

ผลของไมโครบับเบิลโอโซนร่วมกับคลีนอัลตราโซนิกต่อการลดปริมาณสารอีทโอนตกค้าง ในส้มพันธุ์สายน้ำผึ้ง

**Effect of Microbubble Ozone and Ultrasonic Wave on Ethion Residue Reduction of
Tangerine cv. Sai Nam Pung**

นบชุลี นาลก่อน^{1,2} Hideki Aoyagi³ จำนงค์ อุทาบุตร^{1,4} และ กานดา หวังชัย^{1,4}
Nobchulee Nuanaon^{1,2}, Hideki Aoyagi³, Jamnong Uthaibutra^{1,4} and Kanda Whangchai^{1,4}

Abstract

The effect of microbubble ozone and ultrasonic wave on the reduction of ethion residue in tangerine cv. Sai Nam Pung at various times (15, 30, 45 and 60 min.) was investigated. The iodine liberation and hydrogen peroxide (H_2O_2) production were directly used to measure of oxidation efficiency. The iodine liberation and H_2O_2 production of all treatments increased with reaction times. The highest level of iodine liberation and H_2O_2 production occurred at 60 min. Ethion residue on tangerine was also treated by microbubble ozone water combined with ultrasonic wave (frequency 1000 kHz) at different times. The results also showed that when fruits were washed by those treatments, the percentage of ethion degradation increased as well as the rising of reaction time. Microbubble ozone in combination with ultrasonic wave showed the highest rate of reduction occurring within 15 min. Ethion was reduced 73% after microbubble ozone treatment with ultrasonication for 60 min. Moreover, there were no significant changes on fruit quality in all treatments after storage at room temperature (25 °C) for 7 days.

Keywords: Microbubble Ozone, Ultrasonic Wave, Ethion

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีการลดปริมาณสารอีทโอนตกค้างในผลส้มพันธุ์สายน้ำผึ้ง โดยการใช้ไมโครบับเบิลโอโซนร่วมกับคลีนอัลตราโซนิกที่ระยะเวลาต่างๆ (15, 30, 45 และ 60 นาที) โดยศึกษาประสิทธิภาพการลดสารอีทโอนที่วัดได้โดยตรวจค่าการปลดปล่อยไออกไซด์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) พบร่วมกันของการลดลงมีการผลิตไออกไซด์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาทำการทำงานเพิ่มมากขึ้น โดยที่ระยะเวลา 60 นาที มีค่าการปลดปล่อยไออกไซด์ไฮโดรเจนและการผลิตไออกไซด์ไฮดรัสูงที่สุด เช่นเดียวกับการศึกษาการลดปริมาณสารตกค้างอีทโอนในผลส้ม พบร่วงการล้างผลส้มในน้ำที่ให้ก้าชไม่ใช่ไมโครบับเบิลโอโซนร่วมกับคลีนอัลตราโซนิกความถี่ 1000 kHz สามารถลดสารอีทโอนตกค้างในผลส้มได้มากขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น โดยมีอัตราการสลายของสารสูงขึ้นอย่างรวดเร็วในเวลา 15 นาที และมีค่าสูงสุดที่เวลา 60 นาที (73%) ทั้งนี้ไม่เพิ่มความแตกต่างทางด้านคุณภาพของผลส้มในทุกชุดการทดลองภายหลังการเก็บรากษาที่อุณหภูมิห้อง (25°C) เป็นเวลา 7 วัน เมื่อเปรียบเทียบกับชุดควบคุม

คำสำคัญ: ไมโครบับเบิลโอโซน, คลีนอัลตราโซนิก, อีทโอน

คำนำ

ส้มเขียวหวานพันธุ์สายน้ำผึ้ง (*Citrus reticulata* cv. Sai Nam Pung) จะเป็นผลไม้ที่เป็นที่นิยมของผู้คนในภาคใต้ทั่วไปอย่างไรก็ได้ปัจจุบันในการเพาะปลูกส้มสายน้ำผึ้งส่วนใหญ่คือ การเข้าทำลายของแมลงศัตรูพืช ได้แก่ เพลี้ย และไรสัม สงผลให้เกษตรกรต้องใช้สารฆ่าแมลงในการกำจัดศัตรูพืช โดยสารเคมีที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ อีทโอน (ethion) ซึ่งเป็นสารกำจัด

¹ สถาบันวิจัยเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200 / ศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา กรุงเทพ 10400

¹ Postharvest Technology Research Institute, Chiang Mai university, Chiang Mai 50200 / Postharvest Technology Innovation Center, Commission on Higher Education, Bangkok, 10400

² บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200

² The Graduate School Chiang Mai University, Chiang Mai 50200

³ Life Science and Bioengineering, Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8572, Japan

⁴ ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200

⁴ Department of Biology, Faculty of Science, Chiang Mai university, Chiang Mai 50200

แมลงในกลุ่ม organophosphate ออกฤทธิ์โดยการรบกวนการทำงานของเอนไซม์ cholinesterase ในระบบประสาทของแมลง (พันธิพา, 2549) ผลจากการใช้สารฆ่าแมลงเหล่านี้ก่อให้เกิดปัญหาสารพิษตอกด่างในผลิตผลและสิ่งแวดล้อม รวมถึงอันตรายต่อผู้บริโภค จากรายงานของเกรียงไกร และคณะ (2552) พบสารอีทโอนที่เปลือกผลส้มมีค่ากินปริมาณสารพิษตอกด่างสูงสุดหรือ MRLs (Maximum Residue Limits) คือ 1.0 mg/kg.

ไมโครบัปเบิลโอโซน (microbubble ozone) เป็นเทคโนโลยีที่นำมาใช้ในการแก้ปัญหาการละลายในน้ำของก๊าซโอโซน ไมโครบัปเบิลทำให้ขนาดของฟองอากาศที่ได้รับโอโซนมีขนาดเล็กลงน้อยกว่า 10 ไมโครเมตร ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการใช้โอโซน โดยเพิ่มความสามารถในการออกซิเดชันทำให้โครงสร้างของสารพิษแตกตัว ความเป็นพิษจึงลดลง คลื่นอัลตราโซนิก (ultrasonic wave) เป็นเทคโนโลยีที่ใช้เพิ่มประสิทธิภาพในการลดการปนเปื้อนของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยทำให้ไม่เกิดขอน้ำเกิดจากที่มีอุณหภูมิและความดันสูง (sonolysis) ก่อให้เกิดอนุญลักษณ์ (radical species) ได้แก่ H, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$ ที่สามารถเข้าทำลายโครงสร้างของสารเคมีในสารละลายได้โดยตรง งานวิจัยครั้งนี้มุ่งศึกษาผลของการไมโครบัปเบิลโอโซนร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิกในการลดสารอีทโอนตอกด่างในส้มเขียวหวานพันธุ์สายน้ำผึ้งระหว่างการล้างผลส้ม

อุปกรณ์และวิธีการ

1 การศึกษาประสิทธิภาพการออกซิเดชันของไมโครบัปเบิลโอโซนร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิก

นำสารละลาย KI 2% มาศึกษาประสิทธิภาพการออกซิเดชันไมโครบัปเบิลโอโซนร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 1000 kHz ที่เวลา 15, 30, 45 และ 60 นาที สูมตัวอย่างมาตรวจค่าการปลดปล่อยไอโอดีนโดยนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 354 nm และปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ตามวิธีการของ Great Ships Initiative:GSI (2009)

2 ผลของการใช้ระบบไมโครบัปเบิลโอโซนร่วมกับอัลตราโซนิกต่อการลดสารฆ่าแมลงอีทโอนตอกด่างในผลส้มและคุณภาพหลังการเก็บเกี่ยว

นำตัวอย่างผลส้มมาจุ่มในสารละลายยาฆ่าแมลงอีทโอนความเข้มข้น 10 ppm เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิห้องผึ้งให้ผิวนอกแห้ง จากนั้นนำตัวอย่างที่มีสารละลายยาฆ่าแมลงอีทโอนที่เคลือบติดผิวส้มไปล้างในเครื่องที่มีระบบไมโครบัปเบิลโอโซนร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 1000 kHz เป็นเวลา 15, 30, 45 และ 60 นาที หลังจากนั้นสูมตัวอย่างผลส้มมาวิเคราะห์หาปริมาณสารอีทโอนตอกด่าง โดยวิธี GT pesticide test kit บันทึกค่าที่ได้ จากนั้นนำไปคำนวณเปอร์เซ็นต์การลดลงของสารฆ่าแมลงอีทโอนตอกด่าง นอกจากนี้ได้นำผลส้มไปเก็บรักษาที่อุณหภูมิห้องเพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงทางคุณภาพดังนี้ การเปลี่ยนแปลงสีเปลือกโดยใช้เครื่อง chroma meter รายงานผลเป็นค่า L*, Hue (h°) และ chroma, การสูญเสียน้ำหนัก, ปริมาณของแข็งที่ละลายได้ในน้ำ (TSS), ปริมาณกรดที่เทเรตได้ (TA) และปริมาณกรดแอกซิรบิก

ผล

ผลการศึกษาปฏิริยาออกซิเดชันซึ่งวัดได้โดยตรงจากการปลดปล่อยค่าไฮโอดีนและการเพิ่มขึ้นของปริมาณ H_2O_2 พบว่าทุกชุดการทดลองมีการผลิตไฮโอดีนและ H_2O_2 เพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้น (Figure 1) โดยที่ระยะเวลา 60 นาทีมีการปลดปล่อยค่าไฮโอดีนและการผลิต H_2O_2 สูงที่สุด สอดคล้องกับการลดลงของปริมาณสารฆ่าแมลงอีทโอนตอกด่างในผลส้มหลังการเก็บเกี่ยว ซึ่งพบว่าผลส้มที่ผ่านการล้างด้วยระบบไมโครบัปเบิลโอโซนร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิกมีปริมาณการลดลงของสารฆ่าแมลงอีทโอนเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการล้างเพิ่มขึ้น โดยที่เวลา 15 นาที สามารถลดปริมาณสารอีทโอนตอกด่างในผลส้มได้เท่ากับ 42% และที่เวลา 60 นาที สามารถลดปริมาณสารตอกด่างได้สูงสุดเท่ากับ 73% ในขณะที่ชุดควบคุมที่ใช้น้ำกลั่นมีอัตราการลดลงของสารอีทโอนตอกด่างในผลส้มเพียง 1.5% เมื่อเวลาผ่านไป 60 นาที (Figure 2)

เมื่อศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงทางคุณภาพหลังการเก็บรักษาพบว่า ทุกชุดการทดลองไม่มีความแตกต่างกันทางด้านคุณภาพอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ โดยเมื่อระยะเวลาการเก็บรักษาผ่านไป 7 วัน ผลสัมฤทธิ์ของการทดลองมีการสูญเสียน้ำหนักเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณของแข็งที่ละลายได้ในน้ำและปริมาณกรดแอกซิรบิกในทุกชุดการทดลองนั้นมีค่าลดลงเมื่อระยะเวลาเก็บรักษาสิ้นสุดลง ทั้งนี้ไม่พบความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญของปริมาณกรดที่เทเรตได้ และการเปลี่ยนแปลงสีเปลือกในทุกชุดการทดลองจนถึงวันสุดท้ายของการเก็บรักษา (Table 1)

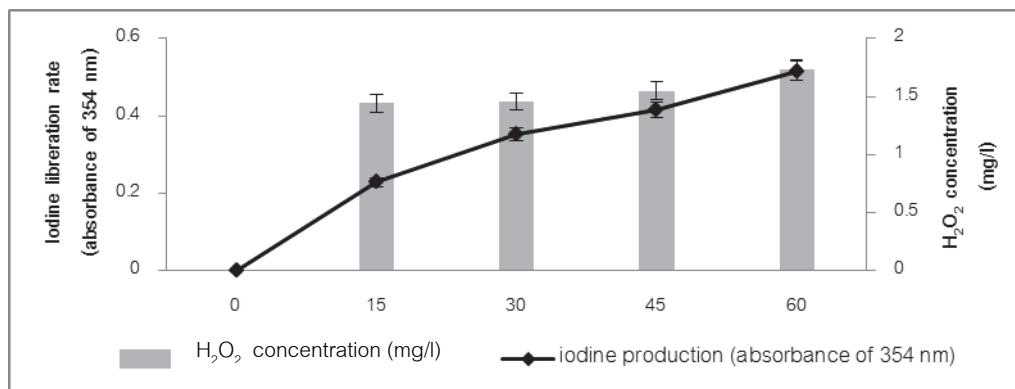


Figure 1 The iodine liberation and hydrogen peroxide (H_2O_2) concentration after being exposed to microbubble ozone in combination with ultrasonic wave at different time.

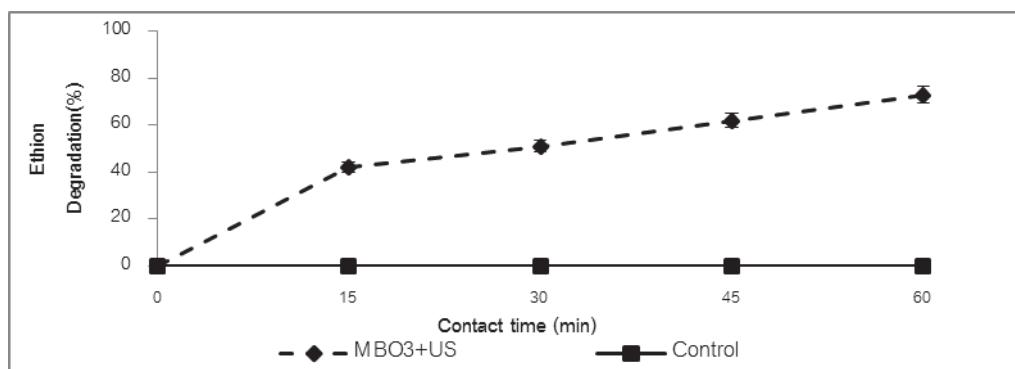


Figure 2 The percentage of ethion degradation in tangerine fruit after washing with microbubble ozone in combination with ultrasonic wave reactor (MBO₃+US)

Table 1 Changes in peel color, weight loss, TSS, TA and ascorbic content of tangerine fruits after washing with microbubble ozone in combination with ultrasonic wave ($\text{MBO}_3 + \text{US}$) at 15, 30 45 and 60 minutes and storage at room temperature (25°C) for 7 days

Treatment	Peel Color Change			Weight loss (%)	TSS (%)	TA (%)	Ascorbic Content (mg./ml.)
	L*	h°	chroma				
Control	40.19a	1.35a	26.05a	0.73a	9.5a	0.54a	3.70a
$\text{MBO}_3 + \text{US}$ 15 min.	38.91a	1.30a	25.74a	0.75a	9.4a	0.56a	3.51a
$\text{MBO}_3 + \text{US}$ 30 min.	39.39a	1.34a	26.04a	0.71a	9.8a	0.55a	3.48a
$\text{MBO}_3 + \text{US}$ 45 min.	39.49a	1.31a	25.74a	0.67a	9.6a	0.53a	3.53a
$\text{MBO}_3 + \text{US}$ 60 min.	40.59a	1.30a	25.74a	0.69a	9.5a	0.54a	3.71a

วิจารณ์ผล

การปลดปล่อยไอโอดีนและปริมาณ H_2O_2 ที่เพิ่มขึ้นมีความสัมพันธ์กับอัตราการสลายตัวของอีทีคอนตกล้างในผลส้มที่ผ่านกระบวนการล้างด้วยระบบไมโครบัブルเบลโลโซนร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิก เนื่องจากค่าการปลดปล่อยไอโอดีนเป็นตัวบ่งชี้ถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนั้นเมื่อมีการปลดปล่อยไอโอดีนออกมากแสดงว่าเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากโดยปริมาณ H_2O_2 ที่เพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นถึงการทำงานร่วมกันระหว่างไมโครบัブルโซนและคลื่นอัลตราโซนิกในการผลิต hydroxyl radicals ซึ่งมีผลต่อการเพิ่มการปลดปล่อยไอโอดีน โดยประสิทธิภาพในการการปลดปล่อยไอโอดีนเพิ่มมากขึ้นตาม

จะเห็นได้ว่าการนำไนโตรบันบีดมาใช้ร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิกสามารถลดเวลาในการล้างผลส้มได้ถึง 40% โดยความสามารถในการลดปริมาณของสารม่าแมลงอีกต่อหนึ่งในผลส้มมีความสัมพันธ์กับระยะเวลาในการล้างผลส้ม

การใช้ไนโตรบันบีดร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิกเป็นการทำงานโดยให้ผลแบบส่งเสริมกัน (synergistic effect) เนื่องจากคลื่นอัลตราโซนิกช่วยเพิ่มศักยภาพในการละลายน้ำให้กับไนโตรบันบีด ไนโตรบันบีดทำงานได้ดีขึ้นในการออกซิเดช์สาร เช่นเดียวกับ Zhou et al. (2013) ได้รายงานว่าในการใช้ไนโตรบันบีดร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิกช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดออกซิเดชันของไนโตรบันบีด และเพิ่มการละลายตัวของสีเขียว malachite green โดยคลื่นอัลตราโซนิกช่วยเพิ่มความสามารถในการละลายในน้ำให้กับไนโตรบันบีด (Zhang et al., 2007) และ การใช้คลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 1000 kHz ร่วมกับไนโตรบันบีดเป็นเวลา 60 นาที สามารถลดปริมาณสารตกค้าง chlorpyrifos ในพรวิกขี้หนูสดได้ 73.05% (Pengphol et al., 2012).

เมื่อศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงทางคุณภาพหลังการเก็บรักษาพบว่า ทุกชุดการทดลองไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ โดยเมื่อระยะเวลาการเก็บรักษาผ่านไป 7 วัน ผลลัพธ์ทุกชุดการทดลองมีการสูญเสียน้ำหนักไม่แตกต่างกัน ส่วนปริมาณของแข็งที่ละลายน้ำได้ ปริมาณกรดที่ใหญ่กว่า แต่ปริมาณกรดแอกซอร์บิกในทุกชุดการทดลองนั้นมีค่าลดลง เล็กน้อยเมื่อระยะเวลาเก็บรักษาสิ้นสุดลงและไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ เนื่องจากส้มเป็นผลไม้ประเภท non-climacteric ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงปริมาณน้ำตาลและกรดส่วนมากจะเกิดขึ้นในผลส้มที่อยู่ในช่วงระยะเวลาเจริญเติบโตบนต้นและจะมีค่าสูงสุดเมื่อถึงระยะแก่หรือระยะเก็บเกี่ยว (ดันย์และนิธิยา, 2535) สำหรับการเปลี่ยนแปลงสีเปลือก พบร่วมกับการทดลองมีการเปลี่ยนแปลงสีเปลือกในทิศทางเดียวกัน โดยค่า L* ของทุกชุดการทดลองมีค่าลดลงเล็กน้อยแสดงว่าผลมีสีคล้ำขึ้น เมื่อเวลาเก็บรักษาผ่านไป ส่วนค่า h° และ chroma มีค่าลดลง เนื่องจากก่อนการเก็บรักษาผลส้มมีสีเขียวแต่เมื่อเก็บรักษาผ่านไป ผลส้มกลายเป็นสีเหลืองเนื่องจากมีการละลายตัวของคลอร์ฟิลล์

สรุป

การล้างผลส้มพันธุ์สายนำ้ผึ้งด้วยไนโตรบันบีดร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิก สามารถลดปริมาณสารม่าแมลงอีกต่อหนึ่งได้ และการลดลงจะเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการล้างเพิ่มขึ้น การล้างเป็นเวลา 60 นาทีให้ผลดีที่สุดสามารถลดสารอีกต่อหนึ่งในผลส้มได้ถึง 73%

คำขอบคุณ

ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการศิริวิทยาหลังการเก็บเกี่ยว ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ และ สถาบันวิจัยเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ สำหรับการเชื้อเพื่อสถานที่และอุปกรณ์ในการทำวิจัย ขอขอบคุณบันทึกวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา สำหรับทุนสนับสนุนในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- เกรียงไกร จำเริญมา, ศรุต ศุทธิอมรน, ศรีจำรัส ศรีจันทร, สัญญาณี ศรีคชา, บุษบง มันสมัครคง, วิภาดา ปลดครรภ์ และวนานพร วงศ์นิคง. 2552. เอกสารประกอบการบรรยายแมลงศัตรูสัมภัยกับการใช้สารเคมี. ใน: การผลิตส้มเปลือกกล่องคุณภาพให้ปลอดภัย สารพิษและผลกระทบต่อชุมชน วันที่ 1 กันยายน 2552 ณ ศูนย์วิจัยและพัฒนาการเกษตรเชียงใหม่ อ.ฝาง จ.เชียงใหม่. ดำเนินงานคณະกรwmการภาครุ่มศึกษาฯ.
- ศรีจำรัส ศุภชัย 2535. การปฏิบัติหลังการเก็บเกี่ยวยักและผลไม้. สำนักพิมพ์อเดียนสตอร์, กรุงเทพ. 146 หน้า.
- พันธุพิพา เอกธศนารารณ. 2549. ขันตรายจากยาฆ่าแมลงป่นเปื้อนในผักและผลไม้และภัยร้ายใกล้ตัว. สำนักพิมพ์อเดียนสตอร์, กรุงเทพ. 159 หน้า.
- Great Ships Initiative (GSI). 2009. Procedure for analyzing hydrogen peroxide concentrations in water. pp. 1-5
- Pengphol S., J. Uthaibutra, O.A. Arqueron, N. Nomura and K. Whangchai. 2012. Reduction of residual chlopyrifos on harvested bird chilies (*Capsicum frutescens* Linn.) using ultrasonication and ozonation. Thai Journal Agricultural Science 44(5): 182-187.
- Zhang, H., L. Duan and D. Zhang. 2006. Absorption kinetics of ozone in water with ultrasonic radiation. Ultrasonics Sonochemistry 14: 552-556.
- Zhou, X. J., W.Q. Guo, S.S. Yang, H.S. Zheng and N.Q. Ren. 2013. Ultrasonic-assisted ozone oxidation process of triphenylmethane dye degradation: evidence for the promotion effects of ultrasonic on malachite green decolorization and degradation mechanism. Bioresource Technology 128: 827-830.