

การพัฒนาหมึกพิมพ์กันการปลอมแปลงฐานสีย้อมที่ตรวจสอบได้ด้วย แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

กานต์พิชชา สุวรรณวัฒนเมธี^{1,2} พิชิตพล พรหมท้าว¹ ธราดล อาษา¹ และ สุรชัย ชันแก้ว^{1,2*}

¹ สาขาเทคโนโลยีการพิมพ์ดิจิทัลและบรรจุภัณฑ์, คณะเทคโนโลยีสารสนเทศ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

² ศูนย์นวัตกรรมออกแบบและสื่อคอนเวอร์เจนซ์, คณะเทคโนโลยีสารสนเทศ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

* ผู้ประสานงานเผยแพร่ (Corresponding Author), E-mail: surachai@mutt.ac.th

วันที่รับบทความ: 25 กรกฎาคม 2564; วันที่ทบทวนบทความ: 27 สิงหาคม 2564; วันที่ตอบรับบทความ: 3 กันยายน 2564

วันที่เผยแพร่ออนไลน์: 13 ตุลาคม 2564

บทคัดย่อ: งานวิจัยเรื่องนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาหมึกพิมพ์กันการปลอมแปลงที่สามารถตรวจสอบได้ด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยหมึกพิมพ์ชนิดนี้ ประกอบด้วยเกลือโซเดียมเมทา-ครีซอลเพอเฟิลเป็นสารให้สีไฮดรอกซีเอทิลเซลลูโลสเป็นสารยึด นำไประบุเป็นตัวพา กลีเซอรอล และโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็นสารเติมแต่ง โดยศึกษาวิธีการเตรียมที่เหมาะสมและความเข้มข้นของสารให้สีที่ต่างกัน 3 ระดับ คือ 6, 10, และ 20 ส่วนต่อหนึ่งร้อยส่วนสารยึด ผลพบว่า หมึกพิมพ์แสดงเป็นสีน้ำเงินม่วงโดยมีค่าการดูดกลืนแสงสีสูงสุดที่ 588 นาโนเมตร และจะค่อย ๆ เปลี่ยนแปลงไปเป็นสีเหลืองอย่างต่อเนื่องจนสมบูรณ์ที่ค่าการดูดกลืนแสง 434 นาโนเมตร เมื่อได้รับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 100 โดยปริมาตร (ที่ความดัน 1 บาร์) อย่างต่อเนื่องไม่ต่ำกว่า 60 วินาที (ในสภาวะปิด) โดยหมึกพิมพ์ที่มีส่วนผสมของเกลือโซเดียมเมทา-ครีซอลเพอเฟิล/กลีเซอรอล/ไฮดรอกซีเอทิลเซลลูโลส ที่ 10/300/100 ส่วนต่อหนึ่งร้อยส่วนสารยึดสามารถเปลี่ยนสีด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ภายในเวลา 30 วินาที ทั้งนี้ เมื่อปล่อยหมึกพิมพ์ไว้ในสภาวะห้องทดลอง (ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนร้อยละ 20.9 โดยปริมาตร และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 0.03 โดยปริมาตร) หมึกพิมพ์จะเปลี่ยนแปลงสีกลับจากสีเหลืองไปเป็นสีน้ำเงินม่วงภายในเวลาไม่เกิน 20 วินาที ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้เป็นหมึกพิมพ์สำหรับการตรวจสอบด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ นอกจากนี้ ผลคุณสมบัติบางประการ ได้แก่ ค่าสี ค่าความหนืด และสภาพผิวหน้าชั้นฟิล์มเมื่อแห้งของหมึกพิมพ์ รวมถึงแนวทางการประยุกต์ใช้หมึกพิมพ์ชนิดนี้ เพื่อการประยุกต์ใช้ในอนาคตยังได้รายงานไว้ในบทความเรื่องนี้ด้วย

คำสำคัญ: ตัวชี้วัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์; สีย้อมพีเอช; เมทา-ครีซอลเพอเฟิล; หมึกพิมพ์ตัวชี้วัด; หมึกพิมพ์กันการปลอมแปลง

The Development of Dye-based, Anti-counterfeit Printing Ink Detected by CO₂

Kanpicha Suwannawanamatee^{1,2}, Pichitpol Phromtaw¹, Taradol Archa¹ and Surachai Khankaew^{1,2*}

¹ Program of Digital Printing and Packaging Technology, Faculty of Mass Communication Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT)

² Innovation Design and Convergence Media Center, Faculty of Mass Communication Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT)

* Corresponding author, E-mail: surachai@rmutt.ac.th

Received: 25 July 2021; Revised: 27 August 2021; Accepted: 3 September 2021

Online Published: 13 October 2021

Abstract: The objective of this research was to develop the anti-counterfeit printing Ink that could be detected by CO₂. This ink was consisted of meta cresol purple sodium salt (MCP) as a dye, hydroxyethyl cellulose (HEC) as a blinder, deionized water (DI-water) as a solvent, and glycerol (G) and sodium hydrogen carbonate (NaHCO₃) as additives. The concentration of MCP was studied at 3 different levels which were 6, 10, and 20 parts per hundred resin (phr). The results showed that the ink revealed the original purple-blue color at the highest maximum absorbance (Abs_{max}) of 588 nm. The ink was then gradually changed to yellow color with the Abs_{max} of 434 nm when it was exposed to 100% v/v CO₂ (1 bar) continuously for at least 60 seconds (in the closed conditions). The ink color with the MCP/G/HEC ratio of 10/300/100 phr could be changed by CO₂ within 30 seconds. In addition, when the ink was left in the laboratory conditions (O₂ 20.9% v/v and CO₂ 0.03% v/v), the yellow ink was continuously turned back to its original color, purple-blue, within 20 seconds. The ink could also be applied for CO₂ detection. Moreover, some of the properties which were colors, viscosity, and surface morphology of the ink film thickness, as well as the future possible applications of this ink type were reported in the research.

Keywords: carbon dioxide indicator; pH dye; meta-cresol purple; indicator ink; security ink



1. บทนำ

ความก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี นับเป็นตัวชี้วัดหนึ่งที่ใช้ประเมินการพัฒนาเศรษฐกิจ และความก้าวหน้าของประเทศ เนื่องจากเป็นการแสดงถึงการสร้างองค์ความรู้และนวัตกรรมใหม่ อันส่งผลต่อการยกระดับคุณภาพชีวิต เศรษฐกิจ สังคม และสิ่งแวดล้อม และนำไปสู่การดำรงชีวิตและความ สะดวกสบายที่ดียิ่งขึ้น อย่างไรก็ตาม หากความรู้และเทคโนโลยีเหล่านั้นถูกนำมาใช้ในทางที่ผิดก็อาจส่งผลให้เกิดโทษ หรือผลกระทบต่อบริษัทต่าง ๆ ที่กล่าวมาได้เช่นเดียวกัน [1]

การปลอมแปลงสินค้าหรือผลิตภัณฑ์ นับเป็นหนึ่งในตัวอย่างการใช้องค์ความรู้ทางนวัตกรรมและเทคโนโลยีในทางที่ผิด เนื่องจากเป็นปัญหาทางเทคโนโลยีที่นอกจากจะก่อให้เกิดปัญหาทางจริยธรรม และทางกฎหมายแล้ว ยังเป็นปัญหาทางด้านสิทธิมนุษยชน เศรษฐกิจ และอุตสาหกรรมการผลิตของประเทศ รวมถึงการคิดสร้างสรรค์ผลงานใหม่ ๆ [2] ผลิตภัณฑ์ที่ถูกเลียนแบบ หรือถูกปลอมแปลง (Counterfeited Product) โดยเฉพาะผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูง (High-value Product, HVP) [3] และผลิตภัณฑ์ที่ส่งผลกระทบต่อชีวิตและความเป็นอยู่ของทั้ง มนุษย์ สัตว์ และสิ่งแวดล้อม อาทิ อาหาร เครื่องสำอาง ยารักษาโรค รวมถึง ปุ๋ย และผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรด้วย [2, 3]

จากรายงานฉบับสมบูรณ์การสัมมนาเรื่องการเพิ่มมูลค่าสิ่งพิมพ์กับระบบเทคโนโลยีต่อต้านการปลอมแปลง [4] รายงานว่าตลาดโลกมีการเติบโตของการผลิตสินค้าที่ป้องกันการปลอมแปลงได้ หรือสินค้ากันการปลอมแปลง (Anti-counterfeited Product) อย่าง

ต่อเนื่อง โดยวัตถุประสงค์เพื่อต้องการให้ผลิตภัณฑ์ สินค้าที่เป็นของแท้ นั้น สามารถป้องกันการปลอมแปลงหรือละเมิดลิขสิทธิ์ได้ในระดับหนึ่ง อนึ่ง เพื่อสร้างภาพลักษณ์และความน่าเชื่อถือให้ผู้บริโภคสินค้า เนื่องจากผลกระทบด้านการปลอมแปลงในผลิตภัณฑ์ สินค้าทั้งอุปโภคและบริโภค นั้น มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและรุนแรงยิ่งขึ้น ดังตัวอย่างในรายงานของ Wall Street Journal [5] ในช่วงวิกฤตการณ์การแพร่ระบาดของโรคไวรัสโคโรนา (Covid-19) ที่เจ้าหน้าที่รัฐของประเทศโปแลนด์และเม็กซิโกตรวจพบการใช้วัคซีนปลอมในนามไฟเซอร์ (Pfizer) กับผู้เข้ารับวัคซีนกว่า 80 คน โดยนับเป็นข่าวร้ายแรงระดับโลกในขณะนั้น

ที่ผ่านมา มีผู้ผลิตผลิตภัณฑ์หลายประเภทให้ความสนใจและเริ่มประยุกต์ใช้เทคโนโลยีกันการปลอมแปลงรูปแบบต่าง ๆ เพื่อลดปัญหาและพยายามรักษาไว้ซึ่งสร้างความเชื่อมั่นและความภักดีในผลิตภัณฑ์ สินค้าของตน (Brand Royalty) เช่น การเลือกใช้วัสดุพิเศษโดยสอดแทรกหรือซ่อนเร้นในผลิตภัณฑ์หรือบรรจุภัณฑ์ โดยการใช้วัสดุต่าง ๆ หรือเทคนิคพิเศษทางการพิมพ์ อาทิ การพิมพ์ผสมผสานหลายระบบพิมพ์ (Combination Printing) การพิมพ์รหัสลับ (Secret Code) อักษรหรือตัวเลขขนาดไมโครเมตร (Micro Line or Micro Text) และการพิมพ์ด้วยหมึกพิมพ์สีพิเศษ หรือหมึกพิมพ์ชนิดพิเศษที่เปลี่ยนแปลงเฉดสีหรือสีสั่นได้ เป็นต้น [3, 6]

Mills and Yusufu [7] แห่งมหาวิทยาลัยควีน เบลฟาสต์ (Queen's University Belfast, QUB) ได้พัฒนาฟิล์มพลาสติกที่ใช้สีย้อมไทมอลบลู (Thymol Blue, TB) เป็นสารให้สี และใช้เตทตระบิวทิว



แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Tetrabutyl Ammonium Hydroxide, TBAH) เป็นสารบัฟเฟอร์ (Buffer) สำหรับตรวจสอบการละลายของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ในน้ำเกลือ ซึ่งพบว่าฟิล์มดังกล่าวสามารถเปลี่ยนแปลงสีจากสีฟ้าไปเป็นสีเหลืองเมื่อมีความเข้มข้นของแก๊ส CO_2 มากกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 5 โดยปริมาตร [7] ซึ่งนับเป็นการริเริ่มด้านการพัฒนาวัสดุตรวจวัดแก๊ส CO_2 (Gas Indicator Material) เพื่อการใช้งานอย่างเป็นรูปธรรม

งานวิจัยเรื่องนี้จึงมุ่งพัฒนาหมึกพิมพ์ที่สามารถเปลี่ยนสีได้จากแก๊ส CO_2 โดยอาศัยหลักการพื้นฐานจากสีย้อมพีเอช (pH Dye) ซึ่งเลือกใช้เกลือโซเดียมเมทา-ครีซอลเพอเฟิล (Meta Cresol Purple Sodium Salt, MCP) ที่มีช่วงการเปลี่ยนแปลงสีที่แคบและมีคุณสมบัติในการละลายน้ำได้ดีเป็นสารให้สี ร่วมกับสารบัฟเฟอร์ โดยศึกษากลไก และปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเปลี่ยนแปลงสีด้วยแก๊ส CO_2 ทั้งนี้ เพื่อมุ่งหวังการประยุกต์ใช้ในลักษณะของหมึกพิมพ์ที่ปรากฏภายนอกบรรจุภัณฑ์ และสามารถตรวจสอบได้ด้วยแก๊ส CO_2 ความเข้มข้นต่ำจากการหายใจได้ รวมถึงเพื่อมุ่งหวังการพัฒนาใช้งานเชิงพาณิชย์ผ่านระบบการพิมพ์ที่เหมาะสมและสามารถประยุกต์ในลักษณะของการพิมพ์กันการปลอมแปลงในอนาคตต่อไป

ตารางที่ 1 อัตราส่วนของหมึกพิมพ์กันการปลอมแปลง

Functions	Chemicals	Volume (g)	Ratio (phr)
Dye	MCP	0.1, 0.05, 0.025	20,10, 5
Plasticizer	G	1.5	300
Binder	5% wt. HEC	10	100
Buffer	0.7 M NaHCO_3	1	-
Solvent	DI-water	2.5	-

2. วิธีการดำเนินงานวิจัย

2.1 การเตรียมหมึกพิมพ์กันการปลอมแปลง

เตรียมโดยชั่งสีย้อม เกลือโซเดียมเมทา-ครีซอลเพอเฟิล (Meta Cresol Purple Sodium Salt, MCP, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NaO}_5\text{S}$, CAS No. 62625-31-4, Sigma Aldrich) ผสมกับสารละลาย 0.7 M ของโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (Sodium Hydrogen Carbonate, NaHCO_3 , CAS No. 144-55-8, Sigma-Aldrich) ตามด้วยกลีเซอรอล (Glycerol, G, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, Sigma Aldrich) และน้ำไร้ประจุ (Deionized Water, DI-water) ซึ่งใช้เป็นสารให้สี สารบัฟเฟอร์ สารเสริมสภาพพลาสติก และตัวทำละลาย ตามลำดับ จากนั้นผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนระบบแม่เหล็กไฟฟ้า (Magnetic Stirrer, Yellow Line) อย่างน้อย 10 นาที หรือจนกว่าของผสมจะเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อครบเวลาเติมสารละลายไฮดรอกซีเอทิลเซลลูโลส (Hydroxyethyl Cellulose, HEC, CAS No. 9004-62-0, Sigma-Aldrich) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และกวนผสมต่อเนื่องอีกอย่างน้อย 15 นาที จะได้หมึกพิมพ์กันการปลอมแปลงฐานสีย้อมพีเอช (Dye-based, Anti-counterfeit Printing Ink, ACPI) โดยในการเตรียมได้เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างสารให้สีและส่วนประกอบต่าง ๆ ที่ใช้ศึกษาดังตารางที่ 1 ต่อไปนี้



2.2 การเตรียมตัวอย่างสำหรับทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีของหมึกพิมพ์กับการปลอมแปลง

หยดหมึกพิมพ์ ACPI ลงบนแผ่นกระดาษปิดสไลด์ขนาด 2.2 x 2.2 เซนติเมตร ประมาณ 2-3 หยด แล้วทำการเคลือบเป็นฟิล์มบางด้วยเครื่องเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง (VTC-100 Compact Spin Coater, MTI Cooperation, USA) ตามเวลาที่กำหนด เมื่อครบเวลาจะได้แผ่นตัวอย่างหมึกพิมพ์ที่เคลือบบนกระดาษซึ่งแห้งสมบูรณ์ โดยให้เก็บรักษาไว้ในสภาวะห้องทดลอง ที่ปลอดภัย แสงเย็น และแห้ง (25 องศาเซลเซียส และความชื้นสัมพัทธ์ไม่เกินร้อยละ 60) ก่อนการใช้งาน

ทั้งนี้ การเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบสภาวะการเตรียมหมึกพิมพ์ ให้เตรียมโดยเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบและเวลาที่แตกต่างกัน ได้แก่ 1,500, 1,700 และ 2,000 รอบต่อนาที และที่เวลา 30, 45, 60, 75 และ 90 วินาที

2.3 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงสีของหมึกพิมพ์กับการปลอมแปลง

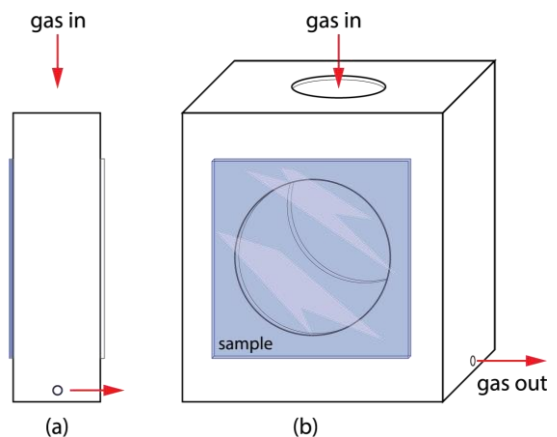
ดำเนินการวัดผลค่าสีโดยใช้เครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible Spectrophotometer, Perkin Elmer, Lambda 365) เพื่อวัดช่วงการดูดกลืนแสงสี (Absorbance Spectra) ของตัวอย่างหมึกพิมพ์ โดยพิจารณาในช่วงความยาวคลื่นแสง 400-700 นาโนเมตร และวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงสีสูงสุด (Maximum Lambda Absorbance, Abs_{max}) เพื่อประเมินลักษณะสีของหมึกพิมพ์

2.4 การทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีของหมึกพิมพ์กับการปลอมแปลง

ดำเนินการวัดสเปกตรัมของหมึกพิมพ์ ACPI ขณะเริ่มต้น ($t_0=0$ นาที) แล้วจึงปล่อยแก๊ส CO_2 ที่ความ

เข้มข้นคงที่ร้อยละ 100 โดยปริมาตร ที่ความดัน 1 บาร์ ในสภาวะอุณหภูมิควบคุม 25 องศาเซลเซียส และความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 60 ให้ไหลผ่านเข้าสู่อุปกรณ์ทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีของหมึกพิมพ์ด้วยแก๊ส (Gas Cell) ที่มีลักษณะเป็นกล่องระบบปิด มีช่องเปิดสำหรับติดตั้งตัวอย่างโดยหันด้านหมึกพิมพ์สัมผัสกับแก๊สที่อยู่ภายในด้านหนึ่ง และอีกด้านติดตั้งด้วยกระจกใส โดยให้ส่องผ่านได้ด้วยลำแสงของอุปกรณ์วัดได้ ซึ่งประยุกต์จาก Khankaew และคณะ [8] ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 1

โดยปล่อยให้แก๊สไหลผ่านอุปกรณ์ทดสอบเป็นเวลาอย่างน้อย 60-180 วินาที เพื่อให้หมึกพิมพ์ทำปฏิกิริยากับแก๊สจนสมบูรณ์ (หรือจนเปลี่ยนสีอย่างสมบูรณ์) จากนั้น จึงทำการวัดผลขณะเปลี่ยนสีสมบูรณ์ในช่วงความยาวคลื่นแสง 400-700 นาโนเมตร วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของจุด Abs_{max}



รูปที่ 1 (a) ลักษณะด้านข้าง และ (b) ลักษณะด้านหน้าอุปกรณ์ทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีของหมึกพิมพ์ด้วยแก๊ส



2.5 การทดสอบสมบัติของหมึกพิมพ์กันการปลอมแปลง

2.5.1 การวิเคราะห์ค่าสีและความแตกต่างสี

เตรียมตัวอย่างหมึกพิมพ์ตามวิธีการเตรียมในข้อที่ 2.2 นำมาวางในตำแหน่งวางตัวอย่างเพื่อวัดค่าสีในหมวด RGB (Red, Green, Blue), CMYK (Cyan, Magenta, Yellow, Black), และหมวดสี L^* , a^* , และ b^* โดยใช้เครื่องวัดค่าสี (Spectrophotometer, CM-3700A, Konica Minolta, Japan) เลือกใช้ค่าสี L^* , a^* และ b^* มาพิจารณาความแตกต่างสีรวม (Delta E, ΔE , หรือ Total Color Difference, TCD) ได้ ดังสมการ (1)

$$TCD = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2} \quad (1)$$

โดยค่า L^* หมายถึงค่าความสว่างสี (Lightness) ค่า a^* หมายถึงความเป็นสีแดง (Redness, $+a^*$) และสีเขียว (Greenness, $-a^*$) และค่า b^* หมายถึงความเป็นสีเหลือง (Yellowness, $+b^*$) และสีน้ำเงิน (Blueness, $-b^*$) [9]

2.5.2 การวิเคราะห์ค่าความหนืดของหมึกพิมพ์กันการปลอมแปลง

เนื่องจากหมึกพิมพ์ ACPI ที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ เป็นหมึกพิมพ์เหลว (Liquid Ink) ซึ่งมีพฤติกรรมการไหลแบบนิวทอนเนียน (Newtonian) ที่ซึ่งค่าความหนืดจะไม่เปลี่ยนแปลงตามความเค้นเฉือน (Shear Stress) และอัตราเฉือน (Shear Rate) จึงสามารถวัดความหนืดแบบไคเนมาติก (Kinematic Viscosity) ได้ โดยใช้ถ้วยวัดความหนืดของซาร์ห์น (ZAHN Viscosity Cup, EZ®, No. 2, (ASTM) D 4212, GARDCO®, USA) [10]

2.5.3 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวหน้าของฟิล์มหมึกพิมพ์กันการปลอมแปลง

การวิเคราะห์พื้นผิวหน้าชั้นฟิล์มหมึกพิมพ์เพื่อศึกษาความสม่ำเสมอและลักษณะปรากฏในระดับไมโครเมตร โดยการเตรียมตัวอย่างหมึกพิมพ์ ACPI บนแผ่นกระจกปิดสไลด์ จากนั้น นำไปเคลือบทองคำบริสุทธิ์ที่มีความหนา 30 Å ต่อด้วยวิเคราะห์และบันทึกภาพด้วยเครื่องกราดอิเล็กตรอนกำลังขยายสูง (Scanning Electron Microscope, SEM, JEOL®, JSM 7800F, Japan) ที่ความถี่ 15 กิโลโวลต์

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

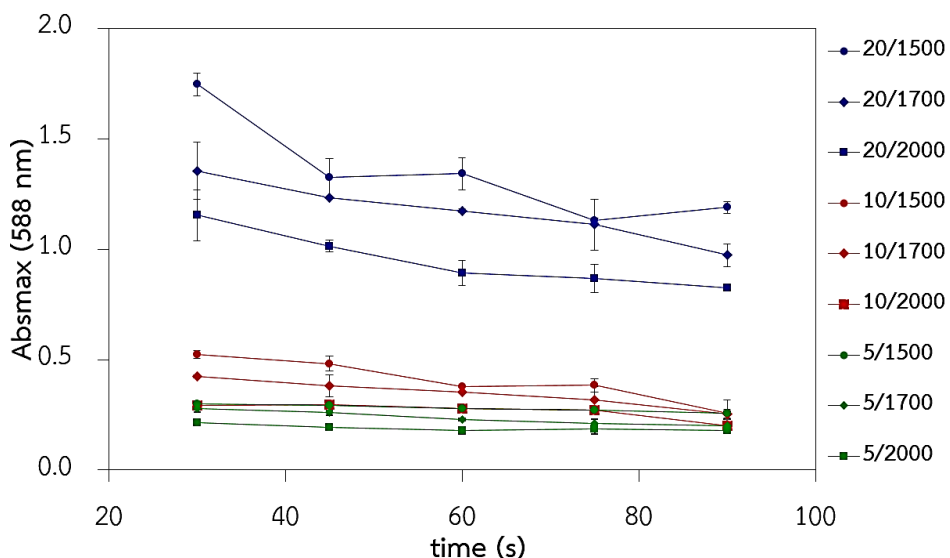
3.1 สภาวะที่เหมาะสมต่อการเตรียมหมึกพิมพ์และความสัมพันธ์ต่อการพิมพ์ด้วยระบบเชิงพาณิชย์

การเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของสารให้สี (MCP) ในหมึกพิมพ์ อัตราเร็วและเวลาในการหมุนเหวี่ยง (ซึ่งประมาณการถึงความหนาชั้นฟิล์มหมึกพิมพ์เมื่อแห้ง (Dried-ink Film Thickness) ได้ [8]) เพื่อศึกษาความเข้มข้นของค่าสีของหมึกพิมพ์ที่เหมาะสมต่อการพัฒนาและการประยุกต์ใช้ในระบบพิมพ์ ผลค่าการดูดกลืนแสงสีสูงสุด (Abs_{max}) พบว่า Abs_{max} มีแนวโน้มลดลง แปรผันตามกับตัวแปรทุกตัว กล่าวคือ มีค่าลดลงเมื่อลดความเข้มข้นของ MCP และเพิ่มอัตราเร็วของการหมุนเหวี่ยง รวมทั้งเพิ่มเวลาในการหมุนเหวี่ยงด้วย โดยขณะที่ความเข้มข้นของสารให้สีที่ 10 และ 5 ส่วนต่อหนึ่งร้อยส่วนสารยึด (Parts Per a Hundred Resin, phr) หมึกพิมพ์ แสดงผลค่า Abs_{max} ที่ใกล้เคียงกัน

อย่างไรก็ตาม สำหรับหมึกพิมพ์กันการปลอมแปลง หรือ หมึกพิมพ์ตัวชี้วัด (Indicator Ink) นั้น การเปลี่ยนแปลงสีของหมึกพิมพ์จะขึ้นอยู่กับ 1) ความเข้มข้นขององค์ประกอบหลัก และ 2) ความหนาชั้นฟิล์มหมึกพิมพ์เป็นสำคัญ กล่าวคือ ที่สภาวะเดียวกัน หมึกพิมพ์จะมีอัตราการเปลี่ยนแปลงสีเร็วขึ้น เมื่อมีความเข้มข้นขององค์ประกอบในปริมาณต่ำและมีความหนาชั้นฟิล์มหมึกพิมพ์ต่ำด้วย [8] ฉะนั้น จากผลดังรูปที่ 2 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ตัวอย่างหมึกพิมพ์มีค่า Abs_{max} สูง-ต่ำ ตามหลักการข้างต้น ซึ่งหมายถึงผลด้านการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อนำไปใช้งานด้วย ในขณะที่การใช้งานต้องการการเปลี่ยนแปลงสีที่เร็วเพื่อตอบสนองต่อการตรวจสอบ (กรณีนำไปใช้งานด้านสิ่งพิมพ์กันการปลอมแปลง) ตัวอย่างหมึกพิมพ์ที่มีความเข้มข้นของ MCP/G/HEC เป็น 20/300/100 phr จึงมีความเข้มข้น

สูงเกินไป ในขณะที่ตัวอย่างทั้งสามความเข้มข้นนั้นสามารถมองเห็นสีน้ำเงินม่วงได้ด้วยตาเปล่า

ทั้งนี้ เมื่อพิจารณาโดยยึดหลักการข้างต้น โดยเปรียบเทียบค่าความแตกต่างสีรวม (Total Color Difference, TCD) ของหมึกพิมพ์ต่อพื้นที่ผิวที่ความเข้มข้นของสารให้สี 5 และ 10 phr และใช้ความเร็วต่ำ (1,500 และ 1,700 รอบต่อนาที) และเวลาน้อย (30 และ 45 วินาที) เพื่อวัตถุประสงค์ในการเตรียมที่เหมาะสม (ตารางที่ 2) จะพบว่า ที่ความเร็วรอบต่อเวลา 1,700/30 และ 1,700/45 เป็นสภาวะที่ค่า TCD แสดงความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ในขณะที่ 1,700/30 ให้ค่า TCD ที่สูงกว่า 1,700/45 เล็กน้อย ซึ่งเป็นผลลัพธ์ของงานที่ดี และเหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในการทดลองนี้ จึงเลือกสภาวะที่ความเร็ว 1,700 รอบต่อนาที ที่เวลา 30 วินาที ในการทดสอบลำดับต่อไป



รูปที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงสีสูงสุด (Abs_{max}) ของหมึกพิมพ์ต่อความเร็วและเวลา



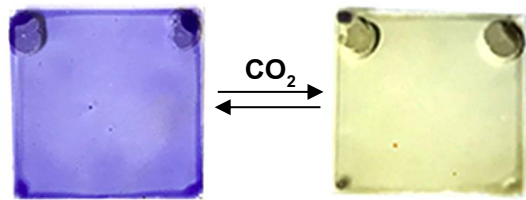
ตารางที่ 2 ความแตกต่างสีรวม (TCD) ของหมึกพิมพ์ ACPI ที่เตรียมด้วยความเร็วและเวลาแตกต่างกัน

Speed (rpm)	Time (s)	MCP/G/HEC (phr)	
		10/300/100	5/300/100
1,500	30	36.12 ±2.05c	15.34 ±3.08d
	45	34.76 ±7.34c	16.45 ±2.94de
1,700	30	27.57 ±2.31a	14.27 ±2.73d
	45	25.09 ±5.62ab	17.45 ±3.50e

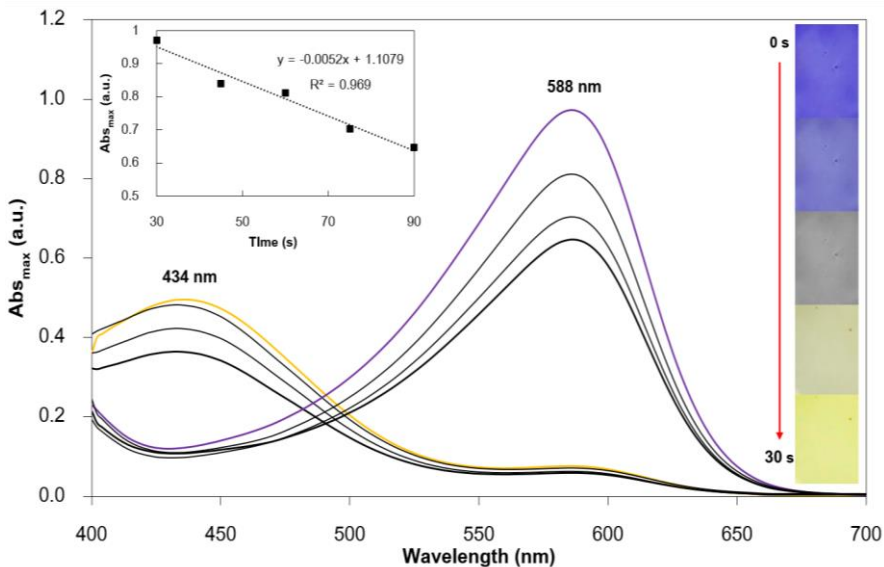
3.2 ลักษณะการดูดกลืนแสงและพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงสีของหมึกพิมพ์กัณฑ์การปลอมแปลง

เมื่อหมึกพิมพ์ ACPI ที่มีความเข้มข้นของ MCP/G/HEC เป็น 10/300/100 phr มีสีเริ่มต้นเป็นสีน้ำเงินม่วง (Purple Blue) และแสดงตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุด (Abs_{max}) ที่ 588 นาโนเมตร อย่างชัดเจน

อย่างไรก็ตาม พบว่าเมื่อหมึกพิมพ์สัมผัสกับแก๊ส CO₂ ต่อเนื่องเป็นเวลายาวนาน 30 วินาที หมึกพิมพ์จะค่อย ๆ เปลี่ยนสีไปเป็นสีเหลือง (Yellow) (รูปที่ 3) ซึ่งแสดงจุด Abs_{max} ที่ตำแหน่ง 434 นาโนเมตร ซึ่งเป็นตำแหน่งใกล้เคียงกับข้อมูลคุณสมบัติที่รายงานในฐานข้อมูล Sigma-Aldrich® ที่กล่าวว่าสารให้สีชนิด MCP ในตัวทำละลายฐานน้ำมีค่า Abs_{max} ที่ตำแหน่ง 579 และ 434 นาโนเมตร ตามลำดับ (รูปที่ 4)



รูปที่ 3 ตัวอย่างหมึกพิมพ์ ACPI ก่อน-หลังการเปลี่ยนแปลงสีที่เกิดจากการสัมผัสกับแก๊ส CO₂

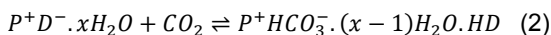


รูปที่ 4 ลักษณะการเปลี่ยนแปลงสีของหมึกพิมพ์กัณฑ์การปลอมแปลง ACPI



ทั้งนี้ พฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงสีของหมึกพิมพ์ ACPI เกิดขึ้นโดยที่สีย้อม MCP ซึ่งโดยทั่วไปมีค่า $pK_a = 8.32$ (ณ 25 องศาเซลเซียส, Sigma-Aldrich®) และสามารถเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงิน (รูปเบส หรือ Deprotonated form, MCP^-) ไปเป็นสีเหลือง (รูปกรด หรือ Protonated Form, $HMCP$) ซึ่งเมื่อนำมาเตรียมเป็นหมึกพิมพ์ จะได้หมึกพิมพ์ในรูปโครงสร้าง $NaHCO_3^+ \cdot MCP^- \cdot xH_2O$

ทั้งนี้ เมื่อสารยึด HEC ในหมึกพิมพ์สัมผัสและดูดซับความชื้นในบรรยากาศ โดยมีสารเสริมสภาพพลาสติก G และเกลือ $NaHCO_3$ เป็นสารเร่ง ส่งผลให้ชั้นฟิล์มหมึกพิมพ์มีความชื้นและดูดซับแก๊ส CO_2 ซึ่งมีความสามารถในการละลายน้ำสูง (1.45 กรัมต่อลิตรที่ 25 องศาเซลเซียส) และเปลี่ยนสภาพของความชื้นเป็นกรดคาร์บอนิก (H_2CO_3) จึงส่งผลให้สีย้อม MCP เปลี่ยนเป็นรูปกรดและแสดงสีเหลืองเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก $NaHCO_3$ ทำหน้าที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยาการดูดซับความชื้นในระบบ ซึ่งมีผลต่อการเปลี่ยนรูปของหมึกพิมพ์ระหว่างสภาพของเหลวความหนืดสูงไปเป็นของแข็งในลักษณะกลับไปตามด้วยความชื้น (Phase Transfer Agent) และเมื่อแทนค่าตัวแปรด้วยอักษร P (Phase) และสีย้อม MCP แทนด้วย D (Dye) เพื่อให้เข้าใจง่ายขึ้น พฤติกรรมดังกล่าวจะสามารถแสดงดังสมการ (2) ต่อไปนี้



จากสมการจะเห็นว่า ปฏิกิริยาสามารถเปลี่ยนกลับไปได้ และมีองค์ประกอบของน้ำและแก๊ส CO_2 เป็นปัจจัยที่ทำให้รูปของหมึกพิมพ์เปลี่ยนเป็นสภาวะกรด โดยใช้โมเลกุลของน้ำและแก๊สหนึ่งหน่วย

นวัตกรรมนี้จึงมีความเป็นไปได้สูงที่จะพัฒนาให้ตอบสนองต่อการตรวจสอบได้ด้วยไอ้และแก๊ส CO_2 ผ่านลมหายใจ อย่างไรก็ตาม ความเข้มข้นของ CO_2 นั้น มีผลโดยตรงต่ออัตราเร็วในการเปลี่ยนแปลงสี [7, 8, 11, 12] รวมถึงความแตกต่างสีรวม (TCD) ที่เหมาะสมต่อการพิจารณาความแตกต่างด้วยตาด้วย

3.3 สมบัติของหมึกพิมพ์กับการปลอมแปลง

3.3.1 ค่าสีและความแตกต่างสีรวม

หมึกพิมพ์ ACPI ที่พัฒนาขึ้นมีค่าสีในหมวดต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 3 กล่าวคือ หมึกพิมพ์มีสีเริ่มต้นเป็นสีน้ำเงินม่วง ซึ่งแสดงค่า Abs_{max} อย่างชัดเจนในตำแหน่ง 588 นาโนเมตร และสอดคล้องกับค่าสีที่แสดงความเป็นสีน้ำเงินในโหมดต่าง ๆ ได้แก่ $-b^*$, B (Blue), และ C (Cyan) ที่มีค่าค่อนข้างสูง รวมทั้งสี M (Magenta) ซึ่งแสดงความเป็นสีม่วงแดงด้วย ในขณะที่เมื่อหมึกพิมพ์ได้สัมผัสกับแก๊ส CO_2 (ร้อยละ 100 โดยปริมาตร ความดัน 1.0 บาร์ เป็นเวลาอย่างน้อย 60 วินาที) จะแสดงเป็นสีเหลือง (Yellow, Y) ซึ่งมีค่าสี $+b^*$ และ Y ค่อนข้างสูง และเมื่อพิจารณาค่าความแตกต่างสีรวม (TCD) จะพบว่า ค่า TCD ระหว่างสีน้ำเงินม่วงและสีเหลืองมีค่าถึง 82.03 ± 6.43 ซึ่งแสดงถึงความแตกต่างอย่างชัดเจนจนสามารถแยกแยะได้ด้วยตาเปล่า [6] ดังตารางที่ 3

3.3.2 ค่าความหนืดของหมึกพิมพ์

หมึกพิมพ์ ACPI ที่มีความเข้มข้นของ MCP/G/HEC เป็น 10/300/100 phr มีค่าความหนืด ซึ่งวัดด้วยถ้วยวัดความหนืดของซาร์ห์น เป็น 31.50 เซนต์ิสโตกส์ (Centistoke, cSt.) ซึ่งอยู่ในช่วงของค่าความหนืดที่เหมาะสมกับระบบการพิมพ์กราวัวร์ (Gravure)



ตารางที่ 3 สมบัติของหมึกพิมพ์กันการปลอมแปลง (ACPI) ชนิด 10/300/100 phr ที่เตรียมด้วยความเร็ว 1,700 รอบต่อนาที และเวลา 30 วินาที

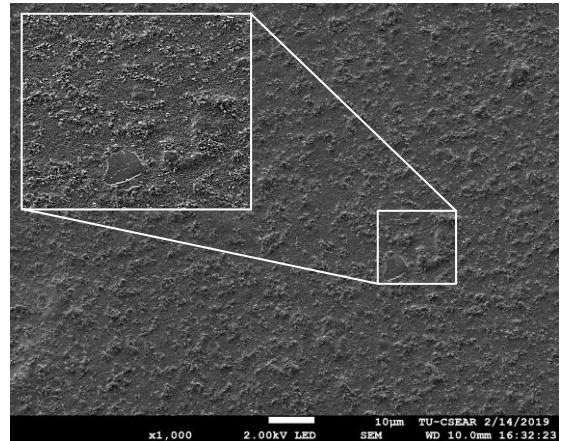
	สีน้ำเงินม่วง (เริ่มต้น)	สีเหลือง (เปลี่ยนสมบูรณ์)
L*, a*, b*	63.00, 18.20, -43.80	93.60, -7.60, 27.80
R, G, B	149.20, 140.00, 233.80	235.60, 239.00, 178.20
C, M, Y, K	44.40, 45.40, 2.00, 2.96	8.60, 1.80, 36.40, 2.40
TCD	27.57 ±2.31	82.03 ±6.43
(L*, a*, b*)	(เทียบกับสีกระดาษ)	(เทียบกับสีเริ่มต้น)
Abs_{max}	588 นาโนเมตร	434 นาโนเมตร

และเฟล็กโซกราฟี (Flexography) [10] อย่างไรก็ตาม ค่าความหนืดของหมึกพิมพ์จะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติขององค์ประกอบหลักในหมึกพิมพ์เป็นสิ่งสำคัญ ดังนั้น หากต้องการนำไปประยุกต์ใช้ในงานพิมพ์ระบบอื่น เช่น ระบบพิมพ์ออฟเซต (Offset) หรือระบบพิมพ์สกรีน (Screen) ซึ่งเป็นหมึกพิมพ์ชั้นหนืด (Paste Ink) จึงควรศึกษาและพิจารณาองค์ประกอบที่เหมาะสมใหม่อีกครั้ง

3.3.3 ลักษณะผิวหน้าหมึกพิมพ์

ชั้นฟิล์มหมึกพิมพ์ ACPI มีลักษณะผิวหน้าที่เรียบเมื่อพิจารณาด้วยตาเปล่า ในขณะที่เมื่อตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูง (SEM) พบว่า ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า สามารถมองเห็นสภาพผิวหน้าชั้นฟิล์มหมึกพิมพ์ที่แห้งได้อย่างชัดเจนคือมองเห็นการปรากฏของอนุภาคขนาดเล็กประปรายโดยทั่ว คล้ายการติดเกาะ (Adhesion) ของผงหรือฝุ่นที่มีขนาดเล็กกว่า 1.0 ไมโครเมตร (รูปที่ 5) ทั้งนี้อาจ

เกิดขึ้นได้จากการเกิดผลึกของอนุภาคเกลือ NaHCO_3 ที่ถูกใช้เป็นสารบัพเฟอร์ในสูตรหมึกพิมพ์นี้ ทั้งนี้ ผลดังกล่าวแสดงถึงความไม่เป็นเนื้อเดียวของหมึกพิมพ์เมื่อแห้ง ซึ่งอาจเกิดจากความเข้มข้นของ NaHCO_3 ที่สูงเกินไป เมื่อสภาวะในบรรยากาศมีการเปลี่ยนแปลง จึงส่งผลให้เกิดผลึกเกาะตัวขึ้นบนผิวหน้า ในการพัฒนาต่อยอดเพื่อการใช้งานจริงจึงควรศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสม หรืออาจปรับคุณสมบัติของหมึกพิมพ์ด้วยสารเติมแต่งประเภทสารเพิ่มความเป็นเนื้อเดียว (Compatibilizers)



รูปที่ 5 ลักษณะผิวหน้าหมึกพิมพ์กันการปลอมแปลง ACPI

3.4 แนวทางการประยุกต์ใช้งาน

หมึกพิมพ์กันการปลอมแปลงในงานวิจัยนี้ใช้หลักการเปลี่ยนแปลงสีจากสีน้ำเงินม่วงไปเป็นสีเหลืองด้วยปฏิกิริยาของสีย้อม pH กับแก๊ส CO_2 หรือกลไกทางตรงกับสารประกอบจำพวกกรด-ด่าง ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์และพัฒนานวัตกรรมที่เกี่ยวข้อง ดังนี้



3.4.1 ด้านเทคโนโลยีการพิมพ์กับการปลอมแปลง

จากผลจะพบว่า ความเข้มข้นของสารให้สี MCP และความหนาชั้นฟิล์มหมึกพิมพ์ที่เกิดจากความเร็วยรอบและเวลาในการหมุนเหวี่ยงนั้น เป็นปัจจัยสำคัญต่ออัตราเร็วในการเปลี่ยนแปลงสี นอกจากนี้ ยังพบว่า ความเข้มข้นและน้ำหนักโมเลกุลของสารยึด (Binder) และความเข้มข้นขององค์ประกอบอื่น ๆ หรือสารเติมแต่งในหมึกพิมพ์ (Additive) นั้น ล้วนมีความสัมพันธ์ต่ออัตราการเปลี่ยนแปลงสีด้วย [8] ฉะนั้น การพัฒนาให้หมึกพิมพ์มีสภาพความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับแก๊ส CO₂ ที่ความเข้มข้นที่ระดับต่ำจากลมหายใจ (ประมาณร้อยละ 3.8 โดยปริมาตร หรือ 38,000 ส่วนต่อหนึ่งล้านส่วน (Parts per Million, ppm) [13]) เพื่อเร่งอัตราปฏิกิริยาให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีในระยะเวลาที่สั้นได้ จะสามารถยกระดับการพัฒนาเป็นหมึกพิมพ์กับการปลอมแปลงที่ตรวจสอบได้ ผ่าน CO₂ ความเข้มข้นต่ำที่ปลดปล่อยจากลมหายใจออกได้ด้วยตนเอง (ผู้บริโภค) และประยุกต์ใช้กับผลิตภัณฑ์ หรือสินค้าที่มีมูลค่าสูง และมีความเสี่ยงต่อการปลอมแปลงได้ อาทิ เครื่องสำอาง เครื่องดื่มแอลกอฮอล์ เซ็ค สลากกินแบ่งรัฐบาล หรือ ยารักษาโรค เป็นต้น

3.4.2 ด้านเทคโนโลยีการบรรจุแบบอินเทลลิเจนต์

แก๊ส CO₂ ซึ่งนับเป็น สารผลผลิตจากกระบวนการเผาผลาญ (Metabolism) ที่เปลี่ยนรูปของพลังงานระดับเซลล์ในการเจริญของจุลินทรีย์ (Microbial) ซึ่งอาจเกิดขึ้นในอาหารบางชนิดระหว่างการเก็บรักษาและส่งผลให้อาหารนั้นเกิดการเน่าเสียหรือเสื่อมสภาพ (Deterioration) ไปสู่ระดับที่ส่งผลกระทบต่อผู้บริโภคได้ ถึงแม้ผู้บริโภคจะยังสัมผัสไม่ได้ก็ตาม

[14] ปัจจุบัน จึงมีการพัฒนาตัวชี้วัดแก๊ส (Gas Indicator) โดยเฉพาะ แก๊ส CO₂ เพื่อเป็นวัสดุหรือเครื่องมือทางอ้อมสำหรับการประเมินอายุการเก็บรักษา (Shelf-life) ซึ่งนับเป็นเทคโนโลยีการบรรจุแบบอินเทลลิเจนต์ (Intelligent Packaging, IP) [15] อย่างไรก็ตาม ปริมาณแก๊ส CO₂ ที่ปลดปล่อยออกมาจากการเจริญของจุลินทรีย์นั้นมีความเข้มข้นต่ำมากเทียบกับพื้นที่ภายในบรรจุภัณฑ์ นวัตกรรมนี้จึงยังมีอยู่น้อย เนื่องจากต้องพัฒนาให้ตัวชี้วัดมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น

4. บทสรุป

หมึกพิมพ์ ACPI ที่พัฒนาขึ้นจากงานวิจัยเรื่องนี้มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงสีจากสีน้ำเงินม่วงไปเป็นสีเหลืองได้ด้วยแก๊ส CO₂ โดยที่ความเข้มข้นของ MCP/G/HEC เป็น 10/300/100 phr ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ดีที่สุดในการทดลองนี้ โดยหมึกพิมพ์มีลักษณะเหลว มีค่าสี ค่าความแตกต่างสีรวมต่อพื้นผิววัสดุ และเมื่อเปรียบเทียบก่อน-หลังการสัมผัสกับแก๊สในระดับสูง ซึ่งสามารถมองเห็นความแตกต่างได้ด้วยตาเปล่า รวมถึงมีค่าความหนืดที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้พิมพ์ด้วยระบบการพิมพ์ที่ใช้หมึกเหลวได้ อย่างไรก็ตาม นวัตกรรมหมึกพิมพ์ ACPI นี้ ยังต้องพัฒนาด้านอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้มีสภาพความว่องไวของหมึกพิมพ์ต่อการเกิดปฏิกิริยากับ CO₂ ที่ความเข้มข้นต่ำจึงสามารถนำไปพัฒนาประยุกต์ใช้งานในด้านเทคโนโลยีกับการปลอมแปลงที่ตรวจสอบได้ด้วยลมหายใจรวมถึงเทคโนโลยีการบรรจุแบบอินเทลลิเจนต์บางประเภทได้



5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่องนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากทุนงบประมาณรายได้อุตสาหกรรมเทคโนโลยีสารสนเทศ มทร.ธัญบุรี ประจำปี 2563-2564 ทั้งนี้ คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสาขาวิชาเทคโนโลยีการพิมพ์ดิจิทัลและบรรจุภัณฑ์ และคณะเทคโนโลยีสารสนเทศ มทร.ธัญบุรี ที่ให้การสนับสนุนวัสดุ เครื่องมือ และเอื้อเฟื้อสถานที่ตลอดการวิจัยในครั้งนี้

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] <https://www.forbes.com/sites/bernardmarr/2020/04/20/these-25-technology-trends-will-define-the-next-decade/?sh=1f54541729e3> (Accessed on 12 March 2021)
- [2] <https://www.pci-mag.com/features/feature-smart-solutions-to-counterfeiting-6895831/> (Accessed on 2 March 2021)
- [3] <https://www.resourcelabel.com/anti-counterfeit-labels-brand-protection/> (Accessed on 18 January 2021)
- [4] P. Pajonklaew, S. Reablerthiran, W. Yamsangsan, Increasing the value of publications with anticounterfeiting technology transform, Report, King's Mongkut University of Technology Thonburi, Thailand. 2014. (in Thai)
- [5] <https://www.wsj.com/articles/pfizer-identifies-fake-covid-19-shots-abroad-as-criminals-exploit-vaccine-demand-11619006403> (Accessed on 28 April 2021)
- [6] S. Khankaew, and A. Pothiratanasangchai, UVA-monitored, cellulose-based binder colorimetric security printing ink, The Journal of King Mongkut's University of Technology North Bangkok, 2021, 31(3), 539-549. (in Thai)
- [7] A. Mills, and D. Yusufu, Extruded colour-based plastic film for the measurement of dissolved CO₂, Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 237, 1076-1084.
- [8] S. Khankaew, A. Mills, D. Yusufu, N. Wells, S. Hodgen, W. Boonsupthip, and P. Suppakul, Multifunctional anthraquinone-based sensors: UV, O₂ and time, Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 238, 76-82.
- [9] F.J. Francis, Colorimetry of food, Physical Properties of Food, The AVI Publishing Company Inc., WSP, USA, 1993.
- [10] J. Izdebska and S. Thomas, Printing on polymers: Fundamentals and applications, William Andrew Applied Science Publishers, London, UK, 2016.
- [11] C. Wang, D. Yusufu, and A. Mills, A smart adhesive 'consume within' (CW) indicator for food packaging, Food Packaging and Shelf Life, 2019, 22, 100395.
- [12] D. Yusufu, and A. Mills, A general-purpose colourimetric air pressure indicator, Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 22, 127425.



- [13] <https://www.co2meter.com/blogs/news/10709101-what-is-carbon-dioxide> (Accessed on 28 April 2021)
- [14] S. Matindoust, G. Farzi, M.B. Nejad, and M.H. Shahrokhbadi, Polymer-based gas sensors to detect meat spoilage: A review, *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 165, 104962.
- [15] T. Janjarasskul, and P. Suppakul, Active and intelligent packaging: The indication of quality and safety, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2018, 58(5), 808-831.