

แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของการดูดซับและการคายสารนอนิลฟีนอลด้วย
เส้นใยไรโซพัสที่เจริญและถูกตรึงในเม็ดไคโตซาน

Kinetic Modeling of Nonylphenol Biosorption and Desorption by Immobilized
Non-living Fungal Mycelium grown in Chitosan Beads

วีราณู หลาง*

โครงการจัดตั้งสายวิชาจุลชีววิทยา คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 73140

ชมวรรณ เดชมา และวันวิสาข์ บุณณบริรักษ์

สายวิชาวิทยาศาสตร์ คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 73140

สาโรจน์ ศิริสันสนียกุล

ภาควิชาเทคโนโลยีชีวภาพ คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 10900

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาไอโซเทอมและแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการดูดซับและการคายสารนอนิลฟีนอลด้วยมวลชีวภาพราที่เจริญโดยใช้ไคโตซานเป็นวัสดุพุง มวลชีวภาพ ตรึงไรโซพัสของเส้นใย *Rhizopus arrhizus* TISTR 3610 มีประสิทธิภาพสูงสุดในการดูดซับนอนิลฟีนอลซึ่งเป็นสารเคมีกลุ่มที่รบกวนการทำงานของต่อมไร้ท่อ ภายถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงให้เห็นว่าเส้นใยราเจริญแพร่กระจายภายในและเจริญปกคลุมรอบผิวของเม็ดเจลไคโตซาน การทดสอบการดูดซับสารนอนิลฟีนอลด้วยเม็ดราตรึงไรโซพัสที่เจริญในไคโตซานในระบบเบ็ดเสร็จที่ความเข้มข้นของนอนิลฟีนอลเริ่มต้น 20.12 ถึง 245.15 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าการดูดซับที่ภาวะสมดุลสอดคล้องกับไอโซเทอมของเรดลิก-เพเทอร์สันมากกว่าไอโซเทอมของแลงเมียร์และฟรอนลิค โดยใช้วิธีวิเคราะห์แบบถดถอยไม่เชิงเส้นด้วย solver add-in จากโปรแกรมไมโครซอฟท์เอ็กเซล เม็ดราตรึงไรโซพัสมีความจำเพาะของการดูดซับ สารนอนิลฟีนอล สูงกว่าฟีนอลและ poly (ethylene glycol) 4-nonylphenol-3-sulfopropyl ether, potassium salt (PSE) ที่เป็นกลุ่มสารที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกับนอนิลฟีนอล ในการทดสอบการคายสารนอนิลฟีนอลเพื่อนำเม็ดรา ตรึงไรโซพัสกลับมาใช้ซ้ำโดยใช้เมทานอลเป็น สารละลายชะ สามารถอธิบายได้ดีด้วยสมการ pseudo second-order ซึ่งเหมาะสมมากกว่าแบบจำลอง pore diffusion และ pseudo second-order โดยมีค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์การคาย (K_{d2}) เท่ากับ 0.2243 กรัมต่อมิลลิกรัมวัสดุดูดซับต่อนาที เม็ดราตรึงไรโซพัสที่เตรียมขึ้นนี้มีประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 3 รอบ ซึ่งสามารถชะนอนิลฟีนอลที่ถูกดูดซับออกได้ด้วยเมทานอลเกือบทั้งหมด

คำสำคัญ: การดูดซับทางชีวภาพ / นอนิลฟีนอล / ไรโซปัส อารีซัส / ไคโตซาน / แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์

Abstract

In this study, isotherm and kinetics models for nonylphenol (NP) biosorption and desorption by the fungal biomass using chitosan as a supporting material were investigated. Filamentous fungal biomass

*Correspondence to: e-mail: faaswnp@ku.ac.th, we_era@hotmail.com

of *Rhizopus arrhizus* exhibited the most potential uptake of NP, an endocrine disrupting chemicals. Scanning electron microscopy (SEM) revealed the exuberant mycelia distributed inside and on the bead surface. Biosorption of NP using the immobilized fungal mycelium grown in chitosan beads was performed under batch conditions with initial NP concentrations ranging from 20.12 to 245.15 mg/L. The equilibrium adsorption data were best correlated with various adsorption isotherms in the order Redlich-Peterson, Langmuir, and Freundlich by using non-linear least-regression with the *solver* add-in in Microsoft Excel. The adsorption selectivity of the beads for NP was excellently higher than the two similar structure compounds, phenol and poly(ethylene glycol)4-nonylphenol-3-sulfopropyl ether, potassium salt (PSE). Desorption to recover the adsorbed NP from the beads was performed in methanol and was best described using a pseudo second-order kinetic model compared to pore diffusion model and pseudo first-order. The second-order desorption rate (K_{D2}) constant was determined as 0.2243 g/mg min. The regeneration of used dead beads was effective for at least 3 batch consecutive cycles which almost NP uptake could still be eluted.

Key words: biosorption / nonylphenol / *Rhizopus arrhizus* / chitosan / kinetics modeling

1. บทนำ

สารนอนิลฟีนอลจัดอยู่ในกลุ่มของสารอินทรีย์มลพิษที่พบในแหล่งน้ำเสีย ของโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ อันเป็นผลมาจากการย่อยสลายทางชีวภาพของสาร nonylphenol polyethoxylate (NPnEO) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวประเภทไม่มีประจุที่ผสมในผงซักฟอกหรือน้ำยาล้างทำความสะอาด (AheI และคณะ, 1993) แม้ว่าสาร NPnEO จะมีความเป็นพิษต่ำ แต่เมื่อถูกปล่อยออกมาสู่สิ่งแวดล้อมจะถูกย่อยสลาย โครงสร้างทางเคมี บางส่วนกลายเป็นสารนอนิลฟีนอลซึ่งย่อยสลายได้ยาก ตกค้างและสะสมในเนื้อเยื่อส่วนไขมันของสิ่งมีชีวิตในน้ำ (Nakada และคณะ, 2006) โดยพบว่า มีผลรบกวนการทำงานของต่อมไร้ท่อ (endocrine disruptor chemicals) เนื่องจากเลียนแบบการทำงานของฮอร์โมนเอสโตรเจนจึงมีผลรบกวนระบบต่างๆ ในร่างกายของสัตว์น้ำ เช่น ระบบสืบพันธุ์ ทำให้ลดจำนวนเซลล์สืบพันธุ์เพศผู้ และเกิดการกลายเป็นหมัน (Granmo และคณะ 1989) ถึงแม้ว่าจะมีรายงานศึกษาการกำจัดสารนอนิลฟีนอลด้วยวิธีการต่างๆ เช่น การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ และการออกซิไดส์ด้วยโอโซน (Nevskaia และ Guerrero, 2001; Kawasaki และคณะ, 2001) เป็นต้น แต่ต้นทุนค่าใช้จ่ายยังสูงเป็นปัญหาสำหรับการนำวิธีการดังกล่าวมาใช้ในทางปฏิบัติ ฉะนั้น การผลิตวัสดุดูดซับที่มีราคาถูกและมีประสิทธิภาพดีในการดักจับสารมลพิษในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจอย่างยิ่ง

ไคโตซานเป็นสารพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยากำจัดหมู่แอซิติล (deacetylation) ออกจากสายของไคติน ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ตามธรรมชาติที่ได้จากสัตว์จำพวกอาร์โทรพอดหรือจุลินทรีย์กลุ่มฟังไจ ทำให้ไคตินและไคโตซานมีราคาถูก อีกทั้งไคโตซานมีคุณสมบัติเป็นประจุบวกเมื่อละลายในสารละลายกรด จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาคอสมลิงก์กับสารที่มีกลุ่มประจุลบบางชนิดเช่น ไตรฟอสเฟต เกิดการฟอร์มโครงสร้างห่อหุ้มในรูปของเม็ดเจล อย่างไรก็ตามการนำไคโตซานมาเป็นวัสดุตรึงมวลชีวภาพจุลินทรีย์ที่มีชีวิตมักทำได้ยาก เนื่องจากผลของความเป็น

กรคนในสารละลายโคโคซานที่ขยับยั้งการเจริญของจุลินทรีย์ และกลุ่มประจุบวกที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาไอออนิกกับประจุลบที่ผนังเซลล์ของจุลินทรีย์ (Helander และคณะ, 2001) ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงนำสปอร์แบบไม่อาศัยเพศของรามาใช้เป็นมวลชีวภาพในการตรึงด้วยโคโคซาน เนื่องจากการมีผนังเซลล์สปอร์ที่หนาและทนทาน (เลขที่คำขอจดอนุสิทธิบัตร 0703000818 ลงวันที่ 27 กรกฎาคม 2550 เรื่องกรรมวิธีการตรึงราโดยใช้วัสดุพุงโคโคซาน)

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาไอโซเทอมและจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ และการคายสาร นอนิลฟีนอล เพื่อประเมินประสิทธิภาพและความสามารถในการดูดซับและการนำกลับมาใช้ซ้ำของเม็ดราตรึงไร้ชีวิตที่ผลิตขึ้น โดยการใช้วิธีอธิบายด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าเม็ดรา ตรึงไร้ชีวิต ที่ผลิตขึ้นได้นี้ จะสามารถนำไปใช้แทนวัสดุดูดซับเพื่อการกำจัดสารมลพิษต่างๆ เช่น โลหะหนัก สีย้อมผ้า หรือสารอินทรีย์มลพิษต่อไป โดยใช้รอนิลฟีนอลเป็นสารต้นแบบของการศึกษาสารอินทรีย์มลพิษที่มีโครงสร้างเป็นวงแอมโรมาติกกลุ่มที่มีคุณสมบัติเป็นไฮโดรโฟบิกสูง

1.1 แบบจำลองสมดุลการดูดซับ (Equilibrium modeling)

แบบจำลองสมดุลการดูดซับหรือที่รู้จักกันทั่วไปว่า “ไอโซเทอมการดูดซับ ” เป็นข้อมูลเชิงเคมีฟิสิกส์พื้นฐานสำหรับการประมาณความสามารถในการใช้งานของระบบหน่วยปฏิบัติการกระบวนการดูดซับ เนื่องจากแบบจำลองสมดุลการดูดซับสามารถอธิบายถึงพฤติกรรมการดูดซับและคำนวณประสิทธิภาพการดูดซับของเม็ดราไร้ชีวิตได้ โดยไอโซเทอมการดูดซับนั้นเป็นการศึกษาและใช้ประโยชน์ในการคำนวณปริมาณของสารนอนิลฟีนอลที่ถูกดูดซับที่ภาวะการดูดซับสมดุล แบบจำลองของแลงเมียร์ (Langmuir model) ตั้งบนสมมติฐานว่ากลไกการดูดซับเกิดขึ้นบนพื้นผิวชั้นเดียว (monolayer) ที่มีความสม่ำเสมอ (homogeneous) มีจำนวนของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับของวัสดุดูดซับแน่นอน การสร้างพันธะของทุกโมเลกุลของสารถูกดูดซับต่อบริเวณเกิดพันธะ (binding sites) ของวัสดุดูดซับใช้พลังงานเท่ากัน และเมื่อการดูดซับเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับไม่เกิดปฏิกิริยาต่อกัน (Aksu และ Balibek, 2007) แสดงดังสมการที่ (1)

$$q_{eq} = \frac{Q_0 b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (1)$$

การจัดแจงแบบของไอโซเทอมแลงเมียร์สามารถบอกลักษณะของการดูดซับได้ด้วยการพิจารณาจากค่าคงที่ของแลงเมียร์ที่เรียกว่า ค่าคงที่การแยกตัว (R_L) แสดงดังสมการ (2) ถ้าค่า $R_L > 1$, การดูดซับไม่ดี; $R_L = 1$, การดูดซับคงที่; $0 < R_L < 1$, การดูดซับดี และ $R_L = 0$, ปฏิกิริยาย้อนกลับได้

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (2)$$

แบบจำลองของฟรอยดลิค (Freundlich model) เสนอว่าการดูดซับเกิดขึ้นบนพื้นผิวแบบที่ไม่สม่ำเสมอ (heterogeneous) ไม่เรียงเป็นชั้นเดียวแบบ monolayer พลังงานในการสร้างพันธะของแต่ละบริเวณเกิดพันธะ (binding site) ของวัสดุดูดซับต่อสารถูกดูดซับไม่เท่ากันและเป็นไปอย่างกระจายตัว เมื่อการดูดซับเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับเกิดปฏิกิริยาต่อกัน และระดับการดูดซับเป็นไปอย่างไม่จำกัด (Aksu, 2001) ดังสมการที่ (3)

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (3)$$

แบบจำลองของเรดลิค-เพเทอร์สัน (Redlich-Peterson) เป็นแบบจำลองปรับปรุงโดยอาศัยสมมติฐานทั้งแบบจำลองของแลงเมียร์และฟรอยดลิค ดังสมการที่ (4) ถ้าค่าคงที่ β มีค่าระหว่าง 0 กับ 1 สมการจะเปลี่ยนเป็นแบบจำลองของแลงเมียร์ (Aksu, 2001)

$$q_{eq} = \frac{K_R C_{eq}}{1 + \alpha_R C_{eq}^\beta} \quad (4)$$

1.2 แบบจำลองจลนพลศาสตร์ (Kinetic modeling)

เพื่อทราบถึงกลไกการดูดซับซึ่งเป็นการถ่ายโอนมวลสารระหว่างสารถูกดูดซับและวัสดุดูดซับ แบบจำลองที่นิยมใช้ในการอธิบายปรากฏการณ์ดูดซับที่เกิดขึ้นมี 2 แบบ คือ pseudo-first order และ pseudo-second order โดยแบบจำลองทั้ง 2 แบบตั้งบนสมมติฐานว่ากระบวนการดูดซับและการคายเป็นปฏิกิริยาเคมีเทียม (pseudo-chemical reaction) และอัตราการดูดซับขึ้นกับตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาของวัสดุดูดซับที่ยังไม่ถูกรอบครอง สมการ pseudo-first order และ pseudo-second order แสดงดังสมการ (5) และ (6) ตามลำดับ

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_{eq} - q) \quad (5)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{eq} - q)^2 \quad (6)$$

การศึกษาจลนพลศาสตร์การคายช่วยอธิบายกลไกการดูดซับและการแยกสารถูกดูดซับออกมาจากวัสดุดูดซับสามารถใช้สมการ pseudo-first order และ pseudo-second order โดยดัดแปลงให้อยู่ในรูปสัดส่วนของ q/q_e ตามสมการที่ (7) และ (9) ตามลำดับโดยหากข้อมูลการทดลองการคายสารนอนิลฟีนอลจากเม็ดราตรีงไร้ชีวิตสอดคล้องกับสมการ pseudo first-order จะหมายถึงอัตราการคายถูกจำกัดด้วยการทำลายพันธะที่บริเวณผิวซึ่งสารถูกดูดซับยึดกับวัสดุดูดซับที่บริเวณผิว อัตราการเกิดปฏิกิริยาการคายแปรผันตรงกับความเข้มข้น เมื่อจัดแจงสมการ (5) จะได้ดังสมการ (7)

$$-\frac{dq}{dt} = k_D q \quad (7)$$

อินทิเกรตสมการ (7) ภายใต้ขอบเขต $t = 0, q = 0$ ถึง $t = t, q = q$ ได้สมการ (8)

$$\ln\left(\frac{q}{q_e}\right) = -k_D t \quad \text{or} \quad \frac{q}{q_e} = \exp(-k_D t) \quad (8)$$

สำหรับสมการ pseudo second-order หลังจากถูกจัดรูปสมการและอินทิเกรตแล้วจะได้สมการ (9) ซึ่งแสดงว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาการคายแปรผันตรงกับ กำลังสองของตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาของวัสดุดูดซับที่ไม่ถูกครอบครอง

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \exp(-k_D t) \quad (9)$$

แบบจำลอง pore diffusion model (การแพร่ออกจากรูภายในของอนุภาค) เป็นการอธิบายกลไกการแพร่ออกจากวัสดุดูดซับที่มีลักษณะเป็นทรงกลมซึ่งมีรัศมี, r โดยใช้สมมติฐานที่ว่าความเข้มข้นภายนอกของผิวสัมผัสวัสดุดูดซับต้องมีค่าคงที่ ดังนั้นสมการจะสอดคล้องกับการใช้ข้อมูลทดสอบการคายในช่วงเริ่มต้น ซึ่งยังเป็นช่วงที่ความเข้มข้นของสารละลายยังคงไม่เปลี่ยนแปลงมาก โดยเส้นกราฟจะอยู่ในรูปเส้นโค้งพาราโบลา (Özkaya, 2006) ตามสมการ (10) เพื่อคำนวณหาอัตราการแพร่ (diffusivity rate; D/r^2)

$$\frac{q}{q_e} = 6\sqrt{\frac{Dt}{r^2\pi}} \quad (10)$$

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมสารละลายอนิลีนอลและการสกัดแยกสารอนิลีนอลออกจากตัวอย่าง

เตรียมสารละลายอนิลีนอลในเมทานอล (ความเข้มข้นร้อยละ 99.5) ให้มีความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อใช้ในการเตรียมสารละลายอนิลีนอลความเข้มข้นที่ต้องการโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย สำหรับปริมาตรตัวอย่างให้เก็บครั้งละ 2 มิลลิลิตร เติมสารละลายไดคลอโรมีเทน 2 มิลลิลิตร ปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 3,000 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการแยกชั้นให้อนิลีนอลมาละลายในชั้นไดคลอโรมีเทน เปิดสารละลายส่วนล่างของไดคลอโรมีเทนมาวัดค่าดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 275 นาโนเมตร นำไปคำนวณหาความเข้มข้นโดยเทียบจาก กราฟมาตรฐานที่ใช้อนิลีนอลความเข้มข้นต่างๆ ละลายในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน

2.2 การคัดเลือกมวลชีวภาพราเพื่อใช้เป็นวัสดุดูดซับอนิลีนอล

นำสายพันธุ์ *R. arrhizus* TISTR 3606, *R. arrhizus* TISTR 3610, *Trichoderma harzianum*, *Aspergillus oryzae* และ *Penicillium* sp. มาเพาะเลี้ยงในอาหาร Tryptone glucose yeast extract บนเครื่องเขย่าที่ความเร็ว 100 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 วัน นำมาหนึ่งฆ่าเชื้อที่ 121.5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำมาล้างด้วยน้ำกลั่น กรอง แห่เยือกแข็งและระเหยแห้งด้วยเครื่องไลโอไฟล์เซอร์ บดให้ละเอียดจากนั้น

ร้อนผ่านตะแกรงที่มีรูขนาด 210 ไมโครเมตร ซึ่งรางที่เตรียมได้ใส่ในสารละลายนอนิลฟีนอล ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร เขย่าบนเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 100 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำสารละลายทั้งหมดมากรองผ่านการกระดากกรอง (Whatman เบอร์ 1) แล้วสกัดตัวอย่างด้วยสารไดคลอโรมีเทน ตามวิธีการในข้อ 2.1 ทำการทดลองตัวอย่างละ 2 ซ้ำ ทดสอบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยร้อยละของการดูดซับด้วยการวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ One way ANOVA ด้วยวิธี LSD

2.3 การเตรียมมวลชีวภาพราตรีงไร้ชีวิตด้วยไคโตซาน

เชื้อรา *R. arrhizus* TISTR 3610 เลี้ยงบนโคจิข้าวที่ผ่านการ นึ่งฆ่าเชื้อ บ่ม ที่อุณหภูมิ 28 – 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 – 10 วัน จนเกิดสปอร์ เตรียมสารแขวนลอยสปอร์ที่มีความเข้มข้นไม่ต่ำกว่า 10^8 สปอร์/มิลลิลิตร ซึ่งไคโตซานน้ำหนัก 2.5 กรัมละลายในกรดแอซิดิกความเข้มข้นร้อยละ 3 ปริมาตร 9 มิลลิลิตร นึ่งฆ่าเชื้อที่หม้อนึ่งความดันไอน้ำที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที เติมน้ำกลั่น 0.1 มิลลิลิตร ใช้เครื่องปั๊ม peristaltic ปรับที่ระดับ 1 หยดผ่านทางสายยางและเข็ม เบอร์ 21 ลงในสารละลายโซเดียมไตร พอลิฟอสเฟต (TPP) ความเข้มข้น 3.0 % w/v ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ปั่นกวนทิ้งไว้ 4 ชั่วโมง จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นที่ผ่านการฆ่าเชื้อประมาณ 300 มิลลิลิตร ด้วยเทคนิคปลอดเชื้อ เพาะเลี้ยงเม็ดเจลสปอร์ราที่เตรียมได้ ในอาหาร PDB ปริมาตร 500 มิลลิลิตร บนเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 วัน หลังจากนั้นนำไปนึ่งฆ่าเชื้อที่ 121.5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ล้างด้วยน้ำกลั่นประมาณ 300 มิลลิลิตร แช่เยือกแข็งที่ -70 องศาเซลเซียส นำไปประเห็บแห้งด้วยเครื่องไลโอไฟไลเซอร์จนแห้งสนิท จะได้เม็ดราตรีงไร้ชีวิต (มวลชีวภาพราตรีงไร้ชีวิตด้วยไคโตซาน) ซึ่งเป็นวัสดุพร้อมใช้งานสำหรับงานวิจัย

2.4 การหาสมมูลการดูดซับ

เตรียมสารละลายนอนิลฟีนอลที่มีความเข้มข้น เริ่มต้น 20.12, 58.62, 115.35, 189.91 และ 245.15 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากสารละลายนอนิลฟีนอล (ข้อ 2.1) ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร ซึ่งเม็ดราตรีงไร้ชีวิต 0.1 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ทุกระดับความเข้มข้น ตั้งบนเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 100 รอบต่อนาที เก็บตัวอย่างครั้งละ 2 มิลลิลิตร จากนั้นนำตัวอย่างมาสกัด และคำนวณหาความเข้มข้นของนอนิลฟีนอลที่เหลือในสารละลายด้วยวิธีการตามข้อ 2.1

2.5 การทดสอบการคายสารนอนิลฟีนอลจากเม็ดราตรีงไร้ชีวิต

เตรียมสารละลายนอนิลฟีนอลความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ใส่ขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร เก็บตัวอย่างสารละลายก่อนใส่เม็ดเจลไคโตซาน ปริมาตร 2 มิลลิลิตร จากนั้นซึ่งเม็ดเจลไคโตซาน 0.1 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ นำไปเขย่าที่ ความเร็ว 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 ชั่วโมง เก็บตัวอย่างสารละลายหลังดูดซับที่สมดุลแล้ว ปริมาตร 2 มิลลิลิตร มาสกัดด้วยวิธีการตามข้อ 2.1 คำนวณหาปริมาณ สารนอนิลฟีนอลที่ถูกดูดซับ เม็ดราตรีงไร้ชีวิตที่ผ่านการดูดซับนอนิลฟีนอลจนอิ่มตัวจะถูกนำมา กรองผ่านกระดากกรองด้วยเครื่องดูดแบบสุญญากาศ นำไปแช่เยือกแข็งและระเห็บแห้ง บันทึกน้ำหนักเม็ดราตรีงไร้ชีวิต จากนั้นใส่ลงในเมทานอลปริมาตร 100 มิลลิลิตร บ่มบนเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 100 รอบต่อนาที เก็บตัวอย่างสารละลาย

ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ตามเวลาที่กำหนดดังนี้ 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 105 และ 120 นาที นำตัวอย่างที่เก็บมาวัดค่าดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 275 นาโนเมตร แล้วคำนวณหา ค่าความเข้มข้นของสารอนิลฟีนอล

2.6 การทดสอบการนำเม็ตราตรึงไร้ชีวิตกลับมาใช้ใหม่

ทำการทดลองซ้ำตามวิธีในข้อ 2.5 โดยนำเม็ตราตรึงไร้ชีวิต ชุดเดิมกลับมาทดสอบการดูดซับและการคายอีก จำนวน 4 รอบ แต่เก็บตัวอย่างสารละลายที่เฉพาะเวลาเริ่มต้นและที่ สมดุล คำนวณหาประสิทธิภาพการดูดซับ และการคายในแต่ละรอบของการนำกลับมาใช้ซ้ำตามสมการ (11) และ (12) (Singh และคณะ, 2008)

$$\text{ค่าการดูดซับ} = \text{ปริมาณ NP เริ่มต้นที่อยู่ในสารละลาย} - \text{ปริมาณ NP ที่เหลืออยู่ในสารละลายหลังการดูดซับ} \quad (11)$$

$$\text{ค่าการคาย} = \text{ปริมาณ NP ที่ถูกชะออกมาจากเม็ตราไร้ชีวิต} \quad (12)$$

การหาประสิทธิภาพของเม็ตราตรึงไร้ชีวิต เปรียบเทียบกันในแต่ละรอบ โดยคำนวณหา สัดส่วนการคายซึ่ง คำนวณจากปริมาณอนิลฟีนอลที่ดูดซับบนเม็ตราตรึงไร้ชีวิตและความเข้มข้นของอนิลฟีนอลที่คายออกมาใน สารละลายตามสมการ (13)

$$\text{Desorption ratio} = \frac{\text{Released NP (mg)}}{\text{Initially sorbed NP (mg)}} \times 100 \quad (13)$$

2.6 การทดสอบความจำเพาะของเม็ตราตรึงไร้ชีวิตต่อการดูดซับสารอนิลฟีนอล

เตรียมสารละลายอนิลฟีนอล สารละลายฟีนอล และสารละลาย PSE ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อ มิลลิลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่ ซึ่งเม็ตราตรึงไร้ชีวิต 0.1 กรัม ใส่ในสารละลายแต่ละชนิด นำไปตั้งบนเครื่องเขย่าที่ 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 ชั่วโมง เก็บตัวอย่างสารละลายที่เริ่มต้นก่อนดูดซับและที่ สมดุลของการดูดซับจากสารละลายที่ทดสอบแต่ละชนิด ปริมาตร 2 มิลลิลิตร อย่างละ 2 ซ้ำ ตัวอย่างสารละลาย อนิลฟีนอลนำมาสกัดตามข้อ 2.1 ส่วนสารละลายฟีนอล และสารละลาย PSE มาวัดค่าดูดกลืนแสงที่ความยาว คลื่น 273 และ 276 นาโนเมตร ตามลำดับ คำนวณหาความเข้มข้นเทียบกับสารละลายมาตรฐาน

2.7 การวิเคราะห์ข้อมูลการดูดซับและการคายด้วยวิธีการวิเคราะห์การถดถอยแบบไม่เชิงเส้น

วิเคราะห์ผลการทดลองและประมาณค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองต่าง ๆ ด้วยวิธีการวิเคราะห์การถดถอย ไม่เชิง เส้นด้วยพลบ็อกซ์ *solver add-in* ในโปรแกรม Microsoft® Excel (Microsoft Corporation, USA) ทดแทนวิธี ประมาณค่าพารามิเตอร์ด้วยการวิเคราะห์การถดถอยแบบเชิงเส้น

3. ผลการศึกษาและวิจารณ์ผล

3.1 การคัดเลือกมวลชีวภาพเพื่อใช้เป็นวัสดุดูดซับนอิลฟีนอล

จากการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับนอิลฟีนอลด้วยผงรสนิดต่างๆ พบว่าประสิทธิภาพการกำจัดสารอยู่ในช่วงร้อยละ 68-76 (ตารางที่ 1) ผลการวิเคราะห์ความแตกต่างของค่าเฉลี่ยร้อยละของการดูดซับพบว่ามวลชีวภาพทั้ง 5 กลุ่ม มีค่าเฉลี่ยการดูดซับแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 0.05 โดยพบว่า *R. arrhizus* TISTR 3610 ให้ประสิทธิภาพการดูดซับดีที่สุด ดังนั้นจึงเลือกใช้ *R. arrhizus* TISTR 3610 สำหรับเป็นมวลชีวภาพต้นแบบในการทดลองต่อไป

ตารางที่ 1 ความสามารถในการดูดซับนอิลฟีนอลด้วยมวลชีวภาพที่บดเป็นผง

มวลชีวภาพ	การดูดซับ (ร้อยละ)
<i>R. arrhizus</i> TISTR 3610	75.9
<i>R. arrhizus</i> TISTR 3606	68.8
<i>T. harzanum</i>	70.6
<i>A. oryzae</i>	70.5
<i>Penicillium</i> sp.	69.0

3.2 คุณสมบัติของเม็ดราตรีงไร้ชีวิต

แม้ว่าจะมีรายงานวิจัยจำนวนมากที่นำมวลชีวภาพของราที่บดเป็นผงหรือท่อนขนาดเล็กมาตรึงในพอลิเมอร์ที่ผลิตมาจากอัลจินตหรือพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Wu และ Yu, 2007) แต่การศึกษาโดยใช้สปอร์แบบไม่อาศัยเพศที่สร้างในอับสปอร์ซึ่งเรียกว่า sporangiospores ของ *R. arrhizus* TISTR 3610 เพื่อเพิ่มปริมาณมวลชีวภาพเส้นใยราด้วยวิธีการตรึงในไคโตซานเช่นการศึกษาในครั้งนี้ไม่พบในรายงานก่อนหน้านี้ นอกจากนั้นแล้วการประยุกต์ใช้ประโยชน์จากไคโตซานซึ่งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีราคาถูกเป็นวัสดุพองมวลชีวภาพที่มีชีวิตนั้นก็ยังไม่เป็นที่แพร่หลายมากนัก (Chen และคณะ, 2007) เนื่องจากมีรายงานว่าไคโตซานเป็นสารยับยั้งการเจริญของเซลล์สิ่งมีชีวิต (Helander และคณะ, 2001) โดยสภาพการละลายได้ของไคโตซานต้องการกรดเป็นตัวทำละลายเป็นผลให้เกิดกลุ่มประจุบวกจำนวนมาก ซึ่งจะไปทำปฏิกิริยาไอออนิกกับประจุลบที่อยู่บริเวณผนังเซลล์จุลินทรีย์ แต่จากผลการทดลองพบว่าสปอร์สามารถงอกเส้นใยอัดแน่นภายในเม็ดไคโตซานอย่างสม่ำเสมอและมีส่วนเส้นใยที่ขึ้นออกมาจากภายใน ขนาดของเม็ดราไร้ชีวิตหลังการเจริญอย่างสมบูรณ์ที่เวลาการเพาะเลี้ยง 5 วัน อยู่ในช่วง 2.5-4.0 มิลลิเมตร ซึ่งใหญ่กว่าเม็ดเจลไคโตซานเปล่าหรือเม็ดเจลไคโตซานที่ตรึงเส้นใยราผองอย่างชัดเจน ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางไม่เกิน 1.5 มิลลิเมตร น้ำหนักแห้งเฉลี่ยของเม็ดราตรีงไร้ชีวิตมีค่าประมาณ 9.7×10^{-4} กรัมต่อเม็ด จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน โดยการเตรียมเม็ดราตรีงสดตามวิธีการของ Pluemsab และคณะ (2007) (ภาพที่ 1) พบว่าเม็ดราตรีงไร้ชีวิตมีการเจริญของเส้นใยฟูออกมารอบๆ ผิวเม็ดเจลไคโตซานอย่างชัดเจน ซึ่งแสดงถึงศักยภาพของการใช้สปอร์ราเป็นมวลชีวภาพสำหรับการตรึงและการเพิ่มมวลชีวภาพของราตรีงระหว่างการเพาะเลี้ยงซึ่งเป็นการลดต้นทุนการผลิตวัสดุดูดซับเมื่อเทียบกับวิธีการนำราผงมาตรึงภายในพอลิเมอร์

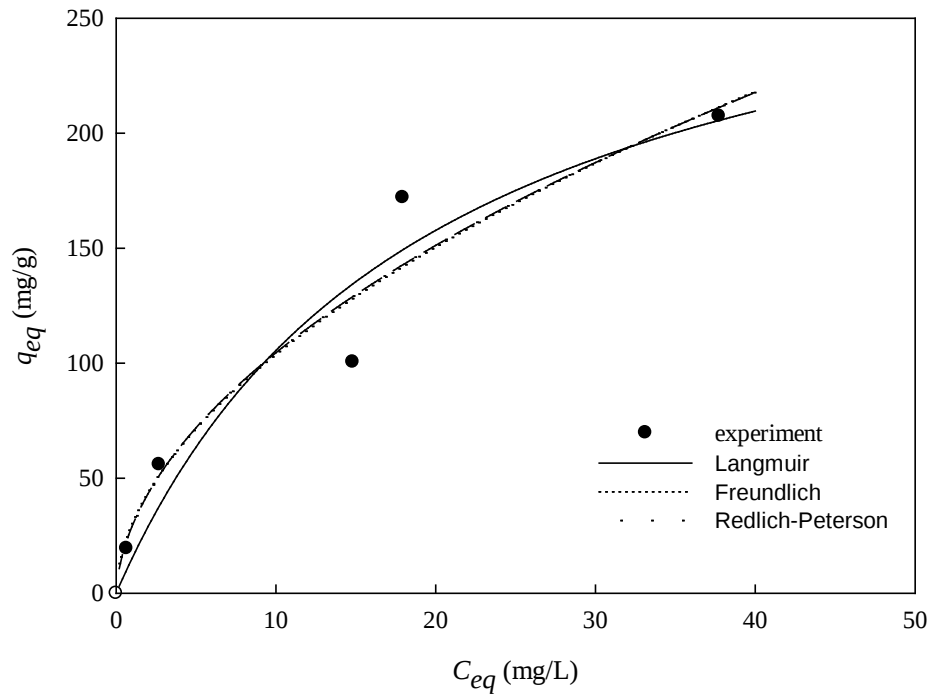


ภาพที่ 1 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงภาคตัดขวางของเม็คราตรีงไร้ชีวิต

3.3 ไอโซเทอมของการดูดซับ

การศึกษาสมดุลการดูดซับเพื่อหาระยะเวลาสัมผัส (contact time) ที่เหมาะสมในการดูดซับ โดยพิจารณาจากการที่ความเข้มข้นของอนิลีนอลในสารละลายหลังจากถูกดูดซับคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง ซึ่งระยะเวลาสัมผัสที่เหมาะสมเท่ากับ 180 นาที เมื่อเปรียบเทียบความสอดคล้องของข้อมูลการทดลองที่จุดสมดุลพบว่าการดูดซับอนิลีนอล ด้วยเม็คราตรีงไร้ชีวิต สามารถอธิบายด้วยไอโซเทอมการดูดซับ ที่มี 3 ตัวแปร ของเรดลิก-เพเทอร์สันได้ดีกว่าไอโซเทอมการดูดซับที่มี 2 ตัวแปรของแลงเมียร์และฟรอยลิก (ภาพที่ 2) โดยพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์ r^2 และค่า Non-normalized Root Mean Square (RMS) โดยเลือกแบบจำลองที่ให้ค่า r^2 มีค่าใกล้ 1 มากที่สุด และค่า RMS น้อยที่สุด (ตารางที่ 2) เมื่อพิจารณาค่าคงที่ของ เรดลิก-เพเทอร์สัน; β มีค่าเท่ากับ 0.4915 ซึ่งการให้ค่าที่อยู่ระหว่าง 0 กับ 1 แสดงถึงระดับการดูดซับที่ไม่เป็นชั้นเดียวหรือไม่เป็นเนื้อเดียวกันโดยตลอด (heterogeneity) ของการดูดซับอนิลีนอลบนเม็คราตรีงไร้ชีวิต แต่หากค่า β เท่ากับ 1 พฤติกรรมการดูดซับจะสอดคล้องกับแบบจำลองของแลงเมียร์ (Singh และคณะ, 2008) ส่วนค่าคงที่เรดลิก-เพเทอร์สัน; a_R กับ K_R เป็นเพียงการประมาณค่าสมการทางคณิตศาสตร์ ไม่มีความหมายในการอธิบายลักษณะการดูดซับแต่อย่างใด (Singh และคณะ, 2008) ในขณะที่ตัวแปรทั้งหมดของแบบจำลองของแลงเมียร์และฟรอยลิกมีความหมายเชิงการอธิบายพฤติกรรมและความสามารถในการดูดซับ โดย K_F และ n ของแบบจำลองฟรอยลิกบ่งบอกถึง adsorption capacity และ adsorption intensity ตามลำดับ โดยค่าคงที่ n ที่มากกว่า 1 แสดงถึงการดูดซับที่ต้องการ ค่าคงที่ n จากการทดลองเท่ากับ 1.87 (ตารางที่ 2) ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่ารายงานวิจัยการทดสอบการดูดซับสาร 2,4-dichlorophenol บนมวลชีวภาพที่บดเป็นผงและที่ตรึงในแอลจินตของราขาว *Phanerochaete chrysosporium* ซึ่งให้ค่าคงที่ n เท่ากับ 1.75 และ 1.67 ลิตรต่อมิลลิกรัม ตามลำดับ (Wu และ Yu, 2007) ส่วนตัวแปรในแบบจำลองของแลงเมียร์อธิบายประสิทธิภาพและสัมพรรคภาพการดูดซับ โดยค่า Q_0 หรือปริมาณอนิลีนอลที่เม็คราตรีงไร้ชีวิตสามารถดูดซับได้สูงสุด มีค่าเท่ากับ 312.17 มิลลิกรัมต่อกรัม ค่าคงที่ b เท่ากับ 0.05 ลิตรต่อมิลลิกรัม ถ้าหากค่าคงที่ b มีค่าต่ำจะแสดงถึงสัมพรรคภาพการดูดซับที่สูงสำหรับวัสดุดูดซับ (Arica และคณะ, 2003) ค่าที่ได้สอดคล้องกับการทดสอบการดูดซับสาร 2,4-dichlorophenol บนมวลชีวภาพที่บดเป็นผงและที่ตรึงในแอลจินตของราขาว *P. chrysosporium* ซึ่งให้ค่าคงที่ b เท่ากับ 0.039 และ 0.053 ลิตรต่อมิลลิกรัม ตามลำดับ (Wu และ Yu, 2007) ส่วนค่าคงที่การแยกตัว (R_L) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 20.12, 58.62, 115.35, 189.91 และ 245.15 มิลลิกรัมต่อ

ลิตร มีค่าเท่ากับ 0.1784, 0.0979, 0.0514, 0.0349 และ 0.0264 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 แสดงถึงสถานภาพของการดูดซับที่ดี



ภาพที่ 2 เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองและไอโซเทอมของแลงเมียร์ ฟรอยลิก และเรดลิก-เพเทอร์สัน

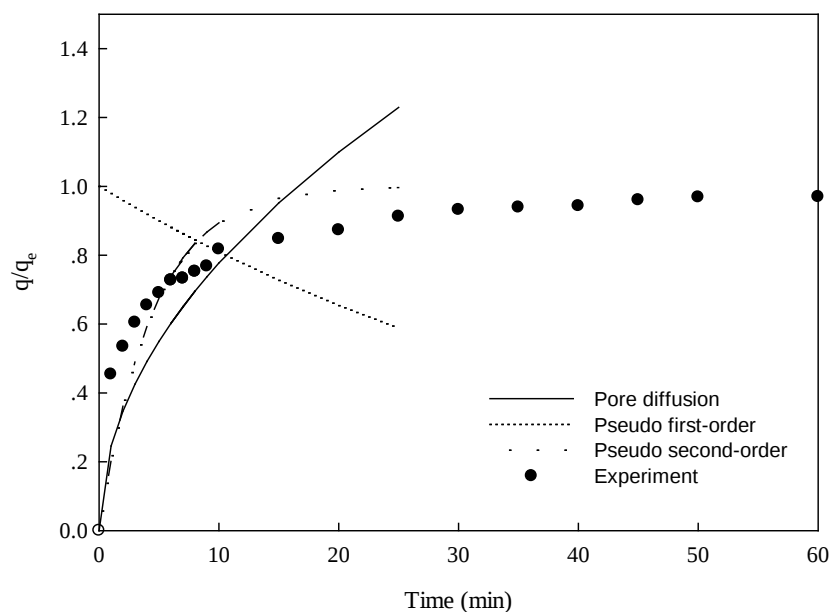
ตารางที่ 2 พารามิเตอร์ สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ และค่า RMS จากสมการไอโซเทอมของแลงเมียร์ ฟรอยลิก และเรดลิก-เพเทอร์สันสำหรับการดูดซับอนิลีนอลของเม็ดราตรีงไร้ชีวิต ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

ค่าคงที่ของแลงเมียร์		ค่าคงที่ของฟรอยลิก		ค่าคงที่ของเรดลิก-เพเทอร์สัน	
Q_0	312.1727	K_F	30.2494	β	0.4915
b	0.0511	n	1.87	a_R	5.2614
				K_R	180.9372
r^2	0.9271	r^2	0.9287	r^2	0.9302
RMS	20.4009	RMS	18.5402	RMS	18.4794

3.4 แบบจำลองจลนพลศาสตร์การคายสารอนิลีนอลจากเม็ดราตรีงไร้ชีวิต

การประมาณค่าพารามิเตอร์ของข้อมูลการทดลองการคายสารได้สภาวะ $C_0 = 100$ มิลลิกรัมต่อลิตร, $t = 25$ นาที, เม็ดราตรีงไร้ชีวิต 0.1 กรัมต่อ 100 มิลลิตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และชะด้วยสารละลายเมทานอล ด้วยวิธีวิเคราะห์การถดถอยแบบไม่เชิงเส้น โดยการใช้สัดส่วนของ q/q_c ตามสมการ (8), (9) และ (10) สำหรับแบบจำลองจลนพลศาสตร์สมการ pseudo first-order, pseudo second-order และสมการ pore diffusion

ตามลำดับ เพื่อศึกษากลไกและหาค่าคงที่อัตราการคาย เขียนกราฟเปรียบเทียบระหว่างข้อมูลการทดลองกับแบบจำลองด้วยวิธีการหากราฟเส้นโค้งที่เหมาะสม (curve fitting) จากการวิเคราะห์แบบไม่เชิงเส้น แสดงดังภาพที่ 3 และพิจารณาจากค่า r^2 และค่า RMS ในตารางที่ 3 โดยเลือกแบบจำลองที่ให้ค่า r^2 มีค่าใกล้ 1 มากที่สุด และค่า RMS ที่มีค่าน้อยที่สุด ซึ่งสรุปได้ว่าจลนพลศาสตร์การคายสอดคล้องกับสมการ pseudo second-order มากกว่าแบบจำลอง pore diffusion และ pseudo first-order แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาการคายของนิลฟินอลด้วยเม็ดตราตรงไร้ชีวิตถูกจำกัดด้วยการทำลายพันธะระหว่างสารอนิลฟินอลกับวัสดุดูดซับหรือแปรผันตรงกับความแตกต่างของปริมาณอนิลฟินอลที่ถูกดูดซับที่จุดสมดุลกับปริมาณที่คายออกมา ยกกำลังสอง ด้วยค่าคงที่อัตราการคาย (K_{D2}) เท่ากับ 0.2243 กรัมต่อมิลลิกรัมวัสดุดูดซับต่ออนาที และการคายไม่ถูกควบคุมด้วยขั้นตอนอัตราการแพร่ผ่านภายในอนุภาค ซึ่งให้ค่าคงที่อัตราการแพร่ออกจากอนุภาคภายในเท่ากับ 1.0929×10^{-6} ต่ออนาที และค่าคงที่อัตราการคาย (K_{D2}) ที่ค่อนข้างสูง โดยเกิดการคายอย่างสมบูรณ์ที่เวลาประมาณ 25 นาที แสดงถึงประสิทธิภาพการใช้เมทานอลเป็นสารชะเนื่องจากอนิลฟินอลเป็นสารที่มีคุณสมบัติเป็นไฮโดรโฟบิก มีค่า octanol–water partition coefficients; $\log K_{ow} = 4.8-5.3$ และค่าการละลายน้ำต่ำ 5.43 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ 20 องศาเซลเซียส (Kim และคณะ, 2005) แต่ละลายได้ดีในเมทานอล และถึงแม้จะมีรายงานวิจัยที่ใช้น้ำกลั่น (Wu และ Yu, 2007) แคลเซียมคลอไรด์ (Benoit และคณะ, 1998) NaNO_3 (Daughney และ Fein, 1998) และ 0.15 N NaOH (Özkaya, 2006) เป็นสารชะสำหรับสารกลุ่มฟินอลและคลอโรฟินอลออกจากวัสดุดูดซับ การใช้เมทานอลในงานวิจัยนี้ให้ผลที่มีข้อได้เปรียบกว่าในการแยกสารกลุ่มฟินอลออกจากตัวทำละลายได้ง่ายด้วยวิธีการระเหย เนื่องจากเมทานอลมีจุดเดือดต่ำกว่าน้ำ และสารอนิลฟินอลสามารถถูกนำไปกำจัดด้วยวิธีการทางเคมี ฟิสิกส์ หรือทางชีววิทยาต่อไป



ภาพที่ 3 เปรียบเทียบผลการทดลองการคายอนิลฟินอลของเม็ดตราตรงไร้ชีวิตระหว่างแบบจำลอง pseudo first-order, pseudo second-order และ pore diffusion model

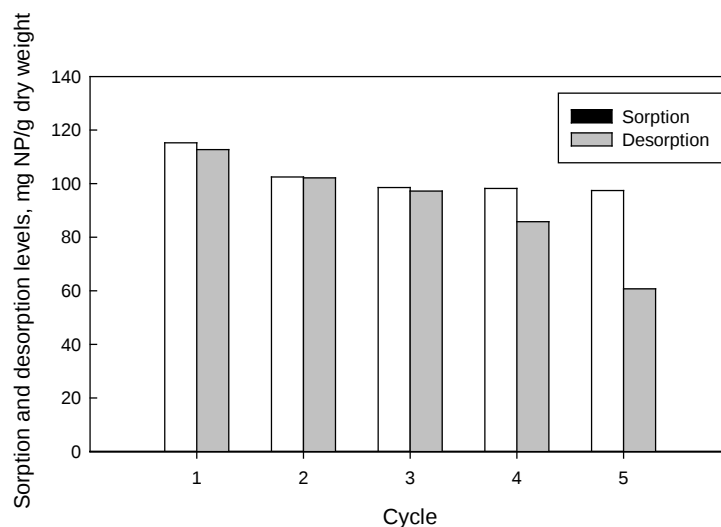
ตารางที่ 3 จลนพลศาสตร์การคายอนิลฟีนอลจาก เม็ดราตริงไร้ชีวิต โดยสมการ pseudo first-order, pseudo second-order และ pore diffusion model ที่ประมาณค่าพารามิเตอร์ด้วยวิธีวิเคราะห์การถดถอยแบบไม่เชิงเส้น ภายในระยะเวลา 25 นาที

ค่าพารามิเตอร์	pseudo first-order	pseudo second-order	pore diffusion*
q_e (mg/g)	105.5145	105.9194	-
K_D	0.0212	-0.2243	-
D/r^2 (min^{-1})	-	-	1.0929×10^{-6}
r^2	0.3807	0.7957	0.6673
RMS	0.3385	0.1034	0.1479

*รัศมีของเม็ดราตริงไร้ชีวิต (r) เท่ากับ 0.12 เซนติเมตร

3.5 จำนวนรอบของการดูดซับและการคายอนิลฟีนอลเพื่อนำเม็ดราตริงไร้ชีวิตกลับมาใช้ใหม่

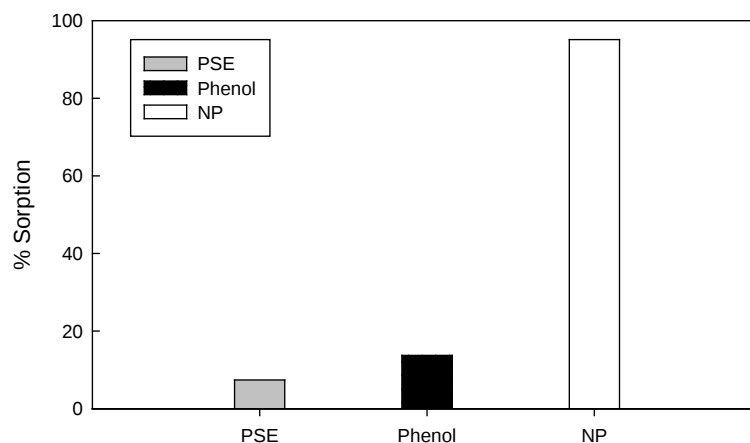
สัดส่วนการคายซึ่งแสดงถึง ประสิทธิภาพของเม็ด ราตริงไร้ชีวิต เปรียบเทียบกันในแต่ละรอบ ทั้งหมดจำนวน 5 รอบ ได้ค่าสัดส่วนการคายของรอบที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 เท่ากับ 104.16, 99.65, 98.62, 87.35 และ 62.32 ส่วน น้ำหนักแห้งของเม็ดราตริงไร้ชีวิตเมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำในรอบที่ 2, 3, 4 และ 5 มีค่าเท่ากับร้อยละ 63.99, 63.29, 62.30 และ 56.94 ของน้ำหนักแห้งเม็ดราตริงไร้ชีวิตที่ใช้รอบที่ 1 โดยพบว่าเม็ดราตริงไร้ชีวิตสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 5 รอบโดยรอบที่ 5 ให้ประสิทธิภาพการดูดซับลดลงเพียงร้อยละ 15.47 เมื่อเทียบกับการดูดซับในรอบแรก ถึงแม้ว่าน้ำหนักแห้งของเม็ดราตริงไร้ชีวิตจะเหลืออยู่เพียงร้อยละ 56.94 ของน้ำหนักเริ่มต้น อย่างไรก็ตาม สารอนิลฟีนอลมีแนวโน้มที่จะถูกชะออกจากเม็ดราตริงไร้ชีวิตได้น้อยลงหลังจากรอบที่ 3 (ภาพที่ 4) ซึ่งสามารถใช้สารละลายชะออกได้เกือบทั้งหมด โดยเม็ดราตริงไร้ชีวิตหลังการชะสามารถนำไปกำจัดต่อได้โดยส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด โดยมีสารอนิลฟีนอลหลงเหลืออยู่เพียง 1.36 มิลลิกรัมต่อกรัม น้ำหนักแห้งของเม็ดราตริงไร้ชีวิตเปล่า



ภาพที่ 4 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับและคายอนิลฟีนอลของเม็ดราตริงไร้ชีวิตในแต่ละรอบการใช้ซ้ำ

3.5 การทดสอบความจำเพาะของเม็ดราตริงไรรู้ชีวิตต่อการดูดซับสารอนิลฟีนอล

การทดสอบหาความจำเพาะของเม็ดราตริงไรรู้ชีวิตต่อการดูดซับสารอนิลฟีนอล โดยทำการทดสอบเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับกับสารอื่นอีก 2 ชนิด ที่มีส่วนของโครงสร้างหลักคล้ายคลึงและมีความเกี่ยวข้อง กับสารอนิลฟีนอล ได้แก่ ฟีนอล และ PSE โดยที่ฟีนอลเป็นส่วนหนึ่งของโครงสร้างวงแอมโรมาติกที่มีหมู่ไฮดรอกซีเป็นหมู่แทนที่ ส่วน PSE เป็นสารในกลุ่ม NPnEO ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวประเภทไม่มีประจุ เมื่อทำการทดสอบความจำเพาะของ เม็ดราตริงไรรู้ชีวิตต่อ สารทั้ง 3 ชนิดที่สภาวะเดียวกันคือ C_0 เท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตัวทำละลายคือน้ำ น้ำหนักแห้งของเม็ดราตริงไรรู้ชีวิต 0.1 กรัม เขย่าที่ความเร็ว 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 ชั่วโมง อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยเปรียบเทียบจากปริมาณสารอนิลฟีนอลเริ่มต้นกับที่เหลือหลังจากการดูดซับ ซึ่งการดูดซับอนิลฟีนอลเข้าไปอยู่ในเม็ด ราตริงไรรู้ชีวิต ได้ปริมาณ 108.24 มิลลิกรัมต่อลิตร คิดเป็นร้อยละ 95.10 ส่วนการดูดซับสาร PSE และฟีนอลมีปริมาณ 9.5 และ 13.75 มิลลิกรัม/ลิตร คิดเป็นร้อยละ 7.42 และ 13.74 ของปริมาณอนิลฟีนอลเริ่มต้น ตามลำดับ (ภาพที่ 5) จากผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่าเม็ดราตริงไรรู้ชีวิต สามารถดูดซับสารอนิลฟีนอลได้สูงกว่าสารที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกันอย่างเห็นได้ชัด โดยอาจจะเกิดเนื่องจากอนิลฟีนอลมีค่าการละลายน้ำต่ำมาก ในขณะที่ PSE และฟีนอลสามารถละลายน้ำได้ดี ผลการทดลองสอดคล้องกับรายงานวิจัยของ Navarro และคณะ (2009) ซึ่งพบว่าการดูดซับสาร 2-chlorophenol (2-CP) เกิดขึ้นดีกว่า 2-nitrophenol (2-NP) บนมวลชีวภาพสาหร่ายทะเล *Macrocystis integrifolia* Bory และ *Lessonia nigrescens* Bory โดย 2-CP และ 2-NP มีค่า $\log K_{ow} = 2.15$ และ 1.77 ตามลำดับ จึงสรุปได้ว่าเม็ดราตริงไรรู้ชีวิตมีความจำเพาะในการขจัดสารอนิลฟีนอลได้ดี ดังนั้นจึงมีศักยภาพสูงที่จะนำไปใช้เพื่อ ขจัดสารอนิลฟีนอล ออกจากน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรม ที่มีสารประกอบในกลุ่มเดียวกันละลายอยู่ หรือในบ่อบำบัดน้ำทิ้งที่ผ่านการย่อยสลาย NPnEO โดยกิจกรรมของจุลินทรีย์ที่เกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์



ภาพที่ 5 ความจำเพาะของการดูดซับด้วยเม็ดราตริงไรรู้ชีวิต

4. สรุปผลการทดลอง

เม็ดราตริงไรรู้ชีวิตมีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุดูดซับ เนื่องจากสามารถเพิ่มปริมาณของมวลชีวภาพภายใต้การเพาะเลี้ยงโดยใช้การใส่ไคโตซานซึ่งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติและราคาถูกเป็นวัสดุพุง มีความสามารถ

และสัมพรรคภาพในการดูดซับนอนิลฟีนอลได้ดี ไอโซโทมที่สอดคล้องที่สุดได้แก่ สมการเรดลิก-เพเทอร์สัน จลนพลศาสตร์การคายสารโดยใช้เมทานอลเป็นสารละลายชะสอดคล้องกับสมการ pseudo-second order และเข้าสู่สมดุลการคายได้เร็วภายในระยะเวลา 25 นาที เม็ดราตรีงไรรู้ชีวิตมีความเหมาะสมที่จะนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างน้อย 3 รอบ ซึ่งยังคงให้มีประสิทธิภาพการดูดซับ และการชะสารออกใกล้เคียงกับเม็ดราตรีงไรรู้ชีวิตรอบแรก เม็ดราตรีงไรรู้ชีวิต มีความจำเพาะในการดูดซับนอนิลฟีนอลได้ดีกว่า สารอื่นที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกันที่อาจพบในสภาพแหล่งน้ำจริงที่มีการปนเปื้อนของสารนอนิลฟีนอล

ในการศึกษาขั้นต่อไป คณะผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาเส้นโค้งเบรคทรูและพฤติกรรมพลวัตของการดูดซับในคอลัมน์แพ็คเกจ เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการขยายขนาดถึงปฏิกรณ์คอลัมน์แพ็คเกจระดับปฏิบัติงานจริงต่อไป

5. กิตติกรรมประกาศ

โครงการนี้ได้รับทุนอุดหนุนวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ประจำปี 2550-2551 ประเภททุนพัฒนาศักยภาพอาจารย์รุ่นใหม่ รหัสโครงการ MRG5080420 และโครงการโครงงานอุตสาหกรรมสำหรับนักศึกษาปริญญาตรี ประเภท RPUS รหัสโครงงาน RPUS-I251A13001 จากฝ่ายอุตสาหกรรมโครงการโครงงานอุตสาหกรรมสำหรับปริญญาตรี ประจำปี 2551

6. เอกสารอ้างอิง

- Ahel, M., McEvoy, J. and Giger, W. 1993. Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms. **Environ. Pollut.** 79: 243-248.
- Aksu, Z. 2001. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. **Biochem. Eng. J.** 7: 79-84.
- Aksu, Z. and Balibek, E. 2007. Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: Effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters. **J. Hazard. Mat.** 145: 210-220.
- Arica, M.Y., Arpa, Ç., Ergene, A., Bayramoğlu, G. and Genç, Ö. 2003. Ca-alginate as a support for Pb(II) and Zn(II) biosorption with immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. **Carbohydr. Polym.** 52: 167-174.
- Benoit, P., Barriuso, E. and Calvet, R. 1998. Biosorption characterization of herbicides, 2,4-D and atrazine, and two chlorophenols on fungal mycelium. **Chemosphere** 37: 1271-1282.
- Chen, M.Y., Lin, F.T., Huang, C., Lin, C.J. and Hsieh, M.F. 2007. Degradation of phenol and TCE using suspended and chitosan-bead immobilized *Pseudomonas putida*. **J. Hazard. Mat.** 148: 660-670.
- Daughney, C.J. and Fein, J.B. 1998. Sorption of 2,4,6-trichlorophenol by *Bacillus subtilis*. **Environ. Sci. Technol.** 32: 749-752.
- Granmo, A., Ekelund, R., Magnusson, K. and Berggren, M. 1989. Lethal and sublethal toxicity of 4-nonylphenol to the common mussel. **Environ. Pollut.** 59: 115-127.

- Helander, I.M., Nurmiaho-Lassila, E.L., Ahvenainen, R., Rhoades, J. and Roller, S. 2001. Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of gram-negative bacteria. **Inter. J. Food Microbiol.** 71: 235-244.
- Kawasaki, N., Araki, M., Nakamura, T. and Tanada, S. 2001. Inclusion behavior of 4-nonylphenol into cyclodextrin derivatives. **J. Colloid Inter. Sci.** 238: 215-218.
- Kim, J., Korshin, G.V. and Velichenko, A.B. 2005. Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol. **Water Res.** 39: 2527-2534.
- Kumar, K.V. 2007. Pseudo second-order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods. **J. Hazard. Mat.** 142: 564-567.
- Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K. and Takada, H. 2006. Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. **Water Res.** 40: 3297-3303.
- Navarro, E.A., Cuizanob, A.N., Lazoc, C.J., Sun-Kouc, R.M., Llanosb, P.B. 2009. Comparative study of the removal of phenolic compounds by biological and non-biological adsorbents. **J. Hazard. Mat.** 164: 1439-1446.
- Nevskaia, D.M. and Guerrero-Ruiz, A. 2001. Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenol and nonylphenol substrates on activated carbons. **J. Colloid Inter. Sci.** 234: 316-321.
- özkeya, B. 2006. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. **J. Hazard. Mat.** B129: 158-163.
- Pluemsab, W., Fukazawa, Y., Furuike, T., Nodasaka, Y. and Sakairi, N. 2007. Cyclodextrin-linked alginate beads as supporting materials for *Sphingomonas cloacae*, a nonylphenol degrading bacteria. **Bioresour. Technol.** 98: 2076-2081.
- Singh, A., Kumar, D. and Gaur, J.P. 2008. Removal of Cu (II) and Pb (II) by *Pithophora oedogonia*: Sorption, desorption and repeated use of the biomass. **J. Hazard. Mat.** 152: 1011-1019.
- Wu, J. and Yu, H.Q. 2007. Biosorption of 2,4-dichlorophenol by immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solutions. **Bioresour. Technol.** 98(2): 253-259.
- Yang, X.Y. and Al-Duri, B. 2005. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **J. Colloid Inter. Sci.** 287: 25-34.

7. อธิบายสัญลักษณ์

V	ปริมาตรสารละลาย (ลิตร)
M	น้ำหนักมวลชีวภาพ (กรัม)
a_R	ค่าคงที่ของเรคติค-เพเทอร์สัน (ลิตรต่อมิลลิกรัม) ^β
b	ค่าคงที่ของแลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)
C	ความเข้มข้นของนอนิลฟีนอลที่เวลา t (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_0	ความเข้มข้นเริ่มต้นของนอนิลฟีนอล (มิลลิกรัมต่อลิตร)
C_e	ความเข้มข้นเริ่มต้นของนอนิลฟีนอลที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)
D	สัมประสิทธิ์การแพร่ผ่าน (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
K_{D1}	ค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์การคายแบบ pseudo first-order (ต่อวินาที)
K_{D2}	ค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์การคายแบบ pseudo second-order (กรัมต่อมิลลิกรัมต่อวินาที)
K_F	ค่าคงที่ของฟรอยลด์ที่แสดงถึงประสิทธิภาพการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)
K_R	ค่าคงที่ของเรดลิก-เพเทอร์สัน (ลิตรต่อกรัม)
n	ค่าคงที่ของฟรอยลด์ที่แสดงถึงความแรงในการดูดซับ (ไม่มีหน่วย)
q	$= \left(\frac{C_0 - C_e}{M} \right) V$, ปริมาณนอนิลฟีนอลที่ถูกดูดซับบนเม็ดคาร์บอนไม้ชีวิต 1.0 กรัม หรือ ประสิทธิภาพการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)
q_{cal}	ประสิทธิภาพการดูดซับนอนิลฟีนอลทางทฤษฎี (มิลลิกรัมต่อกรัม)
q_e	ประสิทธิภาพการดูดซับที่ภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)
q_{exp}	ประสิทธิภาพการดูดซับที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)
Q_0	ประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดที่ภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)
r	ขนาดรัศมีของเม็ดคาร์บอนไม้ชีวิต (เซนติเมตร)
t	เวลาการดูดซับ ณ ขณะใด ๆ (วินาที)
R_L	ค่าคงที่ของการแยกตัว
RMS	$= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (q_{cal} - q_{exp})^2}{N}}$, Non-normalized root mean square (Yang และ Al-Duri, 2005)
r^2	$= \frac{\sum (q_{cal} - \bar{q}_{exp})^2}{\sum (q_{cal} - \bar{q}_{exp})^2 + \sum (q_{cal} - q_{exp})^2}$, ค่า coefficient of determination (Kumar, 2007) ซึ่งเป็นเกณฑ์ในการพิจารณาความเหมาะสมของแบบจำลองต่าง ๆ
<u>Greek letters</u>	
β	ค่าคงที่ของเรดลิก-เพเทอร์สัน