การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของ TiO_2 ที่เคลือบบนตัวกลางชนิดต่าง ๆร่วมกับปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งในการสลายสารฆ่าแมลงคลอไพริฟอส

The Efficiency Comparison of TiO_2 Coated on Different Media with Photocatalysis for Chlorpyrifos Insectiside Degradation

ธฤต ศรีวิชัย[1,2] Nakao Nomura[3] **จำนงค์ อุทัยบุตร**[1,4] **และ กานดา หวังชัย**[1,4]
Trid Sriwichai[1,2] ,Nakao Nomura[3], Jamnong Uthaibutra[1,4] and Kanda Whangchai[1,4]

Abstract

The efficiency of TiO_2 coated on different media with photocatalyst for the reduction of chlorpyrifos pesticide which is an organophosphate insecticide, was investigated. The three different TiO_2 coated media of glass ball , glass slide and glass beads were prepared by dipping in TiO_2 with nano particle solution at concentration 1%, then subjected to standard chlorpyrifos(1 mgL^{-1}) with various exposure times (15,30,45, and 60 min) under photocatalysis process. Samples were analysed for chlorpyrifos concentration and reduction percentage was calculated. The results revealed that coated glass beads was the best media to reduce chlorpyrifos concentration to 5.4 ppm with 42% reduction while coated glass slide and coated glass ball were 5.7 ppm and 6 ppm, respectively, when compared with control which was 10.1 ppm with 12% reduction. Moreover, physical properties of TiO_2 coated media of glass beads by using X-Ray diffraction (XRD) and Brunauer emmett teller (BET) were also observed. Thus, this method could be possibly used to reduce the toxic residues problem in harvested vegetables.

Keywords: Applied, Photocatalysis, Chlorpyrifos

บทคัดย่อ

การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของ TiO_2 ที่เคลือบบนตัวกลางที่แตกต่างกันและปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวเร่ง ในการลดสารตกค้างสารฆ่าแมลงคลอไพริฟอสซึ่งเป็นสารกลุ่มออแกโนฟอสเฟต และใช้กันอย่างกว้างขวางในผักและผลไม้ โดยนำตัวกลาง 3 ชนิดคือ ลูกแก้วขนาด 1 ซม. กระจกสไลด์ขนาด 2.5x7.5 ซม. และเม็ดแก้วขนาด 1 มม. มาจุ่มในสารละลาย TiO_2 แบบอนุภาคนาโน ความเข้มข้น 1% แล้วนำมาทดสอบกับสารละลายคลอไพริฟอสมาตรฐานความเข้มข้น 1 $mg.L^{-1}$ เป็นเวลา 15, 30, 45 และ 60 นาที ภายใต้ปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวเร่ง หลังจากนั้นสุ่มตัวอย่างมาคำนวณหาความเข้มข้นและเปอร์เซ็นต์การลดลงของสารคลอไพริฟอส ผลการทดลองพบว่า TiO_2 ที่เคลือบบนเม็ดแก้วสามารถลดสารคลอไพริฟอสได้ดีที่สุด มีค่าเท่ากับ 5.4 ppm ซึ่งสอดคล้องกับค่าการปลดปล่อยไอโอดีนที่เพิ่มขึ้น รองลงมาคือ TiO_2 ที่เคลือบบนกระจกสไลด์และ TiO_2 ที่เคลือบบนลูกแก้วมีค่าเท่ากับ 5.7 ppm และ 6.0 ppm ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับชุดควบคุมนี้มีค่าเท่ากับ 10.1 ppm เมื่อคิดเป็นค่าเปอร์เซ็นต์การลดลงพบว่า TiO_2 ที่เคลือบบนเม็ดแก้วทำให้ความเข้มข้นของคลอไพริฟอสลดลง 42% เมื่อเทียบกับชุดควบคุมที่ลดลงเท่ากับ 12% นอกจากนี้ได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพของ TiO_2 ที่เคลือบบนตัวกลางแบบเม็ดแก้ว โดยวิเคราะห์ด้วยวิธี X-Ray diffraction (XRD) และ Brunauere emmett teller (BET) ดังนั้นวิธีการนี้มีความเป็นไปได้ที่จะนำไปใช้ลดปัญหาสารพิษตกค้างในผักหลังการเก็บเกี่ยวได้

คำสำคัญ: ประยุกต์, ปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวเร่ง, คลอไพริฟอส

[1] สถาบันวิจัยเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200 / ศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา, กรุงเทพ 10400
[1]Postharvest Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200/ Postharvest Technology Innovation Center, Commission on Higher Education 10400
[2]บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200
[2]The Graduate School Chiang Mai University, Chiang Mai 50200
[3]Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Ibaraki 305-8572, Japan
[4]ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200
[4]Department of Biology, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200

คำนำ

เนื่องจากความต้องการผลิตผลทางการเกษตรที่ให้ผลผลิตเพิ่มมากขึ้น จึงมีการใช้ยาฆ่าแมลงเพิ่มขึ้นอย่างมากจนทำให้เป็นปัญหาและอุปสรรคสำคัญในการผลิตผักที่ปลอดภัยต่อผู้บริโภค การตกค้างของสารเคมีที่พบในผักและผลไม้จากรายงานของ จารุพงษ์ และคณะ (2557) พบว่าส่วนใหญ่มีการตกค้างของสารคลอไพริฟอส รองลงมาคือ ไซเปอร์เมทริน เมโทมิล และคาบาริล ตามลำดับ ผลการตรวจวิเคราะห์ผักเพื่อหาสารพิษตกค้างของกระทรวงสาธารณสุขปี (2555) พบว่าผักที่มีสารเคมีตกค้างมากที่สุดได้แก่ ผักคะน้า รองลงมาคือ พริกสด ผักกวางตุ้ง ผักบุ้ง กะหล่ำปลี และแตงกวา

ไทเทเนียมไดออกไซด์(TiO_2) เป็นสารเคมีที่ดูดซับรังสีจากแสงอาทิตย์ หรือรังสี UV จนเกิดเป็น super oxide anion สามารถจะออกซิไดส์คาร์บอนในสารอินทรีย์เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ด้วยเหตุนี้กระบวนการนี้จึงสามารถทำลายสารอินทรีย์ สิ่งสกปรกต่างๆ ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมแต่การประยุกต์เพื่อนำมาใช้งานทางด้านการเกษตรกรรมและการจัดการหลังการเก็บเกี่ยวในประเทศไทยยังมีน้อยมากและการใช้ TiO_2 มักใช้ในรูปแบบของผง TiO_2 ซึ่งมีปัญหาในการละลายและการกำจัดภายหลังการใช้งาน (ภัทราภรณ์, 2553) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาการใช้ TiO_2 ในรูปแบบใหม่ในลักษณะเม็ดเคลือบที่สะดวกในการใช้มากกว่าสามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ จึงน่าจะเป็นอีกวิธีการเคลือบหนึ่งที่การลดปริมาณสารพิษตกค้างให้อยู่ในระดับที่ปลอดภัยต่อผู้บริโภค

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

1. การศึกษาประสิทธิภาพการออกซิเดชันของ TiO_2 ในรูปแบบต่าง ๆ

นำสารละลาย KI 2% มาศึกษาประสิทธิภาพการออกซิเดชันของ TiO_2 รูปแบบต่างๆคือ ลูกแก้ว (glass ball) ขนาด 1 ซม. กระจกสไลด์ (glass slide) ขนาด 2.5 x 7.5 ซม. และเม็ดแก้ว (glass bead) ขนาด 1 มม. ในปริมาณ 45 mg/ml ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน ที่เวลา 15, 30, 45 และ 60 นาที สุ่มตัวอย่างมาวัดค่าการปลดปล่อยไอโอดีนเพื่อศึกษาประสิทธิภาพการออกซิเดชัน โดยนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 354 นาโนเมตร

2. ศึกษาการใช้ TiO_2 ที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งในสภาวะที่เหมาะสมต่อการลดลงของสารคลอไพริฟอสในสภาพหลอดทดลอง

นำสารกำจัดศัตรูพืชมาตรฐาน คลอไพริฟอส ซึ่งเป็นสารกำจัดแมลงกลุ่มออร์แกโนฟอสเฟต มาทำเป็นสารละลายมาตรฐาน ความเข้มข้น 10 mg/l (เพื่อสร้างการปนเปื้อนสารกำจัดแมลงความเข้มข้น 200 เท่าของค่า EU-MRLs ปี ค.ศ. 2010 ซึ่งเท่ากับ 0.05 ppm) โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย นำ TiO_2 รูปแบบต่างๆ ได้แก่ เม็ดเคลือบในปริมาณ 45 mg/ml ที่เวลา 15, 30, 45 และ 60 นาที แล้วนำตัวอย่างสารละลายมาหาเปอร์เซนต์การลดลงของสารโดย นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร

3. การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของ TiO_2 ที่เคลือบบนตัวกลางที่ต่างชนิดกันโดยวิเคราะห์ด้วยวิธี X-Ray diffraction (XRD) และ Scanning Electron Microscopy (SEM)

นำ TiO_2 เคลือบบนตัวกลางแบบเม็ดแก้ว โดยใช้สารละลาย TiO_2 แบบนาโน 1% ผสมกับแอลกอฮอล 4% จากนั้นนำเม็ดแก้วจุ่มลงไปในสารละลายเป็นเวลา 3 นาที แล้วนำออกมาปล่อยไว้ให้แห้ง หลังจากนั้นนำไปตรวจประสิทธิภาพการเคลือบโดยวิธีการ X-Ray diffraction (XRD) และ Brunauere Emmett teller (BET) เปรียบเทียบกับเม็ดแก้วที่เคลือบด้วย TiO_2 (BL2.5B จากบริษัท Photo-Catalytic Material)

ผล

ผลการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งวัดได้โดยตรงจากการปลดปล่อยค่าไอโอดีน พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้น โดยที่ระยะเวลา 60 นาที มีการปลดปล่อยค่าไอโอดีนสูงที่สุดและเมื่อเปรียบเทียบกับสารคลอไพริฟอสมาตรฐานแล้วพบว่า TiO_2 ที่เคลือบบนเม็ดแก้วสามารถลดสารคลอไพริฟอสได้ดีที่สุดมีค่าเท่ากับ 5.4 ppm ซึ่งสอดคล้องกับค่าการปลดปล่อยไอโอดีนที่เพิ่มขึ้น รองลงมาคือ TiO_2 ที่เคลือบบนกระจกสไลด์และ TiO_2 ที่เคลือบบนลูกแก้วมีค่าเท่ากับ 5.7 และ 6.0 ppm ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับชุดควบคุมมีค่าเท่ากับ 10.1 ppm (Figure 1) สอดคล้องกับการลดลงของปริมาณสารฆ่าแมลงคลอไพริฟอสตกค้างซึ่งพบว่าน้ำที่ผ่านการทดสอบด้วย TiO_2 ที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งมีปริมาณการลดลงของสารฆ่าแมลงคลอไพริฟอสเมื่อระยะเวลาในการทดสอบเพิ่มขึ้น โดยที่เวลา 15 นาที สามารถลดปริมาณสารคลอไพริฟอสได้เท่ากับ 42% ในขณะที่ชุดควบคุมที่ใช้น้ำกลั่นมีอัตราการลดลงของสารคลอไพริฟอสตกค้างเพียง 12% (Figure 2) หลังจากนั้นนำ TiO_2 ที่เคลือบโดยการจุ่มจากการทดลองที่ 1 ไปทำการทดสอบ X-Ray diffraction (XRD) พบว่าเม็ดแก้วที่เคลือบวิธีนี้มีรูปแบบขององค์ประกอบไปใน

แนวทางเดียวกัน แต่ TiO_2 ที่เคลือบโดยการจุ่มพบพื้นที่ใต้กราฟของ TiO_2 น้อยกว่าครึ่งหนึ่ง เมื่อเปรียบเทียบกับ BL2.5B ซึ่งการให้กราฟในรูปแบบนี้อาจเนื่องจากผลึกของสารมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ (Figure 3) เมื่อนำไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวในการเคลือบของเม็ดแก้วโดยวิธี Brunauere Emmett teller (BET) ในการวิเคราะห์แบบ surface area determination ซึ่งสามารถบ่งชี้สมบัติในตัวเร่งและกิจกรรมการย่อยสลายโดยใช้แสง (photo degradation activity) ผลการทดลองพบว่าค่า BET ที่เคลือบเองโดยวิธีจุ่มมีค่าเท่ากับ 2.35 m^2/g ซึ่งน้อยกว่าอย่างเห็นได้ชัด ชนิด TiO_2 ที่เคลือบจากบริษัท Photo-Catalytic Material มีค่าเท่ากับ 4.09 m^2/g (Figure 4)

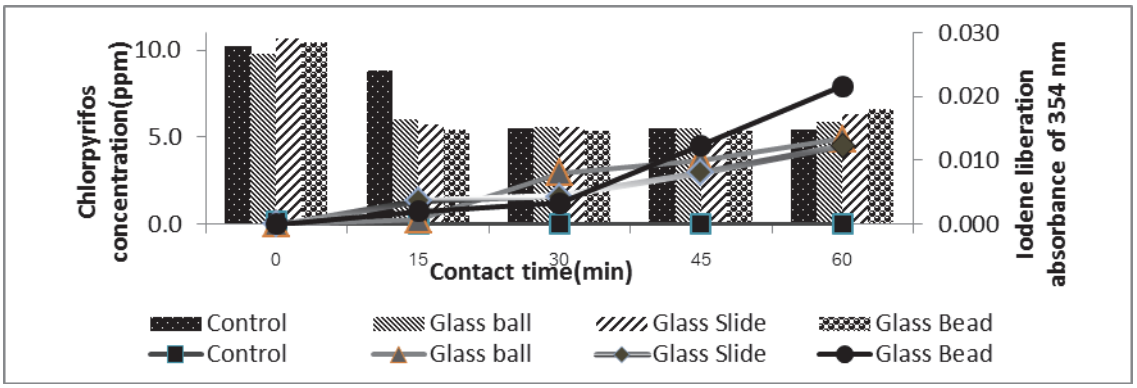

Figure 1 The iodine liberation concentration after being exposed to TiO_2 at different time and the concentration of chlorpyrifos degradation with TiO_2

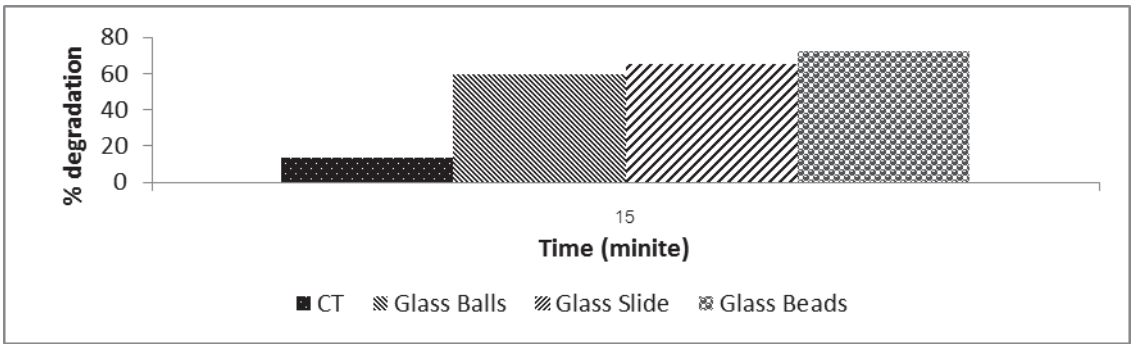

Figure 2 The percentage of chlorpyrifos degradation with TiO_2

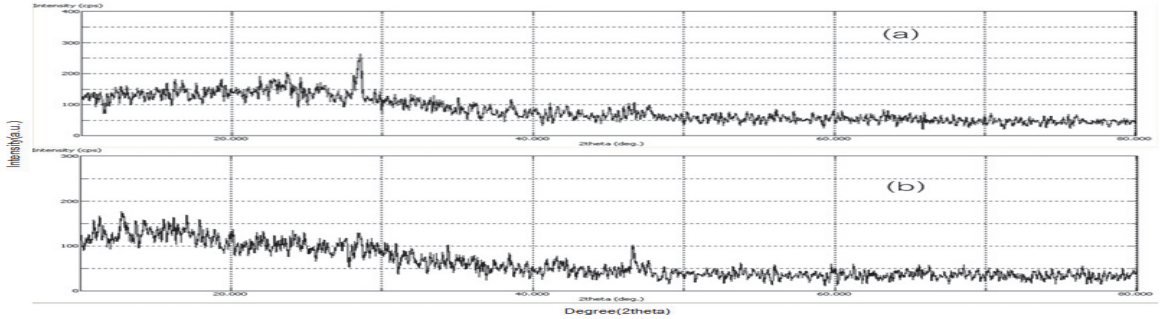

Figure 3 X-Ray Diffraction of TiO_2 nano type (a) BL2.5B (b) dipping coated type

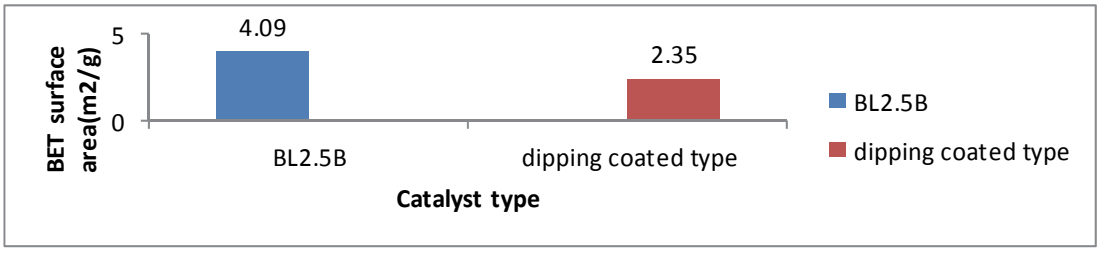

Figure 4 The BET surface areas of different photocatalysts using N_2 adsorption method

วิจารณ์ผล

การปลดปล่อยไอโอดีนที่เพิ่มขึ้นมีความสัมพันธ์กับอัตราการสลายตัวของสารคลอไพริฟอสตกค้างที่ผ่านกระบวนการล้างด้วย TiO_2 เนื่องจากค่าการปลดปล่อยไอโอดีนเป็นตัวบ่งชี้ถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนั้นเมื่อมีการปลดปล่อยไอโอดีนออกมามากแสดงว่าเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมาก ซึ่ง TiO_2 สามารถผลิต hydroxyl radicals ซึ่งมีผลต่อการเพิ่มการปลดปล่อยไอโอดีนโดยประสิทธิภาพในการการปลดปล่อยไอโอดีนเพิ่มมากขึ้นตามระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา สอดคล้องกับการทดสอบด้วย TiO_2 โดยความสามารถในการลดปริมาณของสารฆ่าแมลงคลอไพริฟอสค้างในน้ำมีความสัมพันธ์กับระยะเวลาในการทดสอบการใช้ TiO_2 สามารถลดสารคลอไพริฟอสเช่นเดียวกับ ภัทราภรณ์ (2553) ที่รายงานว่าการใช้โอโซนร่วมกับปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของ TiO_2 ที่เวลา 60 นาที จากกราฟ X-Ray Diffraction (XRD) ที่ไม่สม่ำเสมอเนื่องจากผลึกของผง TiO_2 มีหลายรูปแบบทำให้ไม่สามารถระบุชนิดของ TiO_2 ได้ เช่นงานวิจัยของ Kheamrutai *et al*. (2008) รายงานว่ากราฟที่ไม่ปกตินั้นเกิดจากองค์ประกอบของผลึก TiO_2 ที่ประกอบด้วยธาตุอื่นๆที่ไม่สามารถระบุได้ และผลของ Brunauere Emmett teller (BET) ในการวิเคราะห์แบบ surface area determination บ่งชี้ว่ายิ่งมีพื้นที่มากการจับตัวของ TiO_2 ก็จะยิ่งดี เช่น งานวิจัยของ Lecante *et al*. (2014) รายงานว่า BET สามารถบ่งบอกชี้สมบัติในตัว catalyst และกิจกรรมการย่อยสลายโดยใช้แสง photo degradation activity ได้ซึ่งจากการทดลองครั้งนี้มีค่า BET ที่เคลือบโดยการจุ่มมีค่าน้อยกว่า TiO_2 ที่เคลือบได้จากบริษัทอย่างเห็นได้ชัด ดังนั้น ควรมีการศึกษาต่อไปถึงวิธีการเคลือบให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นต่อไป

สรุป

จากการศึกษาประสิทธิภาพการออกซิเดชันของ TiO_2 ในรูปแบบต่างๆ คือ ลูกแก้ว กระจกสไลด์ และเม็ดแก้ว พบว่าเม็ดแก้วมีค่าการออกซิเดชันสูงที่สุด รองลงมาคือ กระจกสไลด์ และ ลูกแก้ว และการใช้ TiO_2 ที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งในสภาวะที่เหมาะสมต่อการลดลงของสารคลอไพริฟอสในสภาพหลอดทดลอง โดย TiO_2 ที่เคลือบบนเม็ดแก้วสามารถลดสารคลอไพริฟอสได้ดีที่สุด 42% ที่เคลือบบนกระจกสไลด์และ TiO_2 ที่เคลือบบนลูกแก้วมีค่าเท่ากับ 39% และ 37% ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับชุดควบคุมมีค่าเท่ากับ 12% เมื่อนำไปศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของ TiO_2 ที่เคลือบบนตัวกลางที่ต่างชนิดกันโดยวิเคราะห์ด้วยวิธี X-Ray diffraction (XRD) พบว่า เม็ดแก้วที่เคลือบด้วย TiO_2 มีรูปแบบขององค์ประกอบไปในแนวทางเดียวกันกับ TiO_2 ที่เคลือบจากบริษัท Photo-Catalytic Material แต่มีค่าพื้นที่ผิว BET น้อยกว่า

คำขอบคุณ

ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการสรีรวิทยาหลังการเก็บเกี่ยว ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ และ สถาบันวิจัยเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ สำหรับการเอื้อเฟื้อสถานที่และอุปกรณ์ในการทำวิจัย ขอขอบคุณศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว สำหรับทุนสนับสนุนงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

กระทรวงสาธารณสุข. 2555. เผยพบสารกำจัดศัตรูพืชตกค้างในผัก-ผลไม้ในเกณฑ์ไม่ปลอดภัย 3% . [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา : http://www.mcot.net/site/content?id=50b87719150ba0da360003d9#.UnnrnHBBKuK. (6 พฤศจิกายน 2556).

จารุพงศ์ ประสพสุข, ปริยานุช สายสุพรรณ์ และ วัชราพร ศรีสว่างวงศ์. 2557. **การวิเคราะห์สารพิษตกค้าง**ในผักและผลไม้เพื่อการรับรองระบบการปฏิบัติทางการเกษตรที่ดีสำหรับพืชในภาคตะวันออกเฉียงเหนือตอนบน. วารสารแก่นเกษตร 42 (2 พิเศษ): 430-439.

ภัทราภรณ์ ชุติดำรงค์. 2553. การใช้โอโซนที่มีปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อลดสารตกค้างคลอไพริฟอส และการปนเปื้อนเชื้อ *Colletotrichum capsici*. วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (วิทยาการหลังการเก็บเกี่ยว) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 129 หน้า.

Kheamrutai, T., P. Limsuwan and B. Ngotawornchai. 2008. Phase characterization of powder by XRD and TEM. Kasetsart Journal Natural Science 42 : 357 – 361.

Lecante, P., C. Shotika and S. Phiyanalinamat. 2014. Studies on $SnCl_2$ – doped TiO_2 photocatalyst for pyrocatechol photodegradation. Engineering Journal 18(3): 11 – 22.