บทคัดย่อ

การศึกษาการปนเปื้อนของโลหะหนักทองแดง ตะกั่ว และสารหนูในบริเวณลุ่มน้ำปัตตานีตอนบน โดยเก็บตัวอย่างน้ำ ดิน และสัตว์น้ำจากลำน้ำปัตตานี ช่วงบริเวณเหมืองแร่เก่า บ้านถ้ำทะลุ อำเภอบันนังสตา ถึง เขตเทศบาลเมือง อำเภอเมือง จังหวัดยะลา 4 แห่ง จำนวน 3 ครั้ง และทำการวิเคราะห์โดยวิธีอะตอมมิกแอบซอบชันสเปคโตรโฟโตเมตรี พบว่า ทองแดงมีการกระจายค่อนข้างสม่ำเสมอตลอดลำน้ำ คืออยู่ในช่วง 2.07-2.57 mg/L ส่วนปริมาณตะกั่ว และสารหนู อยู่ในช่วง 0.012-1.28 mg/L และ 8.0-90.7 µg/L ตามลำดับ สำหรับตัวอย่างตะกอนดินตรวจพบปริมาณของโลหะทองแดง ตะกั่วและสารหนู อยู่ในช่วง 230-8,316; 1.47-66.2 และ 0.5-5.6 mg/kg ตามลำดับ ส่วนตัวอย่างสัตว์น้ำ ตรวจพบปริมาณโลหะทองแดง ตะกั่ว และสารหนู อยู่ในช่วง 14.6±1.6 – 1,036±120 mg/kg; ตรวจไม่พบ – 1.79±0.64 mg/kg และ ตรวจไม่พบ – 64.0±5.5 µg/kg ตามลำดับ โดยพบโลหะมีปริมาณสูงในสัตว์น้ำพวกหอยขม

การศึกษาความสามารถการดูดซับโลหะแต่ละชนิดคือทองแดง ตะกั่ว และสารหนู โดยวัสดุสาหร่ายทะเลที่มีมากในอ่าวปัตตานีคือ สาหร่ายผมนาง (*Gracilaria fisheri*) และสาหร่ายผักกาด (*Ulva reticulata*) โดยทำการทดลองแบบไม่ต่อเนื่อง เขย่าวัสดุตัวอย่างในสารละลายโลหะหนักแต่ละชนิดที่ค่าพีเอช หรือความเข้มข้นต่าง ๆ กัน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้ววิเคราะห์ปริมาณโลหะที่เหลือโดยเครื่องอะตอมมิกแอบซอบชันสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ จากการใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายทองแดง ตะกั่วและสารหนู เท่ากับ 20 mg/L, 70 µg/L และ 50 µg/L ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่า ผลของพีเอชต่อความสามารถดูดซับโลหะหนักคล้ายคลึงกันในวัสดุตัวอย่างสาหร่ายแต่ละชนิด โดยการดูดซับโลหะจะเพิ่มขึ้นเมื่อพีเอชของสารละลายมีค่าเพิ่มขึ้น จาก 2.0 ถึง 4.0 อัตราการเพิ่มการดูดซับจะลดลงและเริ่มคงที่ ณ พีเอช 5.0-7.0 ตัวอย่างสาหร่ายทั้งสองชนิดมีความสามารถดูดซับโลหะหนักแต่ละชนิดที่ใกล้เคียงกัน และเป็นไปตามกลไกการดูดซับแบบแลงค์เมียร์ โดยสาหร่ายผมนางมีค่าความสามารถสูงสุดในการดูดซับโลหะ (Q_m±SD) สำหรับ ทองแดง ตะกั่ว และสารหนู เท่ากับ 16.10±0.46 mg/g, 1.20±0.05 mg/g และ 133.0±6.0 µg/g ตามลำดับ ค่า Q_m ของสาหร่ายผักกาด คือ 14.64±0.42 mg/g, 1.22±0.07 mg/g และ 128.0±5.0 µg/g ตามลำดับ ส่วนถ่านกัมมันต์มีการดูดซับโลหะแต่ละชนิดได้ต่ำกว่า (Q_m = 8.70±0.44 mg/g, 1.10±0.05 mg/g และ 71.0±5.0 µg/g ตามลำดับ) จากการศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับโลหะพบว่า วัสดุตัวอย่างสาหร่ายแต่ละชนิดนี้สามารถดูดซับโลหะแต่ละชนิดได้ในเวลารวดเร็ว โดยที่ความเข้มข้นของโลหะทองแดงและตะกั่วเท่ากับ 10 mg/L และ 25 µg/L ตามลำดับ สามารถดูดซับได้ถึง 90% ภายในเวลา 15 นาที และที่ความเข้มข้นของโลหะทองแดงและตะกั่วค่าสูงขึ้น (Cu = 20 mg/L, Pb = 50 µg/L) จะดูดซับได้ 90% ภายในเวลา 20-30 นาที ส่วนกรณีสารหนู (As =25, 50 µg/L) การดูดซับจะเกิดขึ้นค่อนข้างช้ากว่า คือดูดซับได้ 90% ภายในเวลา 30-50 นาที ศึกษาแนวทางการนำสาหร่ายไปใช้ในการกำจัดโลหะหนักโดยศึกษากระบวนการ adsorption-desorption ของตะกั่วโดยวัสดุสาหร่ายผมนางโดยการทดลองการดูดซับแบบไม่ต่อเนื่อง ความเข้มข้นของสารละลายตะกั่วคือ 20 mg/L และใช้ 0.1 M $CaCl_2$ และ 0.1 M HNO_3 เป็นตัวชะ พบว่า 0.1 M HNO_3 สามารถชะตะกั่วออกมาจากวัสดุสาหร่ายได้มากกว่า 0.1 M $CaCl_2$ ถึง 82% และ 72% ในรอบการชะที่ 1 และ 2

ในขณะที่ 0.1 M $CaCl_2$ ชะออกได้เพียง 10% และ 45% ตามลำดับ แต่ตัวอย่างสาหร่ายที่ผ่านการชะครั้งแรกด้วย 0.1 M $CaCl_2$ จะสามารถดูดซับตะกั่วได้ดี ในช่วง 93-95% ส่วนตัวอย่างสาหร่ายที่ผ่านการชะครั้งแรกด้วย 0.1 M HNO_3 จะมีการดูดซับลดลงเหลือ 66-75% แต่วัสดุสาหร่ายนี้ไม่สามารถนำไปใช้ต่อได้อีก

การศึกษาการดูดซับโลหะทางชีวภาพโดยจุลินทรีย์ที่คัดแยกได้จากธรรมชาติซึ่งปนเปื้อนโลหะหนัก โดยเก็บตัวอย่างดินและน้ำจากแหล่งที่มีการปนเปื้อนสารหนู 4 แห่ง บริเวณเหมืองแร่เก่า วัดถ้ำทะลุ ที่ลำน้ำปัตตานี อำเภอบันนังสตา และบริเวณแม่น้ำปัตตานี อำเภอเมือง จังหวัดยะลา และทำการคัดแยกเชื้อจุลินทรีย์ที่มีสมบัติดูดซับสารหนูได้ พบว่าจากเชื้อจุลินทรีย์ที่คัดแยกได้จำนวนทั้งหมด 158 ไอโซเลต มีจำนวน 8 ไอโซเลต สามารถเจริญได้ดีในอาหาร NB ที่มีสารหนูเข้มข้น 12 mg/L ในเวลา 24 ชั่วโมง โดยมีเพียง 1 ไอโซเลต (W 2-4 3) ที่สามารถดูดซับสารหนูได้มากที่สุด (63.4%) จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแบคทีเรียชนิดนี้ พบว่าเป็นแบคทีเรียแกรมลบ ไม่สร้างสปอร์ รูปร่างเป็นท่อน เคลื่อนที่โดยแฟลกเจลา ศึกษาสมบัติทางชีวเคมีของไอโซเลต W 2-4 3 เปรียบเทียบกับ *Pseudomonas aeruginosa* TISTR 358 พบว่ามีลักษณะบางประการคล้ายคลึงกัน และมีระยะเวลาในการเจริญที่ใกล้เคียงกัน คือ 26-30 ชั่วโมง จากการทดสอบความสามารถดูดซับโลหะสารหนูที่พีเอชต่าง ๆ (3.0-7.0) โดยเซลล์ไอโซเลต W 2-4 3 ซึ่งเลี้ยงในอาหาร NB ที่มีสารหนูเข้มข้น 12 mg/L พบว่า ที่พีเอช 7.0 เซลล์สามารถดูดซับสารหนูได้สูงสุด (65.5%) ปริมาณการดูดซับจะลดลงเมื่อค่าพีเอชในอาหารลดต่ำลง ความสามารถดูดซับสารหนูของเซลล์ไอโซเลต W 2-4 3 เพิ่มขึ้น เมื่อระยะเวลาการดูดซับมากขึ้น โดยในวันที่ 1-5 จะมีอัตราการดูดซับที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเวลาผ่านไปถึงวันที่ 7 อัตราการดูดซับจะลดลง ทำให้ปริมาณการดูดซับสารหนูเริ่มคงที่ จากการทดสอบการดูดซับสารหนูโดยเซลล์ W 2-4 3 ในสภาพที่มีชีวิตและไม่มีชีวิต พบว่า สภาพเซลล์ที่มีชีวิต (น้ำหนักแห้ง 0.2261 กรัม) สามารถดูดซับสารหนูได้ถึง 3.45 mg/g ซึ่งมากกว่าเซลล์ในสภาพไม่มีชีวิต (น้ำหนักแห้ง 2.8602 กรัม) ที่มีความสามารถดูดซับสารหนูได้ 0.34 mg/g อยู่ประมาณ 10 เท่า นอกจากนี้เชื้อไอโซเลต W 2-4 3 มีประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะสารหนูที่สูงกว่า เซลล์ *P. aeruginosa* TISTR 358 ซึ่งมีการดูดซับสารหนูได้ดีที่สุด (44.8%) ที่ความเข้มข้นสารหนู 20 µg/L เท่านั้น ที่ความเข้มข้นสารหนูมากขึ้น เซลล์ *P. aeruginosa* TISTR 358 ไม่สามารถเจริญอยู่ได้

Abstract

The contamination of heavy metals including copper, lead and arsenic in upper Pattani River was investigated. The water samples, sediments and aquatic organisms were collected at 4 sites along Pattani River from former mining area at Thaumtalu Village, Bunnangstar District to Muang District, Yala Province for 3 times. These samples were analysed by using atomic absorption spectrophotometry. It was found that copper distributed evenly along the river in a range of 2.07-2.57 mg/L. Lead and arsenic in water samples were found in a range of 0.012-1.28 mg/L and 8.0-90.7 μg/L, respectively. For sediments, the contents of copper, lead and arsenic were 230-8,316; 1.47-66.2 and 0.5-5.6 mg/kg, respectively. For aquatic organisms the three metals were found to be 14.6±1.6 – 1,036±120 mg/kg; non detected – 1.79±0.64 mg/kg and non detected – 64.0±5.5 μg/kg, respectively. The metals were found heavily contaminated in snails.

The sorption capacities of the biomass of marine algae, *Gracilaria fisheri* and *Ulva reticulata* available in large quantities in Pattani Bay for each heavy metal including copper, lead and arsenic were investigated by using batch equilibrium experiment. Each dried adsorbent was stirred in metal ions solutions with different pH or different concentration at room temperature for 24 hours and the residual metal ions were analysed using atomic absorption spectrophotometer. The initial concentrations of copper, lead and arsenic ions were 20 mg/L, 70 μg/L and 50 μg/L, respectively. It was found that the effect of pH on metal sorption was similar in each algal biomass. The metal uptake capacity increased as pH of the solution increased from 2.0 to 4.0 and reached a plateau at pH 5.0-7.0. The metal uptake capacities of each algal biomass were similar and fitted well to the Langmuir adsorption model. The maximum sorption capacity (Q_m) values (mean±SD) of *G. fisheri* for copper, lead and arsenic were 16.10±0.46 mg/g, 1.20±0.05 mg/g and 133.0±6.0 μg/g, respectively. The Q_m values of *U. reticulata* for three metals were 14.64±0.42 mg/g, 1.22±0.07 mg/g and 128.0±5.0 μg/g respectively. The metal adsorption of activated carbon was less than those of algal biomass (Q_m= 8.70±0.44 mg/g, 1.10±0.05 mg/g and 71.0±5.0 μg/g, respectively). The kinetics profiles of each metal sorption showed that metal uptake rates were rapid with 90% of total biosorption occurring within 15 minutes at copper and lead concentrations of 10 mg/L and 25 μg/L, respectively. While at higher concentrations of metals (Cu = 20 mg/L, Pb = 50 μg/L), 90% of metal uptakes occurred within 20-30 minutes. For arsenic uptake rates of two algal samples were slower. At arsenic concentration of 25 and 50 μg/L the uptake capacity reached 90% in 30-50 minutes.

The adsorption-desorption of lead by *G. fisheri* was investigated for metal removal application. The lead concentration used was 20 mg/L in batch equilibrium system with 0.1 M $CaCl_2$ and 0.1 M HNO_3 as eluents. It was found that 0.1 M HNO_3 had more eluting efficiency in the first cycle (82%) than in the

Prince of Songkla University Pattani Campus

second cycle (72%). While 0.1 M $CaCl_2$ had less eluting efficiency in the first (10%) than in the second cycle (45%). In addition, the biomass from first $CaCl_2$-eluted cycle showed higher metal adsorption (93-95%) than those from HNO_3-eluted cycle (66-75%). However, the biomass could not be used for further adsorption.

Biosorption of metal by microorganisms isolated from natural resources including water and soil was investigated. Water and soil samples were collected from four arsenic contaminated sites along Pattani River including former mining area, Wat Thumtalu, Bunnangstar District and Muang District, Yala Province. The microorganisms having arsenic uptake capacity were then isolated from these samples. Out of 158 natural bacterial isolates, 8 isolates could grow in the NB medium containing 12 mg/L As for 24 hours. There was only one isolate (W 2-4 3) that had high arsenic adsorption (63.4%). The studies on morphology and Gram's stain of the bacteria revealed that it was Gram negative, rod-shaped, non-spore forming bacteria, motiled with flagella and had some biochemical properties similar to those of *Pseudomonas aeruginosa* TISTR 358. Moreover, both organisms had similar growth period (26-30 hours). Arsenic adsorption by the isolate W 2-4 3 culturing in NB media containing 12 mg/L As was investigated at different media pH (3.0-7.0). Maximum adsorption (65.5%) was observed at pH of 7.0 and adsorption capacity tended to decrease as pH decreased. The metal adsorption capacity of the W 2-4 3 isolate was found to increase with an increase of uptake period. The uptake rate increased rapidly from 1 to 5 days and decreased afterwards (5-7 days) resulting in constant adsorption capacity during last three days. The study of arsenic adsorption by active cells comparing to inactive cells of the W 2-4 3 isolate showed that the active cells had metal uptake capacity 10 times higher than the inactive cells. In addition, the W 2-4 3 isolate had higher arsenic adsorption capacity (63.4%) at 12 mg/L of arsenic whereas *P. aeruginosa* TISTR 358 could adsorb arsenic only 44.8% at 20 μg/L. At higher arsenic concentration in the NB media, *P. aeruginosa* TISTR 358 cells could not survive.

Prince of Songkla University Pattani Campus