

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ข้อมูลทั่วไปจังหวัดน่าน [3]

1. ที่ตั้งและอาณาเขตจังหวัดน่าน

จังหวัดน่านเป็นจังหวัดที่ตั้งอยู่ภาคเหนือตอนบนของประเทศไทย บริเวณเส้นรุ้งที่ 18 องศา 46 ลิปดา 30 ฟลิปดาเหนือ เส้นแวงที่ 102 องศา 46 ลิปดา 44 ฟลิปดาตะวันออก โดยมีระดับความสูงของพื้นที่จากระดับน้ำทะเลปานกลางเท่ากับ 2,112 เมตร และมีพื้นที่ทั้งหมดเท่ากับ 11,472.076 ตารางกิโลเมตรหรือประมาณ 7,170,045 ไร่

จังหวัดน่านมีเขตการปกครองทั้งหมด 15 อำเภอ ได้แก่ อำเภอเมืองน่าน อำเภอบัว อำเภอทุ่งช้าง อำเภอเฉลิมพระเกียรติ อำเภอปอเกือ อำเภอภูเพียง อำเภอสันติสุข อำเภอแม่จริม อำเภอเชียงกลาง อำเภอเวียงสา อำเภอนาน้อย อำเภอนาหมื่น อำเภอบ้านหลวง อำเภอท่าวังผา และอำเภอสองแคว โดยมีอาณาเขตติดต่อกับจังหวัดใกล้เคียงดังนี้

ทางทิศเหนือ ได้แก่ อำเภอทุ่งช้าง อำเภอเฉลิมพระเกียรติและอำเภอปอเกือ มีพื้นที่ติดต่อกับเขตเศรษฐกิจพิเศษได้แก่ เชียงฮ่อน-หงสา (สาธารณรัฐประชาธิปไตยประชาชนลาว)

ทางทิศตะวันออก ได้แก่ อำเภอแม่จริม อำเภอเวียงสา มีพื้นที่ติดต่อกับแขวงไชยบุรี (สาธารณรัฐประชาธิปไตยประชาชนลาว)

ทางทิศใต้ ได้แก่ อำเภอนาน้อย อำเภอนาหมื่น มีพื้นที่ติดต่อกับจังหวัดอุดรธานี อำเภอนาน้อย มีพื้นที่ติดต่อกับจังหวัดแพร่ อำเภอเวียงสา มีพื้นที่ติดต่อกับจังหวัดแพร่

ทางทิศตะวันตก ได้แก่ อำเภอบ้านหลวง มีพื้นที่ติดต่อกับอำเภอเชียงม่วน จังหวัดพะเยา อำเภอท่าวังผา มีพื้นที่ติดกับอำเภอปง จังหวัดพะเยา อำเภอสองแคว มีพื้นที่ติดต่อกับอำเภอเชียงคำ จังหวัดพะเยา

2. ลักษณะภูมิประเทศของจังหวัดน่าน

ลักษณะภูมิประเทศของจังหวัดน่านส่วนใหญ่เป็นภูเขา วางตัวในแนวเหนือ - ใต้ มีทิวเขาหลวงพระบางและทิวเขาผีปันน้ำ ซึ่งเป็นทิวเขาหินแกรนิตที่มีความสูง 600 - 1,200 เมตรเหนือระดับน้ำทะเล โดยคิดเป็นพื้นที่ประมาณร้อยละ 40 ของพื้นที่ทั้งจังหวัด ซึ่งมีภูเขาที่สูงที่สุดในจังหวัดอยู่ในเขตอำเภอปอเกือซึ่งมีความสูงถึง 2,079 เมตร ลักษณะพื้นที่ส่วนใหญ่ของจังหวัดมีสภาพพื้นที่เป็นลูกคลื่นลอนชันเกิน 30 องศา (ประมาณร้อยละ 85 ของพื้นที่จังหวัด) ส่วนพื้นที่ราบ

จะอยู่บริเวณตอนกลางของจังหวัด และตามลุ่มน้ำต่างๆ ซึ่งจะเป็นที่ราบแคบๆ ระหว่างหุบเขาตามแนวยาวของลุ่มน้ำน่าน น้ำสา น้ำว่า น้ำบัว และน้ำกอน

จังหวัดน่านมีพื้นที่รวมทั้งสิ้น 11,472.07 ตารางกิโลเมตร ประกอบไปด้วยพื้นที่ป่าไม้และภูเขา 3,437,500 ไร่ คิดเป็นร้อยละ 47.94 พื้นที่ป่าเสื่อมโทรม 2,813,980 ไร่ คิดเป็นร้อยละ 39.24 พื้นที่ทำการเกษตร 876,043 ไร่ คิดเป็นร้อยละ 12.22 และพื้นที่อยู่อาศัยและอื่นๆ เนื้อที่ 43,522 ไร่ คิดเป็นร้อยละ 0.60

3. ลักษณะภูมิอากาศของจังหวัดน่าน

ลักษณะภูมิอากาศของจังหวัดน่าน มีความแตกต่างกันในแต่ละฤดูกาลอย่างชัดเจน มีลักษณะอากาศแบบทุ่งหญ้าเมืองร้อน ประกอบด้วย 3 ฤดูกาล ได้แก่ ฤดูร้อน ฤดูฝน และฤดูหนาว โดยในเดือนมีนาคมถึงเมษายน จะได้รับอิทธิพลจากลมมรสุมตะวันออกเฉียงใต้ ทำให้สภาพอากาศจะร้อนถึงร้อนจัด ในเดือนพฤษภาคมถึงเดือนกันยายน เป็นช่วงฤดูฝนซึ่งได้รับอิทธิพลจากลมมรสุมตะวันตกเฉียงใต้พัดพาเอาความชุ่มชื้นมาสู่ภูมิภาคทำให้มีฝนตกชุก และในเดือนตุลาคมถึงกุมภาพันธ์ จะได้รับอิทธิพลจากลมมรสุมตะวันออกเฉียงเหนือพัดพาเอาความหนาวเย็นสู่ภูมิภาค

นอกจากนี้สภาพภูมิประเทศโดยรอบของจังหวัดยังเป็นหุบเขาและภูเขาสูงชัน ทำให้บริเวณยอดเขาสามารถรับความกดอากาศสูงที่แผ่มาจากประเทศจีนในฤดูหนาวได้อย่างทั่วถึงและเต็มที่ ขณะเดียวกันลักษณะการวางตัวของทิวเขาจะมีการวางตัวในแนวเหนือ - ใต้ ทำให้เสมือนเป็นกำแพงปิดกั้นลมมรสุมทางทิศตะวันออก รวมทั้งยังมีระดับความสูงเฉลี่ยบนยอดเขากับความสูงเฉลี่ยที่ผิวแตกต่างกันมาก และยังมีระดับความสูงเหนือระดับน้ำทะเล จากปัจจัยเหล่านี้ ทำให้ในตอนกลางวันมีอุณหภูมิร้อนมาก เนื่องจากถูกอิทธิพลของแสงแดดเผา และในตอนกลางคืนจะได้รับอิทธิพลของลมภูเขา ทำให้อากาศเย็นในตอนกลางคืน

4. กลุ่มชุดดินจังหวัดน่าน [4, 5]

กลุ่มชุดดินเป็นหน่วยของแผนที่ดินซึ่งพัฒนาขึ้นมาโดยกรมพัฒนาที่ดิน โดยการรวบรวมชุดดินที่มีลักษณะคุณสมบัติ ศักยภาพในการเพาะปลูก และการจัดการดินที่คล้ายกัน มาจัดเป็นกลุ่มเดียวกัน จากชุดดินกว่า 300 ชุดดินได้นำมาจัดจำแนกใหม่เป็น 62 กลุ่มชุดดิน โดยใน 62 กลุ่มชุดดินแบ่งเป็น 2 กลุ่มใหญ่ คือ

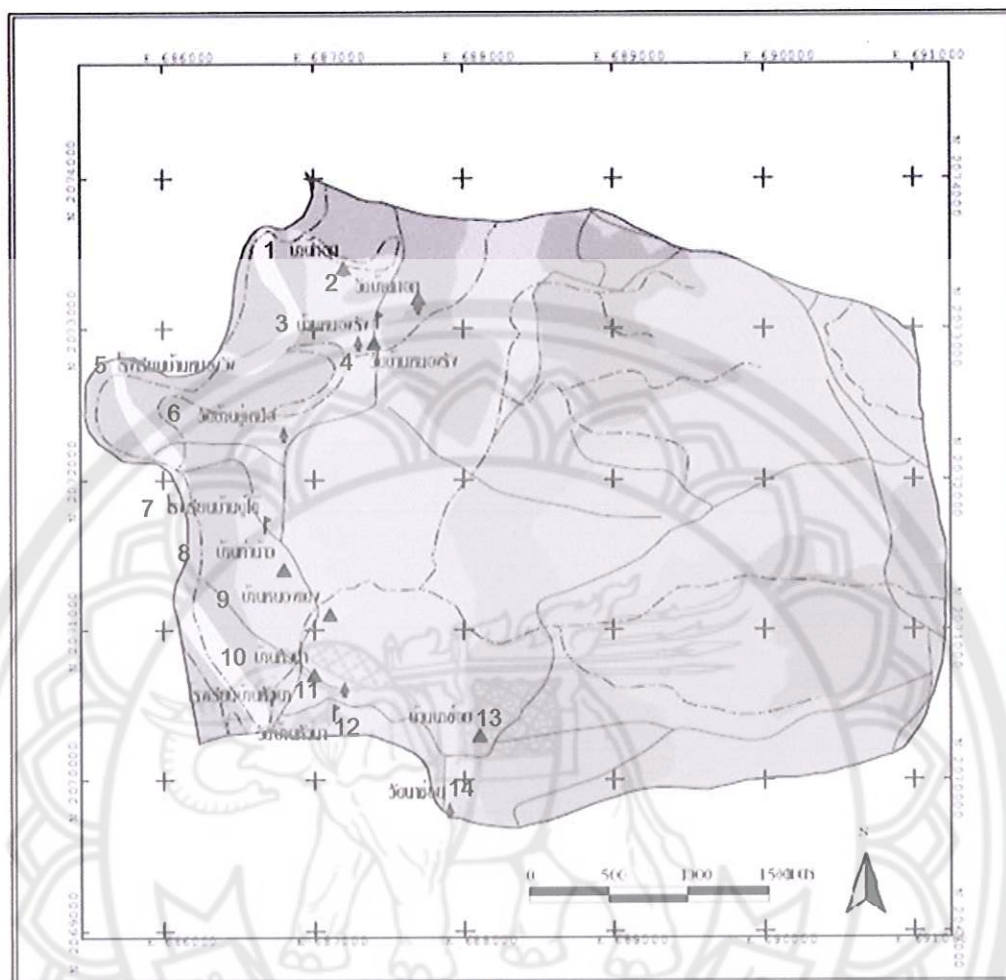
1. กลุ่มชุดดินที่พบในพื้นที่ลุ่ม ได้แก่ กลุ่มชุดดินที่ 1 - 25 และกลุ่มชุดดินที่ 57 - 59
2. กลุ่มชุดดินที่พบในพื้นที่ดอน ได้แก่ กลุ่มชุดดินที่ 26 - 56 และกลุ่มชุดดิน 60 - 62

สำหรับกลุ่มชุดดินจังหวัดน่านอ้างอิงตามสำนักงานพัฒนาที่ดินจังหวัดน่าน มีจำนวนกลุ่มชุดดินทั้งหมด 24 ชุดดิน สำหรับภาพ 1 เป็นตัวอย่างลักษณะแผนที่ชุดดินในจังหวัดน่าน โดยเป็นแผนที่ชุดดินในตำบลท่าข้าว อำเภอกิ่งอำเภอภูเพียง จังหวัดน่าน ซึ่งประกอบด้วย 8 กลุ่มชุดดิน คือ กลุ่มชุดดิน 5, กลุ่มชุดดิน 7, กลุ่มชุดดิน 15, กลุ่มชุดดิน 18, กลุ่มชุดดิน 29, กลุ่มชุดดิน 33, กลุ่มชุดดิน 35 และกลุ่มชุดดิน 46 โดยแต่ละกลุ่มชุดดินจะมีรายละเอียดชุดดินที่แตกต่างกันไป เช่น รายละเอียดกลุ่มชุดดินที่ 29 และกลุ่มชุดดินที่ 33 ซึ่งมีรายละเอียดชุดดินดังนี้

กลุ่มชุดดินที่ 29 มีลักษณะเป็นดินเหนียว สีน้ำตาลเหลืองหรือแดง เกิดจากดินพวกตะกอนลำนํ้าหรือเกิดจากการผุพังและการสลายตัวของดินหลายชนิดที่มีเนื้อละเอียดพบได้ในบริเวณที่ดอนที่เป็นลูกคลื่นจนถึงเนินเขา มีความลาดชันประมาณร้อยละ 3 - 25 เป็นดินลึกมีการระบายน้ำดี มีความอุดมสมบูรณ์ตามธรรมชาติค่อนข้างต่ำ มีค่าพีเอช (pH) อยู่ในช่วง 4.5 - 5.5 กลุ่มดินชุดที่ 29 นี้ เป็นดินที่เหมาะสมแก่การปลูกพืชไร่และไม้ผล แต่ไม่เหมาะที่จะนำมาปลูกข้าวหรือทำนา เนื่องจากสภาพพื้นที่เป็นลูกคลื่นลอนลาดถึงลาดชันยากที่กักเก็บน้ำไว้ได้ ซึ่งกลุ่มชุดดินนี้ ประกอบไปด้วยชุดดินบ้านจ้อง ชุดดินเขียงของ ชุดดินหนองมด ชุดดินแม่แดง ชุดดินปากช่อง ชุดดินห้างฉัตร ชุดดินเขาใหญ่ ชุดดินโชคชัยและชุดดินสูงเนิน ปัจจุบันบริเวณเหล่านี้ใช้ประโยชน์ในการปลูกพืชไร่และไม้ผลต่างๆ มีส่วนน้อยที่ยังคงสภาพป่าธรรมชาติ

และกลุ่มชุดดินที่ 33 เป็นดินร่วนปนทรายแข็ง สีน้ำตาล ในบางแห่งมีสีน้ำตาลปนแดง ในชั้นดินด้านล่างของกลุ่มชุดดินที่ 33 นี้มีจุดประสีเทาและสีน้ำตาล ซึ่งอาจมีแร่ไมก้า (mica) หรือมีลักษณะก้อนปูนปะปนอยู่ โดยกลุ่มชุดดินนี้มีแหล่งกำเนิดจากดินพวกตะกอนลำนํ้า พบบริเวณบนสันดินริมน้ำเก่าและเนินตะกอนรูปพัด ที่มีพื้นที่ค่อนข้างราบเรียบถึงเป็นลูกคลื่นลอนลาด โดยมีความลาดชันประมาณร้อยละ 1-3 เป็นดินลึกมาก มีการระบายน้ำที่ดีถึงดีปานกลาง โดยมีระดับน้ำใต้ดินลึกกว่า 1 เมตรตลอดปี มีความอุดมสมบูรณ์ตามธรรมชาติปานกลาง และดินด้านบนมีค่าพีเอช (pH) ประมาณ 6.5 - 7.5

กลุ่มชุดดินที่ 33 เหมาะสมแก่การปลูกพืชหลายชนิดทั้งพืชไร่ พืชผัก ไม้ผล และทำนาข้าว ตัวอย่างชุดดินที่อยู่ในกลุ่มนี้ ได้แก่ ชุดดินดงยางเอน ชุดดินกำแพงแสน ชุดดินกำแพงเพชร และชุดดินลำสนธิ ชาติพนม



ภาพ 1 ลักษณะแผนที่จุดดินในตำบลท่าน้ำ อำเภอกิ่งอำเภอกุเพียง จังหวัดน่าน [4]

หมายเหตุ: ▲ คือ หมู่บ้าน ↑ คือ วัด | คือ โรงเรียน โดย 1. บ้านกอก, 2. วัดบ้านกอก, 3. บ้านหนองรัง, 4. วัดบ้านหนองรัง, 5. โรงเรียนบ้านหนองรัง, 6. วัดบ้านดู่เหนือ, 7. โรงเรียนบ้านดู่ใต้, 8. บ้านท่าน้ำ, 9. บ้านหนองแดง, 10. บ้านห้วยนา, 11. โรงเรียนบ้านห้วยนา, 12. วัดบ้านห้วยนา, 13. บ้านนาข่อย และ 14. วัดนาข่อย

สารพาราควอท (paraquat)

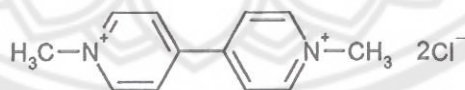
สารพาราควอท (paraquat) เป็นสารกำจัดวัชพืชชนิดหนึ่งที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย สารพาราควอทถูกสังเคราะห์ขึ้นในปี 1882 แต่ยังไม่พบว่ามีคุณสมบัติในการกำจัดวัชพืช จนกระทั่งในปี 1955 มีการพบว่าสารพาราควอทมีคุณสมบัติในการกำจัดวัชพืชได้ จึงมีการนำสารพาราควอท

มาใช้อย่างแพร่หลายในปี 1960 และถูกใช้อย่างกว้างขวางใน 130 ประเทศ เช่น ประเทศแคนาดา อังกฤษ สหรัฐอเมริกา [6]

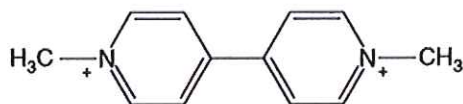
สารพาราควอตจัดเป็นสารกำจัดวัชพืชที่อยู่ในกลุ่มแบบไม่เลือกทำลาย (non-selective herbicide) ซึ่งสามารถทำลายพืชทุกชนิดที่สัมผัสและทำลายเยื่อหุ้มเซลล์ (contacts-membrane disrupters) [7] สารพาราควอตเป็นสารที่เข้าสู่พืชทางใบ โดยการฉีดพ่นหลังวัชพืชงอก ใช้ในการควบคุมวัชพืชสีเขียวโดยเฉพาะพวกหญ้า ในพืชปลูกชนิดต่างๆ เช่น กัญชง ปลายน้ำมัน มะพร้าว ยางพารา สวนผลไม้ เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้ควบคุมวัชพืชน้ำ วัชพืชในไร่อ้อย และใช้ฉีดพ่นก่อนการเก็บเกี่ยว เช่น ในมันฝรั่ง ฝ้าย กระเทียม เป็นต้น

จากการใช้สารพาราควอตในพื้นที่เกษตรกรรมเป็นระยะเวลานาน ส่งผลให้เกิดการตกค้างของสารพาราควอตสู่สิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะการตกค้างในดิน ซึ่งพบว่า ค่าครึ่งชีวิตของสารพาราควอตในดินอยู่ในช่วง 16 เดือน (ในห้องปฏิบัติการ) ถึง 13 ปี (ในธรรมชาติ) [1] จึงทำให้สารพาราควอตสามารถตกค้างได้นานในดิน นอกจากนี้ยังสามารถชะไปสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ น้ำใต้ดิน และตกค้างอยู่ในสิ่งมีชีวิต รวมถึงสารพาราควอตมีความเป็นพิษต่ออวัยวะในร่างกายมนุษย์ ได้แก่ ปอด หัวใจ ตับ ไต ดวงตา ผิวหนัง ต่อมหมวกไต และระบบการย่อยอาหาร [8, 9]

สารพาราควอตหรือที่รู้จักกันในชื่อกรัมม็อกโซน (gramoxone) เป็นสารกำจัดวัชพืชที่อยู่ในกลุ่มสารประกอบไบไพริดีเนียม (bipyridinium) และมีชื่อทางเคมีว่า 1,1-dimethyl-4,4'-bipyridinium โดยทั่วไปสารพาราควอตอยู่ในรูปของเกลือไดคลอไรด์ (dichloride salt) ซึ่งเป็นสารประกอบที่สามารถละลายน้ำได้ดี [6] ถ้าอยู่ในรูปของแข็งจะมีลักษณะสีขาว (บริสุทธิ์), สีเหลือง (technical) ถ้าอยู่ในรูปของเหลว เมื่อละลายน้ำจะมีสีแดงเข้มเกือบดำ มีลักษณะคุณสมบัติอื่นๆ ของสารพาราควอตแสดงดังภาพ 2 และดังตาราง 2



ก.1, 1'-dimethyl-4, 4'-bipyridinium dichloride



ข.1, 1'-dimethyl-4, 4'-bipyridinium dication

ภาพ 2 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของพาราควอต [10, 11]

ตาราง 2 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของสารพาราควอต

คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของสารพาราควอต	
ชื่อสามัญ	พาราควอต (paraquat)
ชื่อทางเคมี	- 1,1-dimethyl-4,4- bipyridinium dichloride - 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dication
ชื่ออื่น	cekuquat, crisquat, dextrone, dextrone X, dexuron, dual, esgram, gramonol, gramoxone, gramuron, herbaxon, herboxone, methyl Viologen, ortho paraquat, orvar, paracol, paraquat CL, pathclear, pillarquat, pillarxone, preeglonge, PP 148, PP 910, sweep, tenaklene, totacol, toxer total, weedol
กลุ่ม	bipyridylum, dipyridylum
CAS no.	- 1910-42-5 (dichloride) - 4685-14-7 (cation)
สูตรโมเลกุล	- C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ (dichloride) - C ₁₂ H ₁₄ N ₂ (dication)
สูตรโครงสร้างทางเคมี	ดังภาพ 2
น้ำหนักโมเลกุล	257.2 กรัม/โมล (dichloride), 186.256 กรัม/โมล (dication)
ลักษณะทางกายภาพ	- ของแข็งมีลักษณะสีขาว (บริสุทธิ์), สีเหลือง (technical) - รูปของเหลว ละลายน้ำ จะมีสีแดงเข้มเกือบดำ
การนำไปใช้ (main use)	สารกำจัดวัชพืช (herbicide), สารดูดความชื้น (desiccant)
ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity)	1.24 - 1.26
จุดหลอมเหลว (melting point)	175 – 180 องศาเซลเซียส, สลายตัว (decomposes) at 345 องศาเซลเซียส >400 องศาเซลเซียส, สลายตัว (decomposes) at 340 องศาเซลเซียส (dichloride pure 99.5%)

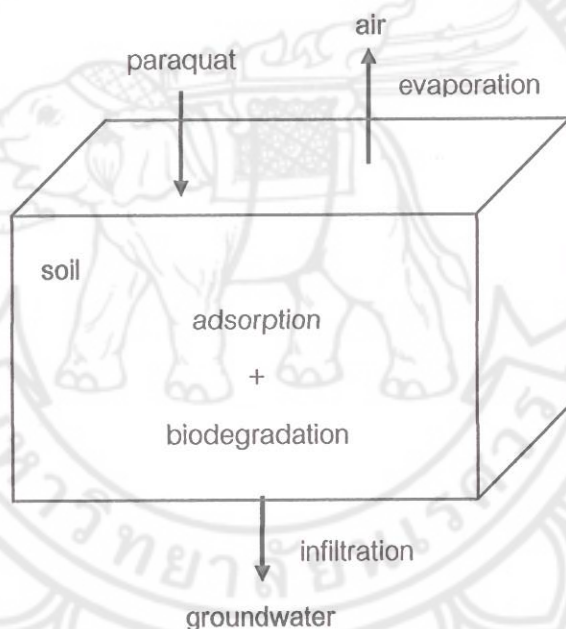
ตาราง 2 (ต่อ)

คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของสารพาราควอท	
ความเสถียรภาพ (stability)	- เสถียรภาพในตัวกลางที่เป็นกรดและเป็นกลาง - ไม่เสถียรภาพกับสภาวะที่เป็นด่าง (pH > 10)
ความดันไอ (vapour pressure)	- nonvolatile - $<1 \times 10^{-8}$ กิโลปาสกาล at 25 องศาเซลเซียส (dichloride pure 99.5%)
ความสามารถในการละลาย (at 20°C) :	
water	561 กรัมต่อลิตรและ 620 กรัมต่อลิตร (dichloride pure 99.5%)
methanol	144 กรัมต่อลิตร
ethanol	1.7 กรัมต่อลิตร
acetone	200 มิลลิกรัมต่อลิตร
most organic solvents	ไม่ละลายหรือละลายได้น้อยมาก
octanol/water partition coefficient	$\log P_{ow} = -4.5$ at 20 องศาเซลเซียส (dichloride pure 99.5%)
organic carbon partition coefficient	$K_{oc} = 24,441$ มิลลิลิตรต่อกรัม (dichloride)
sorption coefficient	$K_p = 317.73$ มิลลิลิตรต่อกรัม (dichloride)
ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis)	เสถียรภาพในตัวกลางที่เป็นกรดและเป็นกลาง ถูกย่อยสลายอย่างรวดเร็วในตัวกลางที่เป็นด่าง (pH > 10)
การย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาโฟโตไลซิส (photolysis)	- จะถูกย่อยสลายด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตในสภาวะสารละลาย - ค่าครึ่งชีวิตอยู่ระหว่าง 2 - 820 ปีขึ้นอยู่กับแสงแดดในแต่ฤดูกาลและความลึกของน้ำ
การแยกตัว (dissociation)	สารพาราควอทรูปไดคลอไรด์ (dichloride) สามารถแตกตัวได้อย่างสมบูรณ์ในสภาวะสารละลาย

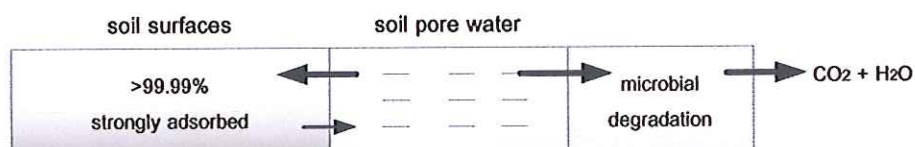
ที่มา: [6, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21]

การเปลี่ยนแปลงและการกระจายตัวของพาราควอตในดิน (fate and transport of paraquat in soil) และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ธรรมชาติของสารพาราควอตจะตกค้างในดินเป็นส่วนใหญ่เนื่องมาจากกลไกการดูดซับที่แข็งแกร่งระหว่างสารพาราควอตกับดิน แต่ภายในดินจะมีแบคทีเรียและเชื้อราที่จะทำให้เกิดการย่อยสลายทางชีวภาพด้วย [22, 23, 24, 25, 26] แม้ว่าสารพาราควอตสามารถดูดซับได้อย่างแข็งแกร่งในดิน แต่ยังมีการเกิดปฏิกิริยาอื่นๆ ระหว่างดินภายใต้สภาวะต่างๆ ได้แก่ การระเหยกลายเป็นไอของสารพาราควอตออกจากดิน (evaporation) การดูดซับของสารพาราควอตในดิน (soil adsorption) การย่อยสลายสารพาราควอตด้วยจุลินทรีย์ (biodegradation) และการซึมของสารพาราควอตลงสู่ น้ำใต้ดิน (infiltration) ดังภาพ 3 และที่สภาวะสมดุลดังภาพ 4



ภาพ 3 การเปลี่ยนแปลงและการกระจายตัวของพาราควอตในดิน



ภาพ 4 ลักษณะเปลี่ยนแปลงของสารพาราควอตที่สมดุลในดิน [20]

1 การดูดซับของสารพาราควอทในดินและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.1 กระบวนการดูดซับของสารพาราควอทในดิน

การดูดซับ (adsorption) เป็นความสามารถของสารดูดซับ (adsorbent) ในการดึงโมเลกุลหรือคอลลอยด์ (adsorbate) ที่อยู่ในสถานะก๊าซหรือของเหลวให้มาเกาะติดบนพื้นผิวของสารดูดซับซึ่งกระบวนการดูดซับนี้สามารถเกิดขึ้นระหว่างพื้นผิว 2 ภูมิภาคเช่น ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง ของเหลวกับของเหลวหรือของเหลวกับของแข็ง โดยกระบวนการดูดซับแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) [27]

1.1.1 การดูดซับทางกายภาพ การดูดซับทางกายภาพนี้สามารถเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นบนพื้นผิวของตัวดูดซับ ซึ่งเป็นการดูดซับอย่างอ่อนและไม่มีการเกิดพันธะเคมีเกิดขึ้น แต่จะมีการดูดซับด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) มักเกิดในสถานะอุณหภูมิต่ำๆ และมีพลังงานการดูดซับต่ำ นอกจากนี้การย้อนกลับของการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้ โดยขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ

1.1.2 การดูดซับทางเคมี การดูดซับทางเคมีเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นแล้วไม่ทำให้การจัดเรียงตัวของโครงสร้างของแข็งเปลี่ยนไป ซึ่งการดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่แข็งแรงโดยเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับและเป็นการเกิดแบบเฉพาะเจาะจง คือขึ้นกับชนิดของตัวถูกดูดซับและผิวหน้าของตัวดูดซับ หลังการดูดซับชั้นของโมเลกุลที่เป็นตัวถูกดูดซับบนผิวหน้ามีเพียงชั้นเดียว

โดยทั่วไปกลไกการดูดซับเป็นการเคลื่อนย้ายสาร (mass transfer) จากก๊าซหรือของเหลวมายังของแข็งหรือของเหลว การเกาะติดบนพื้นผิวของตัวดูดซับเกิดขึ้น 3 ระยะติดต่อกันซึ่งได้แก่

ระยะที่ 1 การแพร่ภายนอก (external diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ในน้ำจะเคลื่อนที่ไปเกาะอยู่รอบนอกของตัวดูดซับ

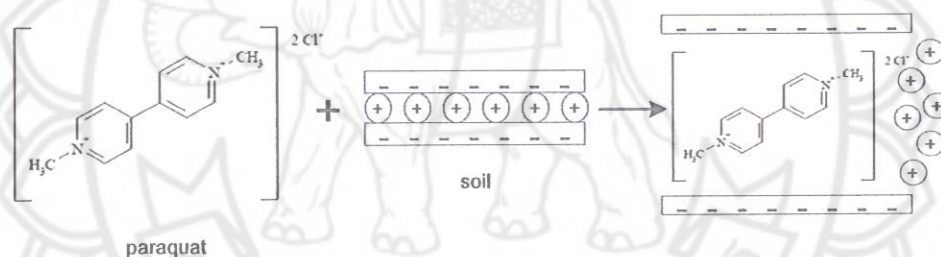
ระยะที่ 2 การแพร่ภายใน (intraparticle diffusion หรือ pore diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะพุ่งกระจายเข้าไปในรูพรุนของตัวดูดซับ

ระยะที่ 3 การดูดซับ (adsorption) เป็นระยะที่เกิดการเกาะติดบนผิวในรูพรุนระหว่างตัวถูกดูดซับและพื้นผิวของตัวดูดซับการเกาะติดในระยะที่ 3 อาจเกาะติดบนผิวด้วยแรงทางกายภาพหรือเคมีหรือทั้งสองชนิดพร้อมกัน [28]

สำหรับกลไกการดูดซับระหว่างพาราควอทกับดินจะมีลักษณะการดูดซับที่แตกต่างจากลักษณะการดูดซับทั่วไปในระยาะที่ 3 ซึ่งการดูดซับระหว่างพาราควอทกับดินจะเป็นลักษณะเกิดการดูดซับอย่างรวดเร็วในขั้นแรกด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cation exchange) [29] ซึ่งประจุบวกโมเลกุลของสารพาราควอทจะถูกดึงดูดด้วยแร่ธาตุที่มีประจุลบในดิน โดยจะมีลักษณะการแลกเปลี่ยนประจุดังสมการที่ 1 และภาพ 5



เมื่อ X^+ = ประจุของแคตไอออนที่อยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นของดิน (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ และ H^+) และ Y^+ = ประจุของโมเลกุลสารพาราควอท



ภาพ 5 กระบวนการดูดซับของสารพาราควอทในดิน [29]

นอกจากนี้ยังมีกระบวนการดูดซับที่เกิดจากแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) ที่เกิดจากพันธะไฮโดรเจนและกระบวนการแลกเปลี่ยนเชิงซ้อน ซึ่งเป็นผลทำให้เกิดการดูดซับที่แข็งแรงและไม่แข็งแรงต่างกัน ซึ่งกระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นในกระบวนการที่แตกต่างกันนั้นขึ้นอยู่กับชนิดดิน

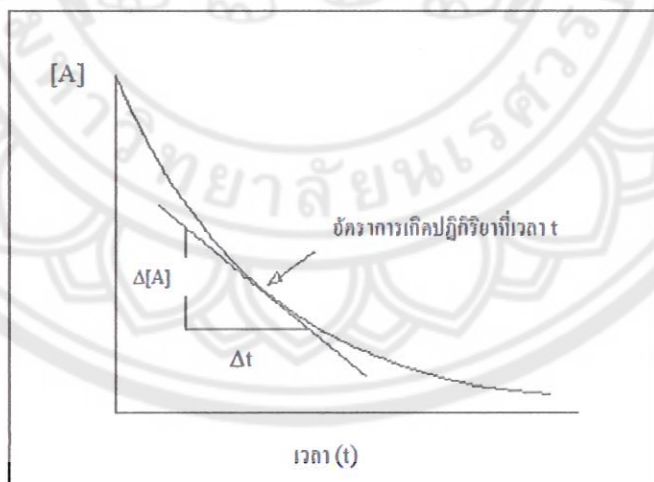
ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการดูดซับของสารพาราควอทในดิน ได้แก่ ระดับการเปลี่ยนแปลงไอออนที่แสดงในดิน ค่าพีเอช (pH) ของดิน ค่าสัดส่วนของดินเหนียว (clay content) ค่าส่วนประกอบสารอินทรีย์ (organic matter) และความชื้น [30, 31]

1.2 จลนพลศาสตร์การดูดซับของสารพาราควอท

จลนพลศาสตร์การดูดซับของสารพาราควอท เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (reaction rate) และกลไกของปฏิกิริยาของสารพาราควอทที่ถูกดูดซับ โดยปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้นและตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ในการพิจารณากลไกของปฏิกิริยา โครงสร้าง และพันธะของโมเลกุลในปฏิกิริยาเพื่อหาสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา [32]

1.2.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยา

อัตราการเกิดปฏิกิริยา เป็นอัตราการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์เมื่อเวลาเปลี่ยนไป [32] ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นสามารถหาได้จากความชันของเส้นสัมผัสจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปกับเวลา ดังภาพ 6 โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบ่งได้ 2 ชนิด ได้แก่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย และอัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ ขณะใดขณะหนึ่ง [33] โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยเป็นค่าที่แสดงถึงปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหรือปริมาณของสารตั้งต้นที่ลดลงทั้งหมดต่อเวลาทั้งหมดที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ ขณะใดขณะหนึ่งเป็นค่าที่แสดงถึงปริมาณสารตั้งต้นที่ลดลงหรือปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น ณ เวลาใดเวลาหนึ่งที่มีการปฏิกิริยาอยู่



ภาพ 6 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปกับเวลา [32]

หมายเหตุ: [A] คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และ t คือ เวลา

1.2.2 กฎอัตราและอันดับปฏิกิริยา

กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยา เป็นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของสารตั้งต้น ค่าคงที่อัตราและอันดับของปฏิกิริยา เรียกความสัมพันธ์นี้ว่า Law of mass action [32, 33] ซึ่งสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังสมการที่ 2

$$r = k[A]^x[B]^y \quad (2)$$

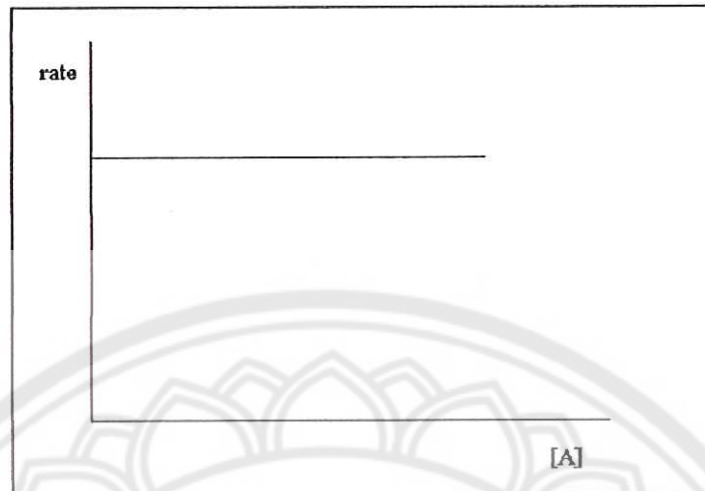
โดยที่	r	คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา
	k	คือ ค่าคงที่อัตรา (rate constant)
	[A]	คือ ความเข้มข้นของสาร A
	[B]	คือ ความเข้มข้นของสาร B
	x, y	คือ เลขอันดับปฏิกิริยา

อันดับปฏิกิริยา (Order of reaction) เป็นค่าตัวเลขใดๆ (x, y) ที่หาได้จากการทดลองการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่านั้น ซึ่งตัวเลขนี้บอกให้ทราบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือไม่ และเป็นจำนวนที่เท่าของความเข้มข้นนั้นๆ [33] ประเภทของอันดับปฏิกิริยา ได้แก่

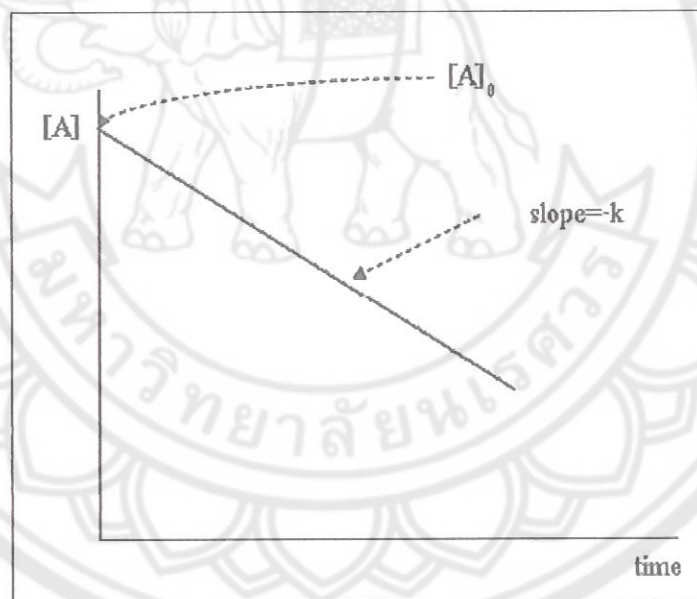
1) ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (Zero-order Reaction) อัตราการเกิดปฏิกิริยานี้ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยมีลักษณะสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังสมการ 3 และความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของสารตั้งต้นและความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์กับเวลา ภาพ 7 – 9

$$r = -d[A]/dt = k_0[A]^0 \quad (3)$$

โดยที่	r	คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา
	k_0	คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับศูนย์
	[A]	คือ ความเข้มข้นของสาร A

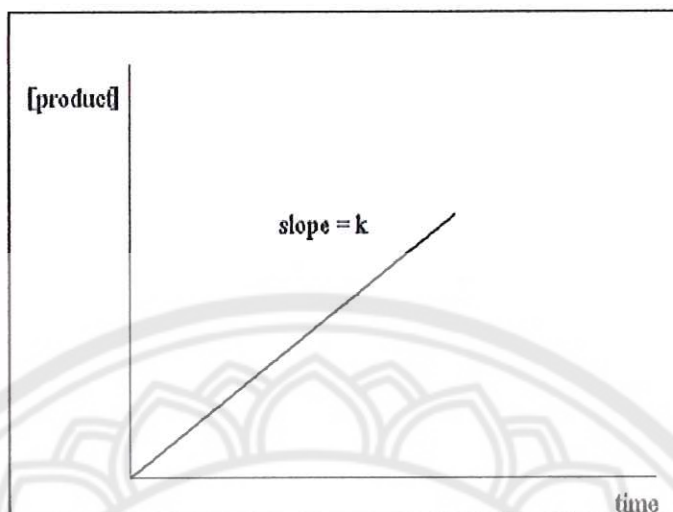


ภาพ 7 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้นในปฏิกิริยาอันดับศูนย์ [32]



ภาพ 8 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับเวลาในปฏิกิริยาอันดับศูนย์ [32]

หมายเหตุ: $[A]$ คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น $[A]_0$ คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เวลาเริ่มต้น และ k คือค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา



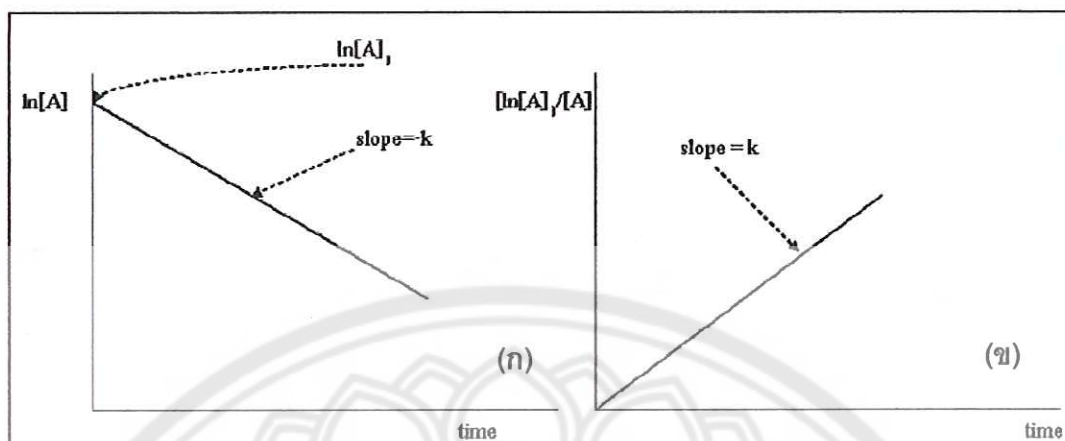
ภาพ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์กับเวลาในปฏิกิริยา
อันดับศูนย์ [32]

หมายเหตุ: [product] คือ ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ และ k คือค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา

2) ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (1^{st} -order Reaction) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังหนึ่ง โดยมีสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 4 และความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของสารตั้งต้นและความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์กับเวลา ดังภาพ 10

$$r = -d[A]/dt = k_1[A] \quad (4)$$

โดยที่ r คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา
 k_1 คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง
 $[A]$ คือ ความเข้มข้นของสาร A



ภาพ 10 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) $\ln[A]$ และ (ข) $\ln[A]_0/[A]$ กับเวลาในปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง [32]

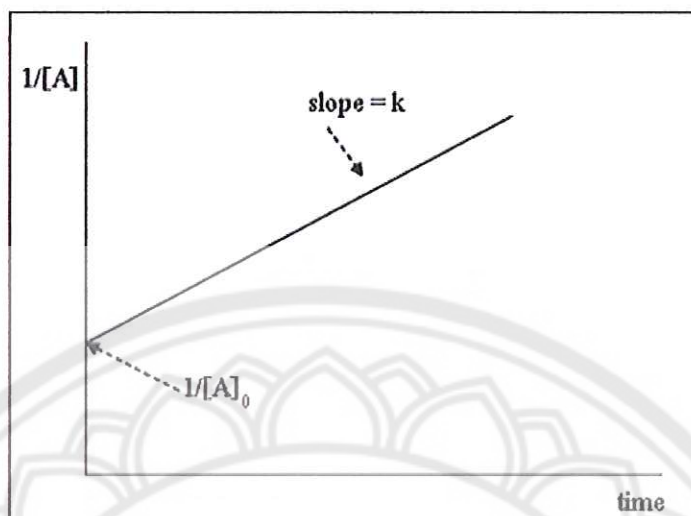
หมายเหตุ: $[A]$ คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น $[A]_0$ คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เวลาเริ่มต้น และ k คือค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา

3) ปฏิกิริยาอันดับสอง (2^{st} -order Reaction) ปฏิกิริยาเป็นสารตั้งต้นชนิดเดียวหรือเป็นแบบสารตั้งต้นสองชนิดที่มีความเข้มข้นเท่ากัน โดยมีสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 5 และสมการที่ 6 และความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของสารตั้งต้นและความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์กับเวลา ดังภาพ 11

$$r = -d[A]/dt = k_2[A]^2 \quad (5)$$

$$r = -d[A]/dt = k_2[A][B] \quad (6)$$

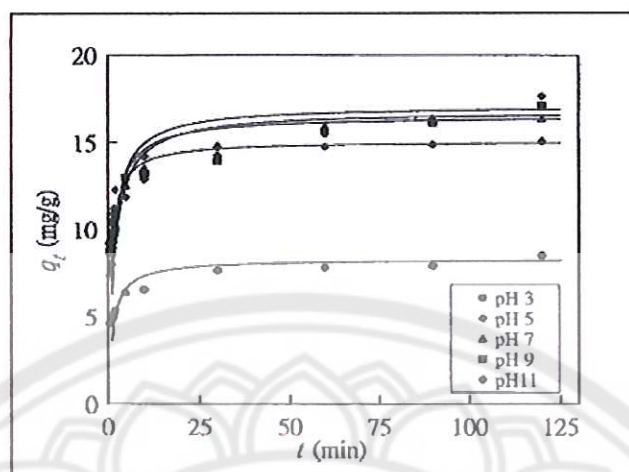
โดยที่ r คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา
 k_2 คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับสอง
 $[A]$ คือ ความเข้มข้นของสาร A
 $[B]$ คือ ความเข้มข้นของสาร B



ภาพ 11 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/[A]$ กับเวลาในปฏิกิริยาอันดับสอง [32]

หมายเหตุ: $[A]$ คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น $[A]_0$ คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เวลาเริ่มต้น และ k คือค่าคงที่อัตราที่เกิดปฏิกิริยา

งานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์การดูดซับของสารพาราควอท พบว่า ลักษณะจลนพลศาสตร์การดูดซับของสารพาราควอทบนตัวดูดซับที่เป็นดินเหนียว [34] และตัวดูดซับที่เป็น diatomaceous earth [35] เป็นสอดคล้องกับสมการ pseudo-second-order ดังภาพ 12 ซึ่งจากภาพ 12 เห็นได้ว่า ปริมาณสารพาราควอทที่ถูกดูดซับบน diatomaceous earth มีปริมาณเพิ่มขึ้น ภายใต้สภาวะอุณหภูมิที่ 25 องศาเซลเซียส ที่พีเอชต่างๆ และค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารพาราควอท 30 มิลลิกรัมต่อลิตร



ภาพ 12 ลักษณะจลนพลศาสตร์การดูดซับของสารพาราควอทในดินชนิด diatomaceous earth [35]

หมายเหตุ: q_t คือ ปริมาณสารพาราควอทที่ถูกดูดซับในหน่วยมิลลิกรัมต่อกรัม และ t คือ เวลา (นาที)

1.3 ไอโซเทอมการดูดซับของสารพาราควอท (adsorption isotherms of paraquat)

แบบจำลองที่ใช้ในการอธิบายการดูดซับระหว่างโมเลกุลของสารอินทรีย์กับดิน โดยทั่วไปใช้ไอโซเทอมการดูดซับมาอธิบาย ซึ่งไอโซเทอมการดูดซับนี้ถูกสร้างมาจากการวัดค่าความเข้มข้นของสารพิษที่เหลืออยู่ในสารละลายของเหลวที่จุดสมดุลและค่าความเข้มข้นของสารพาราควอทที่ถูกดูดซับ

การอธิบายสมดุลของการดูดซับที่เกิดขึ้นโดยทั่วไปจะใช้สมการ 2 รูปแบบมาอธิบายได้แก่สมการของแลงเมียร์ (Langmuir) และสมการของฟรุนดิช (Freundlich) [31]

1.3.1 สมการของแลงเมียร์ ใช้สำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียวแสดงดังสมการที่ 7 และสมการที่ 8 ซึ่งการเกิดการดูดซับมาจากสมมุติฐานดังต่อไปนี้

- 1) โมเลกุลจะถูกจับบนพื้นที่ที่จำกัดของผิวตัวดูดซับ
- 2) แต่ละพื้นที่ของตัวดูดซับเหมาะกับโมเลกุลที่เป็นแบบชั้นเดียว
- 3) พื้นที่ผิวของตัวดูดซับจะจำกัดปริมาณของโมเลกุลที่จะดูดซับ
- 4) พลังงานของการดูดซับจะเหมือนกันทุกๆ พื้นที่ของตัวดูดซับ

5) โมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่สามารถที่จะย้ายข้ามผิวหรือเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลข้างเคียงได้

$$(x/m) = (K_1 \cdot b \cdot C) / (1 + K_1 \cdot C) \quad (7)$$

โดย x/m เท่ากับมวลของสารอินทรีย์ที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักดิน (มิลลิกรัมต่อกรัม), C เท่ากับความเข้มข้นสารอินทรีย์ที่สถานะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร), K_1 เท่ากับค่าคงที่ของแลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม) และ b เท่ากับความสามารถสูงสุดในการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$$C/(x/m) = [1/(K_1 \cdot b)] + (C/b) \quad (8)$$

เมื่อนำค่า $C/(x/m)$ และค่า C มาเขียนกราฟโดยที่แกนนอนเป็นค่า C และแกนตั้งเป็น $C/(x/m)$ และลักษณะของกราฟเป็นเส้นตรง (ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เข้าใกล้ 1) ทำให้ข้อมูลการดูดซับด้วยสมการของแลงเมียร์น่าเชื่อถือ และสามารถหาค่า b จากค่าความชันของกราฟและค่า K_1 จากสมการเส้นตรง $y = mx + c$

1.3.2 สมการของฟรุนดลิช แสดงดังสมการ 9 และ 10

$$(x/m) = K_f C^{1/n} \quad (9)$$

$$\log (x/m) = \log K_f + (1/n) \log C \quad (10)$$

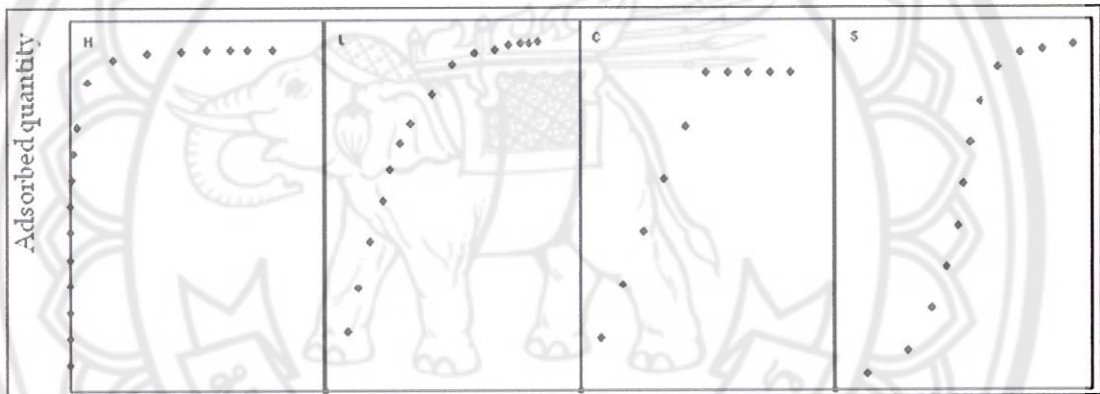
เมื่อ K_f เท่ากับค่าคงที่ของฟรุนดลิช (ลิตรต่อกรัม) และ n เท่ากับค่าคงที่แสดงการขึ้นตรงกับความสัมพันธ์ของสารละลาย (ไม่มีหน่วย)

โดยที่ค่า K_f เป็นตัวชี้วัดขอบเขตการดูดซับ ในขณะที่ $1/n$ เป็นตัวบ่งชี้ความสัมพันธ์ของโมเลกุลสารอินทรีย์สำหรับพื้นผิวดูดซับ ถ้าค่า $1/n$ ต่ำกว่า 1 แสดงว่าสารดูดซับกับสารที่ถูกดูดซับมีแรงดึงดูดต่อกัน (affinity) สูง ถ้าค่า $1/n$ เท่ากับ 1 แสดงว่าตัวละลายสามารถแพร่กระจายเข้าไปในสารละลายและพื้นผิวของตัวดูดซับอย่างสมดุล และถ้าสูงกว่า 1 การดูดซับจะถูกเรียกว่า cooperative เนื่องจากการทำงานร่วมกันระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับโมเลกุลใหม่ใกล้พื้นผิวทำให้ส่งเสริมการดูดซับ และเมื่อนำค่า $\log x/m$ และค่า $\log C$ จะแสดงกราฟเป็นเส้นตรง

(ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ มีค่าเข้าใกล้ 1) หาค่า $1/n$ จากค่าความชันของกราฟและค่า K_f จากสมการเส้นตรง $y = mx + c$

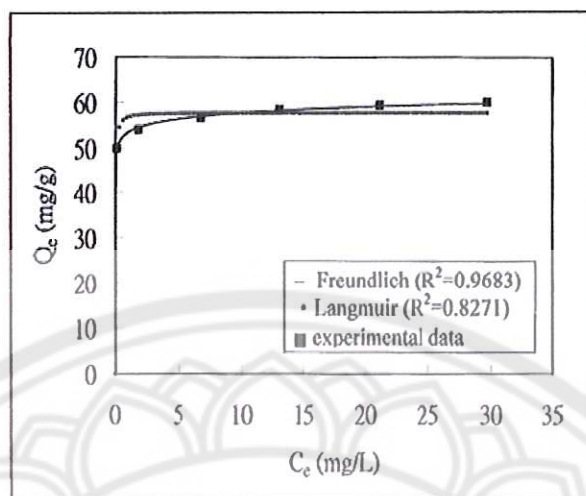
ลักษณะของไอโซเทอมการดูดซับของสารอินทรีย์แบ่งออกเป็น 4 ชนิดตามลักษณะส่วนโค้งดังภาพ 13 ได้แก่ high affinity (H), Langmuir (L), constant partition (C) และ S curves โดยที่ ไอโซเทอม L เป็นที่คุ้นเคยที่สุดซึ่งลักษณะ L จะแสดงให้เห็นว่า การดูดซับเกิดขึ้นแบบชั้นเดียว

จากงานวิจัยที่ผ่านมาสำหรับไอโซเทอมการดูดซับของพาราควอทจะพบว่า จะมีรูปแบบไอโซเทอมการดูดซับในลักษณะทั้งเป็นไอโซเทอมแบบแลงเมียร์และไอโซเทอมแบบฟรุนดิช โดยมีลักษณะการแสดงผลดังภาพ 14 และภาพ 15



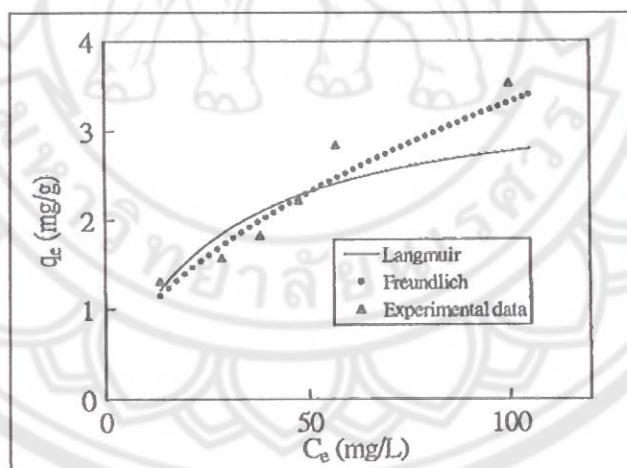
ภาพ 13 ลักษณะของไอโซเทอมการดูดซับของสารอินทรีย์ [31]

หมายเหตุ: จากซ้ายไปขวา: high affinity (H), Langmuir (L), constant partition (C) and S curves



ภาพ 14 ลักษณะไอโซเทอมการดูดซับของสารละลายพาราควอทในดิน [34]

หมายเหตุ: Q_e คือ ปริมาณสารพาราควอทที่ถูกดูดซับในหน่วย มิลลิกรัมต่อกรัม และ C_e คือ ความเข้มข้นของสารละลายพาราควอทที่สภาวะสมดุลในหน่วย มิลลิกรัมต่อลิตร



ภาพ 15 ลักษณะไอโซเทอมการดูดซับของสารละลายพาราควอทในดินชนิด diatomaceous earth [35]

หมายเหตุ: q_e คือ ปริมาณสารพาราควอทที่ถูกดูดซับในหน่วย มิลลิกรัมต่อกรัม และ C_e คือ ความเข้มข้นของสารละลายพาราควอทที่สภาวะสมดุลในหน่วย มิลลิกรัมต่อลิตร

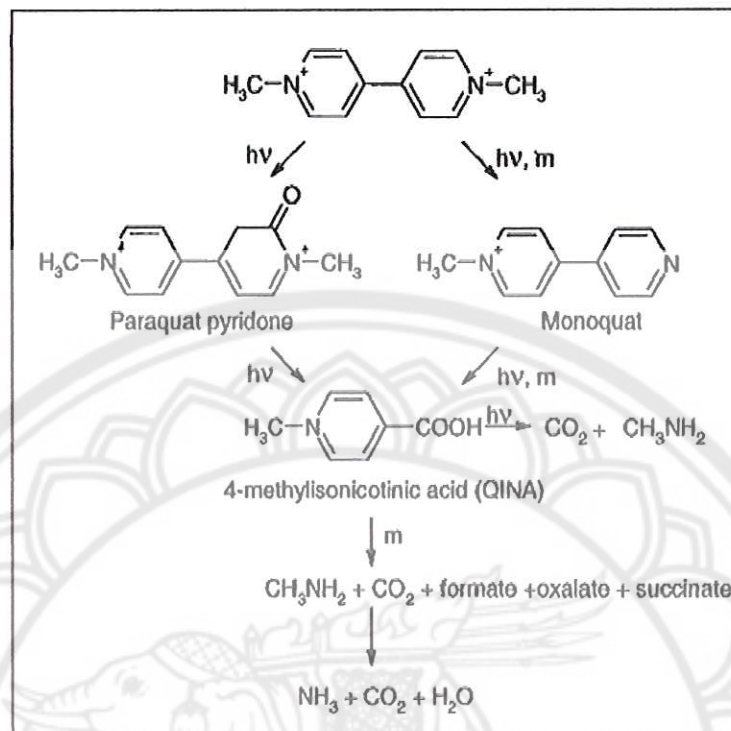
2. การย่อยสลายทางชีวภาพของสารพาราควอตด้วยจุลินทรีย์ในดิน (biodegradation of paraquat in soil)

แม้ว่าสารพาราควอตมีพฤติกรรมที่สามารถดูดซับในดินได้ดี แต่อย่างไรก็ตามยังคงมีปฏิกิริยาอื่นๆ เกิดขึ้นภายในดิน ได้แก่ กระบวนการการย่อยสลายของจุลินทรีย์ที่อยู่ในดิน

สารพาราควอตมีความเสถียรภาพในสารละลายที่เป็นกรดและสารละลายที่เป็นกลาง แต่จะแตกตัวที่สารละลายพีเอช (pH) มากกว่า 12 นอกจากนี้ยังมีปัจจัยที่ทางสภาวะแวดล้อมเข้ามาเกี่ยวข้องกับอาทิ การย่อยสลายด้วยแสงในส่วนที่สัมผัสแสง สารพาราควอตสามารถย่อยสลายด้วยแสงผ่านของเหลวที่มีความยาวคลื่น 257 นาโนเมตร จะเปลี่ยนรูปเป็น *N*-methylisonicotinic acid (QINA) และ methylamine hydrochloride [22, 36] สำหรับการย่อยสลายสารพาราควอตด้วยจุลินทรีย์ภายในดิน ซึ่งถูกย่อยสลายโดยจุลินทรีย์จำพวกแบคทีเรียและเชื้อรา ซึ่งการย่อยสลายของสารพาราควอตเกิดขึ้นโดยกระบวนการดีเมทิลเลชัน (demethylation) ทำให้เกิดการแยกของวงแหวนเนื่องจากมีคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ถูกปล่อยออกมาจากวงแหวนของสารพาราควอต [37]

ดั่งภาพ 16

การย่อยสลายสารพาราควอตด้วยจุลินทรีย์ขึ้นอยู่กับปัจจัยทางสิ่งแวดล้อม อาทิ ค่าพีเอช อุณหภูมิ และค่าความชื้น นอกจากนี้ยังมีค่าส่วนประกอบสารอินทรีย์ (organic matter) ซึ่งปัจจัยเหล่านี้มีผลต่ออัตราการย่อยสลายของสิ่งมีชีวิต



ภาพ 16 ลักษณะกระบวนการย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์และการย่อยสลายด้วยแสงของสารพาราควอต [22]

หมายเหตุ: hv คือ การย่อยสลายด้วยแสงและ m คือ การย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์