

ผลของโอโซนไมโครบับเบิลต่อการลดปริมาณสารตกค้างคลอไพริฟอสในผลส้มเขียวหวานพันธุ์สายน้ำผึ้ง Effect of Ozone Microbubbles on Chlorpyrifos Residues Reduction of Tangerine cv. Sai Nam Phueng

วิริญญ์ สิงห์โทธราช¹ จำนงค์ อุทัยบุตร^{1,2} และกานดา หวังชัย^{1,2}

Wirin Singtoraj¹, Jamnong Uthaibutra^{1,2} and Kanda Whangchai^{1,2}

Abstract

Effect of ozone microbubble (OMBs) on reduction of chlorpyrifos residues in tangerine cv. Sai Nam Phueng were studied. The tangerine samples were washed in OMBs tank at different temperatures (15, 20 and 25 °C) and times (10, 20, 30, 40, 50 and 60 minutes) and the distilled water (control). Then the pH, Oxidation-Reduction Potential (ORP) of the wastewater and reduction percentage of chlorpyrifos residues on the tangerine after washing with OMBs were investigated. The results showed the highest efficacy of OMBs washing at 15 °C for 50 minutes (pH 7.6 and ORP 991 mV) which had the reduction percentage of chlorpyrifos residues by 80.40%. There were significant differences ($p < 0.05$) in the distilled water (control) which reduced chlorpyrifos only 5.17%. After washing the fruits were stored at 25 °C for 7 days to determine quality changes. The percentage of weight loss, total soluble solids (TSS), titratable acidity (TA), disease incidence and ascorbic acid content in all treatments were not affected by OMBs when compared with distilled water (control). Thus, washing with OMBs at 15 °C is the most effective treatment to reduce chlorpyrifos residues and have no effects on the tangerines quality.

Keywords: Ozone microbubbles, Chlorpyrifos, Tangerine

บทคัดย่อ

ศึกษาผลของการใช้โอโซนไมโครบับเบิลต่อการลดปริมาณสารตกค้างคลอไพริฟอสตกค้างในผลส้มเขียวหวานพันธุ์สายน้ำผึ้ง โดยนำผลส้มสายน้ำผึ้งมาล้างด้วยโอโซนไมโครบับเบิลที่อุณหภูมิ 15, 20 และ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 นาที เปรียบเทียบกับชุดควบคุมที่ล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำน้ำที่ล้างผลส้มสายน้ำผึ้งของทุกชุดการทดลองมาวัดค่า pH, ค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน (oxidation reduction potential; ORP) และวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การลดลงของสารตกค้างคลอไพริฟอสบนผลส้มสายน้ำผึ้ง จากการทดลองพบว่า การล้างผลส้มสายน้ำผึ้งด้วยโอโซนไมโครบับเบิลที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส นาน 50 นาที โดยมีค่า pH เท่ากับ 7.6 และค่า ORP เท่ากับ 991 mV สามารถลดปริมาณสารตกค้างคลอไพริฟอสได้ดีที่สุดเท่ากับ 80.40% โดยแตกต่างจากชุดควบคุมที่ล้างด้วยน้ำกลั่นที่สามารถลดปริมาณสารตกค้างคลอไพริฟอสได้เพียง 5.17% อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$) หลังจากนั้นนำผลส้มสายน้ำผึ้งไปเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส นาน 7 วัน เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางด้านคุณภาพ พบว่า เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักสด, ปริมาณของแข็งทั้งหมดที่ละลายน้ำได้ (total soluble solids; TSS), ปริมาณกรดที่ไทเทรตได้ (titratable acidity; TA), การเกิดโรค และปริมาณวิตามินซี ของผลส้มสายน้ำผึ้งในทุกชุดการทดลองไม่มีความแตกต่างกันเมื่อเปรียบเทียบกับชุดควบคุมที่ล้างด้วยน้ำกลั่น ดังนั้นการล้างด้วยโอโซนไมโครบับเบิลที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส สามารถลดปริมาณสารตกค้างคลอไพริฟอสได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด โดยไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงคุณภาพของผลส้มสายน้ำผึ้ง

คำสำคัญ: โอโซนไมโครบับเบิล, สารตกค้างคลอไพริฟอส, ส้มสายน้ำผึ้ง

คำนำ

ส้มเขียวหวานพันธุ์สายน้ำผึ้ง (*Citrus reticulata* cv. Sai Nam Phueng) เป็นผลไม้ที่มีเปลือกสีเหลืองทอง รสชาติหวานอมเปรี้ยว จึงเป็นที่นิยมของผู้บริโภคโดยทั่วไป อีกทั้งยังเป็นผลไม้ที่มีความสำคัญทางเศรษฐกิจของประเทศไทย เนื่องจากมีการส่งออกไปยังประเทศต่างๆ เช่น มาเลเซีย สิงคโปร์ ฮองกง และประเทศอื่นๆ อีกมากมาย โดยมีมูลค่าการส่งออก

¹ ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200

¹ Department of Biology, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200

² ศูนย์วิจัยเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว คณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200 / ศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังเก็บเกี่ยว สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา, กรุงเทพฯ 10400

² Postharvest Technology Research Center, Faculty of Agriculture, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200 / Postharvest Technology Innovation Center, Office of the Higher Education Commission, Bangkok, 10400

ผลไม้น้ำส้ม 2557-2558 สูงถึง 26 ล้านบาท (สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร, 2558) ปัจจุบันปัญหาสำคัญที่พบในส้มสายน้ำผึ้งคือการตกค้างของสารฆ่าแมลงหลังการเก็บเกี่ยว เนื่องจากส้มเป็นไม้ผลที่ให้ผลผลิตได้หลายรุ่นต่อปี ทำให้มีการระบาดของแมลงศัตรูส้มตลอดทั้งปี ส่งผลให้ผลส้มขายได้ราคาไม่ดี ไม่เป็นที่ต้องการของตลาดและผู้บริโภค (Sun *et al.*, 2013) เกษตรกรจึงนิยมใช้สารฆ่าแมลงทุกสัปดาห์ตลอดทั้งปี แม้กระทั่งในระยะเก็บเกี่ยวผลิตผล (สำนักงานส่งเสริมและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 6, 2554) ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะพัฒนาเทคนิคการล้างให้มีประสิทธิภาพเพื่อลดการตกค้างของสารฆ่าแมลงในผลส้ม

ปัจจุบันมีการใช้เทคโนโลยีโอโซนในการล้างทำความสะอาดผลิตผลเพื่อยืดอายุการเก็บรักษาในอุตสาหกรรมการผลิตผลไม้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากโอโซนเป็นสารออกซิแดนท์ที่มีประสิทธิภาพสูง จึงสามารถทำลายหรือสลายสารฆ่าแมลงได้อย่างรวดเร็ว โดยไม่ทิ้งสารพิษตกค้างหลังจากเกิดปฏิกิริยา และสลายตัวเป็นแก๊สออกซิเจนได้อย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตาม ปัญหาที่พบในการใช้โอโซนคือ โอโซนมีความสามารถในการละลายน้ำต่ำและสลายตัวรวดเร็วเกินไป ทำให้ประสิทธิภาพในการจับกับโครงสร้างของสารฆ่าแมลงลดลง ดังนั้นการใช้ไมโครบับเบิลซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถกักเก็บแก๊สโอโซนไว้ภายในฟองอากาศขนาดเล็ก (10 ไมโครเมตร) ในน้ำ จะช่วยให้แก๊สโอโซนมีความคงตัวสูงขึ้น ละลายน้ำได้มากขึ้น และช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการออกซิไดซ์ของโอโซน (An *et al.*, 2014) ซึ่งจะช่วยให้โอโซนทำลายโครงสร้างของสารฆ่าแมลงได้มากขึ้น ความเป็นพิษของสารฆ่าแมลงจึงลดลง ดังนั้นเทคนิคการใช้โอโซนไมโครบับเบิลอาจจะช่วยลดการตกค้างของสารฆ่าแมลงในผลส้มสายน้ำผึ้งหลังการเก็บเกี่ยวได้

อุปกรณ์และวิธีการ

ผลิตน้ำโอโซนไมโครบับเบิลจากเครื่อง ozone generator (OZONIZER รุ่น SO5AE) ที่ต่อกับระบบไมโครบับเบิลในอ่างล้าง (รุ่น 15KED02S) แล้วนำผลส้มสายน้ำผึ้งมาล้างด้วยโอโซนไมโครบับเบิลที่อุณหภูมิ 15, 20 และ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 นาที เปรียบเทียบกับชุดควบคุมที่ล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำน้ำที่ล้างผลส้มสายน้ำผึ้งของทุกชุดการทดลองมาวัดค่า pH, ค่า ORP และสู่มตัวอย่างผลส้มสายน้ำผึ้งมาวิเคราะห์หาปริมาณสารคลอไพริฟอสตกค้างโดยวิธี GT pesticide test kit บันทึกค่าที่ได้ จากนั้นนำไปคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การลดลงของสารคลอไพริฟอสตกค้าง นอกจากนี้ยังพบว่าการล้างผลส้มสายน้ำผึ้งด้วยโอโซนไมโครบับเบิลที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส นาน 7 วัน เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางคุณภาพคุณภาพดังนี้ เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักสด, ปริมาณ TSS, ปริมาณ TA, การเกิดโรค และปริมาณวิตามินซี

ผล

ผลการศึกษาล้างผลส้มสายน้ำผึ้งด้วยโอโซนไมโครบับเบิลที่อุณหภูมิ 15, 20 และ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 นาที เปรียบเทียบกับชุดควบคุมที่ล้างด้วยน้ำกลั่น พบว่าค่า pH ในทุกชุดการทดลองมีแนวโน้มคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงตลอดระยะเวลาการทดลอง โดยมีค่า pH อยู่ระหว่าง 6.7-7.2 (Figure 1A) ส่วนค่า ORP ในทุกชุดการทดลองพบว่าค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไปนาน 10 นาที และมีแนวโน้มคงที่ตลอดระยะเวลาการทดลอง โดยชุดทดลองที่ได้รับโอโซนไมโครบับเบิลที่ 15 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 40-60 นาที มีค่า ORP สูงที่สุด เท่ากับ 976 มิลลิโวลต์ (Figure 1B) นอกจากนี้ยังพบว่าการล้างผลส้มสายน้ำผึ้งด้วยโอโซนไมโครบับเบิลที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส มีแนวโน้มการลดลงของสารคลอไพริฟอสตกค้างมากกว่าที่อุณหภูมิอื่นๆ โดยการลดลงของสารคลอไพริฟอสตกค้างสัมพันธ์กับระยะเวลาการล้างที่เพิ่มขึ้น โดยที่เวลาการล้างนาน 10 นาที สามารถลดปริมาณสารคลอไพริฟอสตกค้างได้ 49% และที่เวลาการล้างนาน 50 นาที สามารถลดปริมาณสารตกค้างได้สูงสุดเท่ากับ 80.4% (Figure 2) โดยแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติกับชุดการทดลองที่ได้รับโอโซนไมโครบับเบิลที่อุณหภูมิอื่นๆ ในขณะที่ชุดการทดลองที่ล้างด้วยน้ำกลั่นสามารถลดสารคลอไพริฟอสตกค้างได้เพียงเล็กน้อย (Figure 2)

เมื่อเก็บรักษาผลส้มสายน้ำผึ้งไว้ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส นาน 7 วัน เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางคุณภาพหลังการเก็บรักษาพบว่า ทุกชุดการทดลองไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ โดยทุกชุดการทดลองมีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักและเปอร์เซ็นต์การเกิดโรคเพิ่มขึ้นเมื่อสิ้นสุดการเก็บรักษา ในขณะที่ปริมาณ TSS, ปริมาณ TA และปริมาณวิตามินซีลดลงเมื่อเก็บรักษานาน 7 วัน (Table 1)

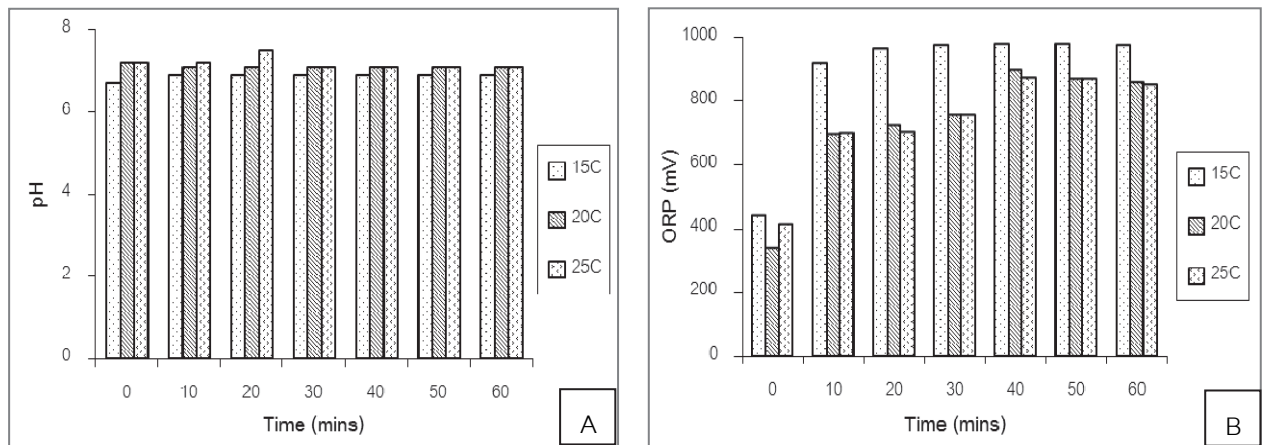


Figure 1 pH (A) and ORP (oxidation-reduction potential) (B) after ozone microbubbles application

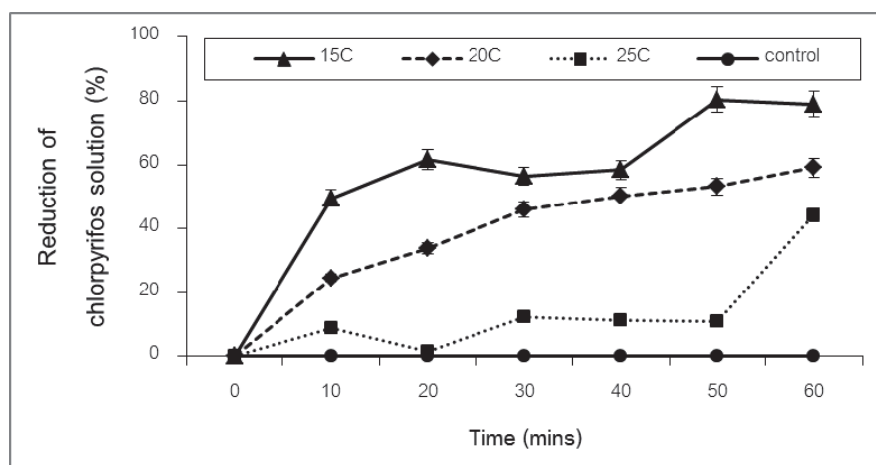


Figure 2 The percentage of chlorpyrifos residues reduction on the tangerine after ozone microbubbles application

Table 1 Changes in percentage of weight loss, disease incidence, TSS, TA and ascorbic acid content of tangerine after application with ozone microbubbles at 15 °C for 50 minutes and storage at 25 °C for 7 days

treatment	Weight loss (%)	Disease incidence (%)	TSS (%)	TA (%)	Ascorbic content (mg/ml)
Control	0.87a	3.91ab	10.63a	0.26a	0.96ab
OMBs 10 mins	0.75a	3.81a	10.29a	0.31ab	1.06a
OMBs 20 mins	0.78a	3.81a	9.47a	0.35ab	1.14a
OMBs 30 mins	0.77a	3.81a	9.67a	0.31ab	1.09a
OMBs 40 mins	0.76a	3.91ab	9.69a	0.33ab	1.11a
OMBs 50 mins	0.76a	3.91ab	9.62a	0.32ab	1.10a
OMBs 60 mins	0.78a	3.91ab	9.62a	0.32ab	1.11a

The data followed by the same letter within the column are not significantly different (P<0.05)

วิจารณ์ผลการทดลอง

ผลการวิเคราะห์การล้างผลส้มสายน้ำผึ้งด้วยโอโซนไมโครบับเปิดต่อการลดลงของปริมาณสารตกค้างคลอไพริฟอสที่อุณหภูมิ 15, 20 และ 25 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส สามารถลดปริมาณสารตกค้างได้ดีที่สุด เท่ากับ

80.4% เนื่องจากโอโซนสามารถละลายในน้ำได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ ส่งผลให้โอโซนแตกตัวเป็น hydroxyl radical แล้วทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารฆ่าแมลงได้ดีขึ้น ซึ่งทำให้โครงสร้างหรือพันธะของสารฆ่าแมลงแตกตัวได้ง่าย (An *et al.*, 2014) ซึ่งความสามารถของโอโซนในการออกซิไดส์สารฆ่าแมลงนั้นสัมพันธ์กันกับค่า ORP ที่สูงขึ้น สอดคล้องกันกับงานทดลองของ Wu *et al.* (2007) ที่พบว่าการล้างผัก *Brassica rapa* ที่ปนเปื้อนสารฆ่าแมลงเมธิลพาราไทออน, พาราไอออน และไดอะซินอนด้วยน้ำโอโซนที่อุณหภูมิ 14 องศาเซลเซียส สามารถละลายสารฆ่าแมลงเหล่านี้ได้ดีกว่าการล้างด้วยน้ำโอโซนที่อุณหภูมิ 24 องศาเซลเซียส อีกทั้ง Kusvaran *et al.* (2012) ยังพบว่าการล้างผลมะนาว ผลส้ม และผลเกรปฟรุต ด้วยน้ำโอโซน สามารถลดการตกค้างของสารฆ่าแมลงคลอไพริฟอสเอทิล เตตระไฮโดรอน และคลอโรธาโลนิลได้

เมื่อเก็บรักษาผลส้มสายน้ำผึ้งไว้ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส นาน 7 วัน เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางคุณภาพหลังการเก็บรักษาพบว่า ทุกชุดการทดลองไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ โดยทุกชุดการทดลองมีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักและเปอร์เซ็นต์การเกิดโรคไม่แตกต่างกัน ส่วนปริมาณ TSS, ปริมาณ TA และปริมาณวิตามินซีในทุกชุดการทดลองนั้นมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเก็บรักษานาน 7 วัน สอดคล้องกับรายงานของ Ikeura *et al.* (2011) ที่พบว่าการล้างผักกาดหอม มะเขือเทศเชอร์รี่ และสตอเบอร์รี่ ด้วยโอโซนไม่โครบับเบิล นาน 20 นาที สามารถลดการตกค้างของสารฆ่าแมลงเพนิโตรไทออนได้ โดยไม่ทำให้เกิดการสูญเสียทางด้านคุณภาพของผลิตภัณฑ์ ต่อมา Ikeura *et al.* (2013) ได้รายงานว่าการล้างใบพลับด้วยโอโซนไม่โครบับเบิล นาน 15 นาที สามารถลดการตกค้างของเพนิโตรไทออนและเบนนิลได้ โดยไม่ส่งผลต่อคุณภาพของใบพลับ เช่นเดียวกับ Khaled *et al.* (2017) ที่รายงานว่าการล้างผลพริกหวาน มะเขือเทศ แครอท ผักหรือคเก็ต พาร์สลีย์ กะหล่ำ และต้นหอม ด้วยโอโซนไม่โครบับเบิล นาน 60 นาที สามารถลดการตกค้างของสารฆ่าแมลงคลอไพริฟอสได้ โดยไม่ทำให้เกิดการสูญเสียทางด้านคุณภาพ (การสูญเสียน้ำหนักและปริมาณวิตามินซี) ของผลิตภัณฑ์

สรุปผลการทดลอง

การล้างผลส้มสายน้ำผึ้งด้วยโอโซนไม่โครบับเบิลที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 นาที โดยมีค่า pH เท่ากับ 7.1 และค่า ORP เท่ากับ 976 มิลลิโวลต์ สามารถลดปริมาณสารตกค้างคลอไพริฟอสได้สูงสุดเท่ากับ 80.4% โดยไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงคุณภาพของผลส้มสายน้ำผึ้ง

คำขอขอบคุณ

ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการสรีรวิทยาหลังการเก็บเกี่ยว ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ สำหรับการเชื้อเพื่อสถานที่และอุปกรณ์ในการทำวิจัย และศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังเก็บเกี่ยว สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- สำนักงานส่งเสริมและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 6. 2554. ส้มเขียวหวาน. [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา: http://www.ndoae.com/Data_plant/orange2012.html. (15 มิถุนายน 2560)
- สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร. 2558. สถิติการส่งออก-นำเข้า. [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา: http://www.oae.go.th/oae_report/export_import/export_result.php. (15 มิถุนายน 2560).
- An, T., Y. Gao, G. Li, P.V. Kamat, J. Peller and M.V. Joyce, 2014. Kinetics and mechanism of OH mediated degradation of dimethyl phthalate in aqueous solution: experimental and theoretical studies. *Environmental Science and Technology* 48(1): 641-648.
- Ikeura, H., F. Kobayashi and M. Tamaki, 2011. Removal of residual pesticides in vegetables using ozone microbubbles. *Journal of Hazardous Materials* 186(1): 956-959.
- Ikeura, H., S. Hamasaki and M. Tamaki, 2013. Effects of ozone microbubble treatment on removal of residual pesticides and quality of persimmon leaves. *Food Chemistry* 138(1): 366-371.
- Khaled, A.O., B. Fahad and A. Abdullah. 2017. Ozone as a safety post-harvest treatment for chlorpyrifos removal from vegetables and its effects on vegetable quality. *International Journal of Food and Nutritional Science* 3(2): 1-11.
- Kusvaran, E., D. Yildirim, F. Mavruk and M. Ceyhan, 2012. Removal of chlorpyrifos ethyl, tetradifon and chlorothalonil pesticide residues from citrus by using ozone. *Journal of Hazardous Materials* 2(4): 287-300.
- Sun, H.B., C.Y. Liu, S.L. Wang, Y.P. Liu and F.M. Liu. 2013. Dissipation, residues, and risk assessment of spirodiclofen in citrus. *Environmental Monitoring and Assessment* 185: 10473-10477.
- Wu, J.G., T. Luan, C.Y. Lan, T.W.H. Lo and G.Y.S. Chan, 2007. Removal of residual pesticides on vegetable using ozonated water. *Food Control* 18: 466-472.