

บทที่ 1

บทนำและตรวจเอกสาร

1.1 บทนำด้านเรื่อง

โลหะหนักหรือโลหะปริมาณน้อยในแหล่งน้ำบางชนิด เป็นธาตุที่มีความจำเป็นในการดำรงชีวิตสำหรับสิ่งมีชีวิต แต่อาจเป็นพิษได้ ถ้ามีในปริมาณสูง โลหะหนักถูกพาลงสู่แหล่งน้ำทั้งจากกระบวนการธรรมชาติและจากการกระทำของมนุษย์ โดยผ่านการชะล้างมาทางแม่น้ำลำธาร และถูกพัดพามาทางบรรยากาศ (Angelidis and Aloupi, 2000) การปนเปื้อนของโลหะหนักในแหล่งน้ำส่วนใหญ่สืบเนื่องมาจากกิจกรรมต่าง ๆ ของมนุษย์ ไม่ว่าจะเป็นอุตสาหกรรม เกษตรกรรม หรือแม้แต่จากสิ่งอำนวยความสะดวกต่อการดำรงชีวิต

รูปแบบของโลหะหนักในแหล่งน้ำ ส่วนหนึ่งจะอยู่ในรูปแบบละลาย ซึ่งมีทั้งในรูปของไอออนอิสระและรูปของสารประกอบเชิงซ้อน อีกส่วนหนึ่งจะอยู่ในรูปแบบที่ไม่ละลาย ซึ่งประกอบด้วยโลหะหนักที่อยู่ในองค์ประกอบของแร่ธาตุที่ถูกผูกมัดกับกร่อน (ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางธรณีของบริเวณนั้น ๆ) และโลหะหนักที่ถูกดูดซับไว้บนตะกอนแขวนลอยเหล่านี้ เมื่อแรงพุงลดลง ตะกอนเหล่านี้ก็จะค่อย ๆ ตกลงสู่พื้นท้องน้ำ อย่างไรก็ตามโลหะหนักที่สะสมอยู่บนผิวตะกอนยังสามารถกลับคืนสู่มวลน้ำได้ โดยกระบวนการทางเคมีกายภาพและชีววิทยา (มนูดี หังสพฤษ, 2532)

เนื่องจากโลหะหนักเป็นสารที่คงตัวไม่สลายตัวโดยกระบวนการธรรมชาติ เพียงแต่เปลี่ยนแปลงรูปแบบ บางรูปแบบส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต บางรูปแบบก็ไม่เป็นอันตราย รูปแบบของโลหะหนักในแหล่งน้ำ ได้แก่ รูปแบบละลายที่ละลายอยู่ในมวลน้ำ รูปแบบที่ถูกดูดซับบนผิวอนุภาคหรือตะกอน รูปแบบที่ละลายอยู่ในน้ำระหว่างตะกอน รูปแบบที่อยู่ในโครงผลึกแร่ ตลอดจนรูปแบบที่สะสมอยู่ในสิ่งมีชีวิต ซึ่งถ้ามีปริมาณความเข้มข้นสูงก็จะทำให้เกิดอันตรายต่อสัตว์น้ำที่อาศัยอยู่บริเวณนั้น ตลอดจนผู้นำสัตว์น้ำนั้น ๆ มาบริโภค (Bryan and Uysal, 1978; Hanson and Hoss, 1986) รูปแบบทางเคมีของโลหะหนักในแหล่งน้ำเปลี่ยนแปลงไปมาได้ เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะทางฟิสิกเคมีกัล (physicochemical conditions) เช่น การเปลี่ยนแปลงความเค็มขึ้นเนื่องจากอิทธิพลของน้ำขึ้นน้ำลงและปริมาณน้ำท่า การกวาดตะกอนจากสิ่งมีชีวิตหน้าดิน คลื่น-ลม

และการทำประมง การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ การย่อยสลายสารอินทรีย์โดยพวกจุลชีพ และการเปลี่ยนแปลงปริมาณออกซิเจนละลาย เป็นต้น

ในตะกอนท้องน้ำ การเปลี่ยนแปลงสภาวะทางฟิสิกเคมีก็จะทำให้โลหะหนักที่อยู่ในรูปแบบที่สะสมบนอนุภาคตะกอนเปลี่ยนแปลงไปมากับรูปแบบที่ละลายอยู่ในน้ำระหว่างตะกอน และโลหะหนักส่วนที่อยู่ในน้ำระหว่างตะกอนเป็นส่วนที่พร้อมที่จะแพร่ออกสู่น้ำเหนือตะกอน (Tessier *et al.*, 1994) ขณะเดียวกันโลหะหนักในรูปแบบละลายก็อาจเกิดการดูดซับไปบนอนุภาคแขวนลอยในมวลน้ำหรือคายออกจากอนุภาคแขวนลอยที่อยู่ในมวลน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งบริเวณที่เป็นรอยต่อของน้ำจืดกับน้ำทะเล บริเวณนี้ตะกอนมีเนื้อละเอียด และมีคุณลักษณะทางธรณีเคมีที่เอื้อต่อการดูดซับโลหะหนัก อีกทั้งยังมีพื้นที่ผิวที่สัมผัสกับมวลน้ำได้มากกว่าตะกอนเนื้อหยาบ (Williamson *et al.*, 1994) เมื่อตะกอนมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นหรือแรงพุงของน้ำลดลงก็จะตกตะกอนนอนกันอยู่ที่ท้องน้ำ เมื่อตะกอนที่มีโลหะหนักดูดซับอยู่เกิดการตกทับถมไปเรื่อย ๆ ก็จะสะสมเอาโลหะหนักไว้ ซึ่งโลหะหนักเหล่านี้มีศักยภาพพร้อมที่จะแพร่กระจายสู่มวลน้ำตลอดเวลา (Lee *et al.*, 1996 ; Tessier *et al.*, 1994)

ตะกอนที่ตกสะสมอยู่บริเวณท้องน้ำก็จะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางชีวธรณีเคมีขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า “ไดอะเจเนซิส” (diagenesis) กระบวนการนี้ ได้แก่ การแยกตัวจากน้ำกลายเป็นตะกอน การดูดซับ การย่อยสลายของสารอินทรีย์ การเปลี่ยนรูปแบบทางเคมีของสาร การละลายของสารประกอบไบโอจีนิกซิลิเกต (biogenic silicate) การเกิดสารประกอบของเหล็กหรือแมงกานีสออกซิไฮดรอกไซด์หรือซัลไฟด์ การถูกนำไปใช้โดยสิ่งมีชีวิต (Biological uptake) การโพลีเมอไรเซชัน (polymerization) เป็นต้น อันตรกิริยา (interaction) เหล่านี้ มีผลต่อปริมาณของโลหะในตะกอนและน้ำเหนือตะกอน (Bufflap and Allen, 1995; Tessier *et al.*, 1994)

1.2 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

การวิเคราะห์ความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำระหว่างตะกอนและน้ำเหนือตะกอนมีความสำคัญต่อการศึกษาถึงการแพร่กระจายตัวของโลหะหนักจากน้ำระหว่างตะกอนสู่น้ำเหนือตะกอน (Overlying water) (Bufflap and Allen, 1995) ในคลองอู่ตะเภาและทะเลสาบสงขลาตอนล่าง แม้ว่าจะมีการศึกษาหาความเข้มข้นของโลหะหนักในตะกอน (Maneepong, 1996; ภาสกร ถมพลกรัง และคณิต ไชยาคำ, 2539) และในน้ำ (ภาสกร ถมพลกรัง และคณิต ไชยาคำ, 2539; Sirinawin *et al.*, 1998) แต่ยังไม่มีการศึกษาถึงความสัมพันธ์ของโลหะหนักในน้ำระหว่างตะกอนและตะกอนในการศึกษาน้ำระหว่างตะกอนต้องคำนึงถึงปัจจัยที่อาจส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปแบบทางเคมีของโลหะหนัก ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความดัน และศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ ในช่วงหลัง

จากการเก็บตัวอย่างมาแล้ว นอกจากนี้การปนเปื้อนอื่นเนื่องจากอุปกรณ์เก็บตัวอย่างก็เป็นสิ่งสำคัญ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงเหล่านี้ควบคุมได้ด้วยการใช้วิธีการที่เหมาะสม และแยกน้ำระหว่างตะกอนออกจากตะกอนก่อนที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงด้วยเครื่องมือที่เหมาะสม (Schults *et al.*, 1992)

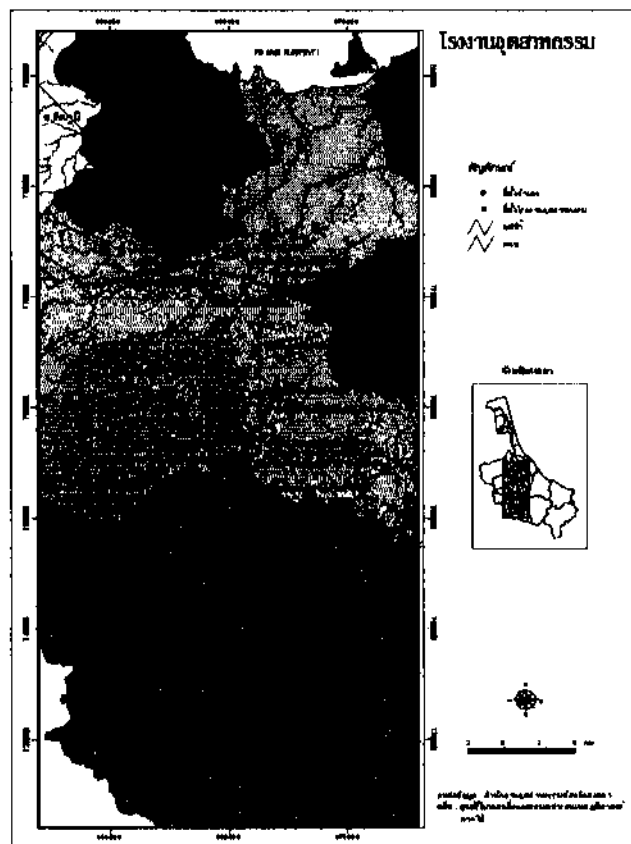
การวิเคราะห์หาความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำระหว่างตะกอนและรูปแบบที่อยู่ในดินตะกอน โดยเฉพาะในที่ลึกลงไปจากผิวหน้าตะกอน ควรเตรียมตัวอย่างในสภาวะที่ใกล้เคียงกับธรรมชาติมากที่สุด ดังนั้นการแยกตัวอย่างควรทำภายใต้บรรยากาศของก๊าซเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน เพราะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ อันเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน (Schults *et al.*, 1992; Bufflap and Allen, 1995) กระโถมไนโตรเจนดังกล่าวมีขายในเชิงพาณิชย์แต่มีราคาแพงมาก เพื่อลดค่าใช้จ่าย ในการวิจัยนี้จึงได้สร้างกระโถมไนโตรเจนอย่างง่ายขึ้น เพื่อใช้เตรียมตัวอย่างตะกอนและน้ำระหว่างอนุภาคดิน

การศึกษาการแพร่กระจายของโลหะหนักในตะกอนตามความลึกจะบอกถึงระดับความเข้มข้นของโลหะเปลี่ยนแปลงตามเวลาดังแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน ซึ่งโลหะที่มีความเข้มข้นแตกต่างกันอาจเกิดเนื่องจากการปนเปื้อนของโลหะจากการกระทำของมนุษย์หรือเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจากอดีตมาจนถึงปัจจุบัน (Lee *et al.*, 1996; Borg and Jonsson, 1996)

ทะเลสาบสงขลาตอนล่างเป็นส่วนที่อยู่ติดกับทางเปิดออกสู่อ่าวไทยตอนล่าง ดังนั้นน้ำที่อยู่ในบริเวณนี้จะได้รับอิทธิพลทั้งจากในส่วนของน้ำจืดที่ไหลลงมาและจากน้ำทะเล คุณภาพน้ำคลองอยู่ตะเภาก็เป็นคลองสายหลักที่ไหลลงสู่ทะเลสาบสงขลาตอนล่าง ดังนั้นคลองอยู่ตะเภาก็มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงคุณภาพน้ำบริเวณทะเลสาบสงขลาตอนล่าง

1.3 คลองอยู่ตะเภา

คลองอยู่ตะเภาเป็นลำน้ำสายหลักสายหนึ่งที่ระบายน้ำลงสู่ทะเลสาบสงขลาตอนล่าง มีต้นน้ำจากอำเภอสะเดา จังหวัดสงขลา ไหลจากทิศใต้ผ่านตัวเมืองหาดใหญ่ลงสู่ทะเลสาบสงขลาที่บ้านแหลมโพธิ์ มีความยาวประมาณ 90 กิโลเมตร มีความกว้างระหว่าง 40-80 เมตร และลึก 3-8 เมตร (AIT, 1994) คลองอยู่ตะเภารองรับน้ำทั้งจากชุมชนและอุตสาหกรรมหลายประเภท (รูปที่ 1-1) ทำให้บริเวณดังกล่าวมีโอกาสเป็นแหล่งสะสมของโลหะหนัก จากการที่โลหะหนักสามารถคงทนอยู่ได้เป็นเวลานานในสิ่งแวดล้อม แต่รูปแบบทางเคมีของโลหะหนักมีการเปลี่ยนแปลงไปมาตลอดเวลาตามสภาวะทางฟิสิกส์เคมี โดยอาจจะแยกตัวออกจากมวลน้ำหรือละลายกลับเข้าสู่มวลน้ำ ซึ่งในเอสทูรีกระบวนการนี้จะไม่เคยเข้าสู่สมดุลเคมี ทั้งนี้เพราะว่าสภาวะทางฟิสิกส์เคมีในบริเวณนี้มีการเปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลา



ที่มา : สำนักงานอุตสาหกรรรมจังหวัดสงขลา, เมษายน 2543

รูปที่ 1-1 แสดงที่ตั้งโรงงานอุตสาหกรรรมบริเวณคลองอู่ตะเภา

1.4 เอสทური

เอสทურიเป็นบริเวณที่ได้รับอิทธิพลจากน้ำขึ้นน้ำลง ทำให้ได้รับอิทธิพลจากความแตกต่างในองค์ประกอบทางเคมีของน้ำสองประเภท คือ น้ำจืดและน้ำเค็ม และส่งผลต่อกระบวนการทางเคมีในบริเวณนี้ (มนูวดี หังสพฤกษ์, 2532) เอสทურიยังเป็นบริเวณที่มีการตกตะกอนสะสมของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ จึงเป็นบริเวณที่มีความอุดมสมบูรณ์

ปากคลองอู่ตะเภาจัดเป็นเอสทური เพราะในช่วงหน้าแล้งน้ำเค็มรุกตัวเข้าไปในคลองได้ถึง 11-15 กิโลเมตร (ณรงค์ ฌ เชียงใหม่, 2535; มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2538 และ

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2541) ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงความเค็มในคลอง
อู่ตะเภา ได้แก่ ลักษณะทางกายภาพของลำน้ำในเอสทูรี (hydrographic regimes) การระเหยของน้ำ
ปริมาณฝนที่ตกลงมา และปริมาณน้ำที่ไหลมาจากแผ่นดิน (มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2541)

สภาวะฟิสิกส์เคมีกัลของน้ำปากคลองอู่ตะเภามีความแตกต่างกันมากระหว่างฤดูฝนและ
ฤดูแล้ง โดยเฉพาะอย่างยิ่งความเค็ม (ศูนย์รีโมทเซนซิงและระบบสารสนเทศภูมิศาสตร์ภาคใต้,
2541) ดังแสดงในตาราง 1-1

ตารางที่ 1-1 สภาวะฟิสิกส์เคมีกัลของน้ำบริเวณปากคลองอู่ตะเภา

ตัวแปรทางกายภาพเคมี	ตุลาคม 2540 (ฤดูฝน)	เมษายน 2541 (ฤดูแล้ง)
ความลึก (m)	1.5	1.2-1.4
ความโปร่งใส (m)	0.50-0.65	0.60-1.30
อุณหภูมิ (°C)	30.0-31.0	31.9-32.4
ค่า pH	7.9-9.7	7.6-7.9
ความเค็ม (psu)	0-3	>30 32.3-33.6
ปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำ (mg/L)	8.00-11.84	5.63-8.05
ปริมาณตะกอนแขวนลอย (mg/L)	10.0-55.0	12.75-61.00

ที่มา : ศูนย์รีโมทเซนซิงและระบบสารสนเทศภูมิศาสตร์ภาคใต้ (2541)

ปัจจัยทางกายภาพและเคมีบางอย่างเปลี่ยนแปลงตามฤดูกาล ทำให้พฤติกรรมทางเคมีของ
น้ำในเอสทูรีต่าง ๆ เกิดขึ้นไม่เหมือนกัน การกระจายขององค์ประกอบทางเคมีภายในเอสทูรีเป็น
ผลมาจากกระบวนการหลายอย่างที่เกิดขึ้นพร้อม ๆ กัน

สารต่าง ๆ ที่เกิดโดยธรรมชาติและโดยการกระทำของมนุษย์ต่างถูกนำเข้าสู่บริเวณเอสทูรี
โดยแม่น้ำ ทางอากาศ จากแหล่งบนชายฝั่งใกล้เคียง และจากทะเล ส่วนหนึ่งจะสะสมอยู่ในเอสทูรี
และอีกส่วนหนึ่งก็ถูกพาออกทะเลไป สารต่าง ๆ เหล่านี้จะอยู่ในสภาพและรูปแบบต่าง ๆ กัน บาง
ส่วนละลายอยู่ในน้ำในรูปแบบของไอออนอิสระ ไอออนคู่ สารประกอบเชิงซ้อน คอลลอยด์ และ
สารแขวนลอย ในส่วนของแร่ธาตุที่แขวนลอยอยู่จะมีผิวเคลือบไปด้วยสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์

โดยทั่วไปกล่าวได้ว่าลักษณะทางเคมีของเอสทูรีปากแม่น้ำถูกควบคุมโดยลักษณะของแม่น้ำแต่ละสาย และสัดส่วนของการผสมผสานของน้ำจืดกับน้ำทะเล (มนูวดี หังสพฤกษ์, 2532) การศึกษาโลหะหนักทั้งในน้ำระหว่างตะกอนและตะกอนในแหล่งน้ำต่าง ๆ พบว่ามีค่าแตกต่างกัน ดังแสดงในตาราง 1-2 และ 1-3 ตามลำดับ

1.5 การเปลี่ยนแปลงรูปแบบของโลหะหนักที่เกิดขึ้นในแหล่งน้ำ

กระบวนการที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นและรูปแบบของโลหะหนักในแหล่งน้ำ (Tessier *et al.*, 1994) ดังรูปที่ 1-2 มีทั้งที่เป็น

- ก) แบบที่เกิดจากภายนอกมวลน้ำ (external) เช่น อนุภาคที่ตกลงมาจากบรรยากาศ (atmospheric fallout) จากการกัดกร่อนของหินและดิน (weathering) จากแหล่งอุตสาหกรรม ชุมชน และบ้านเรือน (anthropogenic point sources) และมวลน้ำที่เข้ามาใหม่หรือการเคลื่อนที่ของน้ำบริเวณปากแม่น้ำ (renewal rate)
- ข) แบบที่เกิดขึ้นภายในมวลน้ำ (internal) ได้แก่ โลหะหนักที่ได้จากกระบวนการทางธรณีเคมีและชีวธรณีเคมี ที่เกิดขึ้นภายในแหล่งน้ำ เช่น กระบวนการดูดซับ (uptake) โดยสิ่งมีชีวิต กระบวนการขัง (sink) การตกตะกอน (sedimentation) การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารอินทรีย์ (complexation) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อระหว่างตะกอนและน้ำเหนือตะกอน (sediment-water interface)

ดังนั้นกระบวนการทางชีวธรณีเคมีที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวการทำให้โลหะหนักที่เข้าสู่แหล่งน้ำนั้นเคลื่อนย้ายเข้าไปสะสมตัวอยู่ในตะกอนหรือแพร่สู่น้ำเหนือตะกอน (overlying water)

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารอินทรีย์ของโลหะหนักบางชนิดเป็นกระบวนการที่ทำให้โลหะหนักสามารถอยู่ในรูปแบบละลายในมวลน้ำได้นานขึ้น ซึ่งรูปแบบดังกล่าวนี้สิ่งมีชีวิตสามารถดูดซับไปใช้ได้ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าเป็นรูปแบบที่เป็น Bioavailable (Alloway and Ayres, 1997) ตัวอย่างเช่น ทองแดง ซึ่งสิ่งมีชีวิตจะปล่อยสารอินทรีย์บางชนิดออกมาจับกับทองแดงเกิดสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อนที่ละลาย และสิ่งมีชีวิตสามารถค่อย ๆ ดูดซับเอาทองแดงไปใช้ได้ ดังรูปที่

ตาราง 1-2 ความเข้มข้นของเหล็ก แมงกานีส ตะกั่ว สังกะสี และทองแดง ในน้ำระหว่างตะกอนจากบริเวณต่าง ๆ

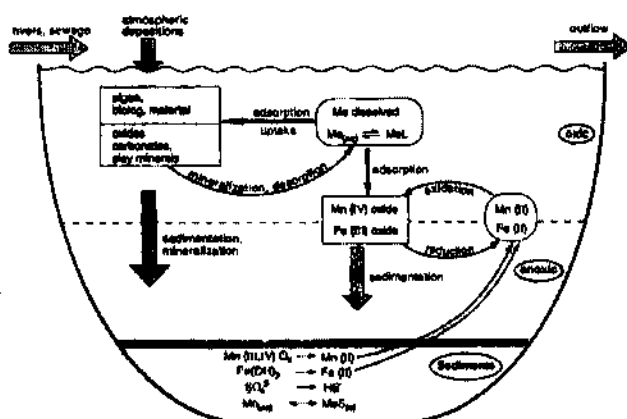
พื้นที่เก็บตัวอย่าง	(mg/L)		(µg/L)				อ้างอิง
	เหล็ก	แมงกานีส	ตะกั่ว	สังกะสี	ทองแดง		
Bang Pakong river estuary (Thailand)	0.08 - 0.27	0.16 - 6.24	8.90 - 26.50	14.10 - 39.40	22.00 - 100.00	Cheevapom <i>et al.</i> , 1995	
Coastal wetland (Hong Kong)	-	-	-	-	40 - 50	Lau and Chu, 1999	
Freshwater Creeks in Sydney, Australia	-	-	2.40 - 44.00	24.00 - 210.00	4.00 - 22.20	Hayes and Buckney, 1998	
Lena Delta, Laptev Sea	0.11 - 24.18	0 - 49.06	-	2.62 - 477.35	-	Nolting <i>et al.</i> , 1995	
North-Easterh Irish Sea (UK)	0.00 - 9.00	0.00 - 12.50	0.00 - 42.00	-	0.00 - 22.00	Williams <i>et al.</i> , 1998	
Carrollton (western Georgia), top 10 cm	22.70	5.00	<1.00	-	16.80	Winger <i>et al.</i> , 1998	
Chicago (Illinois), top 10 cm	7.80	0.40	<1.00	-	<1.00	Winger <i>et al.</i> , 1998	
Clarks Hill (eastern Georgia), top 10 cm	34.50	6.90	<1.00	-	8.50	Winger <i>et al.</i> , 1998	
Utah (Utah), top 10 cm	11.10	7.10	<1.00	-	<1.00	Winger <i>et al.</i> , 1998	

ตาราง 1-3 ความเข้มข้นของเหล็ก แมงกานีส ตะกั่ว สังกะสีและทองแดง ในตะกอนจากบริเวณต่างๆ

พื้นที่เก็บตัวอย่าง	วิธีที่ใช้สกัด	(g/Kg)		(mg/Kg)			อ้างอิง
		เหล็ก	แมงกานีส	ตะกั่ว	สังกะสี	ทองแดง	
Gulf of Thailand	NAA*	16.25 - 41.96	0.30 - 1.53	-	-	-	Sompongchaiyakul, 1989
Songkhla Lagoon (Songkhla)	HNO ₃ /HClO ₄	8.26 - 28.02	0.09 - 0.52	-	22 - 136	4 - 15	Maneepong, 1996
Muvattupuzha River (India)	HF/HNO ₃ /HClO ₄	19.4 - 125.7	0.36 - 2.06	-	-	-	Padmalal and Seralathan, 1995
Central Vembanad Estuary (India)	HF/HNO ₃ /HClO ₄	4.2 - 82.5	0.12 - 0.97	-	-	-	Padmalal and Seralathan, 1995
Coastal Wetland (Hong Kong)	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	-	-	-	175 - 183	38.6 - 40.6	Lau and Chu, 1999
Mai Po (Hong Kong)	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	0.39 - 3.33	-	69 - 220	130 - 308	51 - 87	Ong Che, 1999
Rivers in China (eastern China)	HF/HNO ₃ /HClO ₄	24.90 - 45.6	0.50 - 1.06	21.5 - 65.5	60.2 - 309.0	11.5 - 54.8	Chen <i>et al.</i> , 2000
Freshwater Creeks in Sydney, Australia		-	-	0.8 - 107.0	1.9 - 116.0	0.7 - 33.0	Hayes and Buckley, 1998
Mouth of River Asopos (Greece)	HF/Aqua Regia	19.3 - 50.6	0.33 - 0.55	7.29 - 36.70	39.5 - 129.0	11.4 - 43.0	Angelidis <i>et al.</i> , 2000
Lena Delta, Laptev Sea	HF/Aqua Regia	11.8 - 52.1	0 - 5.34	9 - 23	14 - 134	1 - 21	Nolting <i>et al.</i> , 1995
North-Eastern Irish Sea (UK)	1M HCl	3 - 19	0.4 - 1.1	40 - 250	-	9 - 63	Williams <i>et al.</i> , 1998
Carrollton (western Georgia)	N/A**	50.75	0.55	767	3,267	2,667	Winger <i>et al.</i> , 1998
Chicago (Illinois)	N/A**	18.97	0.28	433	1,333	257	Winger <i>et al.</i> , 1998
Clarks Hill (eastern Georgia)	N/A**	29.22	0.65	23	88	36	Winger <i>et al.</i> , 1998
Utah (Utah)	N/A**	15.33	0.29	25	105	17	Winger <i>et al.</i> , 1998

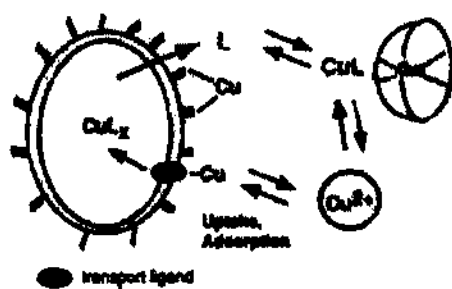
* NAA = Neutron Activation Analysis

** N/A = Not available



ที่มา : Sigg (1994)

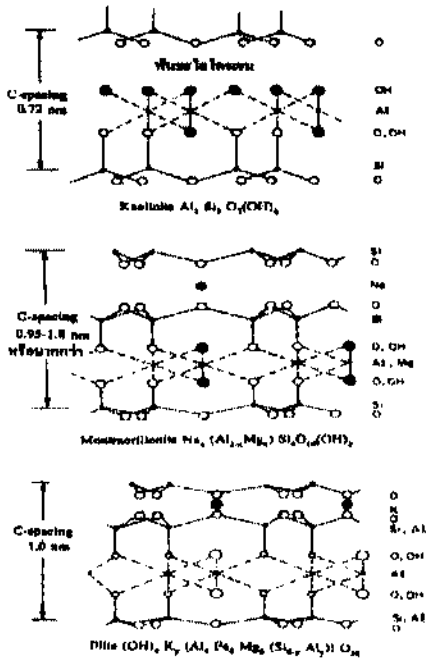
รูปที่ 1-2 กระบวนการต่างๆ ที่เกิดขึ้นในแหล่งน้ำ



รูปที่ 1-3 แสดงการกำจัดโลหะหนักโดยสิ่งมีชีวิต (Xue et al., 1995)

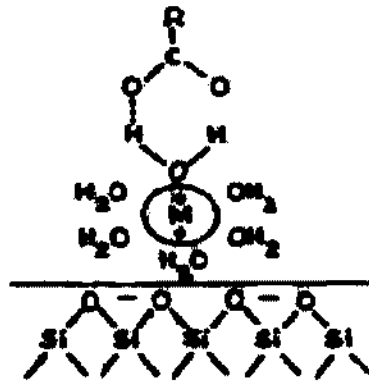
โลหะหนักอาจจะดูดซับบนผิวคอลลอยด์อนินทรีย์ เช่น แร่ลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate minerals หรือ silicate clay) ซึ่งมี Si และ Al เป็นองค์ประกอบหลักในโครงสร้าง (ดังรูปที่ 1-4ก และ 1-4ข) หรือเหล็กและแมงกานีสออกไซด์ (iron หรือ manganese oxides) ในสภาวะปกติผิวคอลลอยด์ของอนุภาคแขวนลอยส่วนใหญ่จะมีประจุลบ โลหะหนักจะถูกดูดซับบนผิวของคอลลอยด์โดยการแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange) (Hassett and Banwart, 1992) นอกจากนี้เมื่อแร่ลูมิโนซิลิเกตถูกเคลือบด้วยสารอินทรีย์ที่ผิวและเกิดสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อนของโลหะ จะทำให้

เกิดการรวมตัวกัน (flocculation) ทำให้ขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้น จึงทำให้เกิดการตกตะกอน (sedimentation) (Stumm, 1996) กระบวนการตกตะกอน จึงเป็นกระบวนการที่ควบคุมความเข้มข้นของโลหะหนักในมวลน้ำกระบวนการหนึ่ง



ที่มา : Bohn et al., 1985

(ก)



ที่มา : Orlov (1992)

(ข)

รูปที่ 1-4 (ก) โครงสร้างของแร่ดินเหนียวซึ่งมีองค์ประกอบของ Si และ Al
 (ข) การดูดซับของโลหะหนักที่ผิวของแร่ดินเหนียว

องค์ประกอบของตะกอนแบ่งออกเป็น 4 ส่วน คือ

1. Interstitial water หรือ Pore water เป็นน้ำที่อยู่ในช่องว่างระหว่างอนุภาคตะกอน ซึ่งอาจจะมีมากถึง 50% ของพื้นผิวตะกอน
2. Inorganic phase รวมถึงหินและเปลือกหอยที่แตกหัก และแร่ธาตุที่เป็นผลมาจากการกักร่อนตามธรรมชาติ
3. Organic phase มีปริมาณน้อย แต่เป็นส่วนที่มีความสำคัญ
4. Anthropogenic derived materials สารที่ปนเปื้อนมาจากการกระทำของมนุษย์

1.6 น้ำระหว่างตะกอน

โดยส่วนมากน้ำระหว่างตะกอนจะมีความเข้มข้นของโลหะหนักที่แตกต่างกับน้ำที่อยู่เหนือผิวตะกอนขึ้นไป เนื่องจากผลของกระบวนการเปลี่ยนแปลงหลังการตกตะกอน ซึ่งเรียกว่ากระบวนการไดอะเจเนซิส (ดังกล่าวไว้ในหัวข้อ 1.1)

ความแตกต่างในความเข้มข้น (concentration gradient) ของโลหะหนักระหว่างน้ำระหว่างตะกอนกับน้ำที่อยู่เหนือผิวตะกอนขึ้นไป อาจเกิดการแพร่ออกจากน้ำระหว่างตะกอนสู่น้ำเหนือตะกอน หรือในทางตรงข้ามอาจเกิดการขจัดออกจากน้ำเหนือผิวตะกอนสู่น้ำระหว่างตะกอน กระบวนการนี้เรียกว่า การถ่ายเทโดยการแพร่ (diffusive flux) (Berner, 1980)

ในที่ลึกลงไปใต้ผิวตะกอนจะมีสภาพเป็นแบบขาดออกซิเจน (anoxic condition) เนื่องจากเกิดกระบวนการออกซิเดชัน (oxidation) เพื่อย่อยสลายสารอินทรีย์ ซึ่งจะใช้ออกซิเจนจนหมด ดังนั้นจะพบว่าใต้ผิวน้ำตะกอนลงไปค่าออกซิเจนละลาย (dissolved oxygen) จะมีค่าใกล้ศูนย์หรือเป็นศูนย์ ทำให้ในที่ลึกลงไปจะมีสภาวะรีดิวซิงค์ (reducing condition) ซึ่งที่สภาวะนี้โลหะหนักส่วนหนึ่งจะถูกปลดปล่อยออกจากตะกอนออกมาอยู่ในรูปแบบที่ละลายอยู่ในน้ำระหว่างตะกอน ยิ่งลึกมากสภาวะรีดิวซิงค์ก็ยิ่งรุนแรง และหากว่าบริเวณดังกล่าวมีปริมาณโลหะหนักสะสมตัวอยู่ในตะกอนในปริมาณมากก็จะทำให้มีความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำระหว่างตะกอนมาก

ในที่ลึก ๆ กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์จะเป็นแบบไม่ใช้ออกซิเจน (anaerobic) โดยจุลินทรีย์จะดึงออกซิเจนอะตอมจากแหล่งอื่น คือ ไนเตรต และไนไตรต์ เมื่อทั้งสองตัวหมดไปก็จะใช้ออกซิเจนจากซัลเฟต ทำให้เกิดการปลดปล่อยซัลไฟด์ออกมา ซึ่งซัลไฟด์นี้จะทำปฏิกิริยากับโลหะหนักที่ละลายอยู่ในน้ำระหว่างตะกอน เกิดเป็นโลหะซัลไฟด์ซึ่งไม่ละลายน้ำและตกตะกอนกลับไปอยู่ในรูปแบบที่ไม่ละลายอีก ซึ่งจะเป็นการตรึงโลหะหนักให้อยู่ในรูปแบบที่ไม่มีพิษต่อสิ่งมีชีวิตโดยตรง นั่นคือสิ่งมีชีวิตไม่สามารถดูดดึงไปใช้หรือสะสมได้โดยตรง แต่ถ้าตะกอนส่วนนี้ได้รับออกซิเจนจะทำให้สภาวะเปลี่ยนกลับไปเป็นออกซิไดซิงค์ โลหะซัลไฟด์ก็จะถูกออกซิไดซ์ ทำให้ซัลไฟด์เปลี่ยนรูปกลับไปเป็นซัลเฟตอีก โลหะหนักก็จะถูกปลดปล่อยออกมาละลายอยู่ในน้ำระหว่างตะกอนอีก (Hassett, 1992; Tessier, 1994) ดังนั้นความเป็นพิษของโลหะหนักจึงขึ้นอยู่กับรูปแบบของโลหะหนักที่ปรากฏอยู่ในสิ่งแวดล้อม ในกรณีของบริเวณที่เป็นน้ำจืดปริมาณซัลเฟตในตะกอนจะมีจำกัดกว่าตะกอนในบริเวณน้ำเค็ม ดังนั้นจึงมีกระบวนการอื่นเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย โดยขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของไอออนลบ (anions) ที่มีอยู่ในน้ำ (Campbell *et al.*, 1988)

1.7 การแยกตัวอย่างน้ำระหว่างตะกอนออกจากตะกอน เพื่อหาความเข้มข้นของโลหะหนัก

เนื่องจากสารมลพิษที่อยู่ในน้ำระหว่างตะกอนมีผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตหน้าดินโดยตรง และมากกว่าสารมลพิษที่อยู่ในตะกอน ดังนั้นถ้าต้องการศึกษาผลกระทบโดยตรง ก็ควรจะให้ความสำคัญกับการศึกษาความเข้มข้นของสารมลพิษในน้ำระหว่างตะกอนมากกว่าปริมาณรวมที่มีอยู่ในตะกอน (Schults *et al.*, 1992) ความเข้มข้นของโลหะหนักทั้งในน้ำระหว่างตะกอน (ดูตาราง 1-2) และตะกอน (ดูตาราง 1-3) ในแต่ละบริเวณมีค่าแตกต่างกันไป ตามแต่สภาวะทางกายภาพและเคมีของพื้นที่

การหาความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำระหว่างตะกอน อาจเกิดความผิดพลาดขึ้นได้ง่าย เนื่องจากหลายสาเหตุด้วยกัน ได้แก่ การปนเปื้อนอันเนื่องมาจากอุปกรณ์เก็บตัวอย่าง การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ของตัวอย่างอันเนื่องมาจากวิธีการเตรียมตัวอย่าง ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปแบบทางเคมี (chemical species) ของโลหะในตะกอน ตัวอย่างเช่น การเปลี่ยนแปลงสภาวะรีดอกซ์จากสภาวะที่ขาดออกซิเจน ไปเป็นสภาวะที่มีออกซิเจน จะทำให้เหล็กที่ละลายน้ำถูกออกซิไดซ์ไปเป็นเหล็กที่มีน้ำรอบล้อม $[Fe(OH)_3]$ แยกตัวตกตะกอนออกจากน้ำ จากนั้นก็จะเกิดการดูดซับโลหะหนักที่ละลายอยู่ในน้ำบนผิวตะกอน ทำให้เกิดการตกตะกอนร่วมของโลหะหนักกับเหล็ก (Bufflap and Allen, 1995) จึงมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโลหะหนักที่อยู่ในธรรมชาติ ดังนั้นความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้จึงไม่ใช่ความเข้มข้นที่มีอยู่จริงในสภาวะธรรมชาติขณะเก็บตัวอย่าง ซึ่งจะทำการแปรผลเกิดความผิดพลาดขึ้น

การเลือกใช้อุปกรณ์เก็บตัวอย่างน้ำระหว่างตะกอน จึงเป็นปัจจัยสำคัญ การเก็บตัวอย่างน้ำระหว่างตะกอนมี 2 แบบหลัก (Bufflap and Allen, 1995; Carignan *et al.*, 1985; Salomons, 1984) คือ

1. *in situ* ได้แก่ vacuum filtration และ dialysis
2. *ex situ* ได้แก่ squeezing และ centrifugation

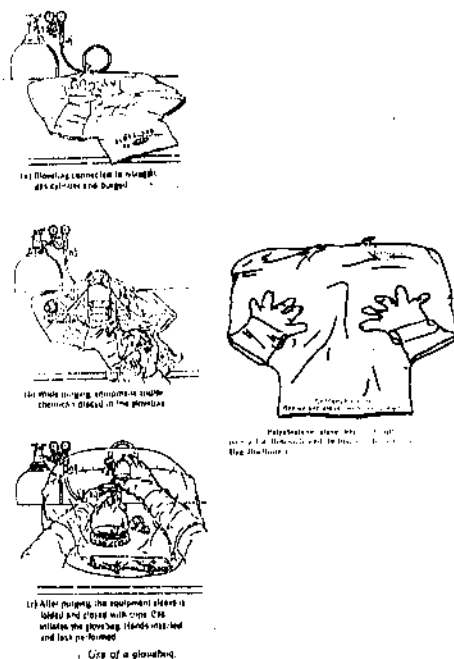
วิธี *in situ* จะมีผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยารีดอกซ์น้อยกว่า วิธี *ex situ* เนื่องจากในขั้นตอนการเก็บตัวอย่างจะทำการแยกน้ำระหว่างตะกอนโดยตรง ส่วนการแยกตัวอย่างน้ำระหว่างตะกอนออกจากตะกอนโดยวิธี *ex situ* นั้น เป็นการแยกหลังจากการนำตัวอย่างออกจากสภาวะธรรมชาติ ดังนั้นในการแยกน้ำระหว่างตะกอนจึงต้องทำการแยกภายในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย เนื่องจากอาจจะเกิดกระบวนการออกซิเดชันดังกล่าวมาแล้วข้างต้น (Bufflap and Allen, 1995)

อย่างไรก็ดีวิธี Dialysis จะมีปัญหา คือ สมดุลเคมีที่เกิดขึ้นในช่วงของการเก็บตัวอย่างในแต่ละครั้งอาจจะไม่สมบูรณ์ รูปแบบการเก็บที่ยากเนื่องจากความลึก การแตกของแผ่นเมมเบรนจะ

มีผลทำให้เกิดการปนเปื้อน และเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าข้ามเมมเบรน ซึ่งจะมีผลรบกวนการแพร่อย่างอิสระของไอออน (Carignan *et al.*, 1985) นอกจากนี้เมมเบรนยังมีราคาแพงมากและเป็นการใช้แล้วทิ้งในแต่ละการเก็บตัวอย่าง

วิธีแยกน้ำระหว่างตะกอนด้วยการหมุนเหวี่ยง (centrifugation) เป็นวิธีที่ง่ายและรวดเร็ว (Bufflap and Allen, 1995) จึงเป็นวิธีที่ใช้ในการแยกน้ำระหว่างอนุภาคดินในงานวิจัยนี้ โดยกระทำภายใต้บรรยากาศของก๊าซเฉื่อย คือ ไนโตรเจน เพื่อรักษาให้ตัวอย่างอยู่ในสภาพใกล้เคียงกับธรรมชาติมากที่สุด (สภาวะขาดออกซิเจน) ซึ่งจะช่วยให้ขณะทำการแยกตัวอย่างจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใด ๆ อันเนื่องจากปฏิกิริยารีดอกซ์ (Schults *et al.*, 1992; Tessier *et al.*, 1994; Bufflap and Allen, 1995)

กระโอมไนโตรเจนมีขายในเชิงพาณิชย์ (รูปที่ 1-5) แต่มีราคาแพง เช่น รุ่น SS-30-20H ขนาด 30 x 20 x 14 นิ้ว ซึ่งผลิตโดย Instruments for Research and Industry[®], Inc. (USA) (http://www.i-2-r.com/c_glove_bag/gb_indddex.htm) มีราคา US\$119 ต่อ 3 ชิ้น เพื่อลดค่าใช้จ่ายในการวิจัย จึงได้สร้างกระโอมไนโตรเจนอย่างง่ายขึ้นใช้เองในการทดลองพร้อมทั้งทดสอบประสิทธิภาพก่อนจะใช้ในการวิจัยจริง



รูปที่ 1-5 กระโอมไนโตรเจนที่มีขายในเชิงพาณิชย์

1.8 วัตถุประสงค์

- 1) ประดิษฐ์อุปกรณ์ในการเก็บตัวอย่าง และสร้างกระโจมในโตรเจนอย่างง่าย เพื่อใช้ในการแยกตัวอย่างน้ำระหว่างตะกอนและตะกอน
- 2) แยกตัวอย่างน้ำระหว่างตะกอนออกจากตะกอน ภายใต้กระโจมในโตรเจนที่สร้างขึ้น
- 3) หาความเข้มข้นของเหล็ก แมงกานีส ตะกั่ว สังกะสี และทองแดง ในน้ำระหว่างตะกอน น้ำเหนือตะกอน และตะกอน
- 4) เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิค AAS กับ เทคนิค ICP-OES

1.9 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

งานวิจัยนี้จะได้อันแบบอุปกรณ์ในการเก็บตัวอย่าง และกระโจมในโตรเจน ซึ่งทำขึ้นเอง และมีราคาประหยัด เพื่อใช้ในการศึกษาโลหะหนักในน้ำระหว่างตะกอน ซึ่งจะช่วยให้มีความเป็นไปได้มากขึ้นในการทำวิจัยทางด้านนี้ในสถานะทางเศรษฐกิจแบบไทย

การศึกษาความเข้มข้นของเหล็ก แมงกานีส ตะกั่ว สังกะสี และทองแดง ในน้ำระหว่างตะกอน ในคลองอยู่ตะเภานบริเวณต่าง ๆ ทำให้ทราบรูปแบบการแพร่กระจายของโลหะเหล่านี้ตามระดับความลึกต่าง ๆ ในบริเวณนั้น และทราบความสัมพันธ์กันของโลหะเหล่านี้กับสถานะทางฟิสิกส์-เคมีกัลในบริเวณต่าง ๆ