

การศึกษาการลดสารตกค้างคลอไพริฟอสในผลพริกชี้หนูสดหลังการเก็บเกี่ยว โดยการใช้ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์ร่วมกับโอโซน

Study on Postharvest Residue Reduction in Fresh Bird Chilli (*Capsicum frutescens* L.) Fruits by Titanium Dioxide (TiO₂) Photocatalysis and Ozonation

ภัทรภรณ์ ชุติดำรง^{1,4} กานดา หวังชัย^{1,2} สาธิต ปิยนลินมาศ³ และจันทน์ อุทัยบุตร^{1,2}
 Pattraporn Chutidumrong^{1,4} Kanda Whangchai^{1,2} Satit Phiyanalimat³ and Jamnong Uthaibutra^{1,2}

Abstract

The effects of TiO₂ photocatalysis and ozone on the chlorpyrifos residue reduction in bird chilli fruits were studied. The standard chlorpyrifos at 1 mg/L was prepared. The reduction of chlorpyrifos by using TiO₂ photocatalysis with ozone at 200 ppm with different exposure times (10, 20, 30, 40, 50 and 60 min) were determined by gas chromatography (GC-FPD). The results showed that the TiO₂ photocatalysis and ozonation was the most effective for reducing chlorpyrifos when exposed for 50 and 60 min. For the second experiment, fresh bird chilli were dipped in the chlorpyrifos solution for 30 min and then they were washed in TiO₂ photocatalysis-containing water combined with ozone for 25, 50, 75 and 100 min. The results showed that all treatments affected the chlorpyrifos residue reduction with the highest rate of degradation occurring within 25 min. When washing time was increased up to 100 min, the synergistic effect occurred in the combination of TiO₂ photocatalysis and ozonation was also observed. The concentration of the chlorpyrifos when treated with TiO₂ photocatalytic ozonation was reduced to 0.16 ppm when compared to single treatment of the TiO₂ photocatalysis or ozonation and control treatments which were reduced to 0.36, 0.27 and 0.30 ppm, respectively.

Keywords: chlorpyrifos, ozone, titanium dioxide photocatalysis

บทคัดย่อ

จากการศึกษาผลการใช้ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ร่วมกับโอโซนต่อการลดสารตกค้างคลอไพริฟอสตกค้างในพริกชี้หนู โดยใช้สารละลายคลอไพริฟอสมาตรฐานเข้มข้น 1 มก/ล และนำมาทดสอบกับชุดปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งโดยผสม TiO₂ ปริมาณ 10 มก/มล ร่วมกับการให้โอโซนความเข้มข้น 200 ppm หลังจากนั้นสู่มตัวอย่างทุกๆ 10 นาทีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณสารตกค้างโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC-FPD) พบว่าการใช้ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของ TiO₂ ร่วมกับโอโซน เป็นเวลา ที่ 50 และ 60 นาที สามารถสลายสารละลายคลอไพริฟอสได้ดีที่สุดโดยแตกต่างจากทุกชุดการทดลองอย่างเห็นได้ชัดเจน สำหรับการทดลองที่ 2 นำพริกชี้หนูสดมาแช่ในสารละลายคลอไพริฟอส เป็นเวลา 30 นาที และนำไปล้างกับชุดที่มีปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของ TiO₂ ร่วมกับโอโซน เป็นเวลา 25, 50, 75 และ 100 นาที โดยเปรียบเทียบกับการให้ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของ TiO₂ และโอโซนอย่างเดียว พบว่าการให้เป็นเวลา 25 นาที ในทุกชุดการทดลองมีผลต่อการลดสารตกค้างคลอไพริฟอสตกค้างได้โดยแตกต่างจากชุดควบคุม (น้ำกลั่น) แต่เมื่อนำมาล้างผลพริกเป็นเวลา 100 นาที จะพบว่าในชุดที่ใช้ผลรวมของปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของ TiO₂ กับโอโซนมีประสิทธิภาพในการลดสารตกค้างคลอไพริฟอสได้ดีที่สุดถึง 0.16 ppm โดยแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติกับชุดที่ใช้ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของ TiO₂ โอโซนอย่างเดียว และชุดควบคุม ซึ่งมีสารตกค้างอยู่ 0.36, 0.27 และ 0.30 ppm ตามลำดับ

คำสำคัญ: คลอไพริฟอส, โอโซน, ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์

¹ สถาบันวิจัยเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว / ศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 50200

² Postharvest Technology Research Institute / Postharvest Technology Innovation Center, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200

³ ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ / ศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200

⁴ Department of Biology, Faculty of Science / Postharvest Technology Innovation Center, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200

⁵ ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ / มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200

⁶ Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200

⁷ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200

⁸ The Graduate School Chiang Mai University, Chiang Mai 50200

คำนำ

พริก เป็นพืชผักที่มีความสำคัญต่อการผลิตเพื่อใช้ในการบริโภคสดและเพื่อการแปรรูป มีมูลค่าส่งออกประมาณปีละ 2,000 ล้านบาท (วีระ และคณะ, 2550) และปัญหาการผลิตพริกที่สำคัญคือ คุณภาพผลิตผลไม่ได้มาตรฐาน การเข้าทำลายของโรคแมลงศัตรูพริก เช่น โรคแอนแทรกโนส ซึ่งจากสาเหตุดังกล่าวทำให้เกษตรกรบางรายมีการใช้สารเคมีปริมาณมาก โดยไม่ถูกต้องตามหลักการ แม้ว่าจะมีการส่งเสริมให้เกษตรกรใช้สารอย่างถูกต้องทำให้การส่งออกพริกส่วนใหญ่มักพบปัญหาสารพิษตกค้างในผลิตผลเกินค่ามาตรฐานของประเทศที่ส่งออกกำหนด (พรทิพย์ และคณะ, 2549) จึงสนใจศึกษารลดปริมาณสารตกค้างยาฆ่าแมลงให้อยู่ในเกณฑ์ที่ปลอดภัยต่อผู้บริโภค ซึ่งการใช้ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์ และโอโซน เป็นเทคโนโลยีใหม่ที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์สามารถทำลายโครงสร้างของสารหลายชนิด แต่สำหรับในประเทศไทยมีการนำมาประยุกต์ใช้น้อยมาก ฉะนั้นจากงานวิจัยจึงสนใจที่จะศึกษาวิธีการ และระยะเวลาที่เหมาะสมในการที่จะนำไปใช้กับปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์ร่วมกับโอโซน ในการลดสารคลอไพริฟอสตกค้างซึ่งมักพบในผลพริกสด

อุปกรณ์และวิธีการ

1. การศึกษารลดสารคลอไพริฟอสมาตรฐาน ด้วยการใชปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์ร่วมกับโอโซน ในสภาพหลอดทดลอง

เตรียมสารละลายคลอไพริฟอสมาตรฐานความเข้มข้น 1 mg/L คูณมา 10 ml ใส่ในหลอดทดลอง และผสมผง TiO_2 ลงไป 10 mg/ml จากนั้นนำไปผ่านด้วยการใช้โอโซน, ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของ TiO_2 และปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของ TiO_2 ร่วมกับโอโซน (ภาพ 1) โดยแต่ละชุดมี 5 ซ้ำ และเปรียบเทียบกับชุดควบคุม จากนั้นสูมตัวอย่างสารละลายจำนวน 1 ml ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำไปวิเคราะห์ปริมาณสารตกค้างโดยใช้เทคนิควิธีวิเคราะห์แบบแก๊สโครมาโตกราฟ มีหัวตรวจเป็นแบบ flame photometric detector (GC-FPD) แล้วนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณการสลายตัวของสารคลอไพริฟอสตกค้าง

2. การศึกษารลดสารคลอไพริฟอสตกค้างในผลพริกขีหนูสด ด้วยการใชปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์ร่วมกับโอโซน

นำผลพริกขีหนูสดมาทำการแบ่งออกเป็นชุดๆ แล้วนำไปจุ่มสารคลอไพริฟอส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นผึ่งให้แห้งแล้วนำไปแช่ด้วยน้ำที่มีปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของ TiO_2 ร่วมกับโอโซน เป็นเวลา 25, 50, 75 และ 100 นาที โดยแต่ละชุดมี 5 ซ้ำ และเปรียบเทียบกับชุดควบคุม จากนั้นผึ่งให้แห้งและนำไปวิเคราะห์ปริมาณสารตกค้าง โดยนำผลพริกขีหนูสดมาเด็ดขั้วออกและทำการสกัดโดยใช้วิธีการของ Steinwandter, 1985 และนำไปวิเคราะห์หาปริมาณความเข้มข้นของสารคลอไพริฟอสตกค้างด้วยแบบแก๊สโครมาโตกราฟ มีหัวตรวจแบบ flame photometric detector (GC-FPD)

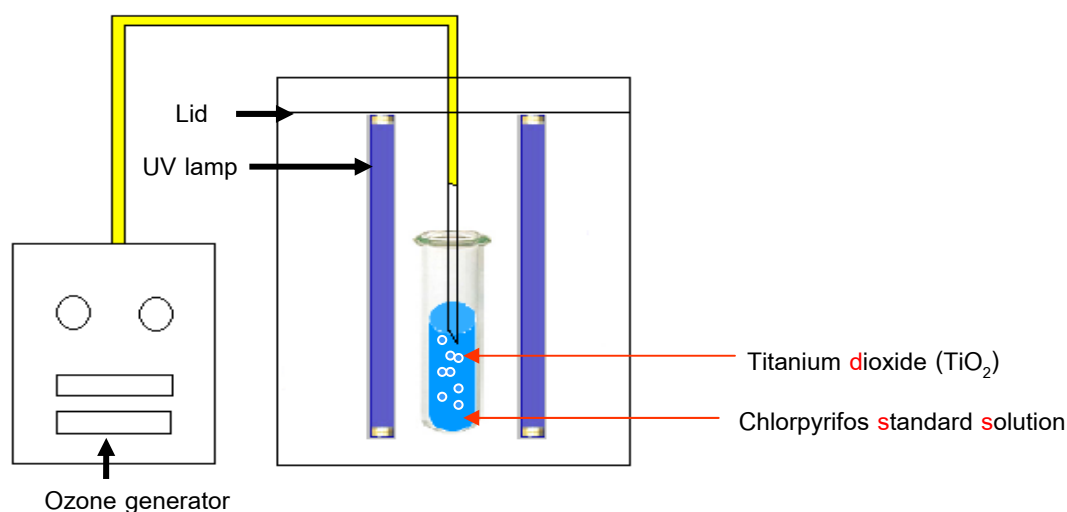


Figure 1 Experimental set up for photocatalytic ozonation

ผล

1. ผลของการลดสารคลอไพริฟอสตกค้าง ในสภาพหลอดทดลอง ด้วยการใส่ปฏิกิริยาเคมีที่ใส่แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์ร่วมกับโอโซน

จากผลของการใส่ปฏิกิริยาเคมีที่ใส่แสงเป็นตัวเร่งของ TiO_2 ร่วมกับโอโซน เป็นเวลา 10 – 60 นาที ในการกำจัดสารคลอไพริฟอสตกค้าง พบว่าการกำจัดสารคลอไพริฟอสตกค้างนั้น มีปริมาณการสลายตัวเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา และเมื่อครบเวลา 60 นาที พบว่ามีการสลายตัวของสารคลอไพริฟอสลดลงได้มากที่สุดถึง 0.04 ppm เมื่อเปรียบเทียบกับชุดควบคุม และชุดที่ใช้โอโซน และปฏิกิริยาเคมีที่ใส่แสงเป็นตั้งเร่งของ TiO_2 อย่างเดียว ซึ่งมีปริมาณการสลายตัวเท่ากับ 0.26, 0.25 และ 0.40 ppm ตามลำดับ (ภาพ 2)

2. ผลของการลดสารคลอไพริฟอสตกค้างในพริกขี้หนูสด ด้วยการใส่ปฏิกิริยาเคมีที่ใส่แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์ร่วมกับโอโซน

จากการนำพริกขี้หนูสดไปล้างด้วยปฏิกิริยาเคมีที่ใส่แสงเป็นตัวเร่งของ TiO_2 ร่วมกับโอโซน พบว่า ที่เวลา 25 นาที ในทุกชุดการทดลองสามารถสลายสารคลอไพริฟอสตกค้างได้ โดยมีปริมาณการสลายตัวของสารคลอไพริฟอสแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญกับชุดที่ล้างด้วยน้ำกลั่น (ชุดควบคุม) และเมื่อนำพริกขี้หนูสดไปล้างกับน้ำที่เวลา 100 นาที จะพบว่าในชุดที่ใช้ปฏิกิริยาเคมีที่ใส่แสงเป็นตัวเร่งของ TiO_2 ร่วมกับโอโซน ให้ประสิทธิภาพดีที่สุดมีเปอร์เซ็นต์การสลายสารคลอไพริฟอสถึง 0.16 ppm และเมื่อเปรียบเทียบกับชุดควบคุมและชุดที่ใช้ปฏิกิริยาเคมีที่ใส่แสงเป็นตัวเร่งของ TiO_2 และโอโซนอย่างเดียว พบว่าปริมาณการสลายตัวของสารคลอไพริฟอสตกค้างมีความแตกต่างกันทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญ โดยมีค่าเท่ากับ 0.36, 0.27 และ 0.30 ppm ตามลำดับ (ภาพ 3)

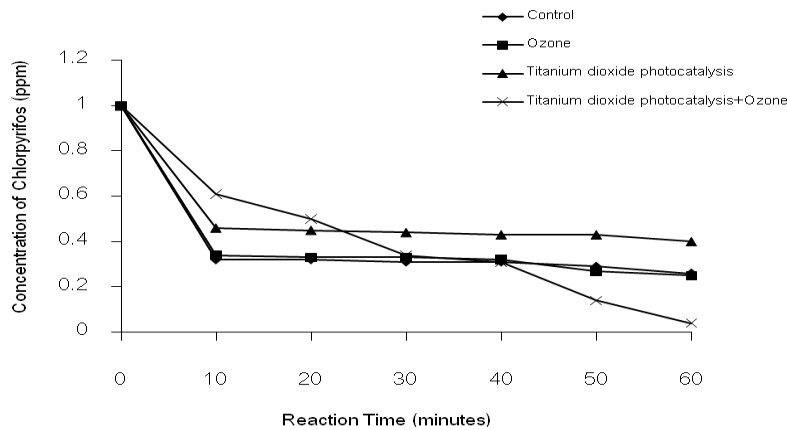


Figure 2 Concentration of chlorpyrifos by titanium dioxide photocatalysis and ozonation, titanium dioxide photocatalysis, ozone only and control in vitro

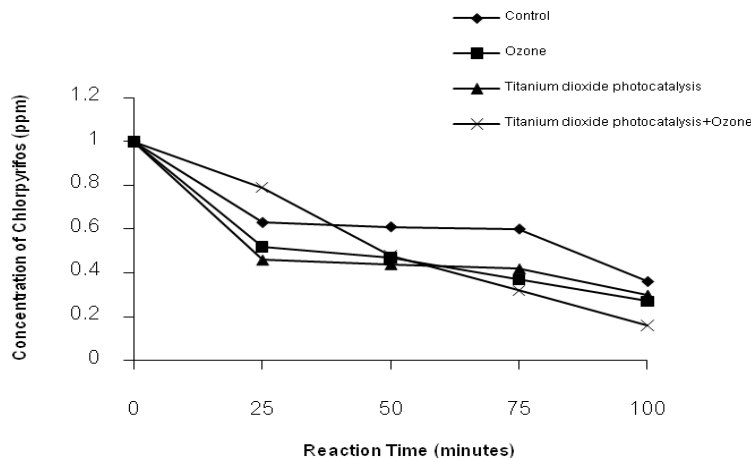


Figure 3 Concentration of chlorpyrifos by titanium dioxide photocatalysis and ozonation, titanium dioxide photocatalysis, ozone only and control in bird chilli

วิจารณ์ผล

จากการใช้ชุดปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์ร่วมกับไอโซน ในการลดสารคลอไพริฟอสตกค้าง ในสภาพหลอดทดลอง พบว่าที่เวลา 60 นาที ชุดที่ใช้ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์ร่วมกับไอโซน มีประสิทธิภาพดีที่สุดในการสลายสารคลอไพริฟอสตกค้าง แต่ในชุดที่ใช้ไอโซนอย่างเดียวนั้นไม่มีความแตกต่างกันกับชุดควบคุม (น้ำกลั่น) และเมื่อนำพริกชี้หุสไปล้างกับน้ำที่มีปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์ร่วมกับไอโซน เป็นเวลา 25, 50, 75 และ 100 นาที พบว่าที่เวลา 25 นาที ในทุกชุดการทดลองมีปริมาณการสลายตัวของสารคลอไพริฟอสตกค้าง เมื่อเปรียบเทียบกับชุดควบคุมแต่เมื่อที่เวลา 100 นาที จะพบว่าชุดที่ใช้ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์ร่วมกับไอโซนมีประสิทธิภาพในการสลายสารคลอไพริฟอสตกค้างได้ดีที่สุด เพราะฉะนั้นการที่สารคลอไพริฟอสตกค้างสามารถเกิดการสลายตัวได้จากการได้รับแรงกระตุ้นจากการทำปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของ ไททาเนียมไดออกไซด์ร่วมกับไอโซน ทำให้เกิดให้ออกซิเจนออกมหลังจากการทำปฏิกิริยาแล้ว ซึ่งชนิดของออกซิเจนที่ได้จากการทำปฏิกิริยา เช่น $\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\cdot$ และ H_2O_2 ทำให้โครงสร้างของสารคลอไพริฟอสมีการเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจากรายงานของ Makowski และ Wardas (2001) รายงานว่าในการทำปฏิกิริยากันระหว่างไททาเนียมไดออกไซด์และไอโซนนัน จะก่อให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลมากสามารถสลายสารพิษตกค้างจากแหล่งน้ำ และทำลายสาหร่าย, แบคทีเรีย และ ไวรัส ได้ และนอกจากนี้ยังสามารถสลายสารฆ่าเชื้อราที่ตกค้างในผลกีวีฟรุตได้อีกด้วย (Hur et al., 2005)

สรุป

การให้ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์ร่วมกับไอโซน เป็นเวลาที่ 50 และ 60 นาที สามารถสลายสารคลอไพริฟอสมาตรฐานได้ดีที่สุด และเมื่อนำมาล้างผลพริกเป็นเวลา 100 นาที จะพบว่าในชุดที่ใช้ผลร่วมของปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์กับไอโซน มีประสิทธิภาพในการสลายสารคลอไพริฟอสได้ดีที่สุด จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะนำกรรมวิธีที่ได้จากการทดลองไปใช้ในการควบคุมปริมาณสารตกค้างยาฆ่าแมลงอื่นที่พบว่ามีสารตกค้างของสินค้าอื่นในการส่งออกเพื่อให้ปลอดภัยต่อผู้บริโภค

คำขอบคุณ

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ ศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว สถาบันวิจัยเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยวบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ที่สนับสนุนงบประมาณในการทำวิจัยในครั้งนี้ และขอขอบคุณห้องปฏิบัติการวิจัยสรีรวิทยาเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่อำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์และเครื่องมือ ที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- พรทิพย์ แพงจันทร์. 2549. การจัดการโรคแอนแทรกคโนส (โรคกุ้งแห้ง) แบบผสมผสานในการผลิตพริกพื้นที่ภาคตะวันออกเฉียงเหนือตอนบน. สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 3, จังหวัดขอนแก่น. กรมวิชาการเกษตร. กระทรวงเกษตรและสหกรณ์. 24 หน้า.
- วีระ ภาคอุทัย. 2550. สถานการณ์การตลาดพริกของไทย ใน: ศักยภาพการผลิตพริกเพื่ออุตสาหกรรมส่งออกของไทยในปัจจุบันและอนาคต. คณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น. หน้า 23 – 42.
- Hur, J. S., S. O. Oh, K. M. Lim, J. S. Jung, J. W. Kim and Y. J. Koh. 2005. Novel effects of TiO_2 photocatalytic ozonation on control of postharvest fungal spoilage of kiwifruit. *Postharvest Biology and Technology* 35: 109 – 113.
- Makowski, A. and W. Wardas. 2001. Photocatalytic degradation of toxins secreted to water by cyanobacteria and unicellular algae and photocatalytic degradation of the cells of selected microorganisms. *Current Topics in Biophysics* 25(1): 19 – 25.
- Steinwandter, H. 1985. Universal 5 min on-line method for extraction and isolation pesticide residues and industrial chemical. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 322: 752 – 754.