



## ปริมาณคาร์เบนดาซิมในผลผลิตการเกษตรและการกำจัดด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

## The Presence of Carbendazim in Agricultural Products and its Removal using Photocatalysis

ปานุมารต นาคเจือทอง, สุมิตรา ใจซื่อ, ชนิตสรารามศักดิ์ประเสริฐ และภารดี ช่วยบำรุง\*

Panumart Narkjueotong, Sumitra Jaisue, Chanitsara Ngamsakpasert and Paradee Chuaybamroong\*

ภาควิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

\*Correspondent author: [paradee@tu.ac.th](mailto:paradee@tu.ac.th)

Received January 24, 2011

Accepted May 31, 2011

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสำรวจปริมาณสารพิษตกค้างคาร์เบนดาซิมในผลผลิตการเกษตร 3 ชนิดคือ ต้นหอม ขึ้นฉ่าย และกุยช่าย ตลอดจนในผักปลอดสารพิษที่ได้มาตรฐาน "Q" ของกรมวิชาการเกษตร หลังจากนั้นได้ทำการศึกษาการกำจัดสารพิษในผลผลิตดังกล่าวด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส โดยใช้ผง Dugussa P 25 ไทเทเนียมไดออกไซด์ความเข้มข้น 0.05, 0.1, 0.5 และ 1 กรัม/ลิตร ร่วมกับการเติม ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) 40, 80 และ 120 มิลลิโมลาร์ และฉายรังสีอัลตราไวโอเลตเอความเข้ม  $4.04 \pm 0.1$  มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร โดยใช้วิธีการแช่ผลผลิตในกระบะทดลองเป็นเวลานานต่างกันคือ 5, 15, 30, 45 และ 60 นาที ผลการศึกษาพบว่า ผลผลิตการเกษตรทุกชนิดรวมทั้งผักปลอดสารพิษที่ได้มาตรฐาน "Q" มีปริมาณคาร์เบนดาซิมเกินมาตรฐานของสำนักงานมาตรฐานสินค้าเกษตรและอาหารแห่งชาติทั้งสิ้น ซึ่งการกำจัดคาร์เบนดาซิมให้ได้ประสิทธิภาพดีที่สุดมาจากการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ 0.05-1 กรัม/ลิตร ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 80-120 มิลลิโมลาร์ โดยเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 120 มิลลิโมลาร์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ 0.05 กรัม/ลิตร การกำจัดอย่างสมบูรณ์เกิดขึ้นเมื่อแช่ผลผลิตนาน 30 นาที แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็น 0.1-1 กรัม/ลิตร ช่วยให้สามารถลดเวลาลงเหลือ 5-15 นาทีได้ ในกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 80 มิลลิโมลาร์ ร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ 0.5-1 กรัม/ลิตร การกำจัดคาร์เบนดาซิมอย่างสมบูรณ์ต้องใช้เวลาในการแช่นาน 15-30 นาทีขึ้นไป

### Abstract

This study was to investigate the presence of carbendazim in three agricultural products, i.e. chive, celery and Chinese chive, and also in the toxicant-free vegetables with "Q" symbol from the Department of Agriculture. Then the removed of carbendazim was studied using photocatalysis by which 0.05, 0.1, 0.5 and 1 g/l of Degussa P-25  $TiO_2$  was used as catalyst. Hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) in a concentration of 40, 80 or 120 mM was also added into the  $TiO_2$  suspension and the reaction was activated by UVA at the radiation



การกำจัดสารพิษตกค้างที่ได้ผลดีวิธีหนึ่งในปัจจุบัน คือ การใช้วิธีออกซิเดชันขั้นสูง ซึ่งหนึ่งในนั้นคือการใช้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ด้วยการใส่สารคะตะลิสต์เช่นไทเทเนียมไดออกไซด์ กระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นที่ทำให้พลังงานมากพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นวาเลนซ์กระโดดข้ามไปยังชั้นคอนดักชัน ทำให้เกิดเป็นรูว่างในชั้นวาเลนซ์ขึ้น โดยรูว่างดังกล่าวสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำหรือไฮดรอกไซด์เกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล ( $^{\circ}\text{OH}$ ) ขณะที่อิเล็กตรอนในชั้นคอนดักชันก็สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนกลายเป็นอนุมูลอิสระซูเปอร์ออกไซด์ไอออน ( $^{\circ}\text{O}_2^-$ ) ตลอดจนอนุพันธ์ต่างๆ ของออกซิเจนอีกมาก ซึ่งทั้งหมดนี้ล้วนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง สามารถสลายสารอินทรีย์ต่างๆจนกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในที่สุด (8)

จากหลักการดังกล่าว มีผู้นำปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสมาใช้กำจัดสารพิษตกค้างในสิ่งแวดล้อมกันอย่างแพร่หลาย เช่น Saienc และ Khezrianjoo ใช้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสกำจัดคาร์เบนดาซิม ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัม/ลิตร ในน้ำ พบว่ากำจัดได้ร้อยละ 90 ภายในเวลา 75 นาที โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ 70 มิลลิกรัม/ลิตร ฉายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอ ขนาด 250 วัตต์ (9) หรือ Wang และ Hong ศึกษาการสลายตัวของ 2-chlorobiphenyl ในน้ำโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ 25 มิลลิกรัม/ลิตร ฉายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอ ความเข้มแสง 1.9 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร พบว่ากำจัดได้ประมาณร้อยละ 80 ในเวลา 80 นาที แต่ถ้าเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 10 มิลลิโมลาร์ ร่วมด้วย สามารถกำจัดได้เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 90 ภายในเวลาที่สั้นลง คือ 40 นาที (10) เป็นต้น

อย่างไรก็ตาม งานวิจัยส่วนใหญ่ยังคงมุ่งเน้นไปที่การกำจัดสารพิษตกค้างในสิ่งแวดล้อม เช่น ในน้ำ ในดิน หรือในอากาศ แต่งานวิจัยที่ศึกษาถึง

การใช้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสในการกำจัดสารพิษตกค้างในผลผลิตทางการเกษตรยังไม่มีแพร่หลายมากนัก ทั้งนี้ ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีปัญหาในเรื่องของสารพิษตกค้างต่าง ๆ มากมาย ส่งผลกระทบต่อทั้งในแง่ของสุขภาพอนามัย เศรษฐกิจ สังคม รวมไปถึงความเชื่อมั่นของประเทศคู่ค้า งานวิจัยนี้จึงประสงค์ที่จะนำปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสมาใช้ในการแก้ปัญหาให้กับประเทศ โดยมีการนำเสนอผลการสำรวจปริมาณสารพิษตกค้างคาร์เบนดาซิมในพืชผลการเกษตรและผักปลอดสารพิษที่ได้มาตรฐาน "Q" ของกรมวิชาการเกษตรไว้ ณ ที่นี้ด้วย

## 2. วิธีวิจัย

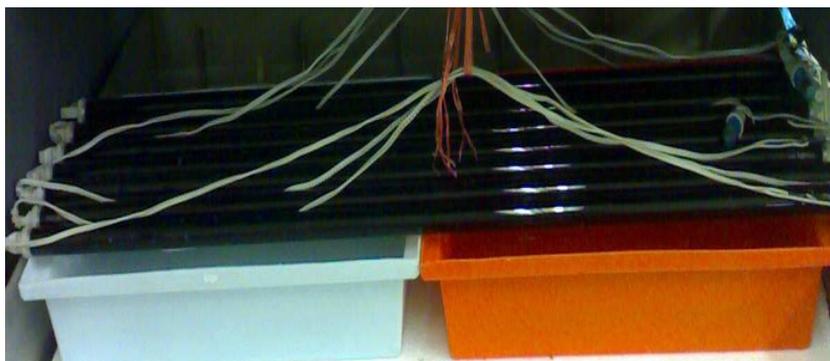
ผลผลิตการเกษตรที่ใช้ในการทดลองนี้ได้แก่ ต้นหอม ขึ้นฉ่าย และกุยช่ายที่ซื้อมาจากตลาดไท จังหวัดปทุมธานี ในช่วงเดือนธันวาคม 2553 ถึงเดือนกุมภาพันธ์ 2554 โดยนำมาตัดส่วนรากออกก่อน จากนั้นนำมาชั่งน้ำหนักเพื่อจัดทำเป็นกำๆ ละ 50 กรัม รวม 5 กำ ก่อนแช่ผลผลิต (ทีละชนิด) ในกระบะทดลอง (ขนาดกว้าง 30 เซนติเมตร ยาว 50 เซนติเมตร สูง 10 เซนติเมตร บรรจุน้ำกลั่น 8 ลิตร) ที่มีผง Degussa P-25 ไทเทเนียมไดออกไซด์ ความเข้มข้น 0.05, 0.1, 0.5, และ 1 กรัม/ลิตร ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 40, 80 หรือ 120 มิลลิโมลาร์ ผสมอยู่ด้วย และกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสด้วยการฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอโดยใช้หลอดฟลูออโรฟิลิปส์ (TLD 36 ขนาด 8 วัตต์) จำนวน 7 หลอด ความเข้ม  $4.04 \pm 0.1$  มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร (วัดด้วย radiometer, Cole Palmer model LW09811-50) นอกจากนี้ยังใช้กระบะทดลองอีกชุดหนึ่งแช่ผลผลิตการเกษตรเหมือนกัน แต่ใช้เพียงไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ในความเข้มข้นเดียวกันทุกประการ) และฉายด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตเท่านั้น เพื่อใช้เป็นชุดควบคุมสำหรับการเปรียบเทียบ (รูปที่ 1) ระยะเวลาในการแช่คือ 5, 15, 30, 45 และ 60 นาที ในระหว่างการแช่ไม่มีการ

กวนใดๆทั้งสิ้น โดยเมื่อครบการแช่ในแต่ละช่วงเวลา ได้นำผลผลิตการเกษตรแต่ละกำขึ้นจาก กระบะ นำมาล้างด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 2 ลิตร ผึ่ง ให้สะเด็ดน้ำ ก่อนนำไปสกัดและวิเคราะห์ปริมาณ คาร์เบนดาซิมที่หลงเหลืออยู่ด้วยเครื่อง HPLC ต่อไป ซึ่งอุณหภูมิของการทดลองเป็น อุณหภูมิห้องในช่วงของเดือนธันวาคม-กุมภาพันธ์ โดยไม่มีการควบคุมแต่อย่างใด

การสกัดคาร์เบนดาซิมกระทำตามวิธีของ Wong กล่าวคือ ใช้ผลผลิตการเกษตร 50 กรัม เติมนอะซีโตน 150 มิลลิลิตร บั่นเป็นเวลา 1 นาที จากนั้นนำมากรองแล้วปรับปริมาตรด้วยอะซีโตน ให้ได้ 200 มิลลิลิตร ก่อนแบ่งสารละลายมา 100 มิลลิลิตร ใส่กรวยแยกสำหรับการทำลิควิด-ลิควิด พาร์ติชันโดยเติมไดคลอโรมีเทน 50 มิลลิลิตร ปีโตรเลียมอีเธอร์ 50 มิลลิลิตร สารละลายโซเดียม คลอไรด์ (10 %) 10 มิลลิลิตร และกรดซัลฟูริก (0.5 N) 10 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน จากนั้นเก็บ สารละลายที่อยู่ชั้นล่างใส่กรวยแยก สกัดด้วยได คลอโรมีเทน 50 mL เขย่า และนำสารละลายที่อยู่ ชั้นบน (ชั้นน้ำ) มาปรับ pH เป็น 8 โดยเติม สารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนตอิมตัว 10 มิลลิลิตร และสารละลายโซเดียมคลอไรด์อิมตัว 10 mL เขย่าให้เข้ากัน สกัดซ้ำอีก 2 ครั้งด้วยได คลอโรมีเทน 40 mL เขย่าแล้วปล่อยให้แห้งให้แยก ชั้น จากนั้นจึงเก็บชั้นของตัวทำละลายโดยกรอง

ผ่านโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัสลงในขวดแก้ว กั่นกลม นำไปลดปริมาตรให้แห้งด้วยเครื่องระเหย สุญญากาศที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส สุดท้ายทำ การปรับปริมาตรโดยใช้เมทานอลให้ได้ 5 มิลลิลิตร กรองผ่าน syringe filter ชนิดไนลอน ขนาด 0.45 ไมโครเมตร ก่อนนำไปฉีดเข้าเครื่อง HPLC ชนิด UV-Vis absorbance detector (Knauer รุ่น Smartline manager 5050) โดยใช้ คอลัมน์ชนิด C18 (3 ไมโครเมตร) ความยาว คอลัมน์ 150 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร (Europher II) ใช้ตัวพาสารคือเมทา นอลและน้ำในอัตราส่วน 70:30 อัตราเร็ว 1 มิลลิลิตร/นาที ความยาวคลื่น 287 นาโนเมตร ฉีด ตัวอย่างครั้งละ 20 ไมโครลิตร โดยเครื่อง HPLC มี limit of detection อยู่ที่ 0.05 ppm (11)

สำหรับการตรวจสอบประสิทธิภาพของ วิธีการสกัด การศึกษาที่ใช้ผลผลิตการเกษตรที่ผ่าน การทดลองด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสจน ตรวจไม่พบสารคาร์เบนดาซิมแล้ว นำมาปั่น และ หยด (spike) ด้วยสารละลายมาตรฐานคาร์เบน 16 ppm แล้วนำไปสกัดตามวิธีดังกล่าว (ความเข้มข้น ละ 3 ซ้ำ) โดยคิดเป็น % recovery ได้จากความ เข้มข้นที่ตรวจพบจากตัวอย่างที่ spike ลบด้วย ความเข้มข้นที่ตรวจพบจากตัวอย่างที่ไม่ได้ spike แล้วหารด้วยความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน คาร์เบนดาซิมที่เติมลงไป คูณด้วย 100 ตามลำดับ



รูปที่ 1. กระบะทดลองและความเข้มรังสีอุตราไวโอเล็ตที่วัดได้ในแต่ละตำแหน่ง

### 3. ผลการวิจัยและอภิปราย

ประสิทธิภาพของวิธีการสกัดคาร์เบนดาซิมจากผลผลิตการเกษตรในการศึกษานี้อยู่ในช่วง 73.3%-88.1% (ตารางที่ 1) ซึ่งใกล้เคียงกับการศึกษาของวิรัตน์ ที่สกัดคาร์เบนดาซิมที่เติมลงไป (spike, 5 ppm) ออกจากผักกาดขาวด้วยวิธีการสกัดเดียวกันและได้ประสิทธิภาพของการสกัด 74.5-84.5% (3)

ตารางที่ 1. ประสิทธิภาพการสกัดสารคาร์เบนดาซิมออกจากผลผลิตการเกษตรในการศึกษานี้

ความเข้มข้นที่เติมลงไป	ความเข้มข้นที่ตรวจพบ (ppm)	% recovery
0.3 ppm	0.21, 0.23, 0.23	73.3%
3 ppm	2.36, 2.48, 2.46	81.3%
16 ppm	13.93, 14.56, 13.77	88.1%

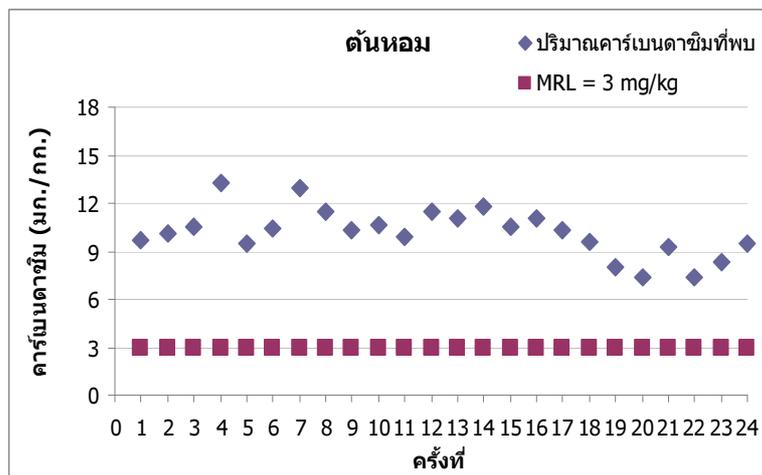
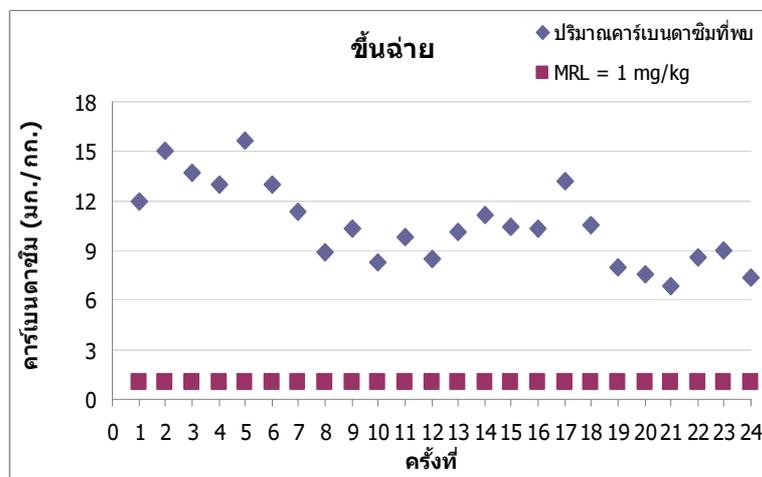
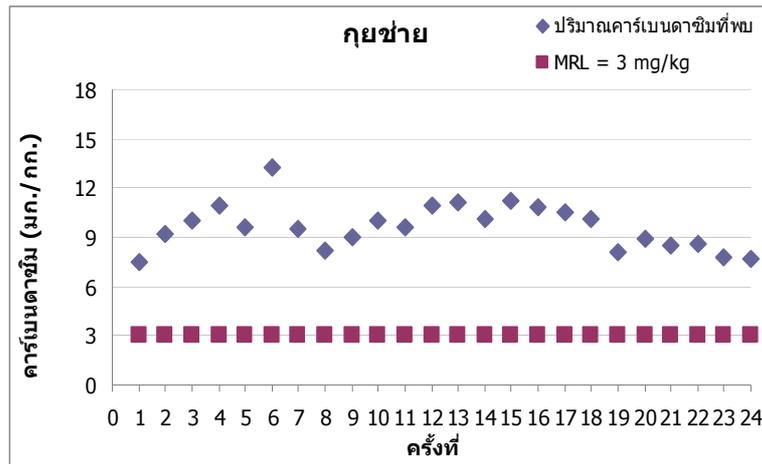
สำหรับการสำรวจปริมาณสารพิษตกค้างคาร์เบนดาซิมในต้นหอม ขึ้นฉ่ายและกุยช่ายที่จัดซื้อมาจากตลาดไท จังหวัดปทุมธานีในช่วงเดือนธันวาคม 2553 ถึงเดือนกุมภาพันธ์ 2554 รวมทั้งหมด 24 ครั้ง แสดงได้ดังรูปที่ 2 โดยในรูปได้แสดงค่า MRL ของผลผลิตแต่ละชนิดไว้ด้วย

จากการสำรวจพบว่าสารพิษตกค้างคาร์เบนดาซิมในต้นหอมอยู่ในช่วงของ 7.3-13.3 มิลลิกรัม/กิโลกรัม ใกล้เคียงกับที่พบในกุยช่าย (6.4-13.2 มิลลิกรัม/กิโลกรัม) ซึ่งมากกว่าค่า MRL ที่กำหนดโดย มกอช. 2.4-4.4 เท่า ขณะที่ขึ้นฉ่ายพบคาร์เบนดาซิมในช่วง 6.9-15.6 มิลลิกรัม/กิโลกรัม เกินจากค่า MRL ขององค์การอาหารและยาประเทศเกาหลี (12) มากถึง 7-16 เท่าโดยประมาณ และจากการสำรวจผักปลอดสารพิษที่ได้สัญลักษณ์ Q ของกรมวิชาการเกษตรที่วางจำหน่ายในห้างสรรพสินค้าและห้างค้าปลีกขนาดใหญ่ในกรุงเทพมหานครและปทุมธานี พบว่ามี

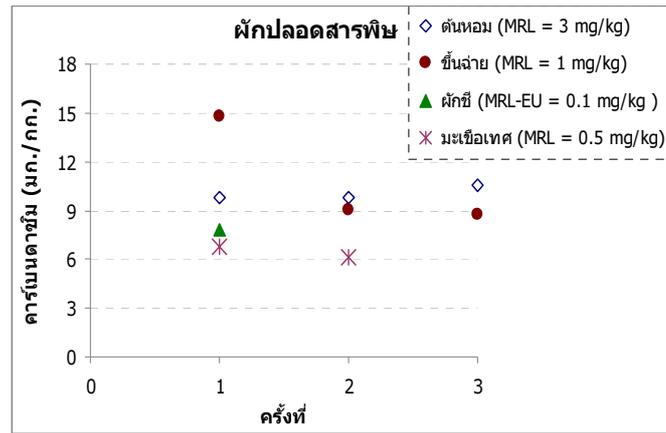
คาร์เบนดาซิมปนเปื้อนเกินกว่าค่า MRL ด้วยเช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 3

ผลการตรวจวัดปริมาณสารพิษตกค้างคาร์เบนดาซิมในผักปลอดสารพิษจำนวน 3 ครั้ง พบว่าผักทุกชนิดมีคาร์เบนดาซิมตกค้างสูงเกินค่า MRL ทั้งสิ้น กล่าวคือในต้นหอมมีมากถึง 9.8-10.6 มิลลิกรัม/กิโลกรัม ในขึ้นฉ่ายตรวจพบ 8.8-14.8 มิลลิกรัม/กิโลกรัม ในผักชี (เก็บตัวอย่างเพียงครั้งเดียว) ตรวจพบ 7.8 มิลลิกรัม/กิโลกรัม และมะเขือเทศ (เก็บตัวอย่าง 2 ครั้ง) ตรวจพบ 6.1-6.8 มิลลิกรัม/กิโลกรัม ซึ่งในช่วงเวลาเดียวกันของการสำรวจดังกล่าว คณะผู้วิจัยได้ลงชื่อผลผลิตการเกษตรที่เข้าหน้าที่ในหน่วยงานทำการเพาะปลูกเองและยืนยันว่าไม่มีการใช้สารฆ่าแมลงใดๆทั้งสิ้นมาทำการตรวจวิเคราะห์ พบว่า ในผักชีพบคาร์เบนดาซิม 0.19 มิลลิกรัม/กิโลกรัม ในแตงกวาไม่พบคาร์เบนดาซิมเลย และในคะน้าพบคาร์เบนดาซิม 0.06 มิลลิกรัม/กิโลกรัม ซึ่งในผักชีนั้น ประเทศไทยไม่มีการกำหนดค่า MRL เอาไว้มีแต่ EU ที่กำหนดปริมาณคาร์เบนดาซิมใน Parsley ไร่ที่ 0.1 มิลลิกรัม/กิโลกรัม (13) จึงคาดว่า คาร์เบนดาซิมส่วนหนึ่งอาจตกค้างอยู่ในดินที่ทำการเพาะปลูกหรือในเมล็ดพันธุ์ผักก็เป็นได้ แต่ในกรณีของผักปลอดสารพิษที่มีสัญลักษณ์ Q นั้น มีปริมาณคาร์เบนดาซิมแทบไม่แตกต่างไปจากผักทั่วไปที่ซื้อจากตลาดไท และมีปริมาณสารตกค้างที่สูงเกินข้อกำหนด MRL เป็นอย่างมาก

ในส่วนของการใช้ปฏิริยาโฟโตคะตะไลติสกำจัดสารคาร์เบนดาซิมในผลผลิต รูปที่ 4 แสดงการลดลงของคาร์เบนดาซิมในต้นหอมเมื่อแช่ผลผลิตในน้ำที่มีผงไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (เส้นทึบในรูป) และการแช่ผลผลิตในน้ำที่มีแต่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว (เส้นประในรูป) โดยใช้ระยะเวลาในการแช่นานต่างกันตั้งแต่ 5 นาทีไปจนถึง 1 ชั่วโมง ในสภาวะที่มีแสงอัลตราไวโอเล็ตเอทั้งสองชุด



รูปที่ 2. ปริมาณสารพิษตกค้างคาร์เบนดาซิมที่ตรวจพบในผลผลิตการเกษตรสามชนิด

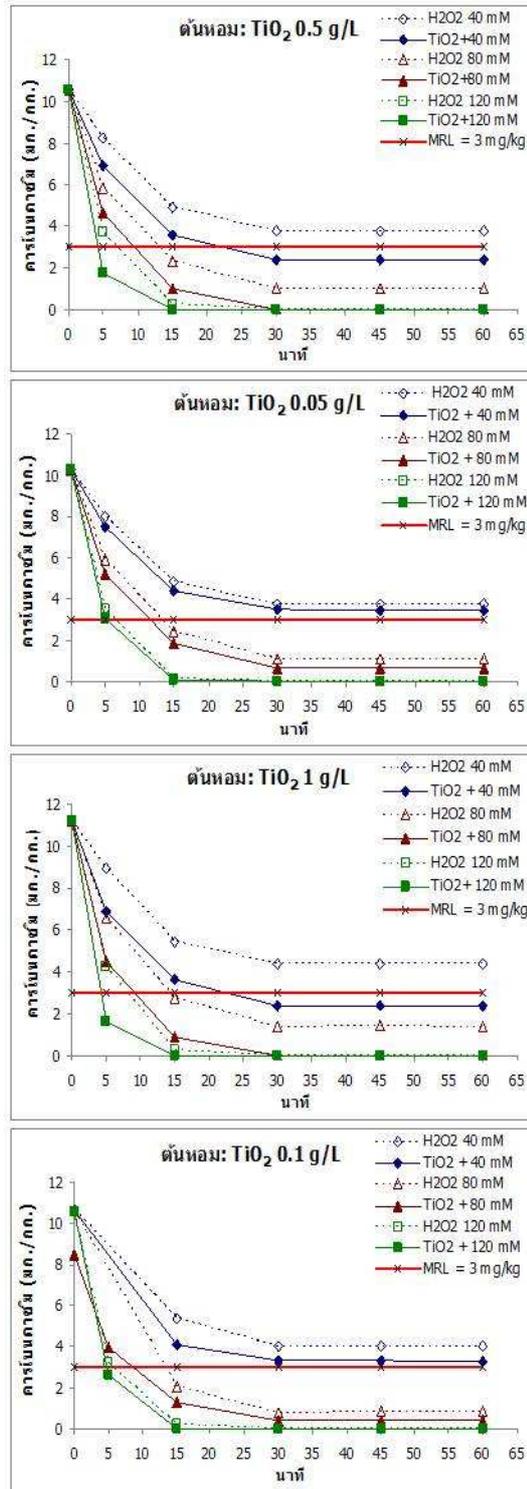


รูปที่ 3. ปริมาณสารพิษตกค้างคาร์เบนดาซิมที่ตรวจพบในผักปลอดสารพิษที่ได้สัญลักษณ์ Q

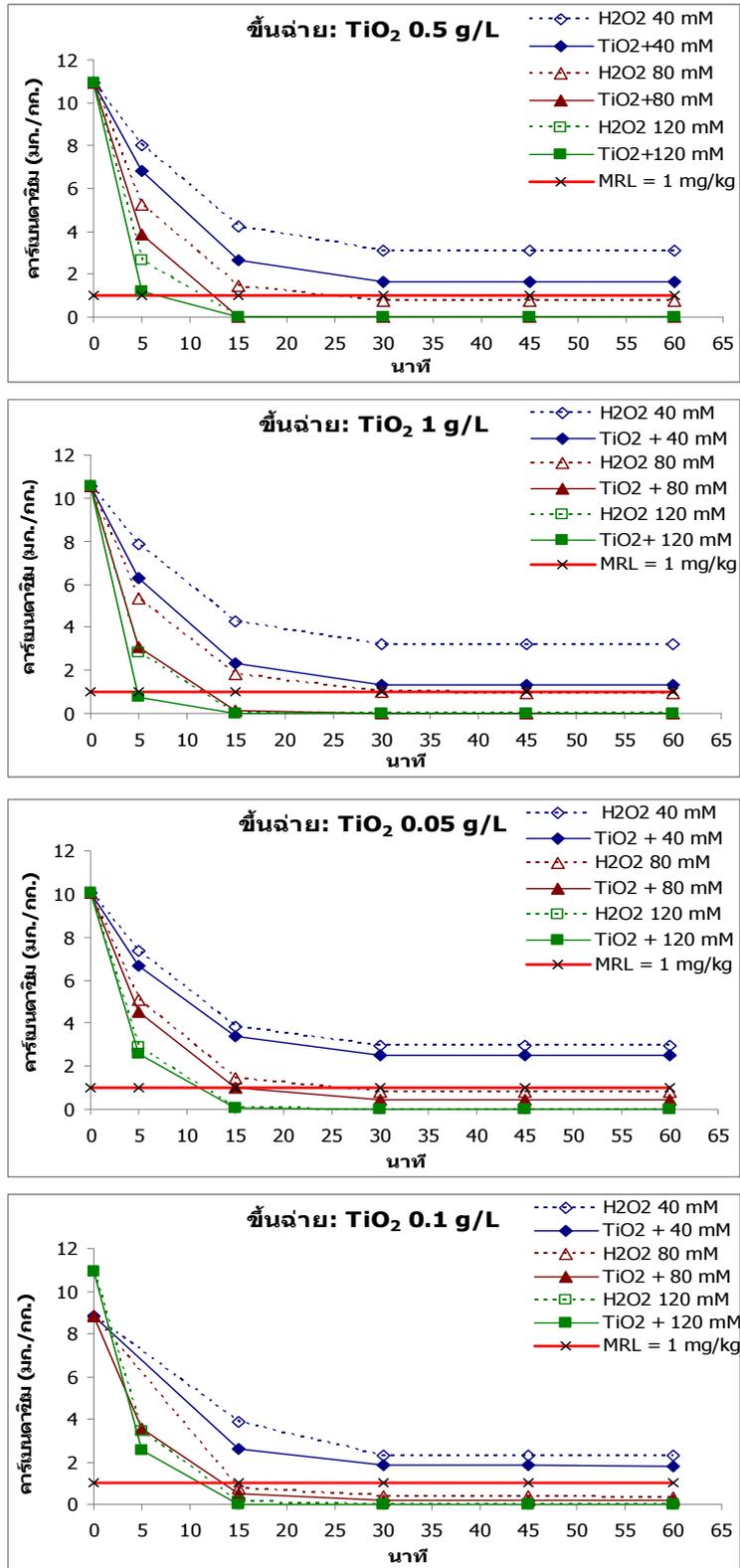
จากรูปที่ 4 จะเห็นได้ว่า เมื่อใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 กรัม/ลิตรการไม่มีหรือมีไทเทเนียมไดออกไซด์ (เส้นประเปรียบเทียบกับเส้นทึบ) แทบไม่ก่อให้เกิดความแตกต่างในการกำจัดคาร์เบนดาซิมเลย โดยเป็นไปได้ว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แต่เพียงลำพัง เมื่อมีรังสีอัลตราไวโอเล็ตมากกระตุ้นให้เกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ ( $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2^{\circ}OH$ ) (14) ก็สามารถสลายคาร์เบนดาซิมได้ โดยความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ยิ่งมาก ยิ่งกำจัดคาร์เบนดาซิมให้หมดไปได้ภายในเวลาที่สั้นลง ซึ่งในกรณีของต้นหอมพบว่า การจะลดคาร์เบนดาซิมให้ต่ำกว่าค่า MRL ต้องใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 80 มิลลิโมลาร์ขึ้นไปและแช่นานไม่น้อยกว่า 15 นาที แต่เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็น 0.1, 0.55 หรือ 1 กรัม/ลิตรพบว่าความแตกต่างระหว่างการไม่มีและการมีไทเทเนียมไดออกไซด์มีความชัดเจนยิ่งขึ้น หรือระยะห่างระหว่างเส้นประกับเส้นทึบขยายกว้างขึ้น โดยเมื่อใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มากพอ (0.5-1 กรัม/ลิตร) พบว่า การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียง 40 มิลลิโมลาร์ นั้นเพียงพอต่อการลดคาร์เบนดาซิมให้ต่ำกว่าค่า MRL ได้แล้ว (เมื่อแช่นาน 30 นาทีขึ้นไป) สำหรับผลการศึกษาในขึ้นฉ่ายแสดง

ได้ดังรูปที่ 5

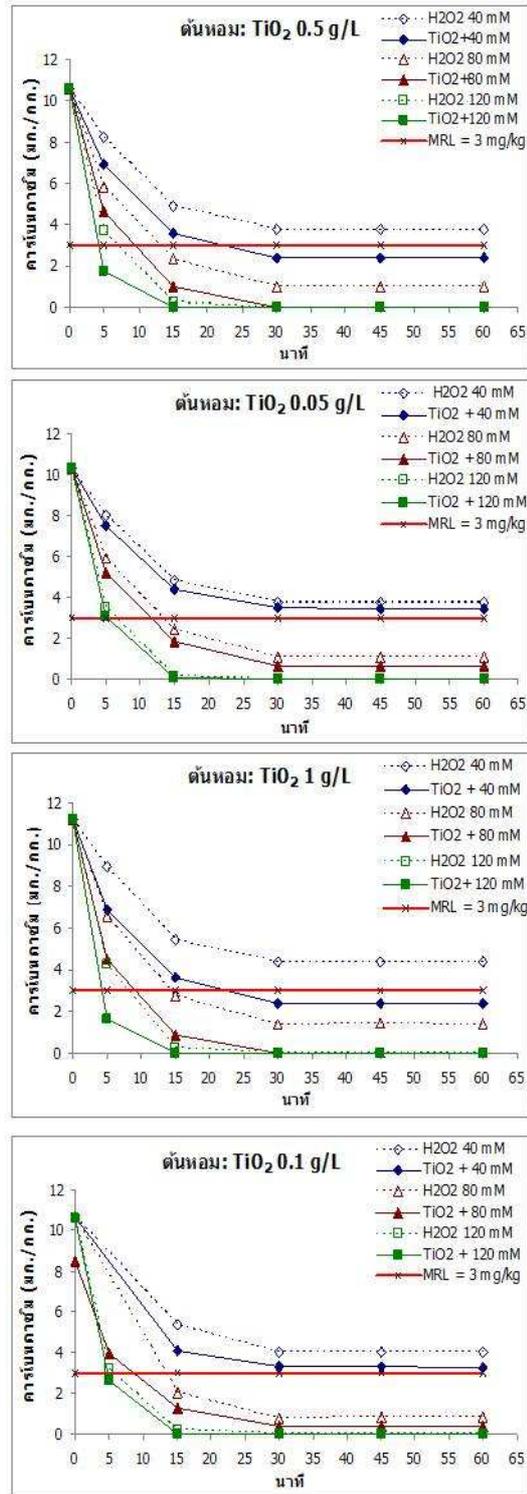
จากรูปที่ 5 จะเห็นได้ว่า ค่า MRL ของขึ้นฉ่ายตามข้อกำหนดขององค์การอาหารและยาประเทศเกาหลีนั้นต่ำกว่าค่า MRL ของต้นหอมและกุยช่ายมาก การเพิ่มไทเทเนียมไดออกไซด์ไปจนถึง 1 กรัม/ลิตรแต่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียง 40 มิลลิโมลาร์ นั้น ยังไม่สามารถลดคาร์เบนดาซิมให้ต่ำกว่า MRL ได้ จำเป็นต้องใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 80 มิลลิโมลาร์ ขึ้นไปจึงจะเพียงพอ ซึ่งการมีไทเทเนียมไดออกไซด์จะช่วยลดระยะเวลาในการแช่ผลผลิตให้เหลือ 15 นาทีได้แทนที่จะต้องแช่นาน 30 นาที (ในกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 80 มิลลิโมลาร์) ส่วนกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 120 mM การเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 0.5-1 กรัม/ลิตรสามารถลดเวลาการแช่ผลผลิตให้เหลือ 5 นาทีได้แทนที่จะเป็น 15 นาทีหากไม่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ ทั้งนี้ ยิ่งเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณที่มากขึ้น ยิ่งสังเกตเห็นความแตกต่างระหว่างการมีและไม่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ชัดเจนยิ่งขึ้นตามไปด้วย สุดท้ายเป็นผลของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการกำจัดคาร์เบนดาซิมในกุยช่ายแสดงได้ดังรูปที่ 6



รูปที่ 4. ปริมาณคาร์เบนดาซิมในดินหอมเมื่อใช้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน



รูปที่ 5. ปริมาณคาร์เบนดาซิมในชั้นล่างเมื่อใช้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆ



รูปที่ 6. ปริมาณคาร์เบนดาซิมในกุยช่ายเมื่อใช้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆกัน

ตารางที่ 2. ประสิทธิภาพ (%) การกำจัดสารพิษตกค้างคาร์เบนดาซิมด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆกัน

ผลผลิต	เวลา การเกษตร (นาที)	TiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UVA														
		TiO <sub>2</sub> 0.05 g/l + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			TiO <sub>2</sub> 0.1 g/l + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			TiO <sub>2</sub> 0.5 g/l + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			TiO <sub>2</sub> 1 g/l + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> อย่างเดียว		
		40	80	120	40	80	120	40	80	120	40	80	120	40	80	120
ต้นหอม	5	27.5	49.2	70.3	53.5	75.3	34.9	56.0	83.6	38.3	59.6	85.7	21.4	42.8	65.8	
	15	57.4	82.0	99.4	61.6	84.8	100	66.1	90.7	100	67.5	92.0	100	51.9	77.8	98.1
	30	66.2	93.7	100	69.0	95.4	100	77.4	100	100	78.7	100	100	62.9	90.0	100
	45	66.4	93.7	100	68.8	95.4	100	77.4	100	100	78.7	100	100	62.8	90.0	100
	60	66.4	93.8	100	69.4	95.4	100	77.4	100	100	78.7	100	100	63.0	90.0	100
ขึ้นฉ่าย	5	33.6	55.1	74.0	59.4	77.0	37.6	65.0	88.8	40.2	70.5	92.7	26.4	50.3	72.2	
	15	66.0	90.3	99.6	70.7	94.5	100	75.8	100	100	77.8	100	100	61.5	86.5	99.5
	30	74.7	95.3	100	79.5	97.7	100	85.1	100	100	87.3	100	100	71.4	92.8	100
	45	74.7	95.3	100	79.5	97.7	100	85.1	100	100	87.3	100	100	71.5	92.9	100
	60	74.7	95.4	100	79.7	97.7	100	85.2	100	100	87.3	100	100	71.5	92.9	100
กุยช่าย	5	40.9	57.4	76.5	62.9	78.4	39.9	69.3	100	41.4	73.1	100	28.3	56.2	80.2	
	15	74.2	94.5	99.5	76.7	97.4	100	80.8	100	100	83.5	100	100	70.6	94.5	99.8
	30	80.6	98.1	100	84.0	99.9	100	88.7	100	100	90.7	100	100	79.6	97.2	100
	45	80.6	98.1	100	84.1	99.9	100	88.9	100	100	90.7	100	100	79.7	97.3	100
	60	80.7	98.1	100	84.0	99.9	100	88.8	100	100	90.7	100	100	79.7	97.2	100.0

หมายเหตุ: ในส่วนของปฏิกิริยาผสม ทำการทดลองซ้ำเดียว ในส่วนของ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> อย่างเดียว ทำการทดลองทั้งหมด 4 ซ้ำในแต่ละชนิดผลผลิตและช่วงเวลา

ในกรณีของกุยช่าย แม้ว่าค่า MRL นั้นจะเท่ากับต้นหอม แต่ก็พบว่าการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียง 40 มิลลิโมลาร์ นั้นเพียงพอต่อการกำจัดคาร์เบนดาซิมไม่ว่าจะมีไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ร่วมด้วยหรือไม่ก็ตาม ซึ่งการเพิ่มปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ก็ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดคาร์เบนดาซิมได้ดียิ่งขึ้น ทั้งนี้เป็นไปได้ว่าในกุยช่ายนั้นอาจไม่มีสารพิษ

ตกค้างหรือสารฆ่าแมลงชนิดอื่นปนเปื้อนอยู่ร่วมด้วย อนุมูลอิสระที่เกิดจากการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แต่เพียงอย่างเดียวจึงเพียงพอต่อการกำจัดคาร์เบนดาซิม ขณะที่ต้นหอม นั้นอาจมีสารฆ่าแมลงชนิดอื่นๆปนเปื้อนอยู่ร่วมด้วย จึงจำเป็นต้องใช้อนุมูลอิสระจากปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวคะตะลิสต์เข้าช่วยด้วยจึงจะเพียงพอ

นอกจากนี้ ในการศึกษา ยังได้ทดลองใช้ เฉพาะน้ำกลั่นแช่ผลผลิตทางการเกษตรโดยไม่มีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมด้วย ผลปรากฏว่า น้ำกลั่นแต่เพียงอย่างเดียวสามารถลดสารคาร์เบนดาซิมในต้นหอมได้ 10.6% ลดคาร์เบนดาซิมในขึ้นฉ่ายได้ 24.1% และในกุยช่ายได้ 19.3% เมื่อแช่ผลผลิตนาน 1 ชั่วโมง โดยเป็นไปได้ว่าคาร์เบนดาซิมนั้นสามารถละลายออกมาจากผลผลิต ซึ่งวิธีนี้ (3) ก็พบการละลายออกของคาร์เบนดาซิมจากผักกาดขาว 38.4% เช่นกัน แม้ว่าปริมาณดังกล่าวจะไม่สามารถช่วยให้คาร์เบนดาซิมมีปริมาณต่ำกว่าค่า MRL ก็ตาม ส่วนการแช่ผลผลิตในน้ำที่ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ 1.0 กรัม/ลิตร แต่เพียงอย่างเดียวแล้วฉายแสงโดยไม่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมด้วยนั้น พบว่าปฏิกิริยาสามารถกำจัดคาร์เบนดาซิมในต้นหอมได้ 15.5% กำจัดคาร์เบนดาซิมในขึ้นฉ่ายได้ 16.1% และในกุยช่ายได้ 15.9% เมื่อใช้เวลาในการแช่ผลผลิตนาน 1 ชั่วโมงเช่นกัน โดยเป็นไปได้ว่าอนุมูลอิสระจากปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสแต่เพียงอย่างเดียว ไม่เพียงพอต่อการกำจัดสารคาร์เบนดาซิมที่อยู่ในเนื้อเยื่อของผลผลิต อาจสามารถสลายได้เฉพาะส่วนที่ปรากฏอยู่ที่ผิวของผลผลิตเท่านั้น

ในแง่ของร้อยละของการกำจัดสารคาร์เบนดาซิมในผลผลิตเมื่อใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆ กัน ตารางที่ 2 เป็นการสรุปถึงประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเมื่อใช้ระยะเวลาในการแช่ผลผลิตนานต่างกัน

จากตารางจะเห็นได้ว่า หากใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว ต้องใช้ความเข้มข้น 120 มิลลิโมลาร์ จึงจะสามารถกำจัดคาร์เบนดาซิมได้อย่างสมบูรณ์ แต่ถ้าเติมไทเทเนียมไดออกไซด์หรือมีปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสร่วมด้วย สามารถลดความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ให้เหลือเพียง 80 มิลลิโมลาร์ได้ ทั้งนี้การมีไฮโดรเจน

เปอร์ออกไซด์ร่วมกับปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส นั้น ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานเป็นอย่างมาก เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถไปรับอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล และยังช่วยลดการกลับมารวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอน-โฮลได้ ( $\text{H}_2\text{O}_2 + e^-_{cb} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ ) รวมถึงยังสามารถทำปฏิกิริยากับซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้นอีกด้วย ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^- + \text{O}_2$ ) (15) อย่างไรก็ตาม การศึกษานี้เป็นเพียงการเริ่มต้นที่แสดงให้เห็นถึงศักยภาพและความน่าจะเป็นที่จะนำเอาปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นกล่าวมาช่วยในการแก้ปัญหาสารพิษตกค้างในผลผลิตทางการเกษตร ซึ่งการศึกษาวิจัยถึงอนุมูลอิสระที่อาจตกค้างหรืออาจมีการทำปฏิกิริยากับสารเคมีชนิดอื่นกลายเป็นสารประกอบตัวใหม่ ยังคงต้องมีการศึกษาให้ถี่ถ้วนรอบด้านเพื่อความปลอดภัยในการบริโภคต่อไป

#### 4. สรุป

การตกค้างของสารฆ่าเชื้อราคาร์เบนดาซิมในผลผลิตทางการเกษตรยังคงเป็นปัญหาที่พบได้ทั่วไป ณ ปัจจุบัน แม้ว่าผลผลิตนั้นจะได้อัตรา "Q" ซึ่งเป็นสัญลักษณ์ของผักปลอดสารพิษก็ตาม การกำจัดสารพิษตกค้างดังกล่าวสามารถกระทำได้โดยการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แต่เพียงอย่างเดียวฉายด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตเอ เป็นเวลานานไม่น้อยกว่า 30 นาที หรืออาจกำจัดได้โดยใช้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยาร่วมนี้จะช่วยลดความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ตลอดจนระยะเวลาใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ต้องแช่ผลผลิตลงได้มาก

#### 5. กิตติกรรมประกาศ

ทุนสนับสนุนส่วนหนึ่งมาจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) สำหรับนักศึกษา ระดับบัณฑิตศึกษา การวิเคราะห์คาร์เบนดาซิมด้วยเครื่อง HPLC ได้รับความอนุเคราะห์อย่างยิ่ง

จากบริษัทไซเอนติฟิค โพรโมชัน จำกัด โดยคุณ  
กุลเชษฐ์ กิรติก่อศรีและคุณปวีณา นวกิจโกศล

## 6. เอกสารอ้างอิง

- (1) Department of Agriculture. Carbendazim: Toxic substraces news and reports. 1993; 20(1): 41. Thai.
- (2) Readman JW, Albanis TA, Barcelo D, Galassi S, Tronczynski J, Gabrielides GP. Fungicide contamination of Mediterranean estuarine water: results from MED POL pilot survey. Mar Pollut Bull. 1997; 34(4): 259-63.
- (3) Borwornsisuk W. Study on the efficiency of dissolved oxygen and ozone to reduce the carbendazim residue in Chinese cabbage (*Brassica campestris* ssp. pe-kinensis) [MSc thesis]. Pathum Thani: Thammasat University; 2005. Thai.
- (4) Chulalongkorn University. Safety data sheet [Internet]. 2004 [cited 2009 Dec 20]. Available from: <http://www.chemtrack.org/MSDSSG/Trf/msdst/msdst10605-21-7.html>.
- (5) National Bureau of Agricultural Commodity and Food Standard. Maximum residue limit [Internet]. 2003 [cited 2009 Dec 20]. Available from: [http://www.cfs.go.th/showMRL.php?Product=0&Residue=4&out\\_style=by+Commodity](http://www.cfs.go.th/showMRL.php?Product=0&Residue=4&out_style=by+Commodity). Thai.
- (6) Chemical Information Management Unit, Environmental and Hazardous Waste Management Chulalongkorn University. Chemical data (In brief): Taiwan has detected pesticides in coconut water imported from Thailand [Internet]. 2008 [updated 2008 Apr 29; cited 2009 Dec 20]. Available from: <http://www.chemtrack.org/Chem-Detail.asp?ID=07513&CAS=&Name=CARBENDAZIM>. Thai.
- (7) Matichon online. Norway intensity of pesticide residues in agricultural products [Internet]. 2008 [updated 2008 Dec 4; cited 2009 Dec 20]. Available from: <http://www.matichon.co.th/newsdetailphp?newsid=1228378082>. Thai.
- (8) Zhao J, and Yang X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. Building and Environ. 2003; 38: 645-54.
- (9) Saien J, Khezrianjoo S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO<sub>2</sub> process: Optimization, kinetics and toxicity studies. J Hazard Mater. 2008; 127: 269-76.
- (10) Wang Y, Hong C-S. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. Water Res. 1999; 33(9): 2031-6.
- (11) Wong SS. Multiresidue analysis of fruits and vegetable. Residue Control Dept., TACTRI, Council of Agriculture, Taichung, Taiwan; 1999.
- (12) National Bureau of Agricultural Commodity and Food Standard. MRLs of agricultural products and foods of the Republic of Korea. (Crops and livestock products) [Internet]. 2003 [cited 2009 Dec 20]. Available from: [http://www.acfs.go.th/sps/spsdata/MRL\\_Korea.pdf](http://www.acfs.go.th/sps/spsdata/MRL_Korea.pdf). Thai.

- (13) The European communities. Commission regulation (EC) No 149/2008 of 29 January 2008 [Internet]. 2003 [updated 2008 Jan 29; cited 2009 Dec 20]. Available from: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:058:0001:0398:EN:PDF>.
- (14) Mazellier P, Leroy E', De Laat J, Legube B. Degradation of carbendazim by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> investigated by kinetic modeling. *Environ Chem Lett.* 2003; 1: 68-72.
- (15) Goswami Y, Kreith F, Kreider J. *Principles of Solar Engineering: Solar Photochemical Application*. Philadelphia: Taylor&Francis; 2000.