บทที่ 2

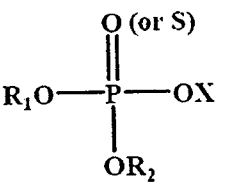
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารกำจัดศัตรูพืชออร์แกนโนฟอสฟอรัส

สารออร์แกนโนฟอสฟอรัสเป็นสารกำจัดศัตรูพืชชนิดหนึ่งที่ใช้อย่างแพร่หลายในช่วง 30 ปีที่ผ่านมา เนื่องมาจากสารกำจัดศัตรูพืชออร์แกนโนคลอรีนถูกระงับใช้ ประกอบกับสารออร์แกนโนฟอสฟอรัสมีความสามารถในการกำจัดศัตรูพืชหลายชนิดได้อย่างมีประสิทธิภาพ และตกค้างในสิ่งแวดล้อมเป็นระยะสั้นกว่าออร์แกนโนคลอรีน อย่างไรก็ตามการใช้สารออร์แกนโนฟอสฟอรัสในปริมาณมากและต่อเนื่องส่งผลให้เกิดการตกค้างของสารดังกล่าวทั้งในสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม (Griffin et al., 1999; Jirachaiyabhas et al., 2004; Jaipieam et al., 2009)

2.1.1 สมบัติสารกำจัดศัตรูพืชออร์แกนโนฟอสฟอรัส

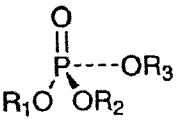
สารออร์แกนโนฟอสฟอรัสเป็นสารสังเคราะห์จากปฏิกิริยาของกรดฟอสฟอริคและแอลกอฮอลล์ สารออร์แกนโนฟอสฟอรัสได้ถูกผลิตออกมาเป็นผลิตภัณฑ์การค้าจำแนกออกได้มากกว่า 100 ชนิดโดยมีสมบัติทางกายภาพ เคมี และชีวภาพแตกต่างกันออกไปสารออร์แกนโนฟอสฟอรัสส่วนมากละลายน้ำได้บ้างสารออร์แกนโนฟอสฟอรัสมีค่าคงที่สัดส่วนระหว่างน้ำมันและน้ำ (oil to water partition coefficient) สูงและมีค่าความดันไอต่ำ สารนี้มีส่วนประกอบหลัก คือ คาร์บอน ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และออกซิเจนหรือซัลเฟอร์ สูตรโครงสร้างทั่วไปของสารกลุ่มนี้มีลักษณะดังรูปที่ 2.1



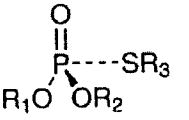
รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างทั่วไปของสารกำจัดศัตรูพืชออร์แกนโนฟอสฟอรัส

2.1.2 การจำแนกสารกำจัดศัตรูพืชออร์แกนโนฟอสฟอรัส

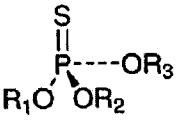
สารกำจัดศัตรูพืชออร์แกนโนฟอสฟอรัสจำแนกออกได้เป็น 4 กลุ่มย่อย ตามโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งประกอบด้วย กลุ่มฟอสเฟต (phosphate) กลุ่มฟอสฟอโรไธโอเอต(phosphorothioate) กลุ่มฟอสฟอโรไดไธโอเอต (phosphorodithioate) และ กลุ่มฟอสฟอโรไธโอเลต (phosphorothiolate) ดังรูปที่ 2.2



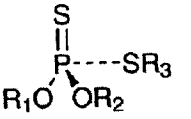
phosphate



phosphorothiolate



phosphorothioate or thionate



phosphorodithioate

รูปที่ 2.2 กลุ่มของสารกำจัดศัตรูพืชออร์แกนโนฟอสฟอรัส

2.1.3 ความเป็นพิษของสารกำจัดศัตรูพืชออร์แกนโนฟอสฟอรัส

สารกำจัดศัตรูพืชออร์แกนโนฟอสฟอรัส ส่วนมากเป็นพิษต่อระบบประสาท โดยมีผลแตกต่างกันตามชนิดของสิ่งมีชีวิต ปริมาณที่ได้รับ และเส้นทางเข้าสู่สิ่งมีชีวิต ซึ่งสามารถจำแนกพิษออกได้เป็นพิษเฉียบพลันและพิษเรื้อรัง สำหรับพิษเฉียบพลันจะก่อให้เกิดผลภายใน 2-3 วัน โดยสารกลุ่มนี้จะยับยั้งการทำงานของเอนไซม์เอซิทิลโคลีนเอสเทอเรสซึ่งควบคุมการทำงานของระบบประสาทส่วนกลาง ทำให้ส่งผลกระทบต่อระบบทางเดินอาหาร ทางเดินหายใจ ในกรณีที่ได้รับพิษอย่างรุนแรงอาจส่งผลให้ตายได้ในที่สุด

สำหรับพิษเรื้อรังเกิดจากการได้รับสารความเข้มข้นต่ำในระยะเวลายาวนาน ทำให้ระบบประสาททำงานช้าลงทำให้แขนขาไม่มีแรง ซึ่งรายละเอียดของอาการจากการได้รับพิษของสารกลุ่มนี้สืบเนื่องมาจากผลของการยับยั้งการทำงานเอนไซม์เอซิทิลโคลีนเอสเทอเรสแสดงในตารางที่ 2.1 (Cattani, 2004)

ตารางที่ 2.1 ระดับการยับยั้งการทำงานเอนไซม์เอซิทิลโคลีนเอสเทอเรสและอาการทางสุขภาพ

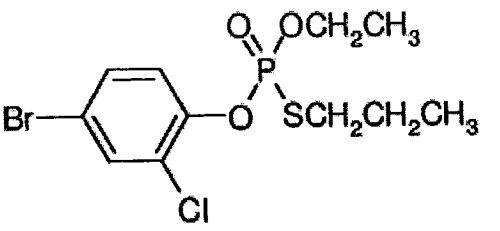
% AChE inhibition	Level of poisoning	Clinical symptoms	Prognosis
50-60	Mild	Weakness, headache, dizziness, nausea, salivation, lacrimation, miosis, and moderate bronchial spasm	Convalescense in 1-3 days
60-90	Moderate	Abrupt weakness, visual disturbances, excess salivation, sweating, vomiting, diarreia, brachycardia, tremor of hands and head, disturbed gait, miosis, pain in the chest, and cyanosis of the mucous membranes	Convalescense in 1-3 weeks
90-100	Severe	Abrupt tremor, generalized convulsions, psychic disturbance, intensive cyanosis, oedema of the lung, and coma	Death from respiratory or cardiac failure

2.2 สารกำจัดศัตรูพืชโพรฟีโนฟอส

2.2.1 สมบัติสารกำจัดศัตรูพืชโพรฟีโนฟอส

สารกำจัดศัตรูพืชโพรฟีโนฟอสเป็นสารในกลุ่มสารออร์แกนโนฟอสฟอรัส สารดังกล่าวมีสมบัติทั่วไปและสมบัติทางกายภาพและเคมีแสดงดังตารางที่ 2.2 และ 2.3

ตารางที่ 2.2 สมบัติทั่วไปของสารกำจัดศัตรูพืชโพรฟีโนฟอส

ชื่อสามัญ	Profenofos
CAS No.	41198-08-7
ชื่อทางเคมี	*O*-4-bromo-2-chlorophenyl *O*-ethyl *S*-propyl phosphorothioate
สูตรโมเลกุล	$C_{11}H_{15}BrClO_3PS$
มวลโมเลกุล	373.6 g/mol
สูตรโครงสร้าง	

ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารกำจัดศัตรูพืชโพรฟีโนฟอส

สมบัติ	ลักษณะของสาร
ลักษณะปรากฏ	ของเหลวใส
สี	ไม่มีสี
กลิ่น	มีกลิ่นฉุน
ความดันไอ	1.24×10^{-4} Pa ที่ 25°C
จุดหลอมเหลว	-76°C
ความหนาแน่นสัมพัทธ์	1.46 ที่ 20°C
ค่าคงที่ชั้นน้ำต่อออคทานอล (octanol-water partition coefficient)	Log Kow = 4.44 ที่ 25°C
ความสามารถในการละลายน้ำ	28 mg/L ที่ 25°C และ pH 6.9

2.2.2 การใช้ประโยชน์สารกำจัดศัตรูพืชโพรฟีโนฟอส

สารกำจัดศัตรูพืชโพรฟีโนฟอสมีการใช้ในหลายประเทศในทวีปอเมริกาเหนือ อเมริกาใต้ เอเชีย และออสเตรเลีย เพื่อกำจัดศัตรูพืชในการเพาะปลูกพืชผักผลไม้ชนิดต่างๆดังข้อมูลในตารางที่ 2.4

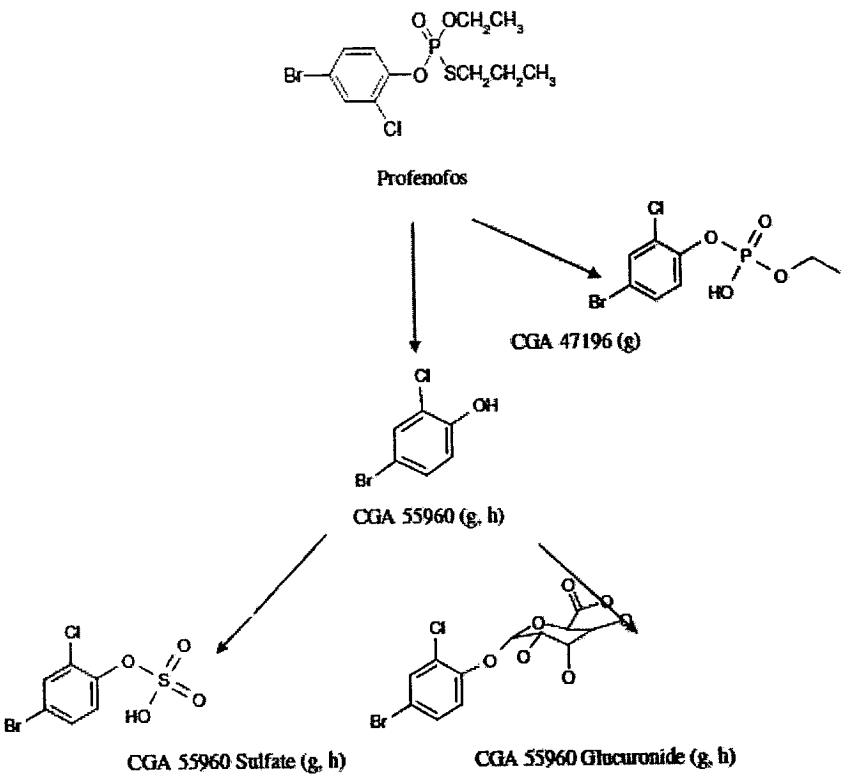
ตารางที่ 2.4 ข้อมูลการใช้สารกำจัดศัตรูพืชโพรฟีโนฟอสในการเพาะปลูกพืชผักผลไม้ชนิดต่างๆ

Crop	Pests controlled
Mango	Thrips
Mangosteen	Chili thrips
Cabbage and other crucifer	Diamondback moths, cabbage worms, loopers, aphids
Tomato	Fruitworm, armyworms, cutworms
Watermelon	Thrips
Beans	Bean flies, aphids
Soybeans/mung beans	Corn earworms, Leafminers
Cotton	Thrips, Bollworms, Budworms, aphids, Plant bugs, Lygus bugs, leaf perforator, armyworms, mites, whitefly

2.2.3 การปนเปื้อนสารกำจัดศัตรูพืชโพรฟีโนฟอสในธรรมชาติ

สารโพรฟีโนฟอสปนเปื้อนทั้งในสัตว์ พืช และสิ่งแวดล้อม โดยการตรวจติดตามพบการปนเปื้อนทั้งสารโพรฟีโนฟอสและสารมัธยันตร์ (intermediate) โดยพบในสัตว์ที่ได้รับอาหารที่มีการปนเปื้อนสารโพรฟีโนฟอส ตัวอย่างเช่น การศึกษาของ Ritter (1994) พบว่าแพะที่ได้รับสารโพรฟีโนฟอสสามารถขับถ่ายสารโพรฟีโนฟอสออกจากร่างกายผ่านปัสสาวะและอุจจาระประมาณครึ่งหนึ่ง ส่วนที่เหลือตกค้างอยู่ในส่วนต่างๆ ของร่างกาย ตลอดจนนมแพะ นอกจากนี้ยังพบว่าสารบางส่วนได้ถูกย่อยสลายด้วยกระบวนการเมตาโบลิซึมภายในร่างกายของสัตว์ดังตัวอย่างวิถีการย่อยสลายในรูปที่ 2.3 สำหรับการปนเปื้อนในพืชก็มีแนวโน้มคล้ายกัน คือ พบการตกค้างของสารโพรฟีโนฟอสและสารมัธยันตร์ ในพืชที่ใช้สารโพรฟีโนฟอสกำจัดศัตรูพืช

ส่วนการตกค้างในสิ่งแวดล้อมพบการตกค้างทั้งในดิน น้ำผิวดิน และน้ำใต้ดิน โดยสารโพรฟีโนฟอสมีความคงตัวในสภาวะที่เป็นกลางและเป็นกรดอ่อนๆ แต่จะถูกไฮโดรไลซ์ได้ง่ายในสารละลายที่เป็นด่าง มีค่าครึ่งชีวิตในน้ำที่พีเอช 5 7 และ 9 เท่ากับ 93 วัน 14.6 วัน และ 5.7 ชั่วโมง ตามลำดับ และโพรฟีโนฟอสมีค่าครึ่งชีวิตในดินอยู่ที่ประมาณ 1 สัปดาห์ (Roberts and Hutson,1998)



รูปที่ 2.3 วิถีการย่อยสลายสารโพรฟีโนฟอสในสัตว์ Ritter (1994)

2.2.4 ผลของสารกำจัดศัตรูพืชโพรฟีโนฟอสต่อสิ่งมีชีวิต

สารโพรฟีโนฟอสเป็นการตามความเป็นพิษของสารกลุ่มออร์แกนโนฟอสฟอรัสทั่วไป กล่าวคือ สารโพรฟีโนฟอสให้อยู่ในกลุ่มสารอันตรายในคลาสที่ 2 (toxicity class II) (WHO, 2004) สารโพรฟีโนฟอสเป็นพิษทั้งต่อสัตว์ที่มีกระดูกสันหลังและไม่มีกระดูกสันหลัง (Moulton et al., 1996; Fulton and Key, 2001)

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสารโพรฟีโนฟอสมีผลต่อกระบวนการเปลี่ยนแปลงระบบเมทาบอลิซึมทั้งในมนุษย์และสัตว์ต่างๆ เช่น หนู และปลา เป็นต้น (Gotoh et al., 2001;Abasset al., 2007; Ismail et al., 2009) โดยสารโพรฟีโนฟอสมีฤทธิ์ยับยั้งการทำงานของเอนไซม์อะซิทิลโคลีนเอสเทอเรสซึ่งเป็นเอนไซม์ที่ทำหน้าที่เร่งการสลายตัวของสารอะเซทิลโคลินซึ่งเป็นสารสื่อประสาทบริเวณรอยต่อของเซลล์ประสาท (Landis and Yu, 1995) ทำให้เกิดการสะสมของอะเซทิลโคลินซึ่งเป็นสารสื่อประสาทบริเวณรอยต่อของเซลล์ประสาทที่บริเวณต่างๆ จึงเกิดการกระตุ้นเซลล์ประสาทมากและติดต่อกันนานโดยเฉพาะที่ระบบประสาทอัตโนมัติทำให้กล้ามเนื้อกระตุกและเกร็งและเกิดอาการอ่อนเพลีย หากได้รับในปริมาณมากอาจถึงตายได้

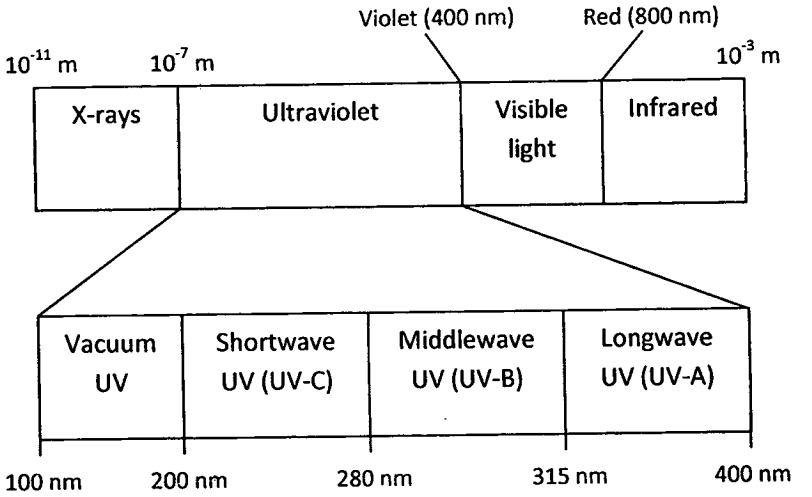
2.2.5 กระบวนการกำจัดสารกำจัดศัตรูพืชโพรฟีโนฟอส

กระบวนการกำจัดสารโพรฟีโนฟอสตกค้างในธรรมชาติส่วนมากอยู่ในรูปแบบการฟื้นฟูพื้นที่ปนเปื้อน (site remediation) ด้วยการดูดซับด้วยวัสดุธรรมชาติ (Romyen et al., 2007) หรือการย่อยสลายทางชีวภาพด้วยจุลินทรีย์ (Malghani et al., 2009) ส่วนระบบกำจัดสารโพรฟีโนฟอสตกค้างในน้ำมีงานวิจัยที่ผ่านมาใช้กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงด้วยเฟนตัน UV ร่วมกับไฮโดนเจนเปอร์ออกไซด์ และ เฟนตันร่วมกับ UV (Badawyet al., 2006) ซึ่งจากผลการศึกษาพบว่ากระบวนการเฟนตันร่วมกับ UV มีประสิทธิภาพสูงสุดและมีความเหมาะสมในเชิงเศรษฐศาสตร์ นอกจากนี้ Zamy et al. (2004) ศึกษาการย่อยสลายของโพรฟีโนฟอสกระบวนการโฟโตไลซีสด้วย UV พบว่าสารโพรฟีโนฟอสถูกกำจัดได้กว่าร้อยละ 90 ภายในเวลา 48 ชั่วโมง แต่จากผลการศึกษานี้ยังได้พบอีกว่าสารอินทรีย์ธรรมชาติส่งผลต่อการกำจัดสารโพรฟีโนฟอส เนื่องจากสารอินทรีย์ธรรมชาติบดบังแสงทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดลดลงอย่างมีนัยสำคัญ

2.3 กระบวนการแวคคูอัมอัลตราไวโอเลต

2.3.1 หลักการกระบวนการแวคคูอัมอัลตราไวโอเลต

กระบวนการแวคคูอัมอัลตราไวโอเลต (Vacuum Ultraviolet, VUV) เป็นกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced Oxidation Processes, AOPs) แบบหนึ่ง โดยใช้แสงอัลตราไวโอเลตที่ความยาวคลื่นระหว่าง 140-190 นาโนเมตร (Gonzalez et al., 2004) ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ช่วงของแสง UVและ VUV

ในช่วงความยาวคลื่นนี้อนุมูลไฮดรอกไซด์ (Hydroxyl Radical, $OH^{\bullet}$) จะเกิดขึ้นจากการแตกตัวของน้ำดังสมการที่ 1 ซึ่งแสดงไว้ในหัวข้อความเป็นมาของงานวิจัย หลอดไฟที่ให้กำเนิดแสง VUV สามารถจำแนกออกได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่

- หลอดเอ็กไซเมอร์ (Excimer lamp) หลอดประเภทนี้สามารถผลิตแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ตามชนิดของแก๊สที่บรรจุภายในหลอด เช่น แก๊สนีออน (Ne) แก๊สอาร์กอน (Ar)แก๊สคริปตอน (Kr) และ แก๊สซีนอน (Xe) เป็นต้น (Oppenländer, 2003) ในงานสิ่งแวดล้อมส่วนใหญ่จะใช้หลอดที่บรรจุแก๊สซีนอนซึ่งจะปล่อยแสงที่ความยาวคลื่น 172 นาโนเมตร (Gonzalez et al., 2004) ซึ่งที่ความยาวคลื่นนี้ผลิตอนุมูลไฮดรอกไซด์ได้ดี แต่หลอดเอ็กไซเมอร์ทั่วไปมีราคาสูง

- หลอดปรอทความดันต่ำ (Low pressure mercury lamp) หลอดประเภทนี้สามารถผลิตแสงที่ความยาวคลื่น 185 และ 254 นาโนเมตร โดยที่ความยาวคลื่น 185 นาโนเมตร มีค่าควอนตัมยิลด์ (quantum yield) ของอนุมูลไฮดรอกไซด์เท่ากับ 0.33 (Gonzalez et al., 2004)หลอดปรอทความดันต่ำมีความแตกต่างกับหลอดไฟที่ให้กำเนิดแสง UV ทั่วไป คือ หลอดประเภทนี้เป็นหลอดแก้วควอทซ์ (quartz) ที่มีความบริสุทธิ์สูงซึ่งแสงที่ความยาวคลื่น 185 นาโนเมตร สามารถทะลุผ่านหลอดได้ ในขณะที่หลอดไฟที่ให้กำเนิดแสง UV ทั่วไป เป็นหลอดแก้วควอทซ์ที่มีความบริสุทธิ์ต่ำซึ่งแสงที่สามารถทะลุผ่านหลอดได้มีเฉพาะแสงที่ความยาวคลื่น 254นาโนเมตร ซึ่งที่ความยาวคลื่นนี้สามารถฆ่าเชื้อโรคได้แต่ไม่สามารถผลิตอนุมูลไฮดรอกไซด์ได้

2.3.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการทำงานของกระบวนการแวคคูอัมอัลตราไวโอเลต

สำหรับปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อการทำงานของกระบวนการ VUV ได้แก่ ค่าพีเอช ค่าออกซิเจนละลาย และ กำลังวัตต์ VUV โดยมีรายละเอียดดังนี้

- ค่าพีเอช ค่าพีเอชที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้อัตราการย่อยสลายลดลง เนื่องจากเมื่อพีเอชเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้อนุมูลไฮดรอกไซด์ลดลงโดยแตกตัวเป็นอนุมูลออกซิเจนแอนไอออน (oxygen anion radical, $O^{\bullet -}$) ดังสมการที่ 2.1 จากการศึกษา Ratpukdi et al. (2010) พบว่าอัตราการย่อยสลายของสารอินทรีย์ธรรมชาติด้วยกระบวนการ VUV เพิ่มขึ้น 2 เท่าเมื่อพีเอชลดลงจาก 9 เหลือพีเอชเท่ากับ 7

$$OH^{\bullet} \leftrightarrow O^{\bullet -} + H^{\bullet +}, pKa\ 11.9 \qquad (2.1)$$

- ค่าออกซิเจนละลายปริมาณออกซิเจนละลายน้ำที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้อัตราการย่อยสลายของสารสูงขึ้น เนื่องจากออกซิเจนละลายน้ำทำให้เกิดโอโซนและอนุมูลไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นดังสมการที่ 2.2 ถึง 2.4 (Tasaki et al., 2009) ตัวอย่างเช่น จากการศึกษาของ Tasaki et al. (2009) พบว่าเมื่อปริมาณออกซิเจนละลายน้ำที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสารเมททิลออเรนจ์สูงขึ้นจากร้อยละ 25 เป็นร้อยละ 60 จากปริมาณออกซิเจนละลาย 0.8 เป็น 28 มิลลิกรัมต่อลิตร ในเวลา 60 นาที

$1.5O_2 \rightarrow O_3$ at hv = 185 nm (2.2)

$O_3 \rightarrow O_2 + O(^1D)$ at hv = 254 nm (2.3)

$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH^{\bullet}$ (2.4)

- กำลังวัตต์ VUV กำลังวัตต์ของVUV ส่งผลให้ประสิทธิภาพการกำจัดมลสารเพิ่มขึ้น Ratpukdi et al. (2010) ได้ศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์ธรรมชาติพบว่า เมื่อเพิ่มกำลังวัตต์ของVUV จาก 30 เป็น 60 และ 120 วัตต์ ประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์ธรรมชาติเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 8 เป็น 18 และ 37 ตามลำดับ

2.3.3 การประยุกต์ใช้กระบวนการแวคคูอัมอัลตราไวโอเลตในงานสิ่งแวดล้อม

การประยุกต์ใช้กระบวนการVUV ในงานสิ่งแวดล้อมมีทั้งสารอินทรีย์สังเคราะห์และสารอินทรีย์ธรรมชาติ ตัวอย่างสารอินทรีย์สังเคราะห์ ได้แก่ 4-chlorophenol (Han et al., 2004) เวชภัณฑ์ตกค้าง (Kim and Tanaka, 2009) สี (Tasaki et al., 2009) และ สารที่ก่อให้เกิดกลิ่นและรส (Kutschera et al., 2009) ซึ่งจากการศึกษาดังกล่าวพบว่า VUV มีประสิทธิภาพในการกำจัดมลสารสูงกว่า UV ทั่วไป ซึ่งรายละเอียดของผลการศึกษาได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.5

ส่วนการศึกษาการย่อยสลายสารอินทรีย์ธรรมชาติ Buchanan et al. (2004) ศึกษาเปรียบเทียบการกำจัดสารอินทรีย์ธรรมชาติด้วยกระบวนการ UV และ VUV ซึ่งจากผลการศึกษาพบว่ากระบวนการVUV สามารถกำจัดสารอินทรีย์ธรรมชาติได้เร็วกว่า 4 เท่า นอกจากนี้ในการศึกษาของ Ratpukdi et al. (2010) ซึ่งการศึกษาการย่อยสลายสารอินทรีย์ธรรมชาติเช่นกัน ผลการศึกษาสอดคล้องกับBuchanan et al. (2004) โดยพบว่าอัตราการย่อยสลายสารอินทรีย์ธรรมชาติด้วยกระบวนการ VUV เร็วกว่า UV ประมาณ 5 เท่า นอกจากนี้ผลการศึกษาของ Ratpukdi et al. (2010) ยังพบว่าความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพ (biodegradability) ของสารอินทรีย์ธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการ VUV มากกว่า UV2 เท่า

ตารางที่ 2.5 การกำจัดมลสารอินทรีย์สังเคราะห์ด้วยกระบวนการVUV

Compound	Water matrix	UV lamp descriptions	Additional oxidant	Removal (%)	Reference
4-Chlorophonol	Ultra pure water	UV (15 W), VUV (15 W)	TiO_2	After 60 min, 30.4% by UV, 58.6% by UV- TiO_2, 89.4% by VUV, and 94% by UV- TiO_2	Han et al. (2004)
30 PPCPs (e.g. acetaminophen, oxytetracycline, and crotamiton)	Ultra pure water	UV (8 W), VUV (8 W), Dose 230 mJ/cm^2	-	> 3 % (thephylline) to ~100% (diclofenac) by UV, > 15% (clarithormycin) to 100% (diclofenac) by VUV	Kim and Tanaka (2009)
Methyl orange dye	De-ionized water	Black light lamp (365 nm, 8 W), UV (8 W), VUV (8 W)	O_2	After 40 min, < 5% by Black light, 10% by UV, and 90% by VUV After 20 min, 94.1% by VUV+ O_2	Tasaki et al. (2009)
Geosmin and 2-methylisoborneol (2-MIB)	Ultra pure water	2 lamps of UV (11 W), 2 lamps of VUV (11 W)	-	0% (geosmin) by UV, 95% (geosmin) by VUV, 15% (2-MIB) by UV, 98% (2-MIB) by VUV	Kuschera et al. (2009)