Engng.J.CMU.(2019) 26 (2), 147−156

วารสารวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Engineering Journal
Chiang Mai University

พารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการสลายยาฆ่าแมลงด้วยเทคนิคน้ำที่กระตุ้นด้วยพลาสมา

Appropriate Parameters for Breakdown of Pesticide by Plasma Activated Water Technique

สุชาดา พันธุ์สถิตย์วงศ์ และ คมกฤต เล็กสกุล

Suchada Phunsathitwong and Komgrit Leksakul

ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

239 ถ.ห้วยแก้ว ต.สุเทพ อ.เมือง จ.เชียงใหม่ 50200

Department of Industrial Engineering, Chiang Mai University
239 Huay Kaew Road, Muang District, Chiang Mai, Thailand, 50200
E-mail: phun.suchada@gmail.com, Telephone Number: 095-4108383

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการสลายยาฆ่าแมลงด้วยเทคนิคน้ำที่กระตุ้นด้วยพลาสมา โดยเป็นการใช้พลาสมาอุณหภูมิต่ำชนิดพลาสมาไกลดิงอาร์ค (Gliding Arc Plasma) ร่วมกับการผลิตสารละลายนาโนหรือไมโครบับเบิล (nano/micro bubble) ที่ช่วยสังเคราะห์อนุมูลของไฮดรอกซิล (OH•) ในรูปของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ให้มีปริมาณความเข้มข้นสูงขึ้น โดยอนุมูลของไฮดรอกซิลเป็นหัวใจสำคัญใน กระบวนการสลายยาฆ่าแมลง ผู้วิจัยเลือกศึกษายาฆ่าแมลงในกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟต ซึ่งเป็นชนิดที่พบมากที่สุดในผัก และผลไม้ คือ คลอร์ไพริฟอส (Chlorpyrifos) และมีปัจจัยในการทดลองทั้งหมด 3 ปัจจัย ดังนี้ 1) อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนมีช่วงของปัจจัย คือ 8-12 ลิตรต่อนาที 2) กำลังไฟฟ้ามีช่วงของปัจจัย คือ 80-600 วัตต์ และ 3) เวลาในการดิสชาร์จมีช่วงของปัจจัย คือ 20-30 นาที โดยนำเทคนิควิธีการออกแบบการทดลองเชิงแฟคเทอเรียลแบบเต็มจำนวน (2^3) ที่จุดกึ่งกลาง 3 จุด เพื่อนำไปทดสอบความเป็นเส้นโค้งของแบบจำลอง ในการวิเคราะห์จะใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีด้วยดีเทคเตอร์ชนิด Flame Photometric Detector (FPD) ซึ่งผลการศึกษาพบว่า สารละลายยาฆ่าแมลงในน้ำมีปริมาณสารละลายคลอร์ไพริฟอสที่ลดลงจาก 10 มิลลิกรัมต่อลิตร เหลือเพียง 0.25 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งมีประสิทธิภาพในการสลายได้ถึง 97.5 เปอร์เซ็นต์ สุดท้ายผลสรุปการทดลองสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสลายสารละลายคลอร์ไพริฟอส คือ อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน 12 ลิตรต่อนาที กำลังไฟฟ้า 600 วัตต์ และเวลาในการดิสชาร์จ 30 นาที

คำสำคัญ: อนุมูลของไฮดรอกซิล พลาสมา ยาฆ่าแมลง การออกแบบการทดลอง

ABSTRACT

This research aims to study the appropriate parameters for breakdown of pesticide by plasma activated water technique (PAW) which generates by hybrid plasma system. Plasma Gliding Arc system combined with the production of nano/ micro bubble solution to synthesize •OH Radicals in H_2O_2 form that causes higher concentration. •OH Radicals are the key of this process. Researcher selected organophosphate group of pesticides that the most common use for fruits and vegetables, that is Chlorpyrifos. There are 3 factors in an experiment consists of 1) the flow rate of argon gas at 8-12 L/min

Received 28 May 2018
Revised 13 July 2018
Accepted 8 August 2018

2) the power at 80-600 W 3) the time of discharged at 20-30 min ,full factorial designs at two levels and 3 center points was applied in order to test the curvature of the proposed plasma system.

The results were analyzed by gas chromatography (GC) with Flame Photometric Detector (FPD). The results showed that genearated Chlorpyrifos pesticide solution had decrease from 10 mg/L to 0.25 mg/L which means breakdown of pesticide efficiency is 97.5%. Finally, we could obtain the optimum condition for breakdown Chlorpyrifos pesticide solution which is 12 L/min argon flow rate, 600 W power and 30 min discharging time.

Keyword: Hydroxyl Radical, Plasma, Pesticide, Design of Experiment

1. บทนำ

ผักผลไม้ที่ผู้บริโภคนิยมรับประทานกันมักมีการใช้ยาฆ่าแมลงในการกำจัดแมลงหรือโรคพืชต่าง ๆ ทำให้ผู้บริโภคได้รับสารเคมีโดยไม่รู้ตัว และเกิดการสะสมของสารเคมีในร่างกายจนทำให้ผู้บริโภคเจ็บป่วยได้ ควรกำจัดสารเคมีตกค้างในผักผลไม้ก่อนที่จะนำมารับประทาน ซึ่งมีวิธีการต่าง ๆ ได้แก่ การแช่ในน้ำส้มสายชู การแช่ในด่างทับทิม การแช่ในโซเดียมไบคาร์บอเนต การแช่ในน้ำและการอาบโอโซน ซึ่งเป็นวิธีที่ต้องใช้ระยะเวลานานในการแช่ผักผลไม้ เมื่อมีการใช้ในปริมาณที่มากเกินไปทำให้เป็นอันตรายต่อระบบทางเดินอาหาร และหากสูดดมเข้าไปทำให้ระบบทางเดินหายใจขัดข้อง รวมถึงหากเข้าตา ทำให้ตาบอดได้ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีพลาสมา (Plasma) เป็นวิธีการที่ปลอดภัย ไร้สารตกค้าง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับสารเคมีตกค้างในผักและผลไม้ แล้วสลายเป็นสารใหม่ (ผลพลอยได้) ที่ไม่เป็นพิษหรือมีพิษลดลงจนอยู่ในระดับที่ไม่เกิดอันตรายต่อมนุษย์

เทคนิคพลาสมาจึงเป็นเทคโนโลยีที่กำลังได้รับความนิยมของนักวิจัยในการนำไปประยุกต์ใช้ในงานวิจัยด้านต่าง ๆ โดยจุดเด่นของเทคโนโลยีพลาสมา คือ เป็นเทคโนโลยีสะอาด เน้นการพัฒนาและยกระดับสมบัติที่ผิวของวัสดุหรือผลิตภัณฑ์เป้าหมาย โดยเป็นการฉายพลาสมาลงไปบนพื้นผิว ซึ่งกระบวนการดังกล่าวจะไม่ส่งผลกระทบต่อสมบัติทางเคมีของวัสดุ อีกทั้งยังขจัดสิ่งปนเปื้อนที่ผิวของวัสดุได้อีกด้วย และผู้วิจัยให้ความสำคัญต่อกระบวนการสร้างสารอนุมูลอิสระมาใช้ประโยชน์ในด้านการเกษตร คือ อนุมูลของไฮดรอกซิล (Hydroxyl Radical: OH•) ซึ่งสามารถกำจัดสารพิษตกค้างในผักและผลไม้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยทำหน้าที่เป็นตัวกลางสำคัญ ในการทำปฏิกิริยากับสารตกค้าง นอกจากนี้ อนุมูลของไฮดรอกซิลยังสามารถทำให้ผิวของผักและผลไม้ปลอดเชื้อ ส่งผลให้สามารถยืดอายุได้นานขึ้นอีกด้วย

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสม สำหรับการสลายยาฆ่าแมลงในสารละลายยาฆ่าแมลงด้วยเทคนิคพลาสมา โดยกระบวนการที่สำคัญคือ การผลิตน้ำนาโน/ไมโครบับเบิล ก่อนแล้วจึงนำเข้าสู่กระบวนการผลิตน้ำพลาสมา เพื่อสลายสารละลายคลอร์ไพริฟอส (Chlorpyrifos) ซึ่งเป็นยาฆ่าแมลงชนิดที่ตรวจพบสารพิษตกค้างมากที่สุด เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการกำจัดแมลงได้ดี อีกทั้งยังราคาไม่แพง ผู้วิจัยจึงนำเอาเทคนิคการออกแบบการทดลองทางสถิติมาใช้ เพื่อศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงของปัจจัยที่ผลต่อกระบวนการทดลอง เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่มีความถูกต้อง และแม่นยำ

2. การทบทวนวรรณกรรม

ในอดีตการเกษตรของไทยเป็นการผลิตเพื่อบริโภคเองภายในครัวเรือน ต่างกับปัจจุบันที่มีการใช้สารเคมีในการทำเกษตรกรรม โดยเกษตรกรหลายประเทศทั่วโลกนิยมใช้สารเคมีจำพวกยาฆ่าแมลงในการป้องกันการเข้าทำลายของแมลงและควบคุมการเจริญเติบโตของพืชให้เป็นปกติ ทำให้ผลตอบแทนสูงขึ้น แต่สารเคมีเหล่านี้ส่งผลกระทบโดยตรงต่อสิ่งแวดล้อม รวมถึงอาหารที่บริโภคในแต่ละมื้อ โดย [1] ทำการศึกษาวิธีการสลายยาฆ่าแมลงโดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารละลายด่างทับทิม และน้ำยาล้างผักทางการค้า 3 ชนิด ซึ่งการแช่ด้วยสารละลายด่างทับทิมให้ประสิทธิภาพเท่ากับ 68.69% ดีกว่าการแช่

ด้วยน้ำยาล้างผักทางการค้าทั้ง 3 ชนิด เท่ากับ 52.15%, 49.36% และ 46.56% ตามลำดับ โดยวิธีการสลายยาฆ่าแมลงยังมีอีกหลากหลายวิธี ได้แก่ การล้างและการปลอกเปลือก [2] ซึ่งประสิทธิภาพในการล้างและการปอกเปลือกดีกว่าการล้างเพียงอย่างเดียว มีค่าอยู่ในช่วง 74.5% -97.9% การแช่ด้วยสารละลายต่าง ๆ เช่น 0.9%NaCl, 0.1%$NaHCO_3$, 0.001%$KMnO_4$ เป็นเวลา 15 นาที และการต้มด้วยความร้อน [3] ซึ่งมีประสิทธิภาพอยู่ในช่วง 20%-89% และ 52%-100% ตามลำดับ น้ำโอโซน [4] ซึ่งทำการจุ่มและรดถั่วงอกที่ความเข้มข้น 0.3 ส่วนในล้านส่วน โดยมีประสิทธิภาพ 85%-99% และ 80%-100% ตามลำดับ และสุดท้าย [5] ในการทำพลาสมาทำให้เกิดเป็นอนุมูลของไฮดรอกซิล (OH•) ที่สามารถสลายสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้ จนกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งมีประสิทธิภาพมากถึง 96%

พลาสมา คือ สภาวะที่ก๊าซเฉื่อยเกิดการแตกตัวภายในประกอบไปด้วยอนุภาคที่มีประจุบวก และลบในสัดส่วนที่เท่ากันทำให้เกิดความเป็นกลางทางไฟฟ้า เมื่อถูกกระตุ้นด้วยกระแสไฟฟ้าทำให้เกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ ซึ่งเป็นหลักการสำคัญในกระบวนสลายยาฆ่าแมลงและทำให้เกิดอิเล็กตรอนที่มีระดับพลังงานสูงขึ้น เกิดสภาวะที่ไม่เสถียร แล้วกลับสู่สภาวะเสถียรซึ่งพลาสมาเป็นสถานะที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย โดยมีการนำไปใช้ที่แตกต่างกันไป ทั้งใน [6] กระบวนการเคลือบการกำจัดและลดการปนเปื้อนของเชื้อจุลินทรีย์ในอาหารและผลผลิตทางการเกษตร เช่น [7, 8] ลดการปนเปื้อนของเชื้อ Staphylococcus aureus (S.aureus) อีกทั้งยังกำจัดเชื้อ Pseudomonas และ [9] Escherichia coli (E.coli) [10] ลดปริมาณเชื้อจุลินทรีย์ที่มีในสตรอเบอร์รี่ เช่น แบคทีเรีย ยีสต์ และรา อีกทั้งพลาสมาในปัจจุบันเป็นที่แพร่หลายจึงทำให้เกิดการพัฒนาเทคนิคพลาสมามากมายที่ใช้ในการศึกษา ซึ่งเทคนิคพลาสมาสารละลายเป็นหนึ่งในเทคนิคที่ได้รับความนิยม โดย [11] ศึกษาการดิสชาร์จในสภาวะเฟสของเหลว โดยให้กระแสไฟฟ้าที่มีพลังงานส่งผ่านของเหลวก่อให้เกิดการชนกันของอิเล็กตรอนภายในของเหลวนั้น ๆ นำไปสู่กระบวนการไอออไนเซชันและเอกไซเทชัน จึงทำให้เกิดเป็นพลาสมา [12] ศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้พลาสมาประกายไฟฟ้าร่อนเพื่อยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ในน้ำ และใช้เครื่องกำเนิดไฟฟ้าเพื่อสร้าง nano/micro bubble เพราะต้องการให้ฟองแก๊สที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) อยู่นั้น แตกตัวกันอย่างสม่ำเสมอ โดยการใช้งานของ nano/micro bubble มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการลดค่าความเป็นกรด-เบสจากค่า pH 6.15 เหลือ 3.55 และผลต่อการเพิ่มจำนวนของ H_2O_2ในน้ำที่มีสภาวะเป็นกรด และยังเพิ่มความสามารถในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์โดยใช้เทคนิคน้ำที่กระตุ้นด้วยพลาสมา (Plasma Activated Water) กับพลาสมาไกลดิงอาร์ค (Gliding arc discharge)

อย่างไรก็ตาม งานวิจัยส่วนใหญ่ศึกษาเพื่อกำจัดเชื้อจุลินทรีย์ในอาหาร และการลดสารพิษตกค้างในสิ่งแวดล้อม เช่น น้ำ ดิน และอากาศ แต่งานวิจัยที่ศึกษาการใช้เทคนิคน้ำที่กระตุ้นด้วยพลาสมาในการลดสารพิษตกค้างในผลผลิตทางการเกษตรยังมีไม่มากนัก ทั้งนี้ในการเพาะปลูกพืชผักผลไม้ส่วนใหญ่เกษตรนิยมใช้สารเคมีในการกำจัดศัตรูพืช และแมลงต่าง ๆ กันอย่างแพร่หลาย เพื่อให้ได้ผลผลิตในปริมาณมากเพียงพอ ต่อความต้องการของผู้บริโภคสามารถจำหน่ายผัก และผลไม้ได้นาน ผลผลิตที่ได้มีความสวยงาม และราคาดีทำให้ส่งผลต่อผู้บริโภคที่รับประทานผัก และผลไม้ได้รับสารเคมีเข้าสู่ร่างกาย [5] ศึกษาการลดปริมาณไดเมทโธเอท (Dimethoate: $C_5H_{12}NO_3PS_2$) ได้ด้วยการผ่านการอบพลาสมาแบบไดอิเล็กทริกแบริเออร์ดิสชาร์จ (Dielectric Barrier Discharge: DBD) ซึ่งสามารถสลายไดเมทโธ-เอทได้มากกว่า 96 เปอร์เซ็นต์ ที่สภาวะเหมาะสม และยังเปลี่ยนรูปของไดเมทโธเอทไปเป็นโมเลกุลที่ไม่มีพิษ ได้แก่ ฟอสเฟตไอออน (PO_4^{-3}), ซัลเฟตไอออน (SO_4^{-2}), ไนเตรตไอออน (NO_3^-), ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และโมเลกุลน้ำ (H_2O) อีกทั้งยังมีการศึกษาการสลายยาฆ่าแมลงกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟต ซึ่งเป็นกลุ่มที่เกษตรกร

นิยมใช้กันมากที่สุด เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูง และราคาไม่แพง โดยทำการฉีดพ่นบนตัวอย่างข้าวโพด มีต้นกำเนิดพลาสมาเป็นคลื่นวิทยุและออกซิเจน [13] และมีการงานวิจัยกับสตรอเบอร์รี่ที่ต้องการลดสารตกค้างของยาฆ่าแมลง 4 ชนิด ได้แก่ Azoxystrobin Cypro-dinil Fludioxonil และ Pyriproxyfen พบว่า ใช้แรงดันไฟฟ้า 80 กิโลโวลต์ สามารถลดปริมาณยาฆ่าแมลงได้มากที่สุด คือ 69%, 45%, 71% และ 46% ตามลำดับ [10]

ผู้วิจัยเห็นถึงความสำคัญของการสลายยาฆ่าแมลงในผักและผลไม้ จึงนำเอาการวิธีการออกแบบการทดลองทางสถิติมาใช้ เพื่อที่จะศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงของปัจจัยที่มีต่อผลการทดลองโดยมีจุดประสงค์ เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่มีความถูกต้อง เที่ยงตรง และแม่นยำ ซึ่งสอดคล้องกับวัตถุประสงค์และปัญหาในงานวิจัยที่ทำการทดลองหาพารามิเตอร์ต่างๆ โดย [5] ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสลายยาฆ่าแมลงไดเมทโธเอท ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมของแต่ละปัจจัย มีดังนี้ ความเข้มข้นเริ่มต้นของไดเมทโธเอทเท่ากับ 20 mg/L กำลังไฟฟ้า 85 W ระยะห่างของช่องว่าง 5 mm และระยะเวลาในการอาบพลาสมา 7 นาที [14] นำหลักการออกแบบการทดลองมาใช้เพื่อการศึกษาหาประสิทธิภาพการสลายยาฆ่าแมลงของกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตด้วยการอาบพลาสมาออกซิเจนซึ่งขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ กำลังในการดิสชาร์จ ระยะเวลาในการอาบพลาสมา และความเข้มข้นของกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟต งานวิจัยของ [11] พบว่าปัจจัยที่ใช้ในการศึกษาของกระบวนการพลาสมาสารละลาย คือ เวลาที่ใช้ในการทดลอง กำลังไฟฟ้า สภาพการนำไฟฟ้าของสารละลาย ชนิดของสารละลาย ซึ่งในการคัดเลือกปัจจัยนั้น ทำได้โดยการทำการทดลองเบื้องต้นเพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการจะใช้การระดมสมองจากผู้เชี่ยวชาญ ผู้ที่มีประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องโดยอ้างอิงตามหลักการทางวิศวกรรม รวมทั้งข้อจำกัดในทางปฏิบัติต่าง ๆ มาพิจารณาร่วมกันเพื่อหาปัจจัยที่จะนำมาใช้ในการทดลอง อีกทั้งยังเพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อตัวแปรตอบสนอง (Response variables) ซึ่ง [15] ศึกษาการสลายของกรดส้มโดยพลาสมาในสารละลายโซเดียมไนเตรตได้หาค่าตัวแปรตอบสนอง คือ 1) อัตราการสลายของกรดส้ม และ 2) ความหนาแน่นของอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิล เทคนิคการออกแบบการทดลองเป็นเครื่องมือที่ช่วยประหยัดเวลาและค่าใช้จ่าย ในขณะที่ผลลัพธ์มีความน่าเชื่อถือสูง สามารถนำไปใช้ในการปรับตั้งค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของกระบวนการ เพื่อให้กระบวนการสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิผล

3. วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 การเตรียมการทดลอง

คัดเลือกยาฆ่าแมลงที่จะนำมาใช้ในงานวิจัย โดยเลือกตามการใช้งานของเกษตรกรและตามคำแนะนำบนฉลาก ซึ่งได้เลือกสารคลอร์ไพริฟอส (Chlorpyrifos) เป็นสารกำจัดแมลงในกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟต เนื่องจากเป็นสารเคมีที่เกษตรมักนิยมนำไปใช้ในการกำจัดหนอนเจาะสมอฝ้าย เสี้ยนดิน เพลี้ยอ่อน เพลี้ยจักจั่น ด้วงงวงมันเทศ ผีเสื้อข้าวเปลือก ด้วงงวงข้าว ด้วงงวงข้าวโพด มอดแป้ง สูตรทางเคมี คือ $C_9H_{11}C_{13}NO_3PS$ มีความบริสุทธิ์ 99.7%

3.2 การออกแบบการทดลอง

3.2.1 วางแผนการทดลอง

งานวิจัยนี้เลือกใช้การออกแบบการทดลองแฟคทอเรียลเชิงเศษส่วน ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ซึ่งหน่วยทดลอง (Experimental unit) คือ คลอร์ไพริฟอส โดยที่วิธีการออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟคทอเรียลเต็มจำนวน (2^k) ซึ่งเป็นการทดลองเพื่อคัดกรองปัจจัยที่มีนัยสำคัญต่อการทดลอง กำหนดให้มีปัจจัยที่ศึกษา 3 ปัจจัย แต่ละปัจจัยมี 2 ระดับ และทำการทดลองซ้ำ 2 ซ้ำ อีกทั้งยังทำการทดลองซ้ำที่จุดกึ่งกลาง 3 จุด เพื่อนำไปทดสอบความเป็นเส้นโค้งของแบบจำลอง รวมการทดลองทั้งสิ้น $(2^3 \times 2) + 3 = 19$ การทดลอง สร้างตารางการออกแบบการทดลองจากโปรแกรมมินิแทป 16

ปัจจัยที่ศึกษาและระดับของปัจจัยที่ศึกษานั้น ผู้วิจัยได้ทำการสอบถามจากวิศวกรผู้ชำนาญการประจำเครื่อง

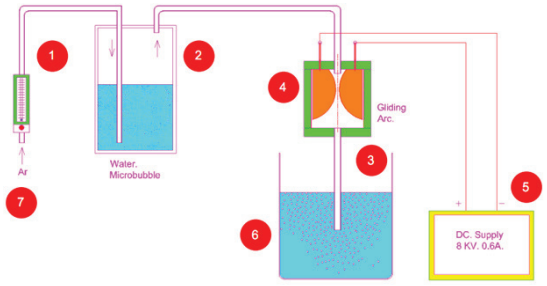
และทำการศึกษาทฤษฎีและการทบทวนวรรณกรรม ซึ่งปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่ ปัจจัย (A) อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนที่ระดับต่ำ 8 ลิตรต่อนาที ระดับสูง 12 ลิตรต่อนาที ปัจจัย (B) กำลังไฟ ที่ระดับต่ำ 80 โวลต์ ระดับสูง 600 โวลต์ ปัจจัย (C) เวลาในการดิสชาร์จที่ระดับต่ำ 20 นาที ระดับสูง 30 นาที โดยผลต่อตัวแปรตอบสนองนี้ คือ ปริมาณความเข้มข้นที่ลดลงของการสลายยาฆ่าแมลงหลังการใช้พลาสมา

3.2.2 การเตรียมสารละลายยาฆ่าแมลง

เตรียมความเข้มข้นของสารละลายคลอร์ไพริฟอส 10 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยการเตรียมสารคลอร์ไพริฟอส 0.002 กรัม นำมาละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 200 มิลลิลิตร และ1% ของ Tween 20 ลงไปผสมกัน เพื่อลดแรงตึงผิวของน้ำ ทำให้คลอร์ไพริฟอสละลายได้ดีขึ้น แล้วใช้ฟอยล์ห่อรอบขวด เพื่อป้องกันการรบกวนจากแสงภายนอก เมื่อละลายหมดหมดแล้ว สามารถนำไปใช้ได้เลย หรือเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส

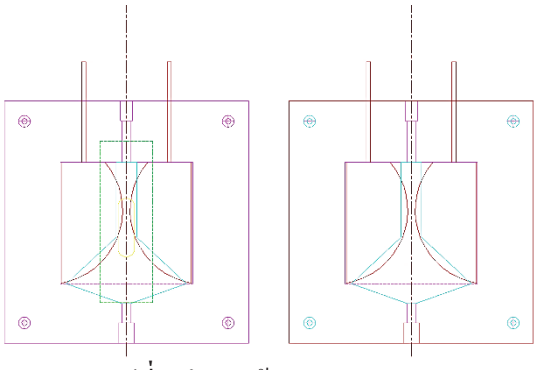
3.2.3 การใช้พลาสมาในการสลายยาฆ่าแมลง

กระบวนการสลายยาฆ่าแมลง แบ่งเป็น 2 กระบวนการ โดยกระบวนการแรก คือ การผลิตน้ำนาโน/ไมโครบับเบิล ใช้ปริมาณโซเดียมไบคาร์บอเนต 4.2 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 1 ลิตร และใช้แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงที่แรงดัน 45 โวลต์ เป็นเวลา 10 นาที ซึ่งได้จากผลการทดลองเบื้องต้น พบว่าทำให้การผลิตมีความเสถียร ส่วนกระบวนการที่สอง คือ การผลิตน้ำพลาสมาในการสลายยาฆ่าแมลง ซึ่งนำน้ำนาโน/ไมโครบับเบิลที่ผลิตได้จากกระบวนการแรก ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสร้างอนุมูลของไฮดรอกซิล โดยวัดผ่านปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยชุดทดสอบเปอร์ออกไซด์ (Peroxide Test Strip) ซึ่งผลจากการทำการทดลองเบื้องต้น พบว่า อนุมูลของไฮดรอกซิลสามารถเก็บได้นาน 10 ชั่วโมงภายใต้อุณหภูมิห้อง ต่อไปทำการแบ่งสารละลายคลอร์ไพริฟอสปริมาตร 10 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์แล้วผ่านการดิสชาร์จด้วยระบบพลาสมา (PAW) ดังรูปที่ 1 และทำการปรับค่าที่ปัจจัยต่าง ๆ ตามตารางการออกแบบการทดลองแล้วเก็บตัวอย่างใส่ขวดสีชา เนื่องจากสารเคมีมีความไวต่อแสง แล้วนำไปวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง GC ต่อไป



รูปที่ 1 ระบบพลาสมา (PAW)

จากรูปที่ 1 มีส่วนประกอบ ดังนี้ หมายเลข 1 มิเตอร์วัดอัตราการไหล หมายเลข 2 ภาชนะใส่น้ำ nano/micro bubble หมายเลข 3 ผลผลิตน้ำพลาสมา หมายเลข 4 กระบวนการ Gliding arc หมายเลข 5 หม้อแปลงไฟฟ้า หมายเลข 6 ภาชนะบรรจุน้ำพลาสมา หมายเลข 7 ก๊าซอาร์กอน (Ar) ซึ่งในการกระบวนผลิตน้ำบับเบิลได้จากแหล่งจ่ายกำลังไฟฟ้าชนิดไฟฟ้ากระแสตรงที่แรงดันสูงสุด 1 kV และในกระบวนการการผลิตน้ำพลาสมาในการสลายยาฆ่าแมลงได้จากหม้อแปลงไฟฟ้าชนิด Neon Transformer 8 kV ให้กำลังไฟฟ้าสูงสุด 600 วัตต์



รูปที่ 2 โครงสร้าง Gliding arc

จากรูปที่ 2 ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดทองแดงทั้งสองฝั่ง และมีระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า 1 เซนติเมตร โดยการสร้างพลาสมานั้น แก๊สอาร์กอนจะถูกฉีดเข้าไปในช่องว่างระหว่างขั้วไฟฟ้า ซึ่งที่ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า

นั้นจะถูกเป่าแล้วพุ่งขึ้นตามแนวขั้วไฟฟ้า จนกระทั่งแตกเป็นพลาสมาที่มีลักษณะคล้ายพู่ของขนนก

3.2.4 การวิเคราะห์ตัวอย่าง

ก่อนการวิเคราะห์ตัวอย่าง จะต้องทำการเตรียมตัวอย่างเพื่อแยกสารที่สนใจออกจากสารรบกวน ทำให้ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ มาจากสารที่สนใจเท่านั้น ซึ่งทำการสกัดคลอร์ไพริฟอส ตามวิธีของ [16] ด้วยวิธีการสกัดของเหลวด้วยของเหลว (liquid-liquid extraction) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ทำได้ง่าย สะดวก ตัวทำละลายมีราคาไม่แพง และได้รับความนิยม วิธีการคือ นำน้ำตัวอย่างมา 10 มิลลิลิตร เทใส่กรวยแยกสกัด (Separatory funnel) โดยเติมไดคลอโรมีเทน 25 มิลลิลิตร สารละลายโซเดียมคลอไรด์ (10%) 10 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน 2 นาที และรอแยกชั้น 10 นาที จากนั้นเก็บสารละลายที่อยู่ชั้นล่างและกรองผ่านสารโซเดียมซัลเฟตเพื่อดูดซับลงไปในขวดแก้วก้นกลม ส่วนชั้นบนนำไปสกัดซ้ำอีกครั้ง แล้วนำไปลดปริมาตรให้แห้งด้วยเครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส สุดท้ายทำการปรับปริมาตรโดยใช้อะซิโตนให้ได้ 1 มิลลิลิตร กรองผ่าน syring filter ชนิดไนลอน ขนาด 0.45 ไมโครเมตร แล้วนำไปฉีดเข้าเครื่อง GC ชนิด Flame Photometric Detector (FPD) โดยใช้คอลัมน์ชนิด RTxOPP2 ยี่ห้อ Restek อุณหภูมิของคอลัมน์ 150 และ 280 องศาเซลเซียส อัตราเร็ว 12 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.3 การวิเคราะห์ข้อมูล และสรุปผลการทดลอง

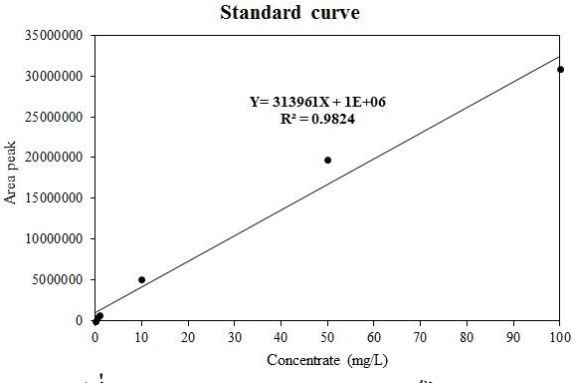
โดยป้อนข้อมูลลงในโปรแกรมมินิแทป 16 เพื่อวิเคราะห์ผลทางสถิติ ซึ่งต้องตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองเพื่อดูความเหมาะสมของข้อมูล เช่น ดูการกระจายตัวข้อมูลว่าเป็นการแจกแจงแบบปกติ หรือไม่ และยังต้องทดสอบสัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ (R-square) เป็นการวิเคราะห์ว่าการออกแบบการทดลองที่ได้นั้นมีความเหมาะสม หรือไม่เพียงใด และวิเคราะห์ความแปรปรวนซึ่งสามารถอ่านค่าจาก P-Value ถ้ามีค่าน้อยกว่า 0.05 สามารถสรุปได้ว่าค่าความแตกต่างของความแปรปรวนมีนัยสำคัญทางสถิติ สุดท้ายวิเคราะห์หาค่าปัจจัยที่เหมาะสม โดยใช้ฟังก์ชัน Response Optimizer ในโปรแกรมมินิแทป 16

4. ผลการดำเนินงานวิจัย

ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่อง GC จะเรียกว่าโครมาโทแกรม (Chromatogram) และส่วนที่แยกออกมาว่า พีค (Peak) ซึ่งแต่ละพีคจะบ่งบอกถึงจำนวนสารผสมที่อยู่ในตัวอย่างได้ และสามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative) ได้โดยใช้ขนาดสัญญาณที่ได้จากตัวอย่างเทียบกับสัญญาณของสารมาตรฐาน ซึ่งกราฟมาตรฐานของคลอร์ไพริฟอสเป็นกราฟเส้นตรง ดังสมการที่ (1)

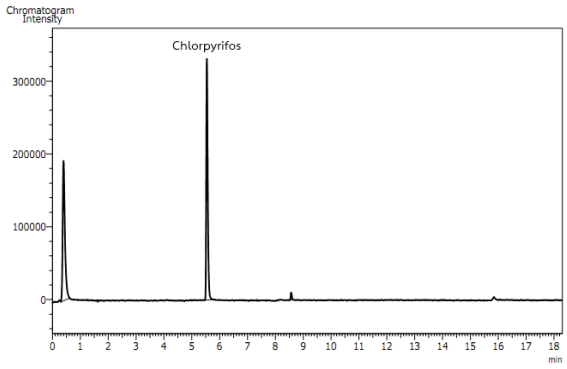
$$Y = 313961X + (1 \times 10^6) \qquad (1)$$

และ R^2 มีค่าเท่ากับ 0.9824 แสดงได้ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 กราฟมาตรฐานของสารคลอร์ไพริฟอส

อีกทั้งผลโครมาโทแกรมของตัวอย่าง ซึ่งเป็นสารละลายคลอร์ไพริฟอสที่ผ่านการสลายด้วยพลาสมา PAW แสดงดังรูปที่ 3 ซึ่งแสดงค่า retention time (t_R) ของคลอร์ไพริฟอส อยู่ในช่วงเวลา 5.54 นาที ค่าพื้นที่ของพีค เท่ากับ 1,236,653 และค่าส่วนสูงของพีค เท่ากับ 330,420



รูปที่ 4 โครมาโทแกรมของสารละลายคลอร์ไพริฟอส

ซึ่งนำค่าพื้นที่ของพีคแต่ละตัวอย่างตามตารางการออกแบบมาคำนวณหาปริมาณความเข้มของสารละลายคลอร์ไพริฟอสที่ลดลงซึ่งก็คือ ค่า X จากสมการที่ (1) กราฟมาตรฐานของสารคลอร์ไพริฟอส

ผลการวิเคราะห์จากโปรแกรมมินิแทป โดยคำนวณค่าผลกระทบของปริมาณความเข้มของสารละลายคลอร์ไพริฟอสในการทดลองเชิงแฟกทอเรียล 2^3 และมีการทดลองซ้ำ 2 ซ้ำ แสดงดังตารางที่ 1 ประกอบด้วยผลกระทบ 7 เทอม รวมค่าคงที่เป็น 8 เทอม ซึ่งแบ่งเป็นผลกระทบเทอมหลัก 3 เทอม (A, B และ C) ผลกระทบร่วมระหว่าง 2 ปัจจัย 3 เทอม (AB, BC และ AC) ผลกระทบร่วมระหว่าง 3 ปัจจัย 1 เทอม (ABC) และจุดกึ่งกลาง 3 ค่า

ตารางที่ 1 ผลวิเคราะห์การทดลองแบบแฟกทอเรียล $2x2^3$ เพื่อศึกษาการสลายของสารละลายคลอร์ไพริฟอส

Estimated Effects and Coefficients for ppm (coded units)					
Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		1.6938	0.03666	46.21	0.000
A	-1.1875	-0.5937	0.03666	-16.20	0.000
B	0.0625	0.0313	0.03666	0.85	0.414
C	-0.9625	-0.4812	0.03666	-13.13	0.000
A*B	-0.6625	-0.3312	0.03666	-9.04	0.000
A*C	0.1125	0.0563	0.03666	1.53	0.156
B*C	0.4625	0.2312	0.03666	6.31	0.000
A*B*C	-0.7125	-0.3562	0.03666	-9.72	0.000
Ct Pt		0.0062	0.09225	0.07	0.947
S = 0.146629		PRESS = 0.825			
R-Sq = 98.49%		R-Sq(pred) = 94.22%			
R-Sq(adj) = 97.29%					

ตารางที่ 1 (ต่อ) ผลวิเคราะห์การทดลองแบบแฟกทอเรียล $2x2^3$ เพื่อศึกษาการสลายของสารละลายคลอร์ไพริฟอส

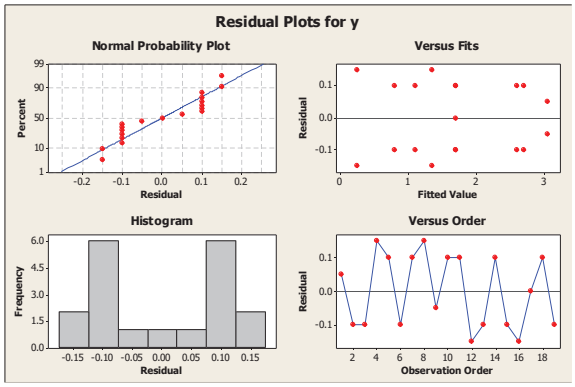
Analysis of Variance for ppm (coded units)					
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	9.3619	9.36187	3.12062	145.15	0.000
A	1	5.6406	5.64063	5.64063	262.35	0.000
B	1	0.0156	0.01563	0.01563	0.73	0.414
C	1	3.7056	3.70562	3.70562	172.35	0.000
2-Way	3	2.6619	2.66187	0.88729	41.27	0.000
A*B	1	1.7556	1.75562	1.75562	81.66	0.000
A*C	1	0.0506	0.05063	0.05063	2.35	0.156
B*C	1	0.8556	0.85562	0.85562	39.80	0.000
3-Way	1	2.0306	2.03062	2.03062	94.45	0.000
A*B*C	1	2.0306	2.03062	2.03062	94.45	0.000
Curvature	1	0.0001	0.00010	0.00010	0.00	0.947
Residual Error	10	0.2150	0.21500	0.02150		
Pure Error	10	0.2150	0.21500	0.02150		
Total	18	14.2695				

จากการคัดกรองผลกระทบที่มีผลต่อกระบวนการอย่างมี นัยสำคัญ พบว่าเทอม A, C, AB, BC และ ABC มีค่า P-value น้อยกว่า 0.05 ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า เทอม A, B C, AB, BC และABC มีนัยสำคัญที่ความเชื่อมั่น 95% ซึ่งผลกระทบร่วม AB, BC และ ABC มีนัยสำคัญ จึงควรรวมผลกระทบหลัก B ด้วยแม้ไม่มีนัยสำคัญ ดังนั้นสร้างแบบจำลองได้ดังสมการที่ (2)

$$y = 1.6938 - 0.5937A + 0.0313B - 0.4812C - 0.3312AB + 0.2312BC - 0.3562ABC \quad (2)$$

จากแบบจำลองความสัมพันธ์ ต้องการหาการสลายของสารละลายคลอร์ไพริฟอสมีปริมาณความเข้มข้นต่ำสุด โดยจะได้ค่าทำนายปริมาณความเข้มข้น เท่ากับ 1.0438 ต่อไปเป็นตรวจสอบความพอเพียงของแบบจำลองด้วยวิธีการวิเคราะห์ส่วนค้าง เพื่อตรวจสอบข้อกำหนดเบื้องต้นของคุณสมบัติของความแปรปรวนของแบบจำลอง จากรูปที่ 5 พบว่า จากกราฟแบบปกติของส่วนค้างที่มีการแจกแจงแบบปกติ และกราฟส่วนค้างกับตัวแปรอื่น ๆ ได้แก่ ลำดับการทดลอง ค่าการทำนาย และการกระจายตัวแบบสุ่ม

ซึ่งไม่มีรูปแบบหรือแนวโน้มที่แน่นอน จึงสามารถนำแบบจำลองไปใช้งานได้



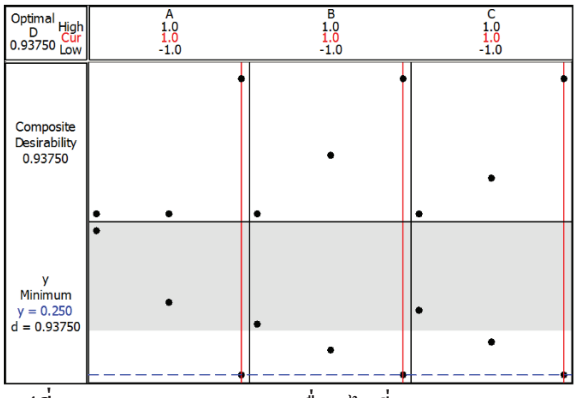
รูปที่ 5 กราฟส่วนค้างการทดลองแบบแฟกทอเรียล $2x2^3$ เพื่อศึกษาการสลายของสารละลายคลอร์ไพริฟอส

อีกทั้งยังตรวจสอบความเหมาะสมของแบบจำลองโดยพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์ (R-squared) และ R-squared (adj) เท่ากับ 98.49% และ 97.29% ตามลำดับ และยังพิจารณาจากค่า Lack of fit พบว่าค่าทดสอบทางสถิติมีค่าเท่ากับ 2.35 และ P-value มีค่าเท่ากับ 0.156 ดังนั้น ยอมรับสมมติฐานหลักที่นัยสำคัญที่ความเชื่อมั่น 95% แสดงว่าแบบจำลองเหมาะสมแล้ว และจากผลวิเคราะห์ทางสถิติเกี่ยวกับเส้นโค้งพบว่า ค่าทางสถิติของส่วนโค้ง (F-Curvature) มีค่าเท่ากับ 0.00 และ P-value มีค่าเท่ากับ 0.946 จึงยอมรับสมมติฐานหลัก แสดงว่าแบบจำลองเชิงเส้นเหมาะสมแล้ว และไม่จำเป็นต้องทำการทดลองเพิ่มเติม

เงื่อนไขที่เหมาะสมจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ด้วยโปรแกรม Minitab 16 ด้วย Response Optimizer และ set up ค่า Goal เป็น Minimum โดยมีกำหนดค่า Target ที่ 0.2 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร เนื่องจากค่า MRLs ของมาตรฐานสินค้าเกษตร (2016) กำหนดให้พบปริมาณสารเคมีตกค้างในหอมแดง ไม่เกิน 0.2 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และกำหนดค่า Upper ที่ 1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เนื่องจากมาตรฐาน Codex Alimentarius Commission, FAO/WHO Food Standard Programme (2016) กำหนดให้มีสารพิษตกค้าง (MRLs) ของคอลร์ไพริฟอส. บนเครื่องเทศ หรือผลไม้ตระกูลเบอรี่ไม่เกิน 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ดังนั้นเงื่อนไขที่เหมาะสมดังตารางที่ 2 และรูปที่ 6

ตารางที่ 2 แสดงเงื่อนไขที่เหมาะสมจาก Response Optimizer

Goal	Target	Upper	Weight
Minimum	0.2	1	1
Global Solution			
A = +1			
B = +1			
C = +1			



รูปที่ 6 Optimization Plot เงื่อนไขที่สุดจากการทดลอง

จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่า เงื่อนไขที่เหมาะสมในการสลายยาฆ่าแมลง คือ ปัจจัย A อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน 12 ลิตรต่อนาที ปัจจัย B กำลังไฟฟ้า 600 วัตต์ ปัจจัย C เวลาในการดิสชาร์จ 30 นาที ซึ่งมีค่าความพึงพอใจโดยรวมของผลตอบ (d) เท่ากับ 0.93750 ทำให้ได้ค่าปริมาณความเข้มข้นของสารละลายคลอร์ไพริฟอสที่ลดลง เท่ากับ 0.25 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร

5. สรุปและอธิปรายผลงานวิจัย

การทดลองด้วยเทคนิคน้ำที่กระตุ้นด้วยพลาสมา หรือ PAW ซึ่งใช้อิเล็กโทรดชนิดพลาสมาไกลดิงอาร์คนั้น (Gliding Arc Plasma) เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการดิสชาร์จทำให้มีพื้นที่ในการกำเนิดพลาสมามากขึ้น รวมทั้งใช้กระบวนการสร้างน้ำนาโน/ไมโครบับเบิลเข้าไป

จึงทำให้สามารถสลายสารละลายคลอร์ไพริฟอสได้อย่างมีประสิทธิภาพถึง 97.5% และพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการทดลองนี้ ได้แก่ อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน 12 ลิตรต่อนาที กำลังไฟฟ้า 600 วัตต์ และเวลาในการดิสชาร์จ 30 นาที อีกทั้งค่าปริมาณความเข้มของสารละลายคลอร์ไพ-ริฟอสที่ลดลงเหลือ 0.25 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และจากการทดสอบยืนยันผลแล้ว ค่าเฉลี่ยของแบบจำลองดังกล่าว มีค่าเท่ากับ 2.10 มีช่วงความเชื่อมั่น (Confidence Interval) 95% เท่ากับ 1.8760-2.2840

ข้อเสนอแนะ และแนวทางการทำวิจัยในอนาคต เนื่องด้วยในการกระบวนการปัจจุบันยังไม่สามารถนำไปใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้ จึงควรมีการพัฒนาให้สามารถผลิตน้ำพลาสมาได้ในอัตราที่มากขึ้น ที่เหมาะกับอุตสาหกรรมต่าง ๆได้ อีกทั้งยังควรมีการใช้เทคนิคในการวัดความเข้มข้นอนุมูลของไฮดรอกซิลด้วยวิธีอื่น เพื่อให้การทดลองมีความแม่นยำมากยิ่งขึ้น ทั้งนี้ในการผลิตน้ำนาโน/ไมโครบับเบิลควรมีการวัดขนาดและความเข้มข้นของบับเบิลที่ใช้ เพื่อสามารถระบุข้อมูลที่เป็นเชิงวิชาการมากขึ้น และแนวทางการทำวิจัยในอนาคตควรจะนำมาทดสอบด้วยเทคนิค Mass spectrometry หรือ MS เพื่อระบุมวลของอนุภาค ส่วนประกอบของธาตุในสารประกอบตัวอย่างหรือโมเลกุล และสามารถแสดงถึงโครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลได้ และยังนำพารามิเตอร์ที่เหมาะสมไปทำการวิจัยกับผัก และผลไม้ต่อไป

6. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก สำนักงานพัฒนาการวิจัยเกษตร (สวก.) และขอบคุณพระคุณ ศูนย์เครื่องมือกลางคณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้คำแนะนำและสอนการใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

เอกสารอ้างอิง

[1] เอนก หาลี และ ธวัชชัย ศุภวิทิตพัฒนา. การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารละลายด่างทับทิมและน้ำยาล้างผักทางการค้า 3 ชนิดในการลดปริมาณเมโธมิลในผักคะน้า. *วารสารเกษตรพระจอมเกล้า*, 2556; 30(1): 55-56

[2] Rawn, D. F., Quade, S.C., Sun, W. F., Smith, S., Fouquet, A. and Belanger, A. Effects of Postharvest Preparation on Organophosphate Insecticide Residues in Apples. Agricultural and Food Chemistry, 2008; 56 (3): 916-921.

[3] Satpathy, G., Tyag, Y. K. and Gupta, R. K. Removal of Organophosphorus (OP) Pesticide Residues from Vegetables Using Washing Solutions and Boiling. Agricultural Science, 2012; 4(2): 69-78.

[4] Kim, S., Kim, I., Park, M. and Lee, Y. Effect of Ozone Water on Pesticide-Residual Contents of Soybean Sprouts during Cultivation. Korean Journal of Food Science and Technology, 2000; 32(2): 277-283.

[5] Hu, Y., Bai, Y., Li, X. and Chen, J. Application of Dielectric Barrier Discharge Plasma for Degradation and Pathways of Dimethoate in Aqueous Solution. Separation and Purification Technology, 2013; 120: 191-197.

[6] Krasimir, V., Griesser, S. S. and Griesser, H. J. Antibacterial Surfaces and Coatings Produced by Plasma Techniques. Plasma Process and Polymer, 2011; 8: 1010-1023.

[7] Ma, R., Wang, G., Tian, Y., Wang, K., Zhang, J. and Fang, J. Non-Thermal Plasma-Activated Water Inactivation of Food-Borne Pathogen on Fresh Produce. Journal of Hazardous Materials, 2015; 300: 643-651.

[8] Kim, J.-S., Lee, E.-J., Choi, E. H. and Kim, Y.-J. Inactivation of Staphylococcus Aureus on the Beef Jerky by Radio-Frequency Atmospheric Pressure Plasma Discharge Treatment. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2014; 22: 124-130.

[9] Sari, A. H., & Fadaee, F. (2010). Effect of Corona Discharge on Decontamination of Pseudomonas Aeruginosa and E-Coli. Surface and Coatings Technology, 2010; 2005(1), S385-S390.

[10] Misra, N. N., Pankaj, S. K., Walsh, T., O'Regan, F., Bourke, P. and Cullen, P. J. In-package Nonthermal Plasma Degradation of Pesticides on Fresh Produce. Journal of Hazardous Materials, 2014; 271: 33-40.
[11] Takai, O. Solution Plasma Processing (SPP). Pure and Applied Chemistry, 2008; 80(9): 2003-2011.
[12] Kim, H. S., Cho, Y. I., Hwang, I. H., Lee, D. H., Cho, D. J., Rabinovich, A. and Fridman, A. Use of Plasma Gliding Arc Discharges on the Inactivation of E. coli in water. Separation and Purification Technology, 2013; 120: 423-428.
[13] Bai, Y., Chen, J., Mu, H., Zhang, C. and Li, B. Reduction of Dichlorvos and Omethoate Residues by O_2 Plasma Treatment. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009; 57(14): 6238-6245.
[14] Bai, Y., Chen, J., Yang, Y., Guo, L. and Zhang, C. Degradation of Organophosphorus Pesticide Induced by Oxygen Plasma: Effects of Operating Parameters and Reaction Mechanisms. Chemosphere, 2010; 81(3): 408-414.
[15] Hsieh, A.-H., Wu, K. C. W. and Hsu, C.-C. Kinetic study of Acid Orange 7 degradation using plasmas in NaNO3 solution sustained by pulsed power. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014; 45(4): 1558-1563.
[16] Pablos-Espada, M. C., Arrebola-Liebanas, F. J., Garrido-frenich, A. and Martinez-Vidal, J. L. Analysis of Pesticides in Water Samples Using GC-ECD and GC-MS/MS Techniques. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1999; 75(1-2): 165-179.