณค่าทางโภชนาการในอาหารฉายรังสี

การผลิตอาหารหรือการปรุงอาหารโดยทั่วไป อาจทำให้คุณค่าทางอาหารสูญเสียไปบ้าง การฉายรังสีก็เช่นเดียวกับการผลิตอาหารทั่วไป ซึ่งอาจทำให้คุณค่าทางอาหารลดลงไปบ้าง ที่ระดับปริมาณรังสีไม่เกิน 1 กิโลเกรย์ พบว่ามีการสูญเสียคุณค่าทางโภชนาการน้อยมาก และในระดับ 1-10 กิโลเกรย์ อาจมีการสูญเสียวิตามินไปบ้างระหว่างการฉายรังสีหรือการเก็บรักษา ดังตัวอย่างในตารางที่ 2.2-2.7 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงคุณค่าทางโภชนาการในอาหารฉายรังสี

ตารางที่ 2.2 ข้อมูลคุณค่าทางอาหารของเนื้อไก่

ส่วนประกอบ	แช่แข็ง (ควบคุม)	ชบวนการความร้อน	ฉายรังสี 60 kGy
น้ำ %	65.4±0.7	65.3±1.0	65.1±0.3
โปรตีน %	20.2±0.6	19.9±0.7	20.0±0.4
ไขมัน %	12.4±1.1	12.7±1.2	13.0±0.5

ตารางที่ 2.3 ปริมาณคาร์โบไฮเดรตของมะละกอบนรังสี

ปริมาณรังสี (kGy)	การลดลงของน้ำตาลรวม				รวมของแข็งที่สามารถละลายได้	
	mg/100g		% ของควบคุม		%	
	3 วัน	6 วัน	3 วัน	6 วัน	3 วัน	6 วัน
0	6.3	7.5	100	119.5	12	12
1	7.0	6.7	111	107	11.5	12.3
2	6.5	6.6	103	105	11.1	11.7
3	5.8	7.1	92.3	113.6	11.3	12.3
5	6.3	7.1	101	114	10.4	11.7

ตารางที่ 2.4 ปริมาณของวิตามิน อี ในไก่ และไก่จวง

ชนิดเนื้อ		Vitamin E (mg/100g)	% ของทั้งหมด
ไก่	ควบคุม	0.43	100
	ฉายรังสี 5 kGy	0.21	49
ไก่จวง	ควบคุม	0.09	100
	ฉายรังสี 5 kGy	0.06	67

ตาราง 2.5 การสูญเสียวิตามิน ซี ในมะม่วงฉายรังสี

ชนิดที่	ปริมาณรังสี	วิตามิน ซี (mg /100 g)		
	kGy	ไม่ฉายรังสี	ฉายรังสี	% การเปลี่ยนแปลง
1	0.2	15	15	0
	0.4	15	15	0
	0.5	15	17	+14
2	0.75	14	14	0
3	0.75	40	37	-5
4	0.75	56	67	+19

ตารางที่ 2.6 ผลกระทบต่อวิตามินของการฉายรังสีสำหรับสัตว์ปีก

วิตามิน	ปริมาณเริ่มต้น	% การเปลี่ยนแปลง	
	mg / kg	ฉายรังสี 3 kGy	ฉายรังสี 5 kGy
Thiamin , B1	0.5	0	-30
Niacin , B5	60	0	-15
Vitamin E	2.6	-38	-38
Riboflavin , B2	2.6	+32	+4
Cyanocobalamin , B12	25	+56	+56
Pyridoxine , B6	1.4	+21	+7

ตารางที่ 2.7 การเปลี่ยนแปลงค่า pH ของแป้งข้าวโพดโดยการฉายรังสี

ปริมาณรังสี (kGy)	pH
0	4.30
10	3.43
25	3.13
50	3.05
75	3.06
100	3.03
200	2.80