Agricultural Sci. J. 42 : 1 (Suppl.) : 236-239 (2011) ว. วิทย. กษ. 42 : 1 (พิเศษ) : 236-239 (2554)

ผลของความถี่และเวลาในการใช้อัลตราโซนิกร่วมกับโอโซน ต่อการลดสารตกค้างคลอไพริฟอสในผลพริกขี้หนูสดหลังการเก็บเกี่ยว

Effect of Frequency and Sonication Time of Ultrasonic Irradiation in Combination with Ozone on Postharvest Chlorpyrifos Residue Reduction in Fresh Bird Chilli (*Capsicum frutescens* Linn.) Fruits

ศรัณยา เพ่งผล[1] กานดา หวังชัย[1,2] จำนงค์ อุทัยบุตร[1,2]และนาคาโอะ โนมุระ[3]
Sarunya Pengphol[1], Kanda Whangchai[1,2], Jamnong Uthaibutra[1,2] and Nakao Nomura[3]

Abstract

The effect of frequency and sonication time of ultrasonic irradiation in combination with ozonation on chlorpyrifos concentration reduction was investigated. The standard chlorpyrifos concentration of 1 ppm was tested. The reduction of standard chlorpyrifos concentration using different frequencies (108, 400, 700 and 1000 kH_z) of ultrasonication and different sonication times (0, 10, 20, 30, 40, 50, and 60 minutes) was determined by GC-FPD. It was found that ultrasonication with frequency of 1000 kH_z for 60 minutes was the most effective treatment for reducing chlorpyrifos. The chlorpyrifos solution was also exposed to ozone at 200 ppm for 0, 10, 20, 30, 40, 50 and 60 minutes. The results showed that ozone could reduce the chlorpyrifos concentration after exposure time was increased to 60 minutes. Moreover, ultrasonication in combination with ozone treatment had a synergistic effect in reducing chlorpyrifos concentration with the highest rate of degradation occurring within the first 10 minutes. Thus, the chlorpyrifos residue on fresh chilli after harvest was also reduced by the combination of ultrasonic irradiation and ozone treatment.

Keywords: chlorpyrifos, ultrasonic irradiation, ozone

บทคัดย่อ

จากการศึกษาผลของความถี่และเวลาในการใช้อัลตราโซนิกร่วมกับโอโซนต่อการลดสารตกค้างคลอไพริฟอส โดยใช้สารละลายคลอไพริฟอสมาตรฐาน ความเข้มข้น 1 ppm มาทดสอบกับอัลตราโซนิกที่ความถี่ต่างกัน (108, 400, 700 และ 1000 kH_z) เป็นเวลา 0, 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 นาที และวัดปริมาณสารตกค้างด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (GC-FPD) จากการทดลอง พบว่า การใช้อัลตราโซนิกที่ความถี่ 1000 kH_z เป็นเวลา 60 นาที ให้ผลดีที่สุด เช่นเดียวกับการให้โอโซนที่ความเข้มข้น 200 ppm เป็นเวลา 0, 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 นาที พบว่า การให้โอโซนเป็นเวลาที่เพิ่มขึ้นจนกระทั่ง 60 นาที ทำให้ปริมาณสารตกค้างลดลง นอกจากนี้การให้อัลตราโซนิกร่วมกับโอโซนให้ผลส่งเสริมกันในการสลายตัวของสารคลอไพริฟอสมากยิ่งขึ้น โดยมีอัตราการสลายสูงสุดในช่วง 10 นาทีแรก ดังนั้นจากการทดลองในผลพริกสดหลังเก็บเกี่ยว พบว่า การให้อัลตราโซนิกร่วมกับโอโซนให้ผลดีในการลดสารตกค้างคลอไพริฟอสได้

คำสำคัญ: คลอไพริฟอส, อัลตราโซนิก, โอโซน

คำนำ

คลอไพริฟอสเป็นสารฆ่าแมลงที่มีการใช้อย่างแพร่หลายในการผลิตผลผลิตทางการเกษตรเพื่อลดปริมาณแมลง โดยการออกฤทธิ์สารคลอไพริฟอสจะไปยับยั้งกิจกรรมของเอนไซม์ในระบบประสาทของแมลง (National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, 2000) ทำให้สามารถลดจำนวนแมลงได้เป็นอย่างดี แต่ในการใช้สารฆ่าแมลงมักจะมีปัญหาในเรื่องสารตกค้างต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม โดย Thai Agricultural Commodity and Food Standard (2006) มีการรายงานว่าประเทศนำเข้าสินค้าเกษตรหลายประเทศตรวจพบสารคลอไพริฟอสในพริกมากเกินค่า MRLs ทำให้เกิดการ

[1] สถาบันวิจัยเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว / ศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 50200
[1] Postharvest Technology Research Institute / Postharvest Technology Innovation Center, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200
[2] ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ / ศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200
[2] Department of Biology, Faculty of Science / Postharvest Technology Innovation Center, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200
[3] Graduate School of Life and Environment, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8572, Japan

ระงับการส่งออก เนื่องจากปัญหาดังกล่าวจึงสนใจศึกษาการลดปริมาณสารตกค้างยาฆ่าแมลงให้อยู่ในเกณฑ์ที่ปลอดภัยต่อผู้บริโภค ซึ่งอัลตราโซนิกเป็นเทคโนโลยีที่มีการรายงานว่ามีประสิทธิภาพในการลดสารปนเปื้อนทั้งที่เป็นอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยหลักการของการใช้อัลตราโซนิกจากการสั่นโมเลกุลของน้ำทำให้เกิดจุดร้อน (hot spots) จากความร้อนและความดันทำให้เกิดสารอนุมูลอิสระต่างๆ ได้แก่ H, $^{\bullet}OH$ และ $^{\bullet}OOH$ ซึ่งอนุมูลอิสระเหล่านี้เกิดจากการสลายตัวของสารเคมีที่ละลายในน้ำ Wang *et al.* (2006) ศึกษาการใช้อัลตราโซนิกที่ความถี่ 40 kH_z สามารถใช้สลายสารเมทิลพาราไทออน เช่นเดียวกับ Song and O'Shea (2007) รายงานการใช้อัลตราโซนิกที่ความถี่ 640 kH_z มีประสิทธิภาพในการลดความเข้มข้นของสาร 2-methylisoborneol (MIB) และ geosmin (GSM) โดยจากการศึกษาทั้งหมดจะพบว่า hydroxyl radical (OH^-) เป็นสารอนุมูลอิสระที่มีบทบาทสำคัญในการสลายสารต่างๆ ส่วนงานวิจัยในการใช้โอโซนเพื่อสลายสารเคมีที่ตกค้างในผักผลไม้ต่างๆ ได้แก่ Whangchai *et al.* (2004) โอโซนสามารถสลายสารซัลไฟต์ที่ตกค้างในเปลือกลำไยได้ดี นอกจากนี้ Wu *et al.* (2007) ใช้โอโซนที่ความเข้มข้น 1.4 mg/L เป็นเวลา 60 นาที สามารถสลายสารเมทิลพาราไทออน ไซเปอร์มิทริน พาราไทออน และไดอะซินอนที่ละลายในน้ำได้ 60-99% โดยงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาประสิทธิภาพของการใช้อัลตราโซนิกและโอโซนในการลดสารคลอไพริฟอสในพริกขี้หนูสด

อุปกรณ์และวิธีการ

1. ศึกษาผลของการใช้อัลตราโซนิกและโอโซนต่อการสลายสารคลอไพริฟอส

เตรียมสารคลอไพริฟอสมาตรฐาน 99.9% (Stienheim, Germany) ความเข้มข้น 1000 ppm ที่ละลายในสารอะซิโตน นำมาเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้น 1 ppm นำสารละลายคลอไพริฟอสมาตรฐาน 25 ml ในขวดรูปชมพู่แล้ววางในเครื่องอัลตราโซนิก 4 ความถี่ ได้แก่ 108, 400, 700 และ 1000 kH_z ส่วนการใช้โอโซนในรูปแบบของแก๊สซึ่งผลิตจากเครื่องผลิตโอโซนที่มีความเข้มข้น 200 ppm ผ่านเข็มขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.5 mm นำมาจุ่มลงในสารละลายคลอไพริฟอสโดยตรง และตัวอย่างของสารละลายจะถูกสุ่มที่เวลา 0, 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 นาที จากนั้นนำมาวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายคลอไพริฟอสโดยเครื่อง GC-FPD (Agilent Technologies Model 6890) คอลัมน์ fused silica capillary column HP-5, 5% Phenyl Methyl Siloxane ขนาด 30 m x 0.32 mm x 0.25 μm (Agilent Technologies) ตามอุณหภูมิ 100 ºC และเพิ่มขึ้น 10 ºC นาที/ลิตร จนถึง 200 ºC และเพิ่ม 4 ºC นาที/ลิตร จนถึงอุณหภูมิ 220 ºC แก๊สฮีเลียม 3.6 ml/นาที อุณหภูมิของตัวตรวจวัดที่ 250 ºC การฉีดตัวอย่าง 1.0 μl โดย splitless mode แล้วคำนวณเป็นเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสาร

2. ศึกษาผลของความถี่และเวลาในใช้อัลตราโซนิกและโอโซนต่อการสลายสารคลอไพริฟอสในพริกขี้หนูสด

นำผลพริกขี้หนูสดที่มีสารคลอไพริฟอสตกค้างจากการพ่นสารคลอไพริฟอสก่อนทำการทดลอง 1 วัน จากสวนของเกษตรกร อำเภอสันทราย จังหวัดเชียงใหม่ (เดือนพฤษภาคม – สิงหาคม 2553) จากนั้นนำพริกขี้หนูมาล้างตามกรรมวิธีเหมือนการทดลองที่ 1 ที่ห้องปฏิบัติการวิทยาการหลังการเก็บเกี่ยว ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาเชียงใหม่ แล้วสุ่มตัวอย่างทุก 10 นาที ครั้งละ 10 กรัม จำนวน 3 ซ้ำ มาวิเคราะห์การสลายตัวของสารคลอไพริฟอสในตัวอย่างพริก ซึ่งสกัดตามวิธีการของ Steinwandter (1985) โดยนำพริกที่บดมาสกัดด้วยสารอะซิโตนและไดคลอโรมีเทน แล้วนำมาระเหยให้แห้งด้วยเครื่อง rotary evaporator ความดัน 340 mbar และเติมสารอะซิโตนเพื่อนำไปวิเคราะห์สารคลอไพริฟอสที่ตกค้างด้วยเครื่อง GC-FPD ตามวิธีวิเคราะห์ดังกล่าวข้างต้น

ผล

1. ศึกษาผลของการใช้อัลตราโซนิกและโอโซนต่อการสลายสารคลอไพริฟอส

จากการศึกษาผลของความถี่และเวลาในการใช้อัลตราโซนิกร่วมกับโอโซนต่อการลดสารตกค้างคลอไพริฟอส โดยใช้สารละลายคลอไพริฟอสมาตรฐาน ความเข้มข้น 1 ppm มาทดสอบกับอัลตราโซนิกที่ความถี่ต่างกัน (108, 400, 700 และ 1000 kH_z) เป็นเวลา 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 นาที และวัดปริมาณสารตกค้างด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (GC-FPD) จากการทดลอง พบว่า การใช้อัลตราโซนิกที่ความถี่ 1000 kH_z เป็นเวลา 60 นาที ให้ผลดีที่สุด (64.87%) (Figure 1) เช่นเดียวกับการให้โอโซนที่ความเข้มข้น 200 ppm ที่ระยะเวลา 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 นาที พบว่า มีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารคลอไพริฟอสเพิ่มขึ้นเท่ากับ 12.06, 26.42, 29.31, 33.59, 35.82 และ 41.31% ตามลำดับ (Figure 2) และการให้อัลตราโซนิกร่วมกับโอโซนให้ผลเสริมกันในการสลายตัวของสารคลอไพริฟอสมากยิ่งขึ้น โดยมีอัตราการสลายสูงสุดในช่วง 10 นาทีแรก นอกจากนี้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารคลอไพริฟอสมากที่สุดเมื่อใช้โอโซนร่วมกับอัลตราโซนิกที่ความถี่ 1000 kH_z เป็นเวลา 60 นาที (75.18%) (Figure 3)

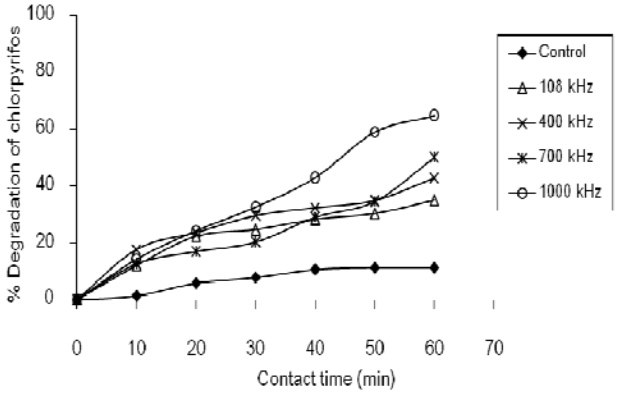

Figure 1 Percent degradation of chlorpyrifos by ultrasonication

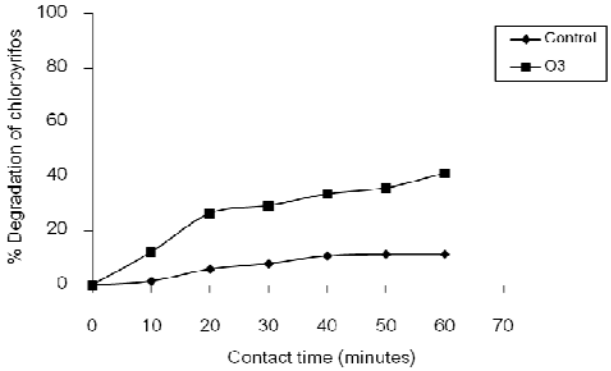

Figure 2 Percent degradation of chlorpyrifos by ozonation

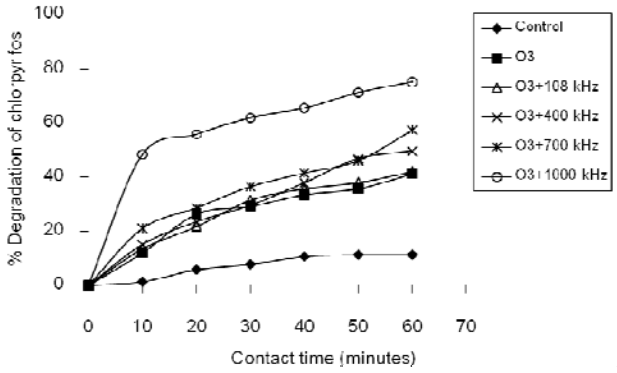

Figure 3 Percent degradation of chlorpyrifos after using ultrasonic and ozone treatments

2. ศึกษาผลของความถี่และเวลาในใช้อัลตราโซนิกและโอโซนต่อการสลายสารคลอไพริฟอสในพริกขี้หนูสด

จากการทดลองใช้อัลตราโซนิกร่วมกับโอโซน เพื่อลดสารคลอไพริฟอสที่ตกค้างในผลพริกขี้หนูสดหลังการเก็บเกี่ยว พบว่า มีแนวโน้มการสลายตัวของสารคลอไพริฟอสในพริกขี้หนูสดเช่นเดียวกับ การสลายตัวของสารละลายคลอไพริฟอสมาตรฐาน และยังพบว่าเปอร์เซ็นต์การสลายของสารคลอไพริฟอสเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาในการล้างนานขึ้น นอกจากนี้การล้างด้วยการใช้อัลตราโซนิกร่วมกับโอโซน พบว่า ให้ผลดีต่อการลดสารตกค้างคลอไพริฟอสซึ่งดีกว่าการล้างด้วยน้ำกลั่นหรือการล้างด้วยโอโซนอย่างเดียว (Figure 4)

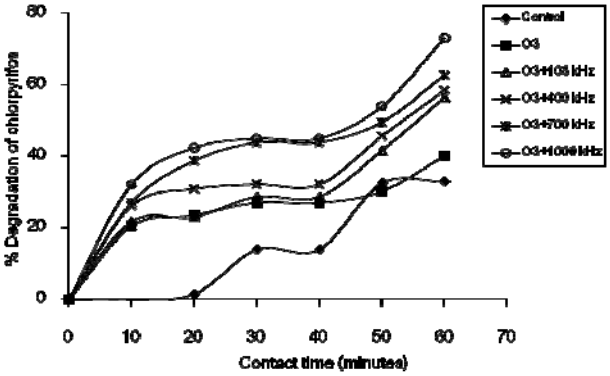

Figure 4 Percent degradation of chlorpyrifos on chilli after using ultrasonic and ozone treatment

วิจารณ์ผล

ผลของการใช้อัลตราโซนิกเพื่อลดสารคลอไพริฟอสมาตรฐานความเข้มข้น 1 ppm พบว่าการสลายตัวของสารคลอไพริฟอสเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการใช้อัลตราโซนิก และการใช้อัลตราโซนิกที่ความถี่ 1000 kH_z เป็นเวลา 60 นาที มีประสิทธิภาพในการสลายสารคลอไพริฟอสได้ดีที่สุด เนื่องจากอัลตราโซนิกที่ความถี่สูงช่วยให้มีการชนของโมเลกุลน้ำมากขึ้นทำให้เกิด hydroxyl radicals มากกว่าที่ความถี่ต่ำ จึงทำให้มีอัตราการสลายตัวของสารมากขึ้น เช่นเดียวกับ Yao *et al.*

(2010) รายงานการใช้อัลตราโซนิกที่มีความถี่เหมาะสมในการสลายตัวของสารพาราไทออนคือ 600 kH_z ซึ่งพบว่าเป็นความถี่ที่เกิด $^{\bullet}OH$ มากกว่าที่ความถี่ 200 kH_z ส่วนการทดลองใช้โอโซนกับสารคลอไพริฟอสที่ระยะเวลาต่างๆ พบว่ามีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารคลอไพริฟอสเพิ่มขึ้นเมื่อมีการใช้โอโซนนานขึ้น อาจเนื่องจากโอโซนเป็นสารออกซิไดซ์อย่างแรงและอาจจะเปลี่ยนโครงสร้างของสารคลอไพริฟอสได้ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ku *et al*. (1998) พบว่าการสลายตัวของสารไดอะซินอนโดยการให้โอโซนภายใน 1 ชั่วโมง เช่นเดียวกับการศึกษาการลดสารฆ่าแมลงในน้ำหลังจากการใช้โอโซนเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น (Faust and Gomma, 1972) นอกจากนี้ยังพบว่าเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารคลอไพริฟอสมากที่สุดเมื่อใช้โอโซนร่วมกับอัลตราโซนิกที่ความถี่ 1000 kH_z เป็นเวลา 60 นาที ดังนั้นการใช้อัลตราโซนิกร่วมกับโอโซนให้ผลเสริมกันในการสลายสารคลอไพริฟอสได้ดีกว่าการใช้โอโซนหรืออัลตราโซนิกเพียงอย่างเดียว ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ Weavers *et al*. (1998) พบว่าการใช้โอโซนร่วมกับอัลตราโซนิกที่ความถี่ 20 kH_z เท่ากับเป็นการเพิ่มการเกิด hydroxyl radicals มากขึ้น

สรุป

การใช้อัลตราโซนิกและโอโซนช่วยเพิ่มการสลายตัวของสารคลอไพริฟอส โดยจากการศึกษาผลของระยะเวลาที่สัมผัสกับสารและความถี่ของอัลตราโซนิกต่อการสลายตัวของสารคลอไพริฟอส พบว่าการใช้อัลตราโซนิกที่มีความสูงมีผลต่อการสลายตัวของสารคลอไพริฟอสมากกว่าการใช้อัลตราโซนิกที่มีความถี่ต่ำ นอกจากนี้การใช้อัลตราโซนิกร่วมกับโอโซนให้ผลเสริมกันในการสลายตัวของสารคลอไพริฟอสที่ตกค้างทั้งในสารมาตรฐานและในพริกมากยิ่งขึ้น

คำขอบคุณ

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ ศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว และสถาบันวิจัยเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่สนับสนุนอุปกรณ์และเครื่องมือต่างๆ ในการทำงานวิจัย และขอขอบคุณศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่สนับสนุนทุนในการทำวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

Faust, S. D. and H. M. Gomma. 1972. Chemical hydrolysis of some organic phosphorus and carbamate pesticides in aquatic environment. Environ. Lett. 3:171-201.

Ku, Y., J. L. Chang, Y. S. Shen and S. Y. Lin. 1998. Decomposition of diazinon in aqueous solution by ozonation. Water Res. 32(6):1957-1963.

National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals. 2000. The NRA Review of Chlorpyrifos. Chemical Review National Registration Authority. Canberra Australia, 87pp.

Song, W. and K. E. O'Shea. 2007. Ultrasonically induced degradation of 2-methylisoborneol and geosmin. Water Res. 41:2672-2678.

Steinwandter, H. 1985. Universal 5 min on-line method for extraction and isolation pesticide residues and industrial chemical. Fresenius Z. Anal. Chem. 322:752–754.

Thai Agricultural Commodity and Food Standard. 2006. "Road Map of Food Safety". [Online]. Available: http://www.acfs.go.th/foodsafety/stategy_4.php (April 8, 2009)

Wang, J., Z. Pan, Z. Zhang, X. Zhang, F. Wen, T. Ma, Y. Jiang, L. Wang, L. Xu and P. Kang. 2006. Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of nanometer and ordinary anatase titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities. Ultrasonic. Sonochem.13:493-500.

Weavers, L. K., F. H. Ling and M. R. Hoffmann. 1998. Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis. Environ. Sci. Technol 32(18):2727-2733.

Whangchai, K., S. Chaiyong, P. Wongsawad, J. Phimphimol and J. Uthaibutra. 2004. Effect of ozone on the reduction of sulfur dioxide residues in fresh longan fruits. Agricultural Sci. J. 35(5-6)(Suppl.):333-336.

Wu, J., T. Luan, C. 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.

Yao, J-J., N-Y. Gao, C. Li and B. Xu. 2010. Mechanism and kinetics of parathion degradation under ultrasonic irradiation. J. Hazard. Mater. 175:138-145.