

อภิชนทานการ

สัญญาเลขที่ ๒๕๖๒๕



สำนักหอสมุด

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

นวัตกรรมไบโอเซรามิกส์กำจัดสารเคมีปราบศัตรูพืชจากแหล่งน้ำ

คณะผู้วิจัย

1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดลเดช ตั้งตระการพงษ์ มหาวิทยาลัยเรศวร
2. ศาสตราจารย์ ดร.พวงรัตน์ ขจิตวิษยานุกูล มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
3. ดร.อภิชน วัชเรนทร์วงศ์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร

วันลงทะเบียน... 20 พค 2565

เลขทะเบียน... 1051990

เลขเรียกหนังสือ... ๖ SB

๖11

.5

๖11118

2562

สนับสนุนโดย

งบประมาณรายได้มหาวิทยาลัยนเรศวร

ปีงบประมาณ 2562

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการพัฒนาสารสกัดกำจัดวัชพืชจากการสกัดพืชที่ปลอดภัยเพื่อนำมาใช้เป็นสารเคมีทดแทนให้กับเกษตรกร โดยในโครงการระยะที่ 1 นี้เป็นการหาสาระสำคัญในสารสกัดจากขิง ข่า กระเทียม สะเดา และยูคาลิปตัส เพื่อนำสาระสำคัญนี้ไปใช้ในการผลิตเป็นสารสกัดกำจัดวัชพืชในระยะต่อไป จากงานวิจัยพบว่า ในการสังเคราะห์สารเคมีจากกลุ่มขิง ข่า กระเทียม สารที่สกัดได้จากพืชสามชนิดโดยวิธีการต้มกลั่น โดยไม่ใช้สารตัวทำละลาย พบว่ามีสารประกอบหลักคือ methyl chavicol ในขณะที่น้ำมันหอมระเหยที่สกัดได้จากพืชสามชนิดโดยวิธีการต้มกลั่นโดยใช้ตัวทำละลายพบ cineol, euqenol, pinene และ cadinene methyl cinnamate เป็นสารประกอบหลัก รวมทั้งพบ 1, 8-cineole, β -bisabolene, β -sesquiphelandrene และ β -elemene ร่วมด้วย ในการสังเคราะห์สารเคมีจากสะเดามีสารองค์ประกอบที่พบมากที่สุดได้แก่ zerumbone, β -caryophyllene และ lantadene ส่วนการสังเคราะห์สารเคมีจากยูคาลิปตัสนั้น สารสำคัญที่พบมากที่สุดคือน้ำมันหอมระเหยยูคาลิปตัส คือ 1,8-cineol, β -pinene และ L-pinocarveol ทั้งนี้สารสกัดจากพืชทั้งสามกลุ่มมีแนวโน้มสูงในการกำจัดศัตรูพืชได้เป็นอย่างดี

Abstract

This project is aimed to develop the extract plants that can be use as substituted substance for herbicide to be used in agriculture activities. In this phase, the work was focused on finding the active ingredients from plant extract from ginger, galangal, garlic, neem, and eucalyptus to be used further in next phase as substituted herbicide. From this work, the major active ingredients form ginger, galangal, and garlic were methyl chavicol, cineol, euqenol, pinene and cadinene methyl cinnamate. The trace ingredients 1, 8-cineole, β -bisabolene, β -sesquiphelandrene and β -elemene. From the neem extract, the zerumbone, β -caryophyllene and lantadene were detected. The 1,8-cineol, β -pinene และ L-pinocarveol were also extracted as the major active ingredients from the eucalyptus leaves. All active ingredients from plant extracts in this work have high potential to be used further as pesticide substituted substances.

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทที่ 1 โจทย์วิจัยและวัตถุประสงค์	
1.1 โจทย์วิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	1
บทที่ 2 ทบทวนวรรณกรรมและงานวิจัยที่ผ่านมา	
2.1 ข้อมูลทั่วไปของสถานการณ์สารเคมีกำจัดวัชพืชในประเทศไทย	3
2.2 การสังเคราะห์สารเคมีกำจัดวัชพืช	5
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย	
3.1 ส่วนที่ 1 – การสังเคราะห์สารเคมีจากสารสกัดจากพืช (ปีที่ 1)	7
3.2 ส่วนที่ 2-การทดสอบการย่อยสลายของสารเคมีกำจัดวัชพืชในธรรมชาติและการตกค้างในสิ่งแวดล้อม (ปีที่ 2)	8
3.3 ส่วนที่ 3 – การพัฒนาแนวทางการผลิตสารเคมีกำจัดวัชพืชอย่างง่ายให้กับวิสาหกิจชุมชน (ปีที่ 3)	9
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล	
4.1 การสังเคราะห์สารเคมีจากกลุ่มพืช ข้า กระเทียม	10
4.1.1 การดำเนินการสกัดพืช ข้า กระเทียม	10
4.1.2 ผลการสกัดสารทดสอบ	11
4.2 การสังเคราะห์สารเคมีจากสะเดา	13
4.2.1 การดำเนินการสกัดสะเดาเพื่อใช้งาน	13
4.2.2 ผลการสกัดสารทดสอบ	14
4.3 การสังเคราะห์สารเคมีจากยูคาลิปตัส	15
4.3.1 การดำเนินการสกัดใบยูคาลิปตัสเพื่อเป็นใช้งาน	16
4.3.2 ผลการสกัดสารทดสอบ	17
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	19
ผนวก	20
อ้างอิง	34

สารบัญรูปร่าง

รูปภาพ	หน้า
2.1 ปริมาณการนำเข้าสู่สารเคมีกำจัดศัตรูพืช ปี พ.ศ. 2551-2553	4
4.1 ขิงช่าที่นำมาใช้ในการสกัด	10
4.2 กระทียมที่นำมาใช้ในการสกัด	10
4.3 การดำเนินการสกัดขิงช่าและกระทียมด้วยวิธีการสกัดด้วยไอน้ำ (hydro distillation)	11
4.4 FTIR ของสารสกัดที่ได้จากน้ำสกัดจากการสกัดในกลุ่มขิง ช่า กระทียม ซึ่งแสดงตำแหน่งของสาร active ingredient	11
4.5 สะเดาที่ใช้ในการสกัดในงานวิจัย	13
4.6 การใช้ rotary evaporator ในการดำเนินการสกัดสะเดา	14
4.7 FTIR ของสารสกัดที่ได้จากน้ำสกัดจากการสกัดสะเดา ซึ่งแสดงตำแหน่งของสาร active ingredient	14
4.8 ยูคาลิปตัสที่ใช้ในการสกัดในงานวิจัย	16
4.9 การดำเนินการสกัดยูคาลิปตัสและน้ำมันระเหยที่ได้	16
4.10 FTIR ของสารสกัดที่ได้จากน้ำสกัดจากการสกัดใบยูคาลิปตัส ซึ่งแสดงตำแหน่งของสาร active ingredient	17

สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
2.1	ปริมาณและมูลค่าการนำเข้าวัตถุดิบทรายทางการเกษตร ปี 2533-2557	3
2.2	สถิติและลำดับการนำเข้าของสารเคมีกำจัดศัตรูพืช ปี พ.ศ. 2555-2558	4
4.1	active ingredient ที่ได้จากการสกัดชิง ช่า และกระเทียมจากงานวิจัย	12
4.2	active ingredient ที่ได้จากการสกัดสะเดา	15
4.3	active ingredient ที่ได้จากการสกัดยูคาลิปตัส	18



บทที่ 1 โจทย์วิจัยและวัตถุประสงค์

1.1 โจทย์วิจัย

จากอดีตถึงปัจจุบันมีการใช้สารเคมีกำจัดวัชพืชอย่างแพร่หลายในด้านการเกษตร ได้แก่ พาราควอต ไกลโฟเซต คลอไพริฟอส และ อาทราซีน เมื่อระยะเวลาผ่านไปสารเคมีเหล่านี้จะเกิดการสะสมขึ้นในสิ่งแวดล้อม ก่อให้เกิดการปนเปื้อนของสารเคมีกำจัดวัชพืชทั้งสี่ชนิดในพื้นที่การเกษตรและในแหล่งน้ำธรรมชาติ จึงเป็นส่วนสำคัญที่นำไปสู่มาตรการควบคุมการนำเข้า จัดจำหน่าย และการใช้งานของสารเคมีพาราควอต ไกลโฟเซต และ คลอไพริฟอสของประเทศ โดยสารเคมีพาราควอตและคลอไพริฟอส ถูกจัดเป็นวัตถุอันตรายประเภทที่ 4 ที่ยกเลิกการใช้งานในประเทศไทย และต้องยุติการนำเข้าภายในวันที่ 1 ธันวาคม 2560 ในขณะที่สารเคมีไกลโฟเซต เป็นวัตถุอันตรายประเภทที่ 3 เป็นสารเคมีที่ถูกจำกัดการใช้งานในประเทศไทย ผลจากการจำกัดการใช้งานสารเคมีกำจัดวัชพืชพาราควอต และไกลโฟเซต ซึ่งเป็นสารเคมีที่มีการนำเข้ามาใช้งานสูงสุดของประเทศในสองอันดับแรก ติดต่อกันมานานกว่าสิบปี และนำไปใช้ในการกำจัดวัชพืชหลายชนิดในเกษตรกรรม โดยในปัจจุบันยังไม่มีแนวทางที่จะให้เกษตรกรไปใช้สารเคมีทดแทนประเภทใดในการกำจัดวัชพืชจากหน่วยงานภาครัฐและจากภาควิชาการ อีกทั้งยังไม่มีงานวิจัยใดที่ค้นคว้าวิจัยสารเคมีกำจัดวัชพืชที่ไม่มีเป็นสารตกค้างในสิ่งแวดล้อมและปลอดภัย ไม่ส่งผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์เพื่อนำมาใช้ในการเกษตร

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเป้าในการพัฒนาสารเคมีกำจัดวัชพืชจากธรรมชาติที่มีประสิทธิภาพสูง เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เพื่อนำมาใช้ในเป็นสารเคมีทดแทนให้กับเกษตรกร การพัฒนาแนวทางในการผลิตสารกำจัดวัชพืชที่เป็นสารสกัดจากพืช (bioherbicides) โดยการนำสารต่างๆ มาใช้ผสมรวมกันจนได้เป็นสารเคมีกำจัดวัชพืช และนำมาทดสอบย่อยสลายทางธรรมชาติด้วยแสงและจุลินทรีย์และการตกค้างของสารเคมีเหล่านี้ในดินและน้ำ โดยสารเคมีที่ได้นี้อาจมาจากสารสกัดจากพืช โดยสารที่ใช้กำจัดวัชพืชนี้จะผ่านการทดสอบการย่อยสลายโดยธรรมชาติ และการตกค้างในสิ่งแวดล้อมเพื่อให้แน่ใจได้ว่าการนำสารเคมีกำจัดวัชพืชเหล่านี้ไปใช้งานจะไม่ก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเกษตรกรและชุมชนในระยะยาว ซึ่งจะนำไปสู่การพัฒนาเกษตรกรรมที่ยั่งยืนให้กับประเทศ

1.2 วัตถุประสงค์

- 1) เพื่อให้ได้แนวทางในการควบคุมวัชพืชที่ปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อมและแหล่งน้ำธรรมชาติ
- 2) เพื่อพัฒนาสารสกัดกำจัดวัชพืชจากการสกัดพืชที่ปลอดภัยเพื่อนำมาใช้ในเป็นสารเคมีทดแทนให้กับเกษตรกร

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเป้าที่จะค้นคว้าวิจัยเพื่อพัฒนาสารเคมีกำจัดวัชพืชจากธรรมชาติที่มีประสิทธิภาพสูง เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเพื่อนำมาใช้ในเป็นสารเคมีทดแทนให้กับเกษตรกร การพัฒนาแนวทางในการผลิตสารกำจัดวัชพืชที่เป็นสารสกัดจากพืช (bioherbicides) ซึ่งมีการนำสารต่างๆ มาใช้ผสมรวมกันจนได้เป็นสารเคมีกำจัดวัชพืช นำมาทดสอบย่อยสลายทางธรรมชาติด้วยแสงและจุลินทรีย์และการตกค้างของสารเคมีเหล่านี้ในดินและน้ำ

ขอบเขตของงานวิจัยของโครงการนี้ ประกอบด้วย

1) ในการผลิตสารกำจัดวัชพืชที่เป็นสารสกัดจากพืช (bioherbicides) พืชที่ใช้นำมาสกัดประกอบด้วยพืชในสองกลุ่มหลัก ได้แก่ พืชที่สามารถสกัดแล้วได้น้ำมัน essential oil ซึ่งมีฤทธิ์ในการกำจัดวัชพืช และ พืชในกลุ่มที่สามารถสกัดสาร antibiotic ซึ่งมีฤทธิ์ในการกำจัดวัชพืชได้ พืชที่นำมาใช้ในการสกัดเพื่อนำไปเป็นสารกำจัดวัชพืชประกอบด้วย กระเทียม ตำแย ตะไคร้ และยูคาลิปตัส

2) กระบวนการในการสกัดพืชจะขึ้นอยู่กับชนิดของพืช และความยากง่ายของวิธีการในการสกัดเป็นหลัก ทั้งนี้เพื่อให้สามารถถ่ายทอดสู่ชุมชนได้ กระบวนการในการสกัดจึงมุ่งเป้าในส่วนของการที่ง่ายต่อการดำเนินการและสามารถสกัดสารได้ในปริมาณมากเป็นหลัก

3) การตรวจสอบการย่อยสลายในธรรมชาติของสารเคมีกำจัดวัชพืช เป็นการทดสอบการย่อยสลายด้วยแสง (photolysis) และการทดสอบการย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ (biodegradation) การตรวจสอบการตกค้างของสารเคมีกำจัดวัชพืชในสิ่งแวดล้อม เป็นการทดสอบการถูกดูดซับสารเคมีเหล่านี้ในดิน และการปนเปื้อนในน้ำเป็นหลัก และการวิเคราะห์ถึงส่วนประกอบหลักในสารเคมีที่มีแนวโน้มทำให้เกิดปัญหาในสิ่งแวดล้อม



บทที่ 2

บททวนวรรณกรรมและงานวิจัยที่ผ่านมา

2.1 ข้อมูลทั่วไปของสถานการณ์สารเคมีกำจัดวัชพืชในประเทศไทย

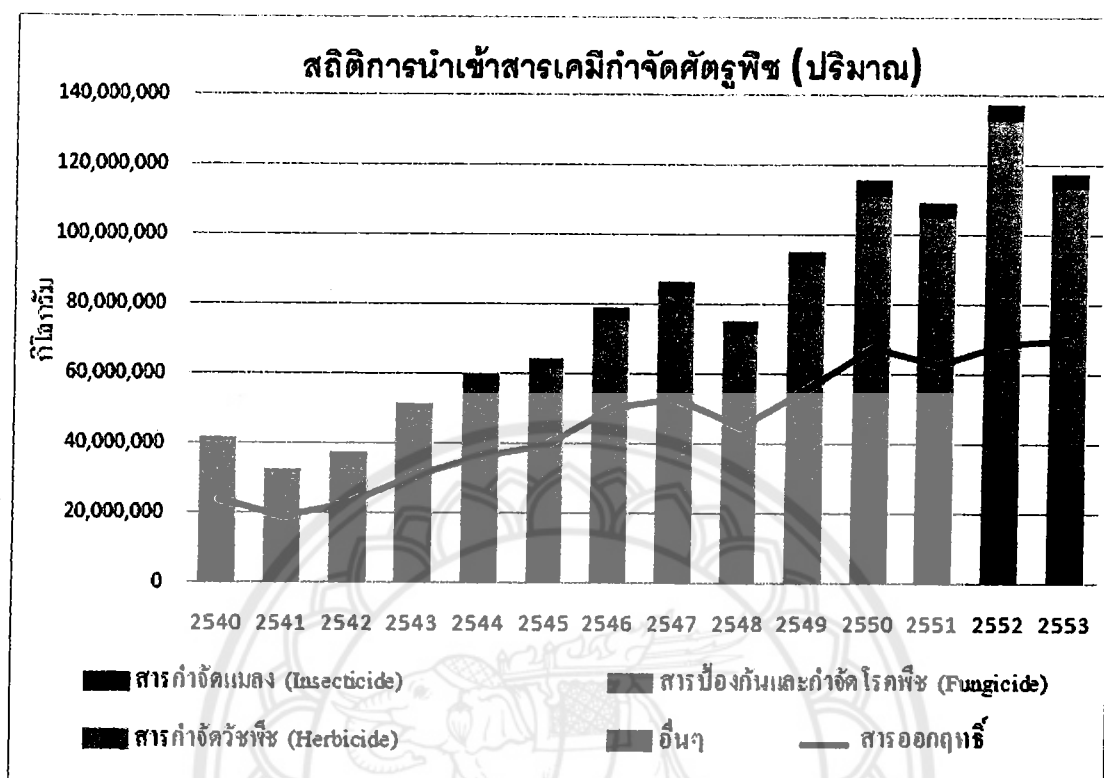
สารเคมีกำจัดศัตรูพืช เป็นสารเคมีสังเคราะห์ที่มีวัตถุประสงค์ในการกำจัด ชับไล่ และหยุดยั้งการเจริญเติบโตของศัตรูพืช ทั้งแมลง วัชพืช โรคพืช หรือสิ่งทีก่อให้เกิดความเสียหายต่อพืชผล โดยทั่วไปเรียกว่ายาฆ่าแมลงหรือยาฆ่าหญ้าโดยสารเคมีกำจัดศัตรูพืชเหล่านี้จัดได้ว่าเป็นสารเคมีที่เป็นอันตรายและสามารถตกค้างในสิ่งแวดล้อม โดยต้องมีการใช้อย่างระมัดระวัง เนื่องจากสารเคมีเหล่านี้ทำให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและธรรมชาติได้

จากข้อมูลในตารางที่ 2.1 และรูปที่ 2.1 การใช้สารเคมีส่วนใหญ่เป็นสารเคมีกำจัดวัชพืชกว่า 70% สารเคมีกำจัดแมลงประมาณ 15% สารเคมีกำจัดโรคพืช 10% ส่วนที่เหลือเป็นสารกำจัดหนู สารรมควัน ฯลฯ จากตารางที่ 2.1 แสดงสถิติและลำดับการนำเข้าของสารเคมีกำจัดศัตรูพืช ปี พ.ศ. 2555-2558 จากข้อมูลดังกล่าว สารเคมีกำจัดวัชพืชสองชนิด คือ ไกลโฟเสต (glyphosate) และพาราควอต (paraquat) เป็นสารเคมีสองชนิดที่มีการนำเข้าสูงสุดในสองลำดับแรกเป็นเวลานานกว่าสิบปี โดยปริมาณการนำเข้าของสารเคมีสองชนิดในปี 2558 มีสูงถึง 38,518 ตัน และ 21,765 ตัน ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าสารเคมี 2,4-D มาก โดยสารนี้เป็นสารเคมีกำจัดวัชพืชเช่นกันที่มีการนำเข้าอันดับ 3 ในปริมาณ 4,335 ตัน

ตารางที่ 2.1 ปริมาณและมูลค่าการนำเข้าวัตถุดิบอันตรายทางการเกษตร ปี 2533-2557

ปี	สารกำจัดวัชพืช (kg)		สารกำจัดแมลง (kg)		สารกำจัดโรคพืช (kg)		สารกำจัดหนู (kg)		สารรมควัน (kg)		มูลค่ารวม (ล้านบาท)	
	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า
2553	68,825	11,487	25,332	4,577	11,255	2,537	4,497	580	109,908	19,182		
2554	97,957	9,338	24,680	3,972	10,367	2,968	4,590	537	137,594	16,816		
2555	80,278	8,845	23,417	4,670	9,671	3,860	4,332	550	117,698	17,924		
2556	112,177	11,480	34,672	5,938	12,179	3,875	5,355	751	164,383	22,044		
2557	106,860	11,294	16,797	3,686	6,972	3,883	3,748	494	134,377	19,357		

หมายเหตุ : * ได้แก่ สารควบคุมการเจริญเติบโตของพืช สารรมควันพืช สารกำจัดหอยและหอยทาก สารกำจัดไร สารกำจัดหนูและสารกำจัดไส้เดือนฝอย
ที่มา : กรมวิชาการเกษตร, สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร



ตารางที่ 2.2 สถิติและลำดับการนำเข้าของสารเคมีกำจัดศัตรูพืช ปี พ.ศ. 2555-2558

ชื่อสาร	ปี 2558		ปี 2557		ปี 2556		ปี 2555	
	ลำดับที่	ปริมาณ (กก)	ลำดับที่	ปริมาณ (กก)	ลำดับที่	ปริมาณ (กก)	ลำดับที่	ปริมาณ (กก)
Glyphosate-isopropylammonium	1	38,518,328	1	63,166,212	1	56,746,837	1	40,315,415
Paraquat dichloride	2	21,765,581	2	21,325,348	2	36,048,252	2	26,729,936
2,4-D-dimethylammonium	3	4,335,664	3	6,790,052	3	7,287,739	4	6,651,937
Atrazine	4	3,391,209	4	4,104,988	6	4,984,214	5	5,874,550
Ametryn	5	3,346,267	5	3,597,009	5	5,947,606	3	8,340,396

แม้ว่าประเทศไทยได้มีกฎหมายควบคุมการใช้สารเคมีโดยการงดการนำเข้าและขึ้นทะเบียนสารเคมีบางประเภทแล้ว แต่ยังคงเหลือตกค้างและใช้งานภายในประเทศอยู่เป็นจำนวนมาก และสารกำจัดศัตรูพืชหลายชนิดที่มีความเสี่ยงสูงในการเกิดความรุนแรงจากการนำไปใช้ในการเกษตร เช่น คาร์โบฟูราท เมโทมิล ไดโครโตฟอส

อีพีเอ็น ซึ่งสหภาพยุโรป สหรัฐอเมริกา และหลายประเทศในเอเชีย เช่น อินเดีย ลาว กัมพูชา เมียนมาร์ อินโดนีเซีย ได้ยกเลิกการใช้หรือไม่รับขึ้นทะเบียนเนื่องจากมีข้อมูลความปลอดภัยที่ไม่เพียงพอ แต่ประเทศไทย ยังคงมีการนำเข้าอยู่ และปริมาณการนำเข้าในแต่ละปีมีแนวโน้มสูงขึ้น

จากการสนับสนุนทุนวิจัยของสำนักงานพัฒนาเศรษฐกิจจากฐานชีวภาพ (องค์การมหาชน) ซึ่งได้ดำเนินการใน การจัดการป้องกันการปนเปื้อนของสารเคมีเหล่านี้ในเชิงบูรณาการกับหน่วยงานในทุกภาคส่วน ซึ่งจากผลการวิจัยพบว่า สารเคมีกำจัดวัชพืช ได้แก่ ไกลโฟเซต พาราควอต และอะทราซีน รวมทั้งสารเคมีกำจัดแมลง ได้แก่ คลอไพริฟอส เป็นสารเคมีที่ทำให้เกิดการปนเปื้อนในแหล่งน้ำ น้ำประปา พืชผักผลไม้ และปลา โดยระดับการปนเปื้อนของสารเคมีเหล่านี้ในสิ่งแวดล้อมอยู่ในระดับที่มีความเข้มข้นสูงมาก

ผลลัพธ์จากงานวิจัยดังกล่าว ได้เป็นหลักฐานทางวิทยาศาสตร์ที่สำคัญในการยืนยันการปนเปื้อนของสารเคมีกำจัดวัชพืชทั้งสี่ชนิดในสิ่งแวดล้อมและผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์ และเป็นส่วนสำคัญที่นำไปสู่มาตรการควบคุมการนำเข้า จัดจำหน่าย และการใช้งานของสารเคมีเหล่านี้ โดยสารเคมีพาราควอตและคลอไพริฟอส ถูกจัดเป็นวัตถุอันตรายประเภทที่ 4 ที่ยกเลิกการใช้งานในประเทศไทย และต้องยุติการนำเข้า ไม่อนุญาตให้ขึ้นทะเบียนเพิ่ม และไม่ต่ออายุทะเบียนการใช้งาน ภายในวันที่ 1 ธันวาคม 2560 รวมทั้งยุติการใช้สิ้นเชิง 1 ธันวาคม 2562 โดยมีแผนปฏิบัติการเพื่อลด ละ เลิก การใช้พาราควอต และคลอไพริฟอสคือ

- 1) กำหนดเพดานปริมาณการนำเข้า อ้างอิงจากค่าเฉลี่ยย้อนหลัง 3 ปี
- 2) ให้บริษัทรายงานปริมาณการนำเข้า ปริมาณการขายและปริมาณคงค้างแก่กรมวิชาการเกษตร และสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา ทุก 3 เดือน
- 3) บริษัทเรียกคืนผลิตภัณฑ์คงค้างในตลาดให้แล้วเสร็จภายใน 31 ธันวาคม 2562
- 4) เฝ้าระวัง/สุ่มตรวจร้านค้า และเฝ้าระวังการตกค้างในผลผลิตและสิ่งแวดล้อม โดยที่ผ่านมาพบว่ามีการนำเข้า พาราควอตมากถึง 128 บริษัท และคลอไพริฟอส ถึง 81 บริษัท

ในขณะที่สารเคมีไกลโฟเซตเป็นวัตถุอันตรายประเภทที่ 3 เป็นสารเคมีที่ถูกจำกัดการใช้งานในประเทศไทยและอยู่ระหว่างการควบคุม และการติดตามถึงความเป็นพิษของสารเคมีชนิดนี้ ผลจากการจำกัดการใช้งาน สารเคมีกำจัดวัชพืชพาราควอต และไกลโฟเซต ซึ่งเป็นสารเคมีที่มีการนำเข้ามาใช้งานสูงสุดของประเทศในสองอันดับแรกติดต่อกันมานานกว่าสิบปี และนำไปใช้ในการกำจัดวัชพืชแทบทุกประเภทของการปลูกพืชผลในไทย โดยในปัจจุบันยังไม่มีแนวทางที่จะให้เกษตรกรไปใช้สารเคมีทดแทนประเภทใดในการกำจัดวัชพืชจากหน่วยงานภาครัฐและจากภาควิชาการ อีกทั้งยังไม่มีงานวิจัยใดที่ค้นคว้าวิจัยสารเคมีกำจัดวัชพืชที่มีไม่เป็นสารตกค้างในสิ่งแวดล้อมและปลอดภัย

2.2 การสังเคราะห์สารเคมีกำจัดวัชพืช

ประเทศไทยมีการนำเข้าสารเคมีกำจัดศัตรูพืชทั้งแบบสำเร็จรูปและแบบเข้มข้นทั้งประเภท premix และ technical grade เพื่อมาปรุงแต่งและแบ่งบรรจุ สารเคมีที่ปรุงแต่งเสร็จแล้วจะมีสารออกฤทธิ์ที่น้อยลง เนื่องจากผ่านการเติมสารผสม (Inert Ingredients) เช่น สารจับใบ สารละลาย สารลดแรงตึงผิว เป็นต้น เพื่อให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นในการใช้

สารเคมีกำจัดศัตรูพืชมีรูปแบบที่หลากหลาย ดังนี้

- สารเคมีกำจัดศัตรูพืชชนิดผงมีอยู่ 3 รูปแบบ คือ
 - 1) ผงฝุ่นละเอียด (dustable powder) วิธีการใช้งานด้วยการโรยผงสารเคมีและไม่ต้องผสมน้ำ แต่สารเคมีอาจฟุ้งกระจายได้
 - 2) ผงผสมน้ำ (wetable powder) สารเคมีในรูปแบบนี้ต้องใช้ทันทีเพื่อไม่ให้เกิดการตกตะกอนและแยกชั้นจากน้ำ
 - 3) ผงสำหรับละลายในน้ำ (soluble power) สารเคมีในลักษณะนี้จะไม่เกิดการตกตะกอนเมื่อเก็บไว้เวลานานมักจับตัวเป็นก้อนแข็ง
- สารเคมีชนิดเม็ด (tablet) เป็นสารเคมีที่ไม่เป็นที่นิยม เพราะมีลักษณะคล้ายคลึงกับยารักษาโรค
- สารเคมีชนิดกรานูล (granule) เพื่อใช้หว่านหรือหยอดในดินเท่านั้น ห้ามละลายน้ำ การออกฤทธิ์ของสารเคมีเป็นแบบซึมเข้าไปผ่านระบบราก
- สารเคมีในรูปแบบของเหลว (solution) สารเคมีในลักษณะนี้ ประกอบด้วย
 - 1) ส่วนผสมสารเข้มข้น (emulsifiable concentrate) สารเคมีลักษณะนี้เป็นรูปแบบที่นิยมมากที่สุด ต้องผสมน้ำก่อนใช้ มีสีขาวขุ่นและกลิ่นเหม็น สามารถดูดซึมได้ดีจึงต้องใช้อย่างระมัดระวัง
 - 2) แคปซูล (capsule suspension) สารเคมีรูปแบบของเหลวอยู่ข้างในแคปซูล และจะซึมออกช้าๆ มีฤทธิ์คงทนยาวนาน
 - 3) สารเข้มข้นแขวนลอย (suspension concentrate) สารเคมีในกลุ่มนี้ จะมีสารออกฤทธิ์ (active ingredient) เป็นของแข็งแขวนลอยในสารละลายไม่ออกฤทธิ์
 - 4) สารเคมีเข้มข้น (soluble concentrate) เป็นสารเคมีที่มีสารออกฤทธิ์ที่ละลายในน้ำหรือแอลกอฮอล์ได้ดี
 - 5) ของเหลวปริมาตรต่ำ (ultra low volume liquid) เป็นสารเคมีที่ใช้สำหรับเครื่องพ่น

ปัจจุบัน ประเทศไทยมีการผลิตสารเคมีกำจัดศัตรูพืชในปริมาณต่ำ อาจมาจากการประเทศไทยยังไม่สามารถผลิตสารตั้งต้นหรือสารออกฤทธิ์ (active ingredient) ได้

การสังเคราะห์สารเคมีกำจัดวัชพืชนั้น จากการวิจัยพบว่าสารเคมีกำจัดวัชพืชจากงานวิจัยในประเทศไทยนั้นมีจำนวนน้อยมาก โดยไม่มีผลการทดสอบการย่อยสลายในสิ่งแวดล้อม การตกค้างในสิ่งแวดล้อม และไม่ได้มีการนำมาเผยแพร่ใช้งานอย่างเป็นทางการ

บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย

กรอบแนวคิดของงานในโครงการวิจัยย่อยนี้มุ่งเป้าให้ได้สารเคมีกำจัดวัชพืชที่ปลอดภัยกับสิ่งแวดล้อมโดยแบ่งการทำงานเป็นสามส่วน ประกอบด้วย

งานส่วนที่หนึ่ง (ปีที่ 1) เป็นการพัฒนาแนวทางในการผลิตสารเคมีกำจัดวัชพืชจากธรรมชาติ โดยการสกัดจากพืชชนิดต่างๆ เช่น กระเทียม ตะไคร้ ยูคาลิปตัส เป็นต้น โดยผ่านกระบวนการสกัดด้วยวิธีต่างๆ ตามหลักการทางวิทยาศาสตร์สำหรับการสกัดพืชแต่ละชนิดและนำมาผสมกับสารจากธรรมชาติชนิดอื่นๆ จนได้เป็นสารเคมีกำจัดวัชพืชที่มีประสิทธิภาพสูง

งานส่วนที่สอง (ปีที่ 2) การทดสอบประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตของหญ้าซึ่งใช้ในการคัดเลือกชนิดสารกำจัดวัชพืชที่มีประสิทธิภาพสูง

และงานส่วนที่สาม (ปีที่ 3) เป็นการทดสอบและประเมินการย่อยสลายของสารเคมีในธรรมชาติ โดยนำสารเคมีทั้งสองส่วนมาทดสอบการย่อยสลายด้วยแสงและจุลินทรีย์และการตกค้างของสารเคมีเหล่านี้ในดินและน้ำ

โครงการวิจัยนี้มีระยะเวลาในการดำเนินการวิจัยเป็น 3 ปี โดยได้กำหนดแนวทางในการดำเนินการวิจัยเป็น สามส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 – การสังเคราะห์สารเคมีจากสารสกัดจากพืช

ส่วนที่ 2 – การทดสอบการย่อยสลายของสารเคมีกำจัดวัชพืชในธรรมชาติและการตกค้างในสิ่งแวดล้อม

ส่วนที่ 3 – การพัฒนาแนวทางการผลิตสารเคมีกำจัดวัชพืชอย่างง่ายให้กับวิสาหกิจชุมชน

3.1 ส่วนที่ 1 – การสังเคราะห์สารเคมีจากสารสกัดจากพืช (ปีที่ 1)

งานส่วนนี้เป็นการพัฒนาแนวทางในการผลิตสารเคมีกำจัดวัชพืชจากธรรมชาติ โดยในการผลิตสารกำจัดวัชพืชที่เป็นสารสกัดจากพืช (bioherbicides) พืชที่ใช้นามาสกัดประกอบด้วยพืชในสองกลุ่มหลัก ได้แก่ พืชที่สามารถสกัดแล้วได้น้ำมัน essential oil และ พืชในกลุ่มที่สามารถสกัดสาร antibiotic ซึ่งทั้งสองกลุ่มเป็นพืชที่มีฤทธิ์ในการกำจัดวัชพืชได้ โดยพืชที่นำมาใช้ในการสกัดเพื่อนำไปเป็นสารกำจัดวัชพืชประกอบด้วย กระเทียม ตำแย ตะไคร้ และยูคาลิปตัส ทั้งนี้ กระบวนการในการสกัดพืชจะขึ้นอยู่กับชนิดของพืช และความยากง่ายของวิธีการในการสกัดเป็นหลัก และนำมาผสมกับสารจากธรรมชาติชนิดอื่นๆ จนได้เป็นสารเคมีกำจัดวัชพืชที่มีประสิทธิภาพสูง

ชุดการทดลองในการสังเคราะห์สารเคมีกำจัดวัชพืชจากธรรมชาติ มีดังนี้

การทดลองชุดที่ 1 – การสังเคราะห์สารเคมีกำจัดวัชพืชจากสารสกัดจากพืช (bioherbicides) จากการสกัดในกลุ่มขิง ข่า กระเทียม หัวหอม เพื่อให้ได้น้ำสกัดที่มีสาร antibiotics เป็น active ingredient โดยมีส่วนผสมอื่น ๆ เช่น น้ำสกัดจากพริกชี้ฟ้า น้ำส้มสายชู น้ำมะนาว และ น้ำตาล dextrose เป็นต้น ซึ่งส่วนผสมทั้งหมดจะถูกนำมาผสมกันตามลำดับขั้นในระยะเวลาที่เหมาะสม เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีจนได้สารเคมีกำจัดวัชพืช และการวัด active ingredient ของสารเคมีกำจัดวัชพืชนั้นสามารถวัดโดยใช้เครื่อง GC/MS หรือ HPLC/MS

พารามิเตอร์ในการทดลอง ได้แก่ สัดส่วนของสารสกัดต่างๆ จากพืช สัดส่วนของส่วนผสม และ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาของสารต่างๆ

การทดลองชุดที่ 2 – การสังเคราะห์สารเคมีกำจัดวัชพืชจากสารสกัดจากพืช (bioherbicides) จากการสกัดจากสะเดา เพื่อให้ได้น้ำสกัดที่มีสาร essential oil เป็น active ingredient หลักในการกำจัดวัชพืช โดยมีส่วนผสมอื่น ๆ เช่น น้ำส้มสายชู น้ำมะนาวและสารลดแรงตึงผิว ส่วนผสมทั้งหมดจะถูกนำมาสกัดด้วยไอน้ำ การควบแน่น และการกลั่นลำดับส่วนเพื่อแยกให้ได้สารเคมีกำจัดวัชพืชที่แยกส่วนจากตะกอนออกไป การวัด active ingredient ของสารเคมีกำจัดวัชพืชจากธรรมชาติทำโดยใช้เครื่อง GC/MS หรือ HPLC/MS

พารามิเตอร์ในการทดลอง ได้แก่ สัดส่วนของสารสกัดต่างๆ จากพืช สัดส่วนของส่วนผสม และช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยาของสารต่างๆ

การทดลองชุดที่ 3 – การสังเคราะห์สารเคมีกำจัดวัชพืชจากธรรมชาติ (bioherbicides) จากการสกัดจากยูคาลิปตัส เพื่อให้ได้น้ำสกัดที่มีสาร essential oil เป็น active ingredient หลักในการกำจัดวัชพืช โดยมีส่วนผสมอื่น ๆ เช่น น้ำส้มสายชู น้ำมะนาวและสารลดแรงตึงผิว ส่วนผสมทั้งหมดจะถูกนำมาสกัดด้วยไอน้ำ การควบแน่น และการกลั่นลำดับส่วนเพื่อแยกให้ได้สารเคมีกำจัดวัชพืชที่แยกส่วนจากตะกอนออกไป การวัด active ingredient ของสารเคมีกำจัดวัชพืชจากธรรมชาติทำโดยใช้เครื่อง GC/MS หรือ HPLC/MS

พารามิเตอร์ในการทดลอง ได้แก่ สัดส่วนของสารสกัดต่างๆ จากพืช สัดส่วนของส่วนผสม และช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยาของสารต่างๆ

3.2 ส่วนที่ 2-การทดสอบการย่อยสลายของสารเคมีกำจัดวัชพืชในธรรมชาติและการตกค้างในสิ่งแวดล้อม (ปีที่ 2)

การทดลองชุดที่ 1 – การทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดวัชพืชในห้องปฏิบัติการ

การทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดวัชพืชในห้องปฏิบัติการดำเนินการตามงานวิจัยที่ผ่านมา โดยการทดลองเพาะเมล็ดหญ้าลงใน 96-well plate และในกระถางเล็ก โดยมีการเติมสารเคมีกำจัดวัชพืชแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นในอัตราส่วนผสมน้ำที่ต่างกัน แล้วหาอัตราการงอกของต้นหญ้า และค่า minimum inhibitory concentrations (MIC %) โดยมีการทดลองเพาะเมล็ดหญ้าที่ไม่มีสารเคมีกำจัดวัชพืช และการทดลองเพาะเมล็ดหญ้าที่มีสารกำจัดวัชพืชชนิดไกลโฟเสตเปรียบเทียบ โดยมีการควบคุมสภาวะในการเพาะเมล็ดหญ้านั้นให้เกิดขึ้นในสภาวะเดียวกันทั้งความชื้น สารอาหาร แสงแดด และอุณหภูมิ

พารามิเตอร์ที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่ ชนิดของสารเคมีกำจัดวัชพืช สัดส่วนผสมของสารเคมีกำจัดวัชพืช และน้ำ

การทดลองชุดที่ 2 – การทดสอบการย่อยสลายในธรรมชาติของสารเคมีกำจัดวัชพืชด้วยแสง

การทดสอบชุดนี้ ดำเนินการทดสอบการย่อยสลายในธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาเคมีทางแสง (photolysis) โดยเน้นที่แสงแดด หรือ visible light เป็นหลัก โดยทดสอบเป็นระยะเวลาต่อเนื่อง และวัดค่าความเข้มข้นของ active ingredient ที่ยังคงอยู่ของสารเคมีกำจัดวัชพืชด้วยเครื่อง GC/MS และ/หรือ HPLC/MS

พารามิเตอร์ที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่ ชนิดของสารเคมีกำจัดวัชพืช สัดส่วนผสมของสารเคมีกำจัดวัชพืช และน้ำ และช่วงเวลาในการได้รับแสง

การทดลองชุดที่ 3 – การทดสอบการย่อยสลายในธรรมชาติด้วยจุลินทรีย์

การทดสอบชุดนี้ จะทำขึ้นเฉพาะสารเคมีกำจัดวัชพืชที่มีประสิทธิภาพสูงเทียบเท่ากับสารเคมีไกลโฟเสตเท่านั้น โดยการทดสอบนี้จะดำเนินการทดสอบการย่อยสลายในธรรมชาติด้วยจุลินทรีย์ในดิน โดยจะวัดจำนวนของจุลินทรีย์ที่อยู่ในดิน และความเข้มข้นของสาร active ingredient ในสารเคมีกำจัดวัชพืชแต่ละชนิดที่ได้

ที่เปลี่ยนไปในแต่ละช่วงการทดสอบของการย่อยสลาย biodegradation การวัดค่าความเข้มข้นของ active ingredient ของสารเคมีกำจัดวัชพืชด้วยเครื่อง GC/MS และ/หรือ HPLC/MS เพื่อให้ได้อัตราเร็วและค่าคงที่ในการย่อยสลาย ซึ่งจะทำให้สามารถได้ค่าครึ่งชีวิต (half-life) ของสารเคมีนั้นๆ

พารามิเตอร์ที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่ ชนิดของสารเคมีกำจัดวัชพืช สัดส่วนผสมของสารเคมีกำจัดวัชพืช และน้ำ และช่วงเวลาในการได้รับแสง

การทดลองชุดที่ 4 - การทดสอบการตกค้างของสารเคมีกำจัดวัชพืชในดิน

การทดลองชุดนี้ จะทำขึ้นเฉพาะสารเคมีกำจัดวัชพืชที่มีประสิทธิภาพสูงเทียบเท่ากับสารเคมีไกลโฟเสตเท่านั้น โดยการทดสอบนี้จะดำเนินการทดสอบการตกค้างของสารเคมีกำจัดวัชพืชในดินจากการดูดซับสารเคมีด้วยสารอินทรีย์ในดิน โดยจะวัดความเข้มข้นของสาร active ingredient ในสารเคมีกำจัดวัชพืชแต่ละชนิดในดินที่เปลี่ยนไปในแต่ละช่วงการทดสอบ การวัดค่าความเข้มข้นของ active ingredient ของสารเคมีกำจัดวัชพืชด้วยเครื่อง GC/MS และ/หรือ HPLC/MS เพื่อให้ได้อัตราเร็วและค่าคงที่ในการย่อยสลาย ค่าคงที่ในการกระจายของสารเคมีกำจัดวัชพืชในดิน (distribution constant, kd) จะถูกคำนวณและรายงานผล การประเมินการชะล้างสู่น้ำจะประเมินจากการดูดซับและตกค้างในดินของสารเคมี

พารามิเตอร์ที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่ ชนิดของสารเคมีกำจัดวัชพืช สัดส่วนผสมของสารเคมีกำจัดวัชพืช และน้ำ และช่วงเวลาในการดูดซับของดิน

3.3 ส่วนที่ 3 – การพัฒนาแนวทางการผลิตสารเคมีกำจัดวัชพืชอย่างง่ายให้กับวิสาหกิจชุมชน (ปีที่ 3)

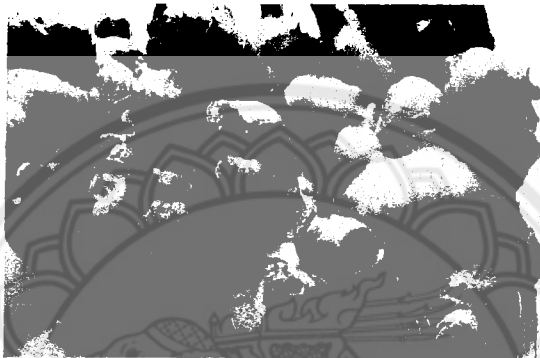
การพัฒนาแนวทางการผลิตสารเคมีกำจัดวัชพืชอย่างง่ายให้กับวิสาหกิจ โดยการนำความรู้ที่ได้ในการสังเคราะห์สารเคมีกำจัดวัชพืช พร้อมทั้งประโยชน์ ข้อจำกัดในการใช้งาน และชนิดของสารเคมีกำจัดวัชพืชที่จะทำให้เกิดอันตรายได้ไปถ่ายทอดความรู้ให้กับภาคประชาชน พร้อมทั้งการพัฒนาแนวทางการผลิตสารเคมีกำจัดวัชพืชอย่างง่ายให้กับวิสาหกิจชุมชน เพื่อให้ชุมชนสามารถผลิตสารเคมีกำจัดวัชพืชที่มีประสิทธิภาพสูงและปลอดภัยใช้งานได้เองในชุมชนนั้นๆ โดยต้องมีการทดลองผลิตสารเคมีกำจัดวัชพืชในระดับของชุมชนเอง ซึ่งจะทำให้เกิดการปรับปรุงกระบวนการผลิตที่สามารถให้ชุมชนดำเนินการได้เอง และสามารถสานต่อให้เกิดการส่งเสริมการเกษตรที่ปลอดภัยให้กับชุมชนอย่างยั่งยืนต่อไป

งานส่วนที่สามนี้จึงเป็นงานวิจัยเชิงรุกในการสร้างความเข้มแข็งให้กับเครือข่ายภาคประชาชน ให้มีความรู้และความเข้าใจในการเลือกใช้วิธีการในการควบคุมวัชพืชที่ปลอดภัย การตรวจติดตามเฝ้าระวังการตกค้างของสารเคมีในสิ่งแวดล้อม รวมไปถึงการถ่ายทอดความรู้ให้กับวิสาหกิจชุมชนเกษตรกร เพื่อสร้างความยั่งยืนให้กับเกษตรกรเครือข่ายภาคประชาชนภายหลังจากชุดโครงการวิจัยนี้เสร็จสิ้น

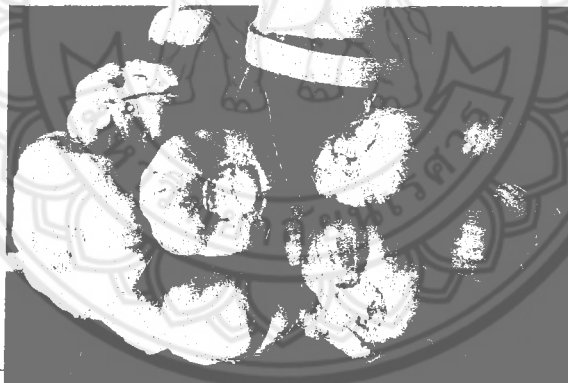
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

4.1 การสังเคราะห์สารเคมีจากกลุ่มชิง ข่า กระเทียม

งานส่วนนี้เป็นการพัฒนาแนวทางในการผลิตสารเคมีกำจัดวัชพืชจากธรรมชาติ โดยในการผลิตสารกำจัดวัชพืชที่เป็นสารสกัดจากพืช (bioherbicides) พืชที่นำมาสกัดประกอบด้วยพืชในกลุ่มนี้ได้แก่ ชิง ข่า กระเทียม โดยนำมาผสมกัน



รูปที่ 4.1 ชิงข่าที่นำมาใช้ในการสกัด



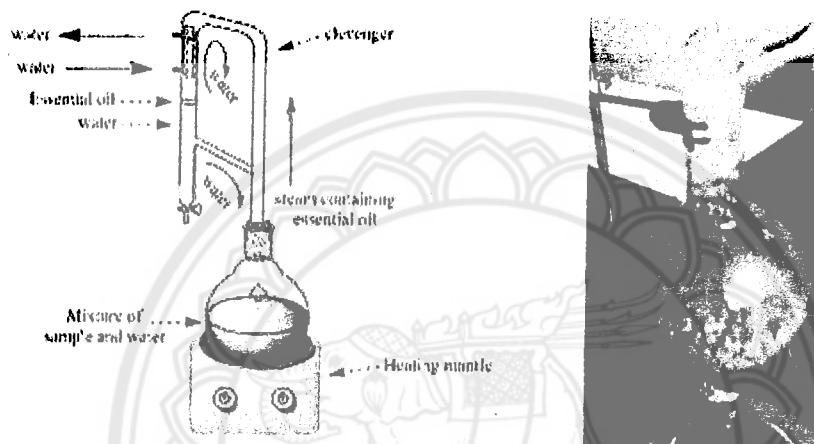
รูปที่ 4.2 กระเทียมที่นำมาใช้ในการสกัด

4.1.1 การดำเนินการสกัดชิง ข่า กระเทียม

ในการทดลองชุดแรกนี้ เป็นการสังเคราะห์สารเคมีกำจัดวัชพืชจากสารสกัดจากพืช (bioherbicides) จากการสกัดในกลุ่มชิง ข่า กระเทียม การดำเนินการสกัด ประกอบด้วย

- การใช้ ชิง ข่า โดยใช้เหง้าและลำต้นอย่างละ 1 กิโลกรัม รวมทั้งกระเทียม 1 กิโลกรัมมาล้างน้ำกลั่น ผึ่งให้แห้งและนำมาหั่นให้ละเอียด
- นำมาสกัดน้ำมันระเหยด้วยวิธีการสกัดด้วยไอน้ำ (hydro distillation) ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย

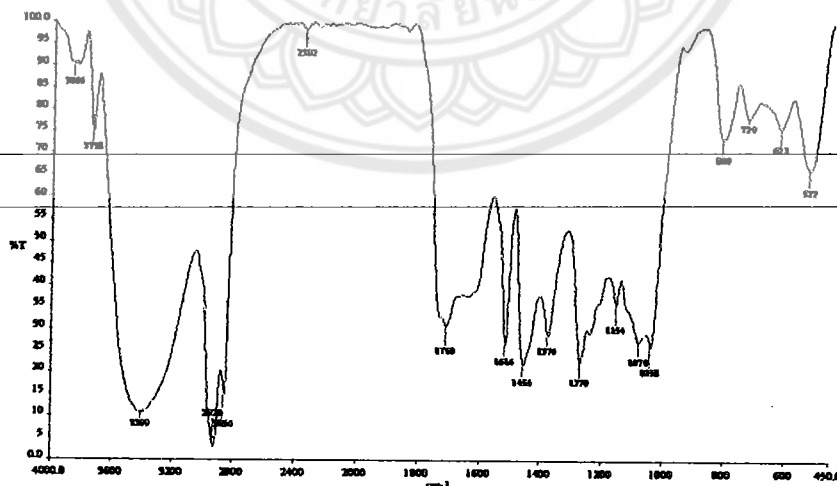
- ให้ความร้อนในการสกัด, 80-100 องศาเซลเซียส ไอน้ำที่แทรกอยู่กับพืชระหว่างการกลั่นจะเป็นตัวพาไขมันระเหยจากพืชไปยัง condenser แล้วกลั่นตัวเป็นของเหลว
- ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง
- น้ำมันจะแยกตัวออกจากน้ำโดยที่น้ำมันจะลอยอยู่ด้านบนและน้ำจะอยู่ด้านล่าง
- เก็บน้ำมันระเหยที่แยกตัวออกมาวัดปริมาณ น้ำมันที่ได้ไปเก็บโดยแช่แข็งเพื่อใช้ทดสอบตรวจวัดสาร antibiotics เป็น active ingredient



รูปที่ 4.3 การดำเนินการสกัดชิงช้าและกระเทียมด้วยวิธีการสกัดด้วยไอน้ำ (hydro distillation)

4.1.2 ผลการสกัดสารทดสอบ

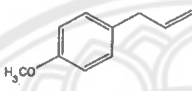
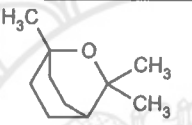
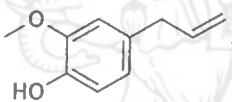
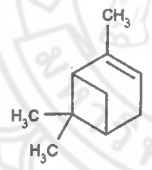
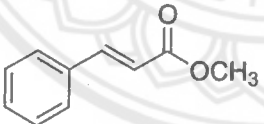
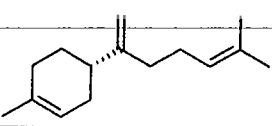
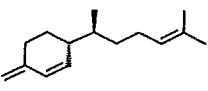
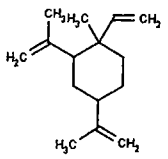
ผลจากการทดลองพบว่าการสกัดในกลุ่มชิงช้า กระเทียมนี้ ได้น้ำสกัดที่มีสาร antibiotics เป็น active ingredient โดยมีผลการวัดสารสกัดที่ได้ ดังนี้



รูปที่ 4.4 FTIR ของสารสกัดที่ได้จากน้ำสกัดจากการสกัดในกลุ่มชิงช้า กระเทียม ซึ่งแสดงตำแหน่งของสาร active ingredient

น้ำมันหอมระเหยที่สกัดได้จากพืชสามชนิดโดยวิธีการต้มกลั่นโดยไม่ใช้สารตัวทำละลาย พบว่ามีสารประกอบหลักคือ methyl chavicol ในขณะที่น้ำมันหอมระเหยที่สกัดได้จากพืชสามชนิดโดยวิธีการต้มกลั่นโดยใช้ตัวทำละลายพบ cineol, euqenol, pinene และ cadinene methyl cinnamate เป็นสารประกอบหลัก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา (กฤตিকা, 2548) นอกจากนี้ยังพบสารประกอบ volatile compounds ที่สำคัญอีกหลายชนิดสารสำคัญได้แก่ 1, 8-cineole, β -bisabolene, β -sesquiphelandrene และ β -elemene นอกจากนี้ยังพบสารในกลุ่ม phenolic compound อีกด้วย

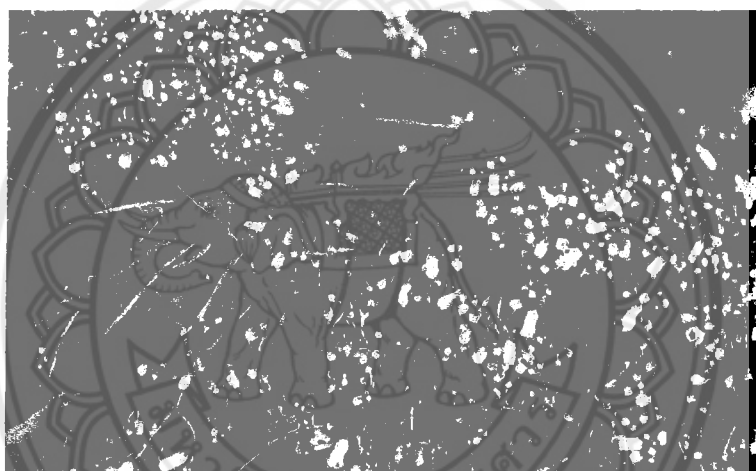
ตารางที่ 4.1 active ingredient ที่ได้จากการสกัดขิง ข่า และกระเทียมจากงานวิจัย

ชื่อ	ลักษณะโมเลกุล	สูตรโครงสร้าง	น้ำหนักโมเลกุล
methyl chavicol		$C_{10}H_{12}O$	148.2 g/mol
1, 8-cineole		$C_{10}H_{18}O$	154.249 g/mol
Euqenol		$C_{10}H_{12}O_2$	164.2 g/mol
Pinene		$C_{10}H_{16}$	136.24 g/mol
methyl cinnamate		$C_{10}H_{10}O_2$	162.185 g/mol
β -bisabolene		$C_{15}H_{24}$	204.35 g/mol
β -sesquiphelandrene		$C_{15}H_{24}$	204.35 g/mol
β -elemene		$C_{15}H_{24}$	204.35 g/mol

สารสกัดที่ได้นี้ ได้มีรายงานก่อนหน้านี ถึงความสามารถในการออกฤทธิ์ต่อการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราได้(บัญญัติ, 2518) โดยมีผลต่อผนังเซลล์ของเชื้อรา จากผลการทดลองที่ความเข้มข้นเดียวกัน พืชชนิดเดียวกันการสกัดสารด้วยวิธีต้มกลั่นสารสกัดที่ได้มีประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญของเส้นใยได้ดีกว่าการสกัดแบบใช้ตัวทำละลาย แสดงว่าวิธีการต้มกลั่นเป็นวิธีที่เหมาะสมในการสกัดน้ำมันหอมระเหยสามารถสกัดองค์ประกอบต่างๆ และได้น้ำมันหอมระเหยที่มีความบริสุทธิ์มากกว่าการสกัดน้ำมันหอมระเหยด้วยตัวทำละลาย ทั้งนี้ความสามารถของสารสกัดจากพืชกลุ่มขิงข่าและกระเทียมที่ได้จะสามารถกำจัดวัชพืชได้มากนักน้อยเพียงใดจะเป็นการดำเนินการในปีที่ 2 ต่อไป

4.2 การสังเคราะห์สารเคมีจากสะเดา

งานส่วนนี้เป็นการพัฒนาแนวทางในการผลิตสารเคมีกำจัดวัชพืชจากธรรมชาติ โดยในการผลิตสารกำจัดวัชพืชที่เป็นสารสกัดจากพืช (bioherbicides) พืชที่ใช้นำมาสกัดประกอบด้วยพืชในงานส่วนนี้ คือ สะเดา

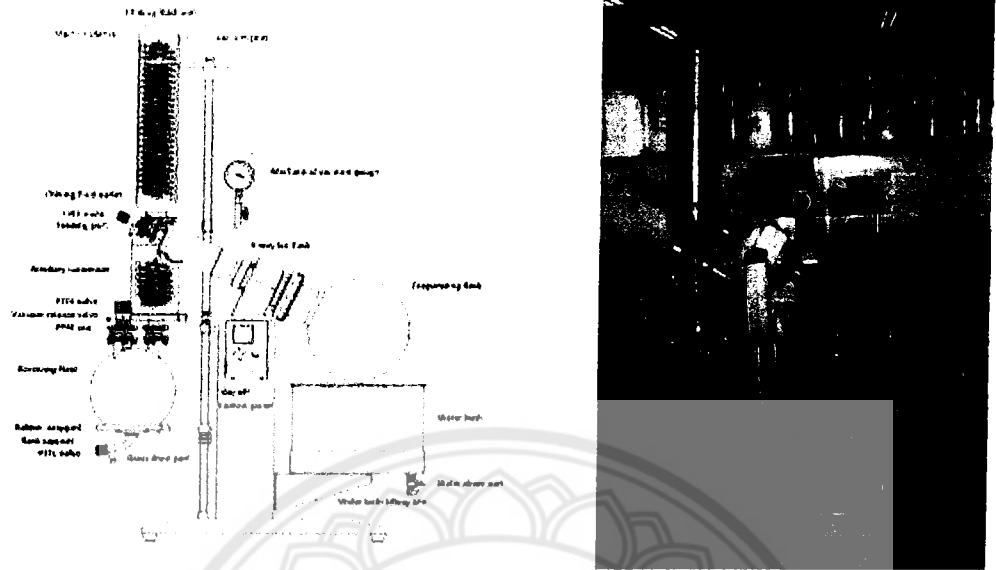


รูปที่ 4.5 สะเดาที่ใช้ในการสกัดในงานวิจัย

4.2.1 การดำเนินการสกัดสะเดาเพื่อใช้งาน

ในการทดลองชุดแรกนี้ เป็นการสังเคราะห์สารเคมีกำจัดวัชพืชจากสารสกัดจากพืช (bioherbicides) จาก การสกัดสะเดา โดยมีขั้นตอน ประกอบด้วย

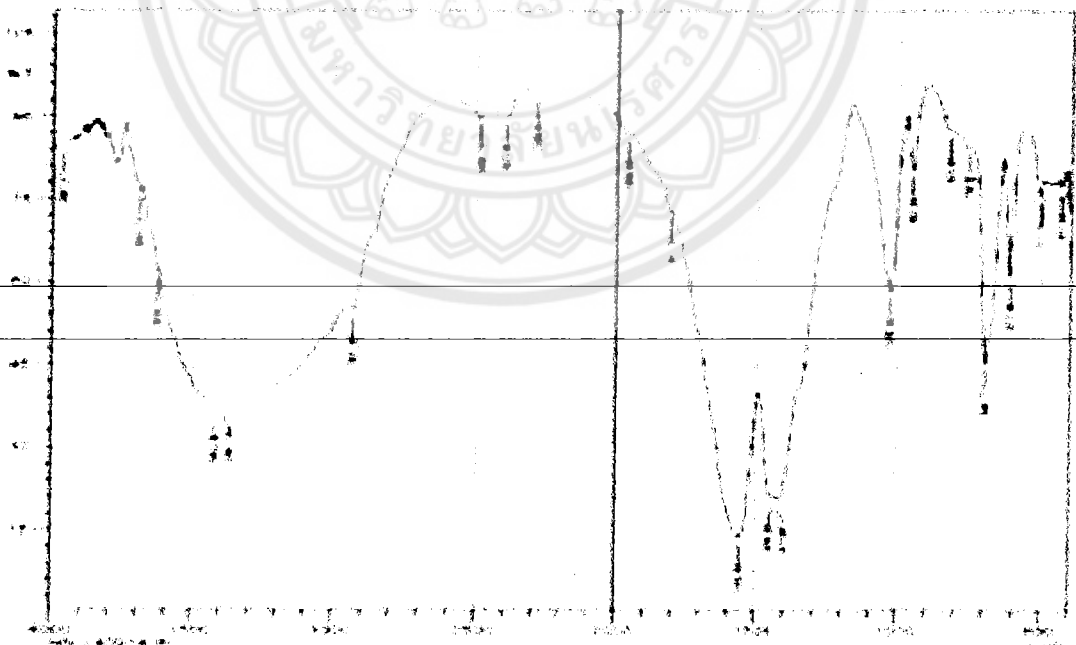
- การนำเมล็ดสะเดา 1 กิโลกรัมมาล้างน้ำกลั่น ผึ่งให้แห้งและนำมาหั่นให้ละเอียด
- นำเมล็ดสะเดามาแช่ใน hexane 48 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำมากรอง
- นำมาสกัดน้ำมันระเหยด้วยวิธีการสกัดด้วยไอน้ำ (hydro distillation) ใช้ acetone เป็นตัวทำละลาย
- ให้ความร้อนในการสกัด. 80-100 องศาเซลเซียส ไอน้ำที่แทรกอยู่กับพืชระหว่างการกลั่นจะเป็นตัวพาน้ำมันระเหยจากพืชไปยัง condenser แล้วกลั่นตัวเป็นของเหลว
- ระเหยตัว ทำละลายออกโดยใช้ rotary evaporator
- เก็บสารสกัดที่ได้ไปเก็บโดยแช่แข็งเพื่อใช้ทดสอบตรวจวัดสาร antibiotics เป็น active ingredient



รูปที่ 4.6 การใช้ rotary evaporator ในการดำเนินการสกัดสะเดา

4.2.2 ผลการสกัดสารทดสอบ

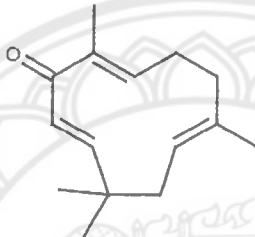
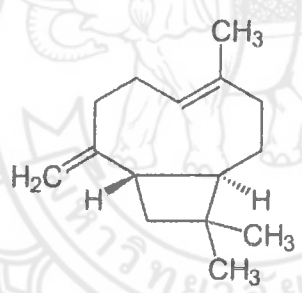
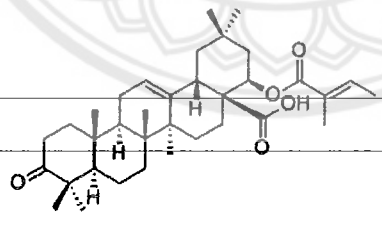
ผลจากการทดลองพบว่าการสกัดในสะเดา ได้น้ำสกัดที่มีสาร antibiotics เป็น active ingredient โดยมีผลการวัดสารสกัดที่ได้ ดังนี้ สารองค์ประกอบที่พบมากที่สุดในน้ำมันหอมระเหยสะเดา คือ zerumbone, β -caryophyllene และ lantadene ดังแสดงในรูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.7 FTIR ของสารสกัดที่ได้จากน้ำสกัดจากการสกัดสะเดา ซึ่งแสดงตำแหน่งของสาร active ingredient

จากการศึกษาในมอดข้าวเปลือก (*Rhizopertha dominica* F) น้ำมันสะเดามีการนำมาใช้ประโยชน์ในการป้องกันกำจัดแมลงได้มากกว่าร้อยละ (National Research Council, 1992) โดยมีลักษณะการเกิดพิษกับแมลงหลายรูปแบบ จากการศึกษาสังเกตเห็นว่าเมล็ดข้าวโพดที่คลุกด้วยน้ำมันสะเดาจะมีลักษณะสั้น มันกว่าเมล็ดที่คลุกน้ำมันหอมระเหย ซึ่งลักษณะดังกล่าวอาจจะเป็นเหตุผลหนึ่งที่ทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการยับยั้งไม่ให้แมลงวางไข่ ทั้งนี้ความสามารถของสารสกัดสะเดาที่ได้จะสามารถกำจัดวัชพืชได้มากน้อยเพียงใดจะเป็นการดำเนินการในปีที่ 2 ต่อไป

ตารางที่ 4.2 active ingredient ที่ได้จากการสกัดสะเดา

ชื่อ	ลักษณะโมเลกุล	สูตรโครงสร้าง	น้ำหนักโมเลกุล
Zerumbone		$C_{15}H_{22}O$	218.33 g/mol
β -caryophyllene		$C_{15}H_{24}$	204.36 g/mol
Lantadene		$C_{35}H_{52}O_5$	552.8 g/mol

4.3 การสังเคราะห์สารเคมีจากยูคาลิปตัส

งานส่วนนี้เป็นการพัฒนาแนวทางในการผลิตสารเคมีกำจัดวัชพืชจากธรรมชาติ โดยในการผลิตสารกำจัดวัชพืชที่เป็นสารสกัดจากพืช (bioherbicides) พืชที่ใช้นำมาสกัดประกอบด้วยพืชในงานส่วนนี้ คือ ยูคาลิปตัส



รูปที่ 4.8 ยูคาลิปตัสที่ใช้ในการสกัดในงานวิจัย

4.3.1 การดำเนินการสกัดใบยูคาลิปตัสเพื่อเป็นใช้งาน

ในการทดลองชุดแรกนี้ เป็นการสังเคราะห์สารเคมีกำจัดวัชพืชจากสารสกัดจากพืช (bioherbicides) จากการสกัดยูคาลิปตัส โดยมีขั้นตอน ประกอบด้วย

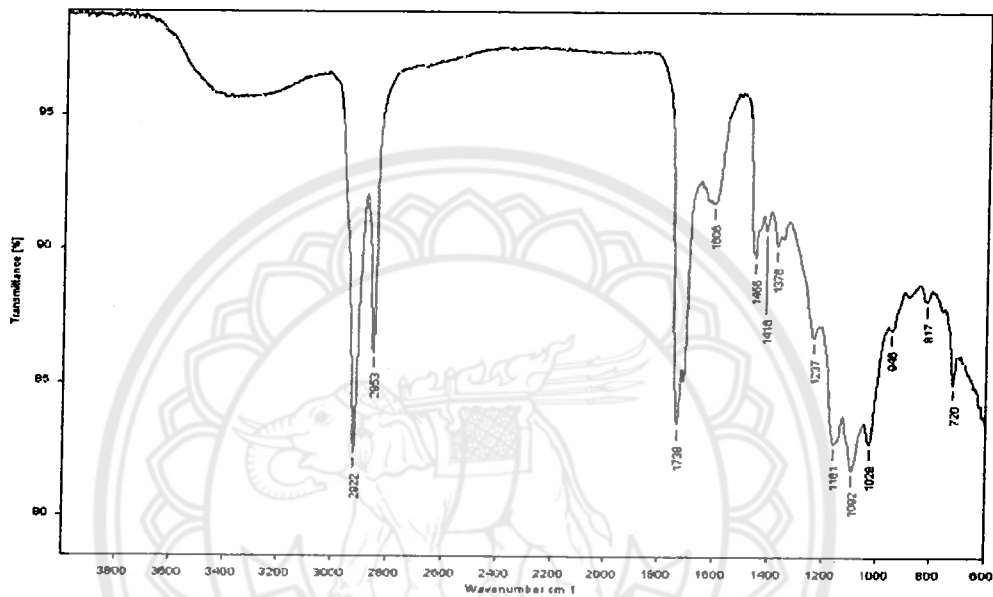
- ใช้ใบยูคาลิปตัส ประมาณ 1 กิโลกรัมในการสกัดให้ได้น้ำมันยูคาลิปตัสที่มี active ingredient นำไปใช้งานต่อได้
- นำใบยูคาลิปตัสผ่านกระบวนการ
- การสกัดน้ำมันหอมระเหยใช้วิธีการกลั่นด้วยไอน้ำ (steam distillation) โดยใช้เอทานอลที่ความเข้มข้น 4-10 เปอร์เซ็นต์ (v/v)
- ให้ความร้อนในการสกัด. 80-100 องศาเซลเซียส ไอน้ำที่แทรกอยู่กับพืชระหว่างการกลั่นจะเป็นตัวพาน้ำมันระเหยจากพืชไปยัง condenser แล้วกลั่นตัวเป็นของเหลว
- ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง
- น้ำมันจะแยกตัวออกจากน้ำโดยที่น้ำมันจะลอยอยู่ด้านบนและน้ำจะอยู่ด้านล่าง
- เก็บน้ำมันระเหยที่แยกตัวออกมาวัดปริมาณ น้ำมันที่ได้ไปเก็บโดยแช่แข็งเพื่อใช้ทดสอบตรวจวัดสาร antibiotics เป็น active ingredient



รูปที่ 4.9 การดำเนินการสกัดยูคาลิปตัสและน้ำมันระเหยที่ได้

4.3.2 ผลการสกัดสารทดสอบ

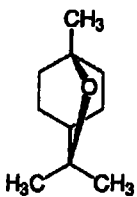
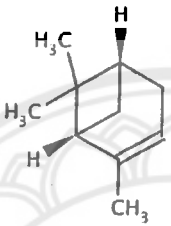
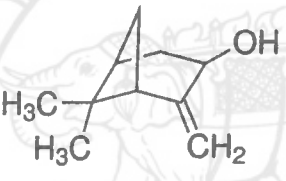
ผลจากการทดลองพบว่าการสกัดใบยูคาลิปตัสนั้น จะได้น้ำสกัดที่มีสาร antibiotics เป็น active ingredient โดยมีผลการวิเคราะห์ที่ได้จาก FTIR แสดงในรูปที่ 4.10 โดยมีสารองค์ประกอบที่พบมากที่สุดใต้น้ำมันหอมระเหยยูคาลิปตัส คือ 1,8-cineol, α -pinene และ L-pinocarveol โดยสารแต่ละชนิดมีลักษณะเฉพาะดังตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.10 FTIR ของสารสกัดที่ได้จากน้ำสกัดจากการสกัดใบยูคาลิปตัส ซึ่งแสดงตำแหน่งของสาร active ingredient

งานวิจัยที่ผ่านมารายงานว่าน้ำมันหอมระเหยจากใบยูคาลิปตัส (*E. camaldulensis*) ที่อัตราความเข้มข้น 135 ไมโครลิตรต่อลิตรของอากาศ มีผลทำให้เปอร์เซ็นต์การตายต่อตัวเต็มวัยของมอดแป้งเท่ากับ 86 เปอร์เซ็นต์ และเปอร์เซ็นต์การตายต่อตัวเต็มวัยของด้วงงวงข้าวและหนอนวัยสุดท้ายของหนอนผีเสื้อข้าวโพด เท่ากับ 94 เปอร์เซ็นต์ Tunc และ Sahinkaya (1998) พบว่าไอระเหยของน้ำมันหอมระเหยจากยูคาลิปตัส (*E. camaldulensis*) มีความเป็นพิษต่อเพลี้ยอ่อนฝ้าย (*A. gossypii*) และไรแมงมุมแดง (*T. cinnabarinus*) ทั้งนี้ความสามารถของสารสกัดยูคาลิปตัสที่ได้จะสามารถกำจัดวัชพืชได้ไม่น้อยเพียงใดจะเป็นการดำเนินการในปีที่ 2 ต่อไป

ตารางที่ 4.3 active ingredient ที่ได้จากการสกัดยูคาลิปตัส

ชื่อ	ลักษณะโมเลกุล	สูตรโครงสร้าง	น้ำหนักโมเลกุล
1,8-cineol		$C_{10}H_{18}O$	154.24
α -pinene		$C_{10}H_{16}$	136.23
L-pinocarveol		$C_{10}H_{16}O$	152.23

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย

จากการดำเนินการวิจัยสามารถสรุปผลในการดำเนินการวิจัยได้ดังนี้

1) การสังเคราะห์สารเคมีจากกลุ่มขิง ข่า กระเทียม

สารที่สกัดได้จากพืชสามชนิดโดยวิธีการต้มกลั่นโดยไม่ใช้สารตัวทำละลาย พบว่ามีสารประกอบหลักคือ methyl chavicol ในขณะที่น้ำมันหอมระเหยที่สกัดได้จากพืชสามชนิดโดยวิธีการต้มกลั่นโดยใช้ตัวทำละลายพบ cineol, euqenol, pinene และ cadinene methyl cinnamate เป็นสารประกอบหลัก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา (กฤตিকা, 2548) นอกจากนี้ยังพบสารประกอบ volatile compounds ที่สำคัญอีกหลายชนิด สารสำคัญได้แก่ 1, 8-cineole, β -bisabolene, β -sesquiphelandrene และ β -elemene นอกจากนี้ยังพบสารในกลุ่ม phenolic compound อีกด้วย

2) การสังเคราะห์สารเคมีจากสะเดา

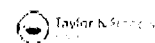
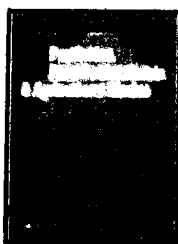
ในการสกัดในสะเดา ได้น้ำสกัดที่มีสาร antibiotics เป็น active ingredient โดยมีผลการวัดสารสกัดที่ได้ ดังนี้ สารองค์ประกอบที่พบมากที่สุดในน้ำมันหอมระเหยสะเดา คือ zerumbone, β -caryophyllene และ lantadene

3) การสังเคราะห์สารเคมีจากยูคาลิปตัส

ในการสกัดใบยูคาลิปตัสนั้น จะได้น้ำสกัดที่มีสาร antibiotics เป็น active ingredient โดยมีสารองค์ประกอบที่พบมากที่สุดในน้ำมันหอมระเหยยูคาลิปตัส คือ 1,8-cineol, β -pinene และ L-pinocarveol

ทั้งนี้สารสกัดจากพืชทั้งสามกลุ่มมีแนวโน้มสูงในการกำจัดศัตรูพืชได้เป็นอย่างดี ซึ่งควรมีการสนับสนุนในการดำเนินการวิจัยในปีที่ 2 ต่อไป





Journal of Environmental Science and Health, Part B
Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes

ISSN: 0360-1234 (Print) 1532-4109 (Online) Journal homepage: <https://www.tandfonline.com/loi/lesb20>

Similarities and differences in adsorption mechanism of dichlorvos and pymetrozine insecticides with coconut fiber biowaste sorbent

Quach An Binh, Dondej Tungtakanpoung & Puangrat Kajitvichyanukul

To cite this article: Quach An Binh, Dondej Tungtakanpoung & Puangrat Kajitvichyanukul (2019): Similarities and differences in adsorption mechanism of dichlorvos and pymetrozine insecticides with coconut fiber biowaste sorbent, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, DOI: [10.1080/03601234.2019.1674593](https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1674593)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1674593>



Published online: 14 Oct 2019.



[Submit your article to this journal](#)



[View related articles](#)



[View Crossmark data](#)

Similarities and differences in adsorption mechanism of dichlorvos and pymetrozine insecticides with coconut fiber biowaste sorbent

Quach An Binh^{a,b}, Dondaj Tungtakanpoung^c, and Puangrat Kajitvichyanukul^{a,c}

^aCenter of Excellence on Environmental Research and Innovation, Faculty of Engineering, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand; ^bFaculty of Applied Sciences-Health, Dong Nai Technology University, Dong Nai, Vietnam; ^cDepartment of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

ABSTRACT

In this study, the similarities and differences of the adsorption mechanisms between dichlorvos and pymetrozine and coconut fiber biowaste sorbent (CF-BWS) were investigated. CF-BWS was produced using the slow pyrolysis process at 600 °C for 4 h. HCl acid modification was used to improve the specific surface area. The properties of CF-BWS were analyzed by SEM, FT-IR, BET, and pHpzc. The adsorption kinetics of dichlorvos and pymetrozine on the CF-BWS were well explained by the pseudo-second-order model. The adsorption isotherms for both insecticides were followed the Langmuir isotherm. The difference in molecular structures and surface chemistry caused the difference in adsorption mechanisms of both insecticides. The pore-filling and the hydrophobic interactions were the key mechanisms for both insecticide adsorptions. However, the π - π electron donor-acceptor interaction played the major role in the pymetrozine adsorption but hardly impacted on the adsorption of dichlorvos. The hydrogen bonding mechanism was pronounced in the pymetrozine adsorption, but it had little influence on the dichlorvos adsorption. The CF-BWS is exhibited as an excellent material for the removal of both pollutants and has high potential to be used further as the adsorbent in water treatment process.

ARTICLE HISTORY

Received 20 June 2019
 Accepted 25 September 2019

KEYWORDS

Adsorbent; insecticides; pesticides; adsorption; biomass

Introduction

Adsorption process is known as a very efficient technique to reduce organic and heavy metal pollutants from water.^[1] Concerning the adsorption economy, several types of biomass have been transformed using pyrolysis, gasification, or combustion process,^[2] with the result of a high porosity and surface area of the residual carbons which have been used as the adsorbents in water treatment process. However, different temperatures and burning conditions influence the distinctive properties of a biowaste sorbent, consequently resulting in different pollutant removal efficiency. These biowaste sorbents have been used widely in pesticide removal from water with a wide range of efficiency in pollutant removal.^[3] The physico-chemical property of pesticides is one of the crucial factors affected in the performance of the adsorption process. However, less research has focused on the in-depth analysis of the adsorption mechanism in relation to the specific properties of pesticides.

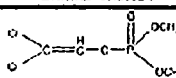
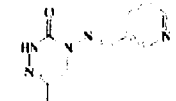
Dichlorvos (2,2-Dichlorovinyl dimethyl phosphate) and pymetrozine are insecticides with some similarity in properties but differ in major molecular structure. Dichlorvos is an organophosphate insecticide,^[4] while pymetrozine is in a group of pyridine azomethine insecticide.^[5] To date, little research has reported on the removal of dichlorvos and

pymetrozine using a biowaste sorbent.^[6,7] The molecular structures and physico-chemical properties of both chemicals are shown in Table 1. Both chemicals have comparable molecular weight and size with slightly different octanol-water partition coefficients ($\log K_{ow}$) representing the hydrophilic species. However, the major difference of both chemicals is the double bond contained in the aliphatic hydrocarbon structure of dichlorvos and the pyridine contained in the hydrocarbon structure of pymetrozine. Moreover, the pymetrozine has three acid dissociation steps,^[8] while dichlorvos has no functional groups capable for dissociation.^[9] Hence, both insecticides contain many similarities and distinctive properties, which possibly reflect the adsorption mechanism and behavior of these chemicals on a biowaste sorbent.

In this research, the adsorption behaviors and removal mechanisms of both dichlorvos and pymetrozine from aqueous solutions are the focus. This paper is aimed at discussing the similarities and distinctions in the adsorption mechanism of dichlorvos and pymetrozine corresponding with their physico-chemical properties. The coconut fiber is an abundant agriculture waste in Thailand and was used as the biowaste sorbent. This type of biowaste has been reported as an excellent sorbent with a good porosity and high specific surface area containing many functional

2 Q. A. BINH ET AL.

Table 1. Molecular structures and physico-chemical properties of dichlorvos and pymetrozine.

Insecticide	Molecular weight	Water solubility	pKa	logK _{ow}	Chemical structure	References
Dichlorvos	220.98	8.8 g/l	Not available	1.16		[4, 27, 28]
Pymetrozine	217.20	320 mg/L at pH 5 270 mg/L at pH 7 and pH 9	pKa ₁ < 1.0; pKa ₂ = 4.0; pKa ₃ = 11.4	-0.18		[4, 31, 32]

groups.^[13] The synthesis and characteristics of the sorbent measured by FT-IR, SEM, BET, and pH_{zpc} were reported. The adsorption isotherms and the kinetic adsorption models for both insecticides from the batch experiment were also included for the in-depth discussion.

Materials and methods

Chemicals

Pymetrozine (50% w/w) and dichlorvos (50% w/v) were purchased from the Syngenta company and the Big Giant company in Thailand, HCl (36.46%) from ACI Labscan company (Thailand), and NaOH (97.00%) from Ajax Finechem Pty Ltd company in Australia. All chemicals were used as received. The coconut fiber biomass was obtained from the local farms in the northern region of Thailand. All solutions were diluted using deionized water with 18 MΩcm resistivity.

Synthesis and modification of CF-BWS

The coconut fiber biomass was cut into 1 cm cubes and dried in an oven for a few hours to extrude all the moisture. Then it was transferred to a ceramic crucible and pyrolyzed in a furnace (Nabertherm, Germany) under oxygen-limited conditions, with a temperature increase of 3°C per min up to 600°C, and maintained at this designated temperature for 4h.^[14] The product from this pyrolysis was called coconut fiber-biowaste sorbent (CF-BWS).

The CF-BWS was crushed and passed through a sieve with 0.8-mm opening diameter. Acid modification (1L of 0.1 M HCl for 27 g of CF-BWS) was used to remove the minerals on the surface of the CF-BWS.^[15] The CF-BWS was washed with deionized water until the value of the pH reached neutral, and then was dried in an oven at 80°C for 8h.

Biowaste sorbent characterization

A scanning electron microscope (LEO 1455 VP model, Carl Zeiss Microscopy GmbH, England) was used to investigate the surface morphology of the CF-BWS with an acceleration voltage of 20kV, and the lowest vacuum of 10⁻⁵ pa. Tape coated with gold was used for loading the CF-BWS before SEM analyzing. The total pore volume and specific surface

area of the CF-BWS were analyzed using the BET method (Brunauer-Emmett-Teller) (TriStar II 3020, Micromeritics Instrument Corporation, GA, USA). The specific surface area was measured with N₂ adsorption at 77.3 K. All samples were degassed at 80°C for 24 hours before N₂ adsorption. The BJH model (Barrett-Joyner-Halenda) was applied to calculate the pore size distribution of the CF-BWS. The functional groups of the CF-BWS before and after the adsorption experiments were conducted using the FT-IR (Frontier, PerkinElmer, Germany) in a range of 400–4000 cm⁻¹ in the infrared spectrum. The batch method was used to determine the pH_{zpc} of the CF-BWS.^[16]

Batch adsorption-desorption experiment

The batch adsorption experiments of the dichlorvos and pymetrozine were performed. The dichlorvos and pymetrozine stock solutions were 1000 mg l⁻¹ and 200 mg l⁻¹, respectively. The initial concentrations in the range of 10–30 mg l⁻¹ for both insecticides were prepared from stock solutions. The biowaste sorbent loading was 1.5 g l⁻¹. To avoid the hydrolysis of dichlorvos at the pH higher than 4.0, the solution was adjusted by HCl acid to maintain the pH of the solution in the acidic region.^[17,18]

The adsorption experiments for both insecticides were conducted for 6 hours under dark conditions. Throughout the adsorption process, the residual concentrations of dichlorvos and pymetrozine were examined during a specific time interval. The separation of the CF-BWS and insecticide solutions before concentration analysis was done by filter paper (Whatman 42). The UV-Vis spectrometer (Genesys 10S UV-Vis spectrophotometer, Thermo Scientific, USA) was employed for the analysis of dichlorvos and pymetrozine concentrations at the wavelength of 210 nm^[19,20] and 299.2 nm,^[21] respectively. All experiments were performed in triplicate, and the error bars were include in all figures. The effect of pH on the removal efficiency of dichlorvos and pymetrozine by CF-BWS were examined and were in the range of 2.0–4.0 and 0.7–12.0, respectively.

The desorption behavior of both insecticides was performed in a similar manner to the adsorption method. After dichlorvos and pymetrozine were loaded on the CF-BWS, the CF-BWS was separated by Whatman filter paper 42 and dried in an oven 50°C, for 6–10 hours. Then, 0.15 g of the CF-BWS was shaken with 150 ml of deionized water in a 250-ml conical flask. The pH of the DI water before

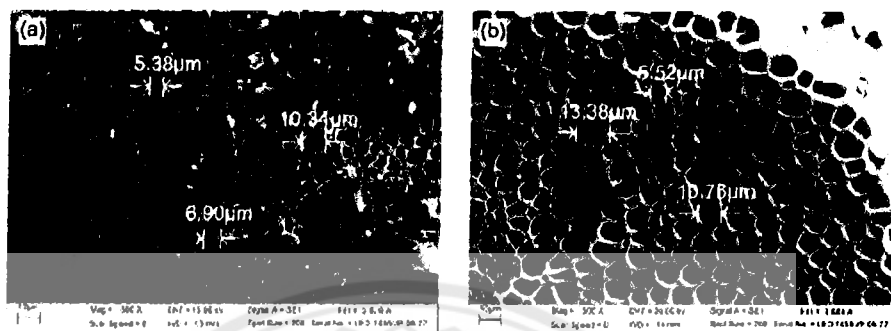


Figure 1. SEM micrograph of CF-BWS: (a) Non-modified, (b) HCl acid modification.

desorption was adjusted to a similar value to the adsorption processes.^[22]

The amount of insecticide desorption was estimated using the equation below:

$$q_d = \frac{C_d}{m_2} V_2 \quad (1)$$

where, q_d (mg g^{-1}) is the amount of insecticide desorbed; C_d (mg l^{-1}) is the concentration of insecticide in solution after desorption; m_2 (g) is the mass of CF-BWS after insecticide adsorption; V_2 (L) is the volume of solution used for the desorption process.^[22]

Kinetic study and adsorption isotherm

For kinetic and adsorption isotherm, the amounts of adsorbed insecticide on the

CF-BWS were evaluated using the equations below:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{W} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (3)$$

where, q_t and q_e (mg g^{-1}) are the amounts of insecticides that were adsorbed onto the CF-BWS at time t and at equilibrium time e ; V (L) is the volume of insecticide solutions; C_0 , C_t , and C_e (mg l^{-1}) are the insecticide concentrations in the solutions at $t = 0$, $t = t$, and $t = e$, respectively; W (g) is the mass of CF-BWS used.^[23,24]

The Langmuir and Freundlich isotherms were applied to simulate the adsorption isotherms of the insecticides and CF-BWS:

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

where, Q_0 (mg g^{-1}) is the capacity of the maximum monolayer coverage; K_L (l/mg) is the Langmuir isotherm constant; K_f ($\text{mg g}^{-1}(\text{mg l}^{-1})^n$) is the constant of the

Freundlich isotherm which illustrates the adsorption capacity, and n equals the adsorption intensity.^[24]

For the adsorption kinetic study, the pseudo-first-order (PFO) and the pseudo-second-order (PSO) models were used. The PFO and PSO models show the kinetics of the solid solution system, which follows the principle of mononuclear sorption, and binuclear sorption, respectively.^[24] The calculation formulae of the adsorption kinetics are described below:^[25]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

where, k_1 (h^{-1}) and k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$) are the PFO and the PSO rate constants, respectively.

Results and discussions

Characterizations of coconut fiber blowaste sorbent

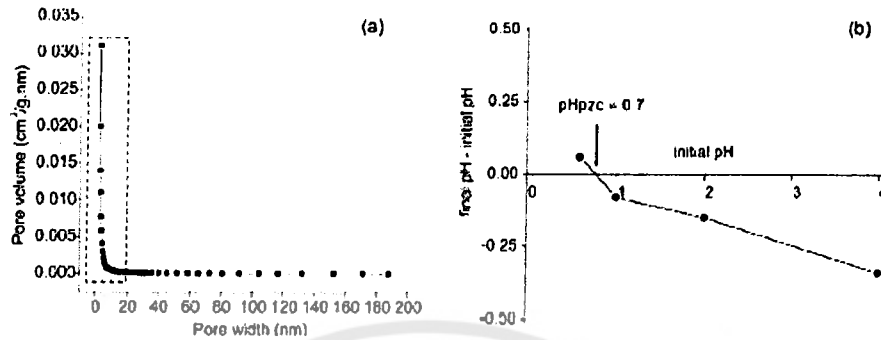
The surface morphology of the CF-BWS synthesized at 600°C for 4h was shown in the SEM micrograph (Fig. 1). The tiny pores and heterogeneous pores were found on the surface area of the CF-BWS modification (Fig. 1b). The pores of the surface morphology of the CF-BWS were longitudinal, and the diameter ranges were approximately from 5.38 to 13.38 μm . The morphology of the CF-BWS consists of heterogeneous, longitudinal, tiny pores, which can bring about the high capacity adsorption of pollutants. Figure 1a depicts the residual minerals on the surface of non-modified CF-BWS. These pores can be blocked by the minerals, which leads to a decrease in the specific surface area of the CF-BWS. Hence, the mineral removal by HCl acid washing significantly improves the porosity and the surface area of the CF-BWS.^[15] The specific surface area (SSA) of CF-BWS was $402.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and the total pore volume (TPV) was $0.151 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Figure 2a illustrates the various pore size distributions of the CF-BWS. The pore size of the micropores ($< 2 \text{ nm}$) and the narrow mesopores (2–20 nm) of the CF-BWS were 17.40, 69.22%, respectively. The effective uptake of adsorbate was influenced by the pore size of the

2 SB
611
.5
อนันต์
2562
1051990



สำนักหอสมุด

4 Q. A. BINI ET AL.



20 พ.ค. 2565

Figure 2. Surface characteristics of CF-BWS: (a) Pore size distribution and (b) pH_{pzc} of the CF-BWS surface.

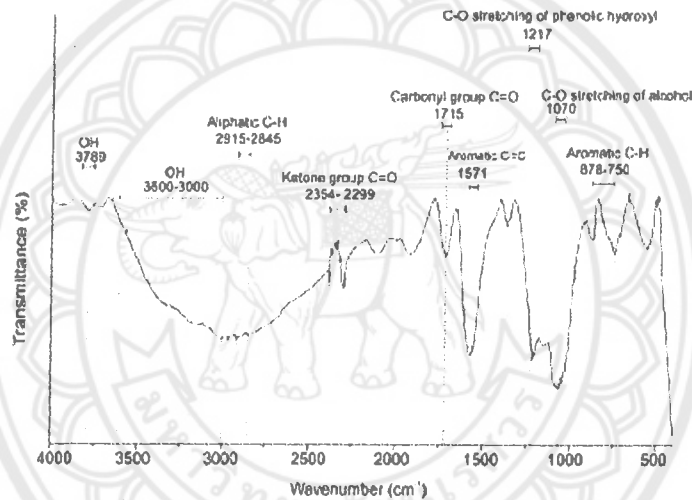


Figure 3. The functional group analysis of the CF-BWS.

adsorbent material.^[26] The pH_{pzc} of CF-BWS was 0.7 (Fig. 2b). The positive or negative charge on the sorbent surface relies mainly on this pH_{pzc} . If the solution pH is higher than this pH_{pzc} , the sorbent surface tends to be negatively charged. On the contrary, if the CF-BWS presented in the solution with the pH lower than the pH_{pzc} , the positive charges of the sorbent are predominant.^[14]

The FT-IR spectrum (Fig. 3) shows the characteristic analysis of the eight main functional groups of the CF-BWS. The 1217 cm^{-1} peak represented the C-O stretching of OH (phenolic hydroxyl).^[27] The band at 1070 cm^{-1} was assigned to the C-O stretching of alcohol.^[28] Peaks between 878 and 750 cm^{-1} were attributed to the aromatic C-H, revealing that the aromatic benzene rings did exist on the CF-BWS surfaces.^[22] The peaks between 2915 and 2845 cm^{-1} were assigned to C-H stretching of the alkyl group.^[29] The 3000 – 3600 cm^{-1} peak regions and the peak at 3789 cm^{-1} represented the OH (hydroxyl group) stretching vibrations.^[30] The 1715 cm^{-1} peak was attributed to the carbonyl

group (C=O) showing the existence of ketone, carboxylic acid, and ester.^[23] The 2354 and 2299 cm^{-1} peaks represented the presence of the ketone groups (C=O).^[31] The 1571 cm^{-1} band was assigned to the aromatic C=C.^[32] In summary, the surface of the CF-BWS contained the ketone, carbonyl, aromatic organic molecules, and the hydroxyl functional groups.

Adsorption-desorption of dichlorvos and pymetrozine

Referring to the physico-chemical properties of dichlorvos and pymetrozine, the pymetrozine has three acid dissociation steps, while dichlorvos has no functional groups capable for dissociation. The first pymetrozine acid dissociation occurred at pH 0.7, the second acid dissociation was around pH 3.0–4.0, and the last acid dissociation was about pH 10.0–12.0.^[6] No acid dissociation occurred for dichlorvos. In addition, the hydrolysis of dichlorvos occurs at pH higher than 4.0 with the formation of dichlorvinylmethyl

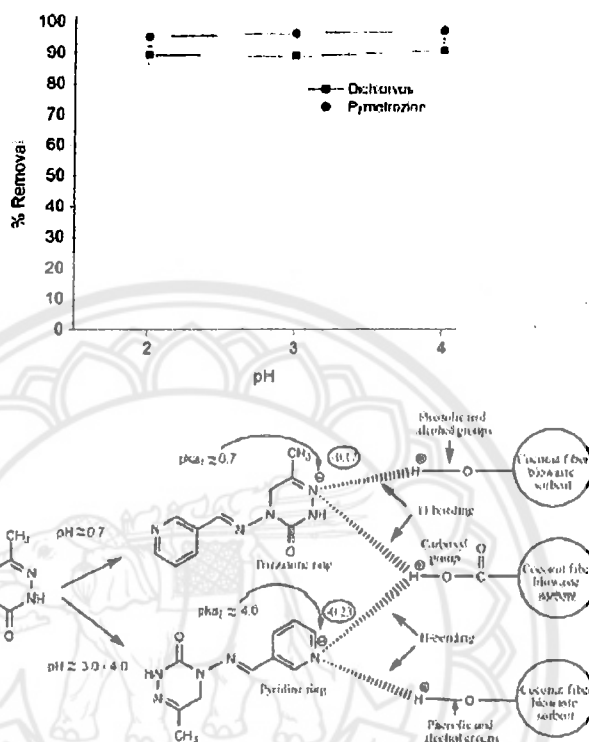


Figure 4. Adsorption of dichlorvos and pymetrozine on CF-BWS surface: (a) effect of pH on the adsorption performance and (b) electrostatic force between pymetrozine and CF-BWS at acidic pH.

phosphoric acid and dimethyl phosphoric acid.¹¹⁷¹ Thus, the effect of pH on the adsorption of dichlorvos and pymetrozine on CF-BWS was conducted at pH lower than 4.0, and the results are shown in Figure 4a. The removal percentages of both insecticides are relatively high in the acidic solution. Approximately 90% of dichlorvos initial concentration was adsorbed on the surface of the CF-BWS. Slightly higher in percentage removal than the dichlorvos, 95–96% of the pymetrozine initial concentration was removed. Although the surface chemistry, such as the acid dissociation of pymetrozine and the electrostatic attraction, is largely involved with the adsorption of both insecticides in this acid region, less effects of pH on the adsorption of both insecticides were observed. Recalling that the pH_{pzc} of the CF-BWS was 0.7 and all experiment solutions were conducted at a pH higher than this pH_{pzc} , the attractive force between the negatively charged surface of CF-BWS and the protonated pyridine or triazinone ring of the pymetrozine possibly played the major role causing the H-bonding between the adsorbate and adsorbent in this adsorption process (Fig. 4b). On the contrary, there are no functional groups in the dichlorvos capable for dissociation; pH has a very limited impact on the adsorption of dichlorvos on the CF-BWS. The maximum adsorption capacity of dichlorvos on the CF-BWS was 90.9 mg g⁻¹. For

the pymetrozine, the maximum adsorption capacity (Q_e) obtained from the CF-BWS was 19.04 mg g⁻¹ at pH 4 which was slightly different from 22.0 mg/g maximum adsorption capacity from Brewer's spent grain.¹¹⁷¹

The desorption behaviors of dichlorvos and pymetrozine were conducted after the adsorption process and the results are shown in Table 2 and Figure 5. The desorption of both insecticides reached equilibrium within 15 min. The amounts of desorbed dichlorvos, expressed as a percentage of the initial sorbed amount, varied between 0.72 and 1.12% at pH 2–4, while those of pymetrozine varied in the range of 0.12–0.58% at pH 2–12. Both chemicals showed a strong attachment with the CF-BWS during the adsorption process resulting in insignificant desorption on the surface of the CF-BWS.

Adsorption thermodynamic of dichlorvos and pymetrozine

The effect of temperature on dichlorvos and pymetrozine adsorption by CF-BWS was examined at various temperatures (25, 35, and 45°C). This experiment was performed to estimate the feasibility and exothermic or endothermic reaction of the adsorption process. The equations of the thermodynamic parameters are summarized as below:^(30,33)

Table 2. Percentage of desorption of dichlorvos and pymetrozine in different pH conditions.

Insecticide	pH	Concentration for adsorption	q_e (mg g ⁻¹)	q_d (mg g ⁻¹)	% Desorption
Dichlorvos	2.0	30 mg L ⁻¹	17.87	0.200	1.12
	3.0		17.78	0.140	0.78
	4.0		18.12	0.130	0.72
Pymetrozine	2.0	30 mg L ⁻¹	18.97	0.052	0.27
	4.0		19.04	0.023	0.12
	6.0		19.00	0.025	0.13
	8.0		18.90	0.030	0.16
	10.0		18.87	0.063	0.33
	12.0		17.23	0.101	0.58

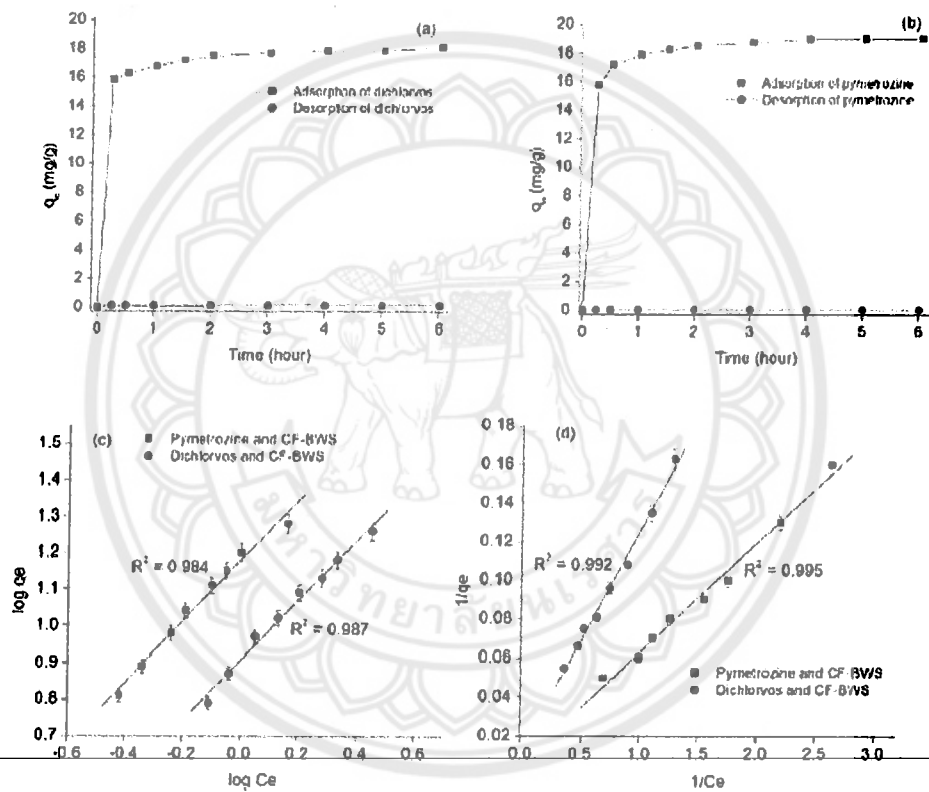


Figure 5. Adsorption and desorption equilibrium curves of dichlorvos and pymetrozine from the nuts of CF-BWS after adsorption concentration of dichlorvos and pymetrozine performing in adsorption: 30 mg L⁻¹, pH = 4.0.

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \tag{8}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \tag{9}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \tag{10}$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \tag{11}$$

where, K_c (L/g) is the adsorption equilibrium constant; ΔG° (kJ mol⁻¹) is the standard free energy; R (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) is the gas constant; ΔH° (kJ mol⁻¹) is standard enthalpy; ΔS° (J mol⁻¹ K⁻¹) is standard entropy; ΔH° and ΔS° are the slopes and intercepts of the plot of $\ln K_c$ against $1/T$.^[30,33]

Table 3. Thermodynamic parameters of dichlorvos and pymetrozine adsorption onto CF-BWS.

Insecticide	Temperature (°C)	ΔG° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Dichlorvos	25	-457	-408	15.52
	35	-5.66		
	45	-7.15		
Pymetrozine	25	-5.83	-3.29	13.37
	35	-6.80		
	45	-8.06		

Thermodynamic adsorption of both insecticides is shown in Table 3. The negative values of ΔG° confirmed that the adsorption processes of dichlorvos and pymetrozine onto CF-BWS were spontaneous in nature,^[34] and these values were increased with increasing temperatures. The adsorptions of both insecticides were an exothermic process with the same range of negative ΔH° values as of -3.29 and -4.08 (kJ mol⁻¹). The higher temperature can create the randomness of the adsorption at the solid-liquid interface of the CF-BWS and the insecticide solution. Thus, the high temperature has a high tendency in enhancing the adsorption performance of both dichlorvos and pymetrozine.

Adsorption Isotherm and kinetics of dichlorvos and pymetrozine

The adsorption isotherms of the CF-BWS for dichlorvos and pymetrozine were conducted. The calculated parameters for

Table 4. The isotherm model parameters of dichlorvos and pymetrozine were adsorbed onto the CF-BWS.

Insecticides	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm		
	Q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	K_f (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n}	$1/n$	R^2
Dichlorvos	90.9	0.09	0.0004	0.992	7.99	0.843	0.987
Pymetrozine	94.4	0.20	0.0004	0.995	15.00	0.819	0.984

both Langmuir and Freundlich adsorption isotherms are shown in Table 4 and Figure 5. From the Langmuir isotherm, the capacities of the maximum monolayer coverage, Q_m , were 90.9 and 94.4 mg g⁻¹ for dichlorvos and pymetrozine, respectively. From the Freundlich isotherm, the adsorption capacities as illustrated by K_f were 7.99 and 15.0 (mg g⁻¹)(mg L⁻¹)^{-1/n} where $1/n$ was 0.843 for dichlorvos and 0.819 for pymetrozine, respectively. However, the coefficients of determination, R^2 , from the Langmuir isotherm were much higher than those from the Freundlich isotherm model for both dichlorvos and pymetrozine adsorption. Thus, the adsorption behaviors of both insecticides followed the Langmuir isotherm which describes the monolayer adsorption of dichlorvos, and the pymetrozine on the surface of the CF-BWS. This monolayer adsorption of dichlorvos was also similar to that previously reported by Ogwuche et al., for the adsorption of dichlorvos on activated carbon derived from *Hyphaene thebaica* nut shells with the maximum monolayer coverage (Q_m) - 15.67 mg g⁻¹.^[6]

To estimate the adsorption kinetics, the PFO and PSO models were applied to the experimental adsorption data (Fig. 6). The parameters of the two kinetic models were compared with adsorption capacities, rate constants, and R^2 values as shown in Table 5. The adsorption of the insecticides onto the CF-BWS was more suitable for the PSO model. This was evidenced by the R^2 values (correlation

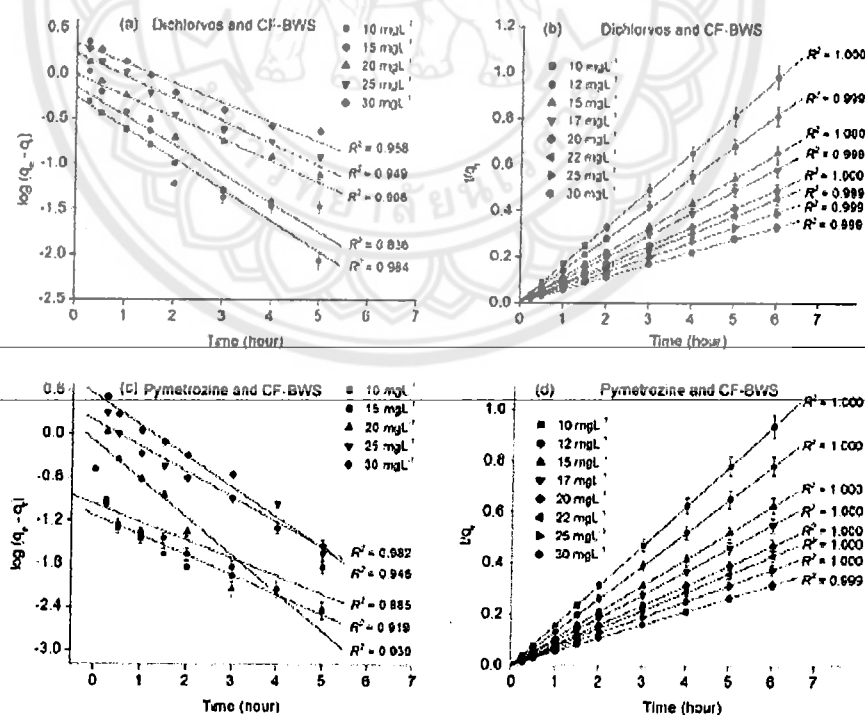


Figure 6. Adsorption kinetics of the two insecticides adsorbed onto the CF-BWS: Pseudo-first order model (a) and (c); Pseudo-second order model (b) and (d).

Table 5. The parameters of the PFO and PSO models for the adsorption of insecticides onto the CF-BWS.

Insecticides	Initial conc. (mg L ⁻¹)	q _e exp. (mg g ⁻¹)	The parameters of pseudo-first-order			The parameters of pseudo-second-order		
			q _e calc. (mg g ⁻¹)	k ₁ (hour ⁻¹)	R ²	q _e calc. (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ hour ⁻¹)	R ²
Dichlorvos	10	6.15	0.57	0.85	0.998	6.17	4.40	1.000
	20	12.28	1.05	0.60	0.916	12.34	1.87	1.000
	30	18.12	2.16	0.48	0.951	18.24	0.81	0.999
Pymetrozine	10	6.41	0.09	1.03	0.875	6.42	32.37	1.000
	20	12.80	1.35	1.82	0.994	12.85	3.94	1.000
	30	19.04	3.13	0.90	0.966	19.21	0.79	1.000

Table 6. The specific surface area (SSA) and the total pore volume (TPV) of the CF-BWS before and after dichlorvos and pymetrozine adsorption.

CF-BWS	SSA (m ² g ⁻¹)	TPV (cm ³ g ⁻¹)	Occupied in TPV (%)
Before adsorption	402.4	0.151	—
After dichlorvos adsorption	161.8	0.063	58.27
After pymetrozine adsorption	185.2	0.072	52.31

coefficients) of the PSO model which were higher than the R² values of the PFO model (Table 5 and Fig. 6). This PSO adsorption kinetic was also reported on the dichlorvos adsorption onto activated carbon derived from *H. thebaica* nut shells.¹⁶ The PSO model can be explained by the chemical interaction which includes covalent bonding forces, ion exchange, and the exchange of electrons.¹³⁵ In this study, the functional groups of the CF-BWS causing the PSO adsorption kinetic were tentatively alcohol, phenol, carboxylic acid, carbonyl, ketone, and aromatic hydrocarbons.

Adsorption mechanism of dichlorvos and pymetrozine

Based on the different structures of dichlorvos and the pymetrozine molecules, the functional groups and the porosities on the CF-BWS demonstrated the similarities and distinctions in the adsorption mechanisms of the two insecticides onto CF-BWS.

Pore-filling mechanism

The high pore volume distribution in micropores (<2 nm) and narrow mesopores (2–20 nm) of the CF-BWS were 17.40% and 69.22%, respectively. The calculated molecular sizes of dichlorvos and pymetrozine from ChemBio3D software¹³⁶ are approximately (0.76 × 0.26 × 0.61 nm) and (1.11 × 0.19 × 0.56 nm), respectively. Considering the pore size of the CF-BWS, the diameter ranges were approximately from 5.38 to 13.38 μm. Apparently, the molecular structure of the two insecticides are close to the pore size of the CF-BWS, and, thus, both insecticides can be diffusal into the micropores and narrow mesopores of the adsorbent. In addition, the specific surface area of CF-BWS was also reduced after the adsorption of the two insecticides was confirmed (Table 6). The pore-filling of dichlorvos and pymetrozine in the micropores and narrow mesopores of CF-BWS is one of the adsorption mechanisms in the adsorption process. This mechanism has also been previously reported in that the effective uptake of adsorbate was influenced by the pore size of the adsorbent material.¹²⁶

Hydrogen bonding (H-bonding)

The surface chemistry of the investigated insecticides and the CF-BWS plays an important role in the attractive interaction of the bonded hydrogen atom and another electro-negative atom for hydrogen bonding consideration. For the CF-BWS, the pK_a was 0.7 and, at the solution pH higher than this pK_a, the negative charge of the proton tentatively covered on the surface of the materials. For pymetrozine, as its first acid dissociation occurred at pH 0.7 and the second acid dissociation was around pH 3.0–4.0,¹⁸ there was high occurrence in the hydrogen bonding between pymetrozine and CF-BWS. While dichlorvos has no functional groups capable for dissociation, the hydrogen bonding between dichlorvos and CF-BWS was less comparable with that between pymetrozine and CF-BWS.

The H-bonding interaction can also occur from the interaction between the oxygen containing functional group of the insecticides and the hydrogen in the carboxylic acid, and the phenolic groups of CF-BWS. From the FTIR analysis (Fig. 7b, Tables 7 and 8), the H-bonding between pymetrozine and CF-BWS are predominant from the changes of intensity in the alcohol, phenol, carboxylic acid, C–O stretching of alcohol, and phenolic hydroxyl groups. The N atoms from the pyridine ring and the triazine ring of pymetrozine can form an H-bonding interaction with H from the functional groups of CF-BWS. The pyridine ring had protonation, which brought about rich electrons, causing a negative charge on it, and the N atom of the triazine ring carried electronegativity.^{18,37} Both N atoms cause interactions with H from the carboxyl, phenolic, and the alcohol groups of the CF-BWS via H-bonding interactions. Moreover, in the pymetrozine molecule, the electronegativity of an O atom from the carbonyl group is higher than that of a C atom, which leads to the O atom carrying a negative charge.¹³⁶ Hence, a H-bonding interaction was formed using the O atom from the carbonyl group, and the H from carboxylic acid, phenolic, and the alcohol groups of the CF-BWS.

The H-bonding interaction of dichlorvos and CF-BWS were constituted by the O from the P–O group of dichlorvos, and the H from the functional groups of CF-BWS, including carboxylic acid, phenolic, and the alcohol groups. In comparison, the chemical functional groups of pymetrozine that created a H-bonding interaction were more numerous than dichlorvos. Thus, the H-bonding interaction plays the role as the key adsorption mechanism of both insecticides on to the CF-BWS. However, the effect of the H-bonding interaction on the adsorption of pymetrozine is much higher than the adsorption of dichlorvos on the CF-BWS surface.

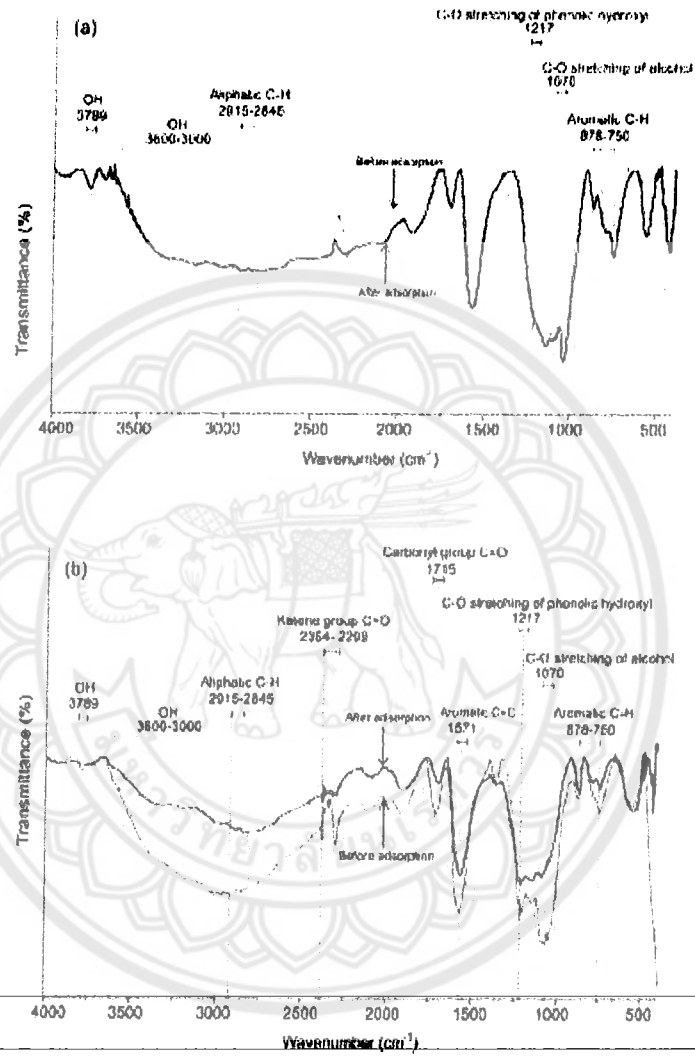


Figure 7. FT-IR spectra results of CF-BWS. (a) Before and after dichlorous adsorption, (b) Before and after pyrimethamine adsorption.

Table 7. The difference (% transmittance) of the FT-IR of CF-BWS before and after pyrimethamine adsorption.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Ascribed to the kind of vibrations	The functional groups	The intensity shifts (%)	Proposing interactions
1070	C-O	C-O stretching of OH (alcohol)	1.76	H-bonding
1217	C-O	C-O stretching of OH (phenolic hydroxyl)	0.85	H-bonding
1571	C=C	Aromatic hydrocarbon	0.95	π - π LDA
2915-2845	C-H	C-H of alkyl group	1.42	Hydrophobic
3608-3300	O-H	Phenol, alcohol, carboxylic acid	2.05	H-bonding

Table 8. The difference (% transmittance) of the FT-IR of CF-BWS before and after dichlorvos adsorption

Wavenumber (cm^{-1})	Assigned to the kind of vibration	The functional groups	The intensity ratio (%)	Proposing interactions
1070	C-O	C-O stretching of OH (alcohol)	0.84	H-bonding
1217	C-O	C-O stretching of OH (phenolic hydroxyl)	0.50	H-bonding
2915–2845	C-H	C-H of alkyl group	0.92	Hydrophobic
3300–3000	O-H	Phenol, alcohol, carboxylic acid	1.04	H-bonding

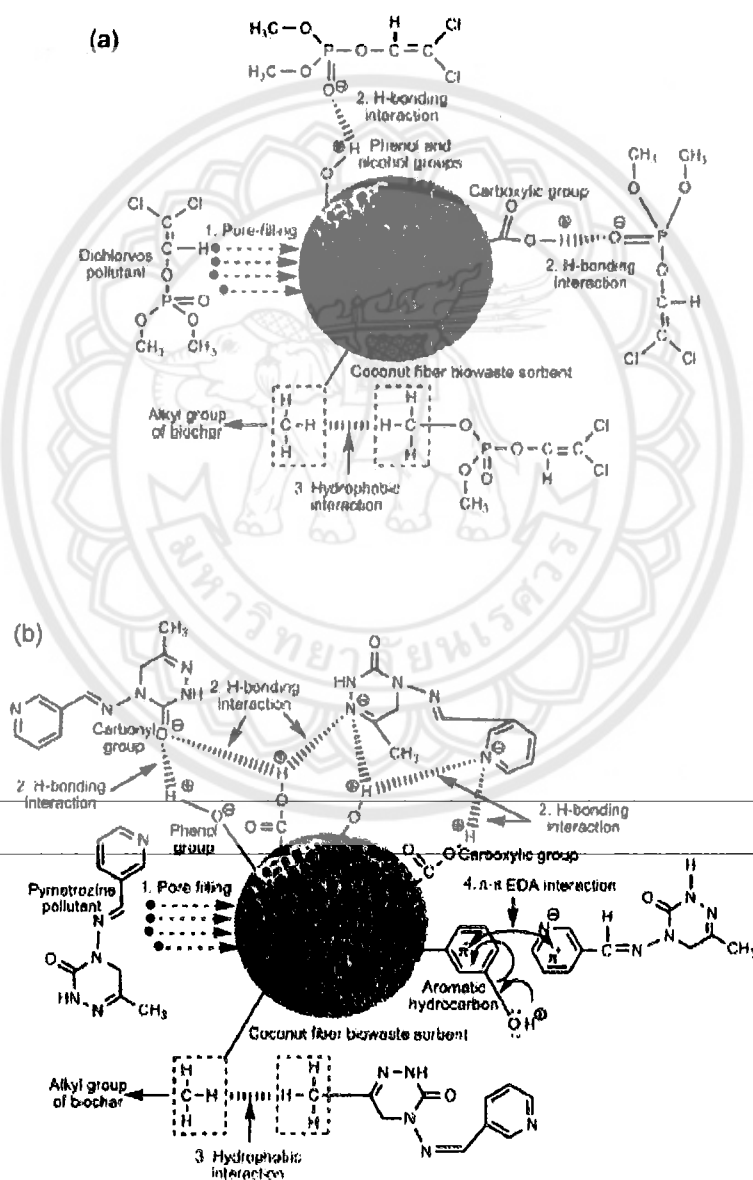


Figure 8. Proposed adsorption mechanisms between the CF-BWS and the insecticides. (a) Dichlorvos and CF-BWS, (b) Pymetrozine and CF-BWS.

- [8] EURL-NRM (EU reference laboratory for pesticides requiring single residue methods). *Analysis of Pymetrozine by the Quercus Method*. Fellbach: EURL-NRM Germany, 2016.
- [9] Muf, W.; Haxhine, A. I. H.; Bouaziz, A.; Bartegi, A.; Thomas, O.; Roig, B. Effect of Endocrine Disruptor Pesticides: A Review. *HERPH*. 2011, 8, 2265-2303. DOI: 10.3390/herph8062265.
- [10] Rotterdam Convention. *Form for Notification of Final Regulatory Action to Ban or Severely Restrict a Chemical*; European Union: Geneva, Switzerland, 2007.
- [11] European Commission. *Pymetrozine (No. 74554298-PPA)*; European Commission York, United Kingdom, 2002.
- [12] PMRA (Pest Management Regulatory Agency), Pymetrozine (IGAI), Endeavor 50WG, Fulfil 50WG. Ottawa, Ontario, Canada 2002. <http://publications.gc.ca/collections/Collection/H113-9-2002-3E.pdf> (accessed March 30, 2019).
- [13] Zhang, L.; Tu, L.-y.; Liang, Y.; Chen, Q.; Li, Z.-s.; Li, C.-h.; Wang, Z.-h.; Li, W. Coconut-Based Activated Carbon Fibers for Efficient Adsorption of Various Organic Dyes. *RSC Adv.* 2018, 8, 42280-42291. DOI: 10.1039/C8RA00990E.
- [14] Kazestńska, M.; Zacharzew, J. The Effect of Pyrolysis Temperature on the Physical Properties of Monolithic Carbons Derived from Solid Iron Bamboo. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2007, 80, 209-215. DOI: 10.1016/j.jaap.2007.02.009.
- [15] Uchimiya, M.; Wartelle, J. H.; Boddu, V. M. Sorption of Triazine and Organophosphorus Pesticides on Soil and Biochar. *J. Agric. Food Chem.* 2012, 60, 2989-2997. DOI: 10.1021/jf205110g.
- [16] Liu, N.; Zhu, M.; Wang, H.; Ma, H. Adsorption Characteristics of Direct Red 23 from Aqueous Solution by Biochar. *J. Mol. Liq.* 2016, 223, 335-342. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.08.061.
- [17] Onicescu, T.; Onicescu, P. On the Mechanism of Dichlorvos Hydrolysis. *Rev. Chim. Bucharest*. 2007, 58, 232-235. http://www.revistadechimie.ro/pdf/2_2007_24.pdf.
- [18] Onicescu, P.; Onicescu, T. The Photocatalytic Degradation of Dichlorvos under Solar Irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2008, 199, 8-13. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.04.010.
- [19] Rahman, M. A.; Muneer, M. Photocatalysed Degradation of Two Selected Pesticide Derivatives, Dichlorvos and Phosphamidon, in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *Desalination*. 2005, 181, 161-172. DOI: 10.1016/j.desal.2005.02.019.
- [20] Gomez, S.; Letki, I.; Sauz, C.; Perez, A. I.; Brundino, C. D.; Pierella, I.; Pizzio, I. Fe/ZSM-11 as a Novel and Efficient Photocatalyst to Degrade Dichlorvos on Water Solutions. *Appl. Catal. B Environ.* 2017, 202, 580-586. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.09.047.
- [21] Sikke, C. *Federal Institute for Risk Assessment; Pymetrozine*; Berlin, Germany, 2014.
- [22] Tran, H. N.; Wang, Y. F.; You, S. J.; Chao, H. P. Insights into the Mechanism of Cationic Dye Adsorption on Activated Charcoal: The Importance of π - π Interactions. *Process Saf. Environ. Prot.* 2017, 107, 168-180. DOI: 10.1016/j.psep.2017.02.010.
- [23] Liu, N.; Chattran, A. B.; Weng, C. H.; Yuan, X.; Ding, F. Characterization of Biochars Derived from Agriculture Wastes and Their Adsorptive Removal of Atrazine from Aqueous Solution: A Comparative Study. *Bioresour. Technol.* 2015, 198, 55-62. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.129.
- [24] Tan, G.; Sun, W.; Xu, Y.; Wang, H.; Xu, N. Sorption of Mercury (II) and Atrazine by Biochar, Modified Biochars and Biochar Based Activated Carbon in Aqueous Solution. *Bioresour. Technol.* 2016, 211, 727-735. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.03.147.
- [25] Hgeig, A.; Novakovic, M.; Miliaković, I. Sorption of Carbenazolin and Linuron from Aqueous Solutions with Activated Carbon Produced from Spent Coffee Grounds: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Approach. *J. Environ. Sci. Health, Part B*. 2019, 54, 226-236. DOI: 10.1080/03601234.2018.1550307.
- [26] Wang, L.; Yan, W.; He, C.; Wen, H.; Cai, Z.; Wang, Z.; Chen, Z.; Liu, W. Microwave Assisted Preparation of Nitrogen-Doped Biochars by Ammonium Acetate Activation for Adsorption of Acid Red 18. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 444, 222-231. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.10.031.
- [27] Chun, Y.; Sheng, G.; Chou, C. T.; Xing, B. Compositions and Sorptive Properties of Crop Residue Derived Char. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4649-4655. DOI: 10.1021/es035030w.
- [28] Saffari, M.; Karimian, N.; Romagosa, A.; Yasrebi, J.; Ghazemi-Fasaei, R. Stabilization of Nickel in a Contaminated Calcareous Soil Amended with Low Cost Amendments. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 2015, 15, 896-913. DOI: 10.4067/S0718-95162015005000062.
- [29] Kinney, T. J.; Masiello, C. A.; Dugan, B.; Hochaday, W. C.; Dean, M. R.; Zygorakis, K.; Barnes, R. T. Hydrologic Properties of Biochars Produced at Different Temperatures. *Biomass Bioenergy*. 2012, 41, 34-43. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.01.033.
- [30] Chen, X.; Chen, G.; Chen, L.; Chen, Y.; Lehmann, J.; McBride, M. B.; Hay, A. G. Adsorption of Copper and Zinc by Biochars Produced from Pyrolysis of Hardwood and Corn Straw in Aqueous Solution. *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 8877-8884. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.06.078.
- [31] Nuthitikul, K.; Sriklun, S.; Hirunpraditkoon, S. Kinetics and Equilibrium Adsorption of Basic Green 4 Dye on Activated Carbon Derived from Durian Peel: Effects of Pyrolysis and Post-Treatment Conditions. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 2010, 41, 591-598. DOI: 10.1016/j.jtice.2010.01.007.
- [32] Ahmad, A. I.; Loh, M. M.; Aziz, J. A. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Oil Palm Wood and Its Evaluation on Methylene Blue Adsorption. *Dye Pigments* 2007, 75, 263-272. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.05.034.
- [33] Cai, L.; Yan, J.; Quan, G.; Ding, C.; Chen, T.; Houain, Q. Adsorption Behaviour of Pymetrozine by Four Kinds of Biochar from Aqueous Solution. *Adapt. Sci. Technol.* 2013, 31, 477-487. DOI: 10.1260/0263-6174.31.6.477.
- [34] Weng, C. H.; Liu, Y. T.; Tseng, T. W. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Pineapple Leaf Powder. *J. Hazard. Mater.* 2009, 170, 417-424. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.080.
- [35] Ho, Y. S. Review of Second-Order Models for Adsorption Systems. *J. Hazard. Mater.* 2006, 136, 681-689. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.043.
- [36] Liu, H.; Zhang, J.; Ngy, H. H.; Guo, W.; Wu, H.; Guo, Z.; Cheng, C.; Zhang, C. Effect on Physical and Chemical Characteristics of Activated Carbon on Adsorption of Trimethoprim: Mechanism Study. *RSC Adv.* 2015, 5, 85187-85195. DOI: 10.1039/C5RA17968H.
- [37] EFSA (European Food Safety Authority). *Conclusion on the Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Pymetrozine (No EFSA-Q-2013-00908)*; EFSA: Parma, Italy, 2014.
- [38] Syles, P. *Electrophilic and Nucleophilic Substitution in Aromatic Systems Mechanism in Organic Chemistry*. Longman Scientific and Technical, John Wiley and Sons: New York, NY, 1985.
- [39] Liao, Q.; Sun, L.; Gao, L. The Adsorption of Resorcinol from Water Using Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* 2008, 312, 160-165.

เอกสารอ้างอิง

- US 8043636 B2, US Patent, Organic herbicide and method for manufacturing, 25 Oct 2011
- US 20090099022 A1, US Patent, Natural herbicide containing lemongrass essential oil, 16 April, 2009
- US 20140323304 A1, US Patent, Herbicide composition and weed control method, 30 Oct 2014
- WO 2011083363 A2, Broad spectrum herbicide and plant regulator compositions, 14 July 2011
- WO 2014194260 A1, Natural bioherbicides and related materials and methods, 4 Dec 2014
- US 20160345589 A1, US Patent, Composition comprising a selective herbicide and an algal extract, use of an algal extract for detoxifying plants subjected to treatment with a selective herbicide, 1 Dec 2016
- CN 105028529 A, China Patent, Environment-friendly herbicide and preparation method thereof, 11 Nov 2015

