KKU RESEARCH JOURNAL (GRADUATE STUDIES)
Vol. 19 NO. 1: January-March 2019

ประสิทธิภาพการตรึงโลหะหนักในดินด้วยไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาว (*Litopenaeus vannamei*) และเปลือกกุ้งทะเล (*Metapenaeus intermedius*)

Heavy Metal Immobilization Efficiency by Chitosan from *Litopenaeus vannamei* and *Metapenaeus intermedius* Shrimp Shell

มัลลิกา อนันกสะ (Manlika Anankasa)[1]* คณิตา ตังคณานุรักษ์ (Kanita Tungkananuruk)**
ดร.วัชรพงษ์ วาระรัมย์ (Dr.Watcharapong Wararam)***

(Received: *March 7, 2018*; Revised: *May 14, 2018*; Accepted: *May 19, 2018*)

บทคัดย่อ

การปนเปื้อนโลหะหนักในพื้นที่เพาะปลูกเป็นปัญหาที่รุนแรงทางสิ่งแวดล้อมและทางการเกษตร ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงใช้ไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาวและเปลือกกุ้งทะเลตรึงโลหะหนักในดิน เพื่อลดการเคลื่อนย้ายโลหะหนักไปสู่ห่วงโซ่อาหารโดยการนำไปใช้ของพืชและการชะล้างลงสู่ผิวดินและน้ำใต้ดิน ผลการทดลองแบบแบตช์พบว่าไคโตซาน 1 กรัม กำจัดแคดเมียม สังกะสี และแมงกานีสในสารละลายเข้มข้น 50, 5 และ 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ได้ 100 เปอร์เซ็นต์ และ กำจัดตะกั่วในสารละลายเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ได้ 99.2 เปอร์เซ็นต์ ความสามารถในการดูดซับโลหะหนักจากไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาวของแคดเมียม ตะกั่ว สังกะสี และแมงกานีสของไคโตซาน เท่ากับ 250, 99.2, 25.1 และ 100 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ และ การวิเคราะห์แคดเมียม ตะกั่ว สังกะสี และแมงกานีส ในดินบริเวณรอบเหมืองสังกะสี ตำบลแม่ตาว อำเภอแม่สอด จังหวัดตาก โดยวิธี US-EPA 3051A และเทคนิค AAS เท่ากับ 37.6, 770, 135.5 และ 500.8 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ศึกษาการทดสอบการชะแบบต่อเนื่องของดินที่ปนเปื้อนผสมกับไคโตซาน ผลการทดลองพบว่า ในช่วงวันที่ 13 หรือ 14 โลหะหนักถูกชะออกมาความเข้มข้นสูง ในขณะที่หน่วยทดลองควบคุมไม่ใช้ไคโตซาน โลหะหนักทั้ง 4 ชนิด ถูกชะออกมาความเข้มข้นที่สูงตั้งแต่ในวันที่ 1 ดังนั้นจึงสามารถใช้ไคโตซานเพื่อลดและชะลอการชะละลายโลหะหนักในดินที่ปนเปื้อนได้

ABSTRACT

Contamination of heavy metals in croplands has been a serious environmental and agricultural problem. Therefore, this research aimed to use chitosan from *Litopenaeus vannamei* and *Metapenaeus intermedius* to immobilize heavy metals in soil to reduce the transfer of heavy metals to food chain via plant uptake and leaching to surface water and ground water. The batch adsorption experimental results revealed that 1 g of chitosan removed 100 % of Cd, Zn and Mn in solution at concentrations of 50, 5 and 20 mg/L and 99.2% of Pb at 20 mg/L. The maximum adsorption capacity of Cd, Pb, Zn and Mn were 250, 99.2, 25.1 and 100 mg/g of chitosan respectively. The analytical results of Cd, Pb, Zn and Mn in soil of zinc mining site at Mae Tao Sub-district, Mae Sot district, Tak province by US-EPA 3051A method and AAS technique were 37.6, 770, 135.5 and 500.8 mg kg^{-1} respectively.

---

[1]*Correspondent author: ying.0880@hotmail.com*

** นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาสาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์*

*** รองศาสตราจารย์ ภาควิชาวิทยาสาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์*

**** อาจารย์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์*

The continuous leaching test in mixture of contaminated soil with chitosan were investigated. The experimental results showed that on the 13rd or 14th day, four heavy metals were leached in high concentration. While the control experimental unit which has no chitosan, four heavy metals were leached in high concentration on the 1st day. Therefore, chitosan could be used to reduce and retard the heavy metals leaching from contaminated soil.

คำสำคัญ: ไคโตซาน โลหะหนัก ตรึง

Keywords: Chitosan, Heavy metals, Immobilize

บทนำ

การปนเปื้อนของโลหะหนักในดินก่อให้เกิดปัญหาที่มีผลกระทบทั้งทางตรงและทางอ้อม เช่น การเข้าสู่ร่างกายโดยตรงและการสะสมในห่วงโซ่อาหาร สาเหตุของการปนเปื้อนโลหะหนักในดินส่วนใหญ่มาจากการทำเหมืองและโรงงานอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับโลหะหนัก เช่น ชุบโลหะและการผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ นอกจากนั้นมาจากน้ำท่าพื้นที่เกษตรกรรมที่มีการใช้ยาปราบศัตรูพืชซึ่งมีทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์รวมถึงน้ำเสียชุมชน การบำบัดโลหะหนักในน้ำเสียมีทั้งวิธีทางกายภาพ เคมี และชีวภาพ แต่การบำบัดโลหะหนักที่ปนเปื้อนในดินค่อนข้างทำได้ยาก วิธีที่ใช้ ได้แก่ วิธีใช้พืชบำบัด (Phytoremediation) เป็นต้น ซึ่งยังคงมีปัญหาในเรื่องการกำจัดพืช งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการตรึงโลหะหนักไว้กับดิน โดยใช้ดินบริเวณรอบเหมืองสังกะสีซึ่งมีแคดเมียม ตะกั่ว สังกะสี และแมงกานีสปริมาณมาก ซึ่งมีการสะสมโลหะหนักในดินรอบบริเวณเหมืองสังกะสี การตรึงโลหะหนักไว้ในดินเพื่อให้โลหะหนักในดินมีการชะละลายในปริมาณต่ำ โดยใช้ไคโตซานที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกกุ้งที่เหลือทิ้งจำนวนมากซึ่งทั้งเปลือกกุ้งขาว (*Litopenaeus vannamei*) และเปลือกกุ้งทะเล (*Metapenaeus intermedius*) เป็นชนิดที่หาได้ง่ายในการแปรรูปอาหารท ถ้าไม่ได้รับการกำจัดอาจก่อให้เกิดปัญหาทางสิ่งแวดล้อมได้ เช่น การกำจัดไม่ถูกวิธี การเกิดกลิ่นเหม็น ซึ่งไคโตซานมีหมู่อะมิโนและหมู่ไฮดรอกซิลที่มีความสามารถในการจับไอออนของโลหะหนักได้ และเป็นสารปรับปรุงคุณภาพดินเนื่องจากไคโตซานเป็นวัสดุที่สังเคราะห์จากธรรมชาติสามารถย่อยสลายได้ในสภาวะที่เป็นกรด ดังนั้นผู้วิจัยจึงคาดหวังว่าไคโตซานสามารถตรึงโลหะหนักไว้ในดินและสามารถปรับปรุงคุณภาพดินได้

วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดโลหะหนักของไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาว (*Litopenaeus vannamei*) และเปลือกกุ้งทะเล (*Metapenaeus intermedius*)

วิธีการวิจัย

1. การเก็บตัวอย่างและการเตรียมตัวอย่างดินจากพื้นที่ศึกษา

เก็บดินบริเวณรอบเหมืองสังกะสี ตำบลแม่ตาว อำเภอแม่สอด จังหวัดตากที่ระดับความลึก 15 เซนติเมตร ทั้งหมด 15 จุด นำมาคลุกเคล้าให้ผสมเป็น เนื้อเดียวกัน ผึ่งในที่ร่มจนดินแห้ง บดและร่อนผ่านตะแกรงขนาด 0.5 และผ่านตะแกรง 2 มิลลิเมตร เก็บตัวอย่างที่เตรียมได้ในถุงพลาสติก

2. การวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีของดิน [1]

2.1 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด-เบส ของดิน ทำการวัดความเป็นกรด-เบส ด้วยเครื่องพีเอชมิเตอร์ (pH-mater) โดยทำการวัดความเป็นกรด-เบส (pH) ของดิน ด้วยอัตราส่วน ดินต่อน้ำ ในอัตรา 1:1 และทำการแปลความหมายโดยการเปรียบเทียบค่าที่วัดได้กับค่ามาตรฐานความเป็นกรด-เบสของดิน

2.2 การวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าของดิน ทำการวัดค่าการนำไฟฟ้า ด้วยเครื่อง (Electrical Conductivity: EC) ด้วยอัตราส่วน ดินต่อน้ำ ในอัตรา 1:5 และทำการแปลความหมายโดยการเปรียบเทียบค่าที่วัดได้กับค่ามาตรฐานความเค็มของดิน

2.3 การวิเคราะห์ปริมาณอินทรียวัตถุและอินทรีย์คาร์บอนในดิน โดยย่อยตัวอย่างดินด้วยกรดซัลฟิวริก แล้วทำการออกซิไดซ์อินทรีย์คาร์บอนในดินด้วยกรดโครมิกที่มากเกินพอจากนั้นไทเทรตกรดโครมิกที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาด้วยสารละลายเฟอร์รัสซัลเฟต ผลวิเคราะห์ที่ได้จะมีค่าเป็น 77 เปอร์เซ็นต์ ของอินทรีย์คาร์บอนที่มีอยู่จริง โดยปริมาณของอินทรีย์คาร์บอนจะคิดเป็น 58 เปอร์เซ็นต์ของอินทรียวัตถุเมื่อเปรียบเทียบกับการหาปริมาณอินทรียวัตถุในดิน

2.4 วิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด ใช้วิธีเจลดาลห์ (Kjeldahl method) โดยการย่อยตัวอย่างดินด้วย H_2SO_4 เข้มข้น และ กรดซาลิไซลิค มีโพแทสเซียมซัลเฟต และคอปเปอร์ซัลเฟต เป็นสารเร่งปฏิกิริยา ทำให้สารละลายเป็นด่างด้วย โซเดียมไฮดรอกไซด์ แล้วนำไปกลั่น ดักจับ แอมโมเนียที่เกิดขึ้นด้วยกรดบอริก ทำการไทเทรตสารละลายที่ได้จากการกลั่นด้วยสารละลายกรดเกลือมาตรฐานคำนวณหาปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด

2.5 การวิเคราะห์ปริมาณไนเตรท-ไนโตรเจน โดยนำดินมาสกัด หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้มาเติมน้ำยาทำสีเพื่อให้สารละลายดินเกิดสี และนำสารละลายที่ได้มาวัดด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer)

2.6 การวิเคราะห์ปริมาณแอมโมเนียม-ไนโตรเจน โดยนำดินมาสกัด หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้มาเติมน้ำยาทำสีเพื่อให้สารละลายดินเกิดสี และนำสารละลายที่ได้มาวัดค่าดูดกลืนแสงด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer)

2.7 วิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ ใช้วิธีการวัดการดูดกลืนแสงโดยต้องนำฟอสฟอรัสในสารละลายมาทำปฏิกิริยากับสารละลายแอมโมเนียมโมลิบเดท ให้เกิดเป็นสารดูดกลืนแสง แล้วจึงนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer)

2.8 วิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ โดยใช้วิธีสกัด และวิเคราะห์ความเข้มข้นของไอออนที่สกัดได้ โดยใช้เครื่องอะตอมมิคแอพซอฟชันสเปกโตโฟโตมิเตอร์ (Atomic Absorption Spectrophotometer: AAS) รุ่น Agilent 240AA/280AA ชนิดของแปลวไฟ Hydrogen air flame

2.9 การวิเคราะห์โลหะหนักในดิน ทำโดยชั่งตัวอย่างดิน 0.5 กรัม ใส่ลงในเวสเซล (vessel) เติมกรดไนตริก 10 มิลลิลิตร ตามวิธีมาตรฐาน US.EPA method 3051A ย่อยตัวอย่างด้วยเครื่องไมโครเวฟไดเจสเตอร์ (Microwave Digestor) รุ่น Mar 6 240/50 จากนั้นนำไปกรอง ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นในขวดปรับปริมาตร ขนาด 50 มิลลิลิตร นำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนัก ได้แก่ แคดเมียม ตะกั่ว สังกะสี และแมงกานีส ด้วยเครื่องอะตอมมิคแอพซอฟชันสเปกโตโฟโตมิเตอร์ (Atomic Absorption Spectrophotometer : AAS) รุ่น Agilent 240AA/280AA ชนิดของเปลวไฟ Hydrogen air flame

3. การสังเคราะห์ไคโตซาน

ตามวิธีการของจุฑารันต์ [2] นำเปลือกกุ้งมาล้างทำความสะอาดเพื่อกำจัดมันกุ้งและสิ่งสกปรก จากนั้นตากแดดให้แห้ง นำไปบด ทำการกำจัดโปรตีน (Deproteinization) แล้วนำเปลือกกุ้งที่ผ่านการบดเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (สัดส่วน 1:6 น้ำหนักต่อปริมาตร) ต้มที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1

ชั่วโมง กรองและล้างด้วยน้ำกลั่น นำไปตากแดดให้แห้ง จากนั้นทำการกำจักแร่ธาตุ (Demineralization) โดยเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ (สัดส่วน 1:10 น้ำหนักต่อปริมาตร) ตั้งทิ้งไว้ 6 ชั่วโมง กรองและล้างน้ำกลั่นนำไปตากแดดให้แห้ง ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือสารไคติน และทำการกำจัดหมู่อะซิติล (Deacetylation) นำสารไคตินที่ได้เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร (สัดส่วน 1:10 น้ำหนักต่อปริมาตร) ต้มที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง กรองและล้างด้วยน้ำกลั่น ตากแดดให้แห้ง ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ ไคโตซาน ซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่น

4. ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักด้วยไคโตซาน

นำไคโตซานที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกกุ้งขาวและเปลือกกุ้งทะเลมาทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับโดยใช้ไคโตซาน 1 กรัม กับสารละลายโลหะหนัก แคดเมียม ตะกั่ว สังกะสี และแมงกานีส ที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 1-200 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร เขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 60 นาที ที่อุณหภูมิปกติ เมื่อเขย่าเสร็จตั้งทิ้งไว้ 30 นาที กรองตัวอย่าง นำสารละลายที่ได้มาเติมกรดไนตริก ทำการย่อยด้วยวิธีมาตรฐาน US.EPA method 3051A ด้วยเครื่องไมโครเวฟไดเจสเตอร์ (Microwave digerter) ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 50 มิลลิลิตรในขวดปรับปริมาตร ตรวจวัดปริมาณด้วยเครื่อง AAS

สูตรค่าความจุการดูดซับ $q_e = \frac{(Co - Ce)\,V}{W}$

q_e	=	ความจุการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)
Co	=	ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)
Ce	=	ความเข้มข้นที่เหลือของสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)
W	=	ปริมาณตัวดูดซับ (มิลลิกรัม)
V	=	ปริมาตรของสารละลาย (ลิตร)

5. ศึกษาการชะละลายของโลหะหนักออกจากดินเมื่อผสมดินที่ปนเปื้อนโลหะหนักกับไคโตซาน

5.1 วิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักที่ปนเปื้อนในดิน นำตัวอย่างดินที่เตรียมไว้มาวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักโดยผึ่งในที่ร่มเพื่อลดความชื้น อบดินที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง นำมาบดลดขนาด ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 0.5 และผ่านตะแกรง 2 มิลลิเมตร จากนั้นทำการย่อยด้วยเครื่อง Microwave digerter นำมาวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักในดิน ด้วยเครื่อง AAS

5.2 ศึกษาอัตราส่วนของไคโตซานกับดินที่มีผลต่อการชะละลายโลหะหนักออกจากดิน นำข้อมูลร้อยละการดูดซับและค่าความจุการดูดซับมาวิเคราะห์โดยหาค่าที่ดีที่สุดในการดูดซับโลหะหนักทั้ง 4 ชนิด ทำการคำนวณหาอัตราส่วนในการใช้ไคโตซานต่อดินตัวอย่าง 2 กิโลกรัม เตรียมการจำลองการชะละลายโดยนำดินตัวอย่างและไคโตซานมาผสมให้เข้ากัน ใส่ในกระบะชะละลาย 2 ชั้น ขนาดกว้าง 20 เซนติเมตร ยาว 30 เซนติเมตร สูง 7 เซนติเมตร โดยชั้นที่ 1 ใส่ดินตัวอย่างที่ผสมกับไคโตซาน ชั้นที่ 2 เป็นชั้นเก็บน้ำตัวอย่างที่ซึมผ่านชั้นดิน ทำการเติมน้ำเข้าระบบจากข้อมูลปริมาณน้ำฝนที่ตกรายเดือนเฉลี่ย 30 ปี ย้อนหลังของจังหวัดตาก ทำการเติมน้ำวันละ 1 ครั้ง เป็นเวลา 20 วัน (ตารางที่ 1) โดยการใช้บัวรดน้ำในการเติมน้ำเข้าระบบ ทำการเก็บน้ำชะผ่านชั้นดินทุกวัน ปริมาตร 50 มิลลิกรัมต่อลิตร และทำการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนัก โดยทำการย่อยด้วยวิธีมาตรฐาน US.EPA method 3051A ด้วยเครื่อง Microwave digerter ทำตรวจวัดปริมาณโลหะหนักด้วยเครื่อง AAS

ผลการศึกษา

1. ผลการศึกษาคุณสมบัติทางเคมีของดินก่อนการทดลอง

จากผลการวิเคราะห์ พบว่า ดินมีความเป็นกรด-เบส 3.7 ซึ่งอยู่ในระดับกรดแก่ มีค่าการนำไฟฟ้า 4 dS/m ดินมีคุณสมบัติเค็มปานกลางและส่งผลต่อการเจริญเติบโตของพืชบางชนิด ปริมาณอินทรียวัตถุเท่ากับร้อยละ 2.1 โดยมวล ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดเท่ากับร้อยละ 0.12 โดยมวล ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์เท่ากับ 26.9 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งจัดได้ว่าดินในพื้นที่การศึกษานี้มีความเป็นกรดจัด ปริมาณอินทรียวัตถุอยู่ในระดับปานกลาง ปริมาณไนโตรเจนอยู่ในระดับปานกลาง และปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์อยู่ในระดับสูง ปริมาณธาตุโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้อยู่ในระดับต่ำ คือ 33 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ปริมาณโลหะหนักในดิน โดยใช้วิธีวิเคราะห์ตามวิธีมาตรฐาน US. EPA method 3051A พบว่ามีการปนเปื้อนโลหะหนัก ได้แก่ แคดเมียม ตะกั่ว สังกะสี และแมงกานีส ในปริมาณ 37.6, 770, 135.5 และ 500.8 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ปริมาณโลหะหนักดังกล่าวเกินเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพดินที่ใช้ประโยชน์เพื่อการอยู่อาศัยและเกษตรกรรม [3] ยกเว้นแมงกานีส ซึ่งโลหะหนักต้องไม่เกิน 37, 400, - และ 1,800 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม อย่างไรก็ตามถ้าโลหะหนักเหล่านี้ถูกชะออกสู่แหล่งน้ำสาธารณะ ก่อให้เกิดผลกระทบต่อระบบนิเวศของน้ำเพราะในมาตรฐานคุณภาพน้ำผิวดิน [4] กำหนดให้มีการปนเปื้อนของแคดเมียม ตะกั่ว สังกะสี และแมงกานีส ได้ไม่เกิน 0.05 (น้ำที่มีความกระด้างในรูปของ $CaCO_3$ ไม่เกินกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตร) /0.005 (น้ำที่มีความกระด้างในรูปของ $CaCO_3$ เกินกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตร) 0.05, 1 และ 1 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ ดังตารางที่ 2

2. ผลการศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับของไคโตซาน

นำไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาวและเปลือกกุ้งทะเลมาทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับโดยใช้ไคโตซาน 1 กรัม กับสารละลายโลหะหนัก แคดเมียม ตะกั่ว สังกะสี และแมงกานีส ที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 และ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ย่อยด้วยวิธีมาตรฐาน US.EPA method 3015A ตรวจวัดปริมาณด้วยเครื่อง AAS นำมาคำนวณร้อยละการดูดซับโลหะหนัก พบว่า ไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาวสามารถดูดซับแคดเมียมได้ดีที่สุด คือ ร้อยละ 100 ที่ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร รองลงมาคือ แมงกานีส และ ตะกั่ว สามารถดูดซับได้ร้อยละ 100 และ 99.2 ตามลำดับ ที่ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร และสังกะสีสามารถดูดซับได้ 99.7 ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ส่วนไคโตซานจากเปลือกกุ้งทะเลสามารถดูดซับแคดเมียมได้ดีที่สุด ร้อยละ 100 ที่ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ลิตร รองลงมาคือ แมงกานีส การดูดซับร้อยละ 100 ที่ความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตร ตะกั่ว และสังกะสี การดูดซับร้อยละ 99.7 และ 96.5 ที่ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาวมีค่าความจุในการดูดซับ (Adsorption capacity) แคดเมียม ตะกั่ว สังกะสี และแมงกานีส มากที่สุดมีค่าเท่ากับ 250, 99.2, 25.1 และ 100 มิลลิกรัมต่อกรัม และไคโตซานจากเปลือกกุ้งทะเล มีค่าเท่ากับ 250, 99.7, 25 และ 100 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งการดูดซับโลหะหนักด้วยไคโตซานเกิดขึ้นเนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชั่นทั้งหมู่อะมิโน ($-NH_2$) และหมู่ไฮดรอกซิล (OH^-) ซึ่งอิเล็กตรอนอิสระที่อะตอมของไนโตรเจนและออกซิเจนตามลำดับเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับโลหะหนักได้ [5] จากผลการทดลองพบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักของไคโตซานจากเปลือกกุ้งทะเลสูงกว่าไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาวเล็กน้อย เนื่องจากไคโตซานมีคุณสมบัติทางเคมีเฉพาะตัวหลากหลายขึ้นอยู่กับปัจจัย 3 ประการ 1) ขนาดหรือน้ำหนักของโมเลกุล 2) ระดับการกำจัดหมู่อะซิทิลจากโมเลกุลของไคติน 3) แหล่งที่มาของไคตินตั้งต้น (Chandumpai *et al*., 2004) [6] คือ ข้อแตกต่างของไคโตซานที่นำมาใช้เป็นเปลือกกุ้งขาวและเปลือกกุ้งทะเล โดยกุ้งขาวคือกุ้งที่เพาะเลี้ยงในบ่อดิน การเพาะเลี้ยงจะมีการให้สารอาหารและเพิ่มสารแคลเซียม เพื่อสร้างเปลือกกุ้งให้แข็งแรงเจริญเติบโตได้ดี ลักษณะของเปลือกกุ้งขาวจะบางใสคล้ายพลาสติกแต่มีความเหนียว คงทนต่างจากเปลือกกุ้งทะเลที่เจริญเติบโตในแหล่งน้ำ

ธรรมชาติ สะสมสารอาหารและแร่ธาตุด้วยตัวมันเองที่น้อยกว่าการเร่งของมนุษย์จากการเพาะเลี้ยง ดังนั้นเมื่อนำตัวเปลือกกุ้งทั้งสองมากำจัดแร่ธาตุให้เป็นไคตินกุ้งขาวอาจมีแร่ธาตุหลงเหลือมากกว่ากุ้งทะเลทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับของกุ้งทะเลมากกว่ากุ้งขาว ดังภาพที่ 1

3. ผลการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของไคโตซานร่วมกับดินตัวอย่าง

จากการวิเคราะห์ร้อยละการดูดซับโลหะหนักและค่าความจุการดูดซับด้วยไคโตซาน 1 กรัม นำผลการศึกษาข้อ 2 ที่มีค่าความจุในการดูดซับโลหะหนักมากที่สุดมาเปรียบเทียบเพื่อหาปริมาณไคโตซานที่เหมาะสมกับการดูดซับโลหะหนักในดิน พบว่าปริมาณตัวดูดซับคงที่ ความเข้มข้นของโลหะหนักเมื่อเพิ่มมากขึ้นการดูดซับลดน้อยลงแต่ยังคงมีค่าความจุในการดูดซับที่ใกล้เคียงกัน โดยเลือกจากจุดที่ไคโตซานมีค่าความจุการดูดซับสูงที่สุด ได้ปริมาณโลหะหนักในการทดสอบประสิทธิภาพของแคดเมียม ตะกั่ว สังกะสี และแมงกานิส คือ 2.5, 1, 2.5 และ 2 มิลลิกรัม ทำการคำนวณปริมาณไคโตซานที่ใช้ในการผสมดินบริเวณรอบเหมืองสังกะสีได้ ดังตารางที่ 3

พบว่าปริมาณไคโตซานที่ผสมกับดินบริเวณรอบเหมืองสังกะสี 2 กิโลกรัม จะต้องใช้ไคโตซาน เท่ากับ 1,089.3 กรัม จึงจะสามารถดูดซับโลหะหนักไว้ได้ดีที่สุด ผู้วิจัยทำการศึกษาต่อโดยใช้ไคโตซานในปริมาณที่เพิ่มขึ้นและลดลงจากปริมาณที่คำนวณได้จาก 1,089.3 กรัม เพิ่มปริมาณเป็น 1,689.3 กรัม และลดปริมาณเป็น 489.3 กรัม การเพิ่มและลดโดยการประมาณจากครึ่งของประมาณไคโตซานที่ใช้จริง คือจะเพิ่มขึ้นและลดลงประมาณ 600 กรัม

4. ผลการศึกษาความสามารถในการตรึงโลหะหนักในดินด้วยไคโตซาน

4.1 ผลการศึกษาปริมาณโลหะหนักในดินตัวอย่างที่ถูกชะละลาย

นำดินตัวอย่างทดสอบการชะละลายโดยใส่ในกระบะจำลองการชะละลาย ทำการชะละลายโดยใช้ปริมาณน้ำฝนเฉลี่ย 30 ปีย้อนหลัง เติมน้ำเข้าสู่ระบบวันละ 1 ครั้ง เป็นเวลา 20 วัน เพื่อศึกษาความเข้มข้นโลหะหนักที่ถูกชะจากระบบ (ชุดควบคุม) พบว่าปริมาณแคดเมียมและตะกั่วที่ถูกชะละลายมีปริมาณเกินค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำผิวดิน (ภาพที่ 2) ค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำผิวดินแคดเมียม และตะกั่ว ไม่เกินเกิน 0.05 (น้ำที่มีความกระด้างในรูปของ $CaCO_3$ ไม่เกินกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตร) /0.005 (น้ำที่มีความกระด้างในรูปของ $CaCO_3$ เกินกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตร) และ 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ สังกะสี และแมงกานีส ไม่เกิน 1 มิลลิกรัมต่อลิตร โลหะหนักที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำที่มีปริมาณมากอาจส่งผลต่อระบบนิเวศทางน้ำและห่วงโซ่อาหารได้

4.2 ผลการศึกษาเมื่อนำดินตัวอย่างผสมกับไคโตซาน

นำดินตัวอย่างที่ผสมกับไคโตซานคลุกให้เข้ากัน ใส่กระบะจำลองการชะละลาย โดยทดลองกับไคโตซานทั้ง 2 ชนิด คือไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาวผสมกับดินตัวอย่าง และไคโตซานจากเปลือกกุ้งทะเลผสมกับดินตัวอย่าง และปริมาณไคโตซานที่ศึกษา ทั้ง 3 ระดับ คือ ปริมาณที่เหมาะสมเป็นค่ากลาง 1,089.3 กรัม ปริมาณที่ปรับเพิ่มขึ้น 1,689.3 กรัม และปริมาณที่ปรับลด 489.3 กรัม

4.2.1 ผลการศึกษาการชะละลายโลหะหนักในดินด้วยไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาว

การชะละลายของดินตัวอย่างที่ผสมกับไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาว ในปริมาณไคโตซานต่างกัน 3 ค่า พบว่ามีโลหะหนักทั้ง 4 ชนิด ที่ถูกชะจากระบบในช่วงวันที่ 1 - 13 ของการชะละลายมีปริมาณโลหะหนักไม่เกินค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำผิวดิน และจากวันที่ 14 – 20 ปริมาณโลหะหนักจากการชะละลายเพิ่มมากขึ้นจนเกินค่ามาตรฐานน้ำผิวดิน เนื่องจากปริมาณน้ำฝนที่เพิ่มมากขึ้นทำให้มีการชะละลายออกจากระบบจนเกินค่ามาตรฐาน ยกเว้นสังกะสีและแมงกานีส และจากการลดปริมาณไคโตซาน 489.3 กรัม พบว่ามีการชะละลายโลหะหนักออกจากระบบมากกว่าระบบจำลองอีก 2 ระบบที่ใช้ไคโตซานมากกว่า แสดงว่าเมื่อเพิ่มปริมาณไคโตซานจะสามารถลดการชะละลายของโลหะหนักได้มากขึ้น ดังภาพที่ 3

4.2.2 ผลการศึกษาการชะละลายโลหะหนักในดินด้วยไคโตซานจากเปลือกกุ้งทะเล

การชะละลายของดินตัวอย่างที่ผสมกับไคโตซานจากเปลือกกุ้งทะเล ในผลการทดลองที่คล้ายกับการใช้ไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาว แต่การชะละลายโลหะหนักในดินที่ผสมไคโตซานจากเปลือกกุ้งทะเลสามารถตรึงโลหะหนักในดินได้มากกว่าไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาวเล็กน้อย ดังภาพที่ 4

สรุป

การใช้ประโยชน์วัสดุเหลือทิ้งทางอุตสาหกรรมอาหาร โดยใช้ไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาวและเปลือกกุ้งทะเลลดการชะละลายโลหะหนักในดินที่ปนเปื้อนบริเวณรอบเหมืองสังกะสี ผลการทดลองพบว่าดินพื้นที่เหมืองสังกะสีมีการปนเปื้อนโลหะหนัก ได้แก่ แคดเมียม ตะกั่ว สังกะสี และแมงกานีส เกินเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพดินที่ใช้ประโยชน์เพื่อการอยู่อาศัยและเกษตรกรรม ยกเว้นแมงกานีส จากการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับแบบทีละที (Batch test) พบว่าจากเปลือกกุ้งขาวและเปลือกกุ้งทะเล สามารถดูดซับโลหะหนักได้ดีทั้ง 4 ชนิด และประสิทธิภาพการดูดซับจะลดลงเมื่อปริมาณโลหะหนักเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามไคโตซานจากเปลือกกุ้งทะเลมีการดูดซับได้มากกว่าไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาวเล็กน้อย อาจเนื่องมาจากการกำจัดโปรตีนและแร่ธาตุได้ไม่หมด ในการดูดซับไคโตซานสามารถจับโลหะหนักที่มีประจุบวกได้ดี ไคโตซานมีหมู่อะมิโนคุณสมบัติเป็นด่างอ่อน และ N ที่มีหมู่อะมิโนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว ที่สร้างพันธะกับไอออนบวกได้ จากการทดลองการชะละลายโลหะหนักในดินด้วยไคโตซาน เมื่อเปรียบเทียบกับดินที่ไม่ผสมไคโตซาน (ชุดควบคุม) พบว่าดินที่ไม่ผสมไคโตซานมีค่าการชะละลายโลหะหนักเกินค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำผิวดิน ต่างจากดินที่ผสมกับไคโตซาน ซึ่งไคโตซานสามารถตรึงโลหะหนักไว้ในดินเพื่อชะลอการชะละลายไม่ให้โลหะหนักออกสู่ระบบนิเวศทางน้ำในปริมาณมากทำให้มีปริมาณโลหะหนักไม่เกินค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำผิวดิน อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการตรึงโลหะหนักในการชะละลายช่วงท้ายของการทดลองมีปริมาณโลหะหนักเพิ่มมากขึ้น ไคโตซานเริ่มหมดประสิทธิภาพ สามารถย่อยสลายได้ในสภาวะที่เป็นกรด ทำให้เมื่อย่อยสลายจะเปลี่ยนเป็นธาตุอาหาร เนื่องจากไคโตซานเป็นวัสดุจากธรรมชาติ และผลจากการเพิ่มปริมาณไคโตซานพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณไคโตซานสามารถลดการชะละลายได้มากกว่าปริมาณไคโตซานที่ลดลง เนื่องจากมีวัสดุดูดซับที่จับกับโลหะหนักได้มากขึ้นทำให้ชะลอการชะละลายได้มากขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ ได้รับการการสนับสนุนการวิจัยจากทุนวิจัยเพื่อพัฒนาบัณฑิตศึกษา คณะสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เอกสารอ้างอิง

1. Faculty of Soil Science Kasetsart University. Basic Anthropology. Bangkok. Kasetsart University. 1998. Thai.
2. Jutarat K. Use of Chitosan from Shrimp Shell and Commercial Chitosan. Elimination of dyes in dye wastewater. Bangkok. Kasetsart University. 2013. Thai.
3. Soil quality standards for agricultural and residential uses. Pollution Control Department. [Internet] [updated 2018 Jan 25;Cited 2018 Feb 26]. Available from : http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_soil.html

4. Surface water quality standards. Pollution Control Department. [Internet] [updated 2018 Jan 25; Cited 2018 Feb 26]. Available from : http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_water05.html#s1
5. Sirinapa C. Extraction of chitosan from shrimp shells. [MSc thesis]. Bangkok. Kasetsart University; 2001. Thai
6. Chandumpai A, Singhpibulporn N, Faroongsamg D, Sornprasit P. Preparation and physic-chemical characterization of chitin and chitosan from the pens of the squid species *Loligo lessoniana* and *Loligo formosana*. Carbohydrate Polymers 58: 467-474. 2004.

ตารางที่ 1 ปริมาณน้ำฝนจำลองที่เติมรายวันเป็นระยะเวลา 20 วัน

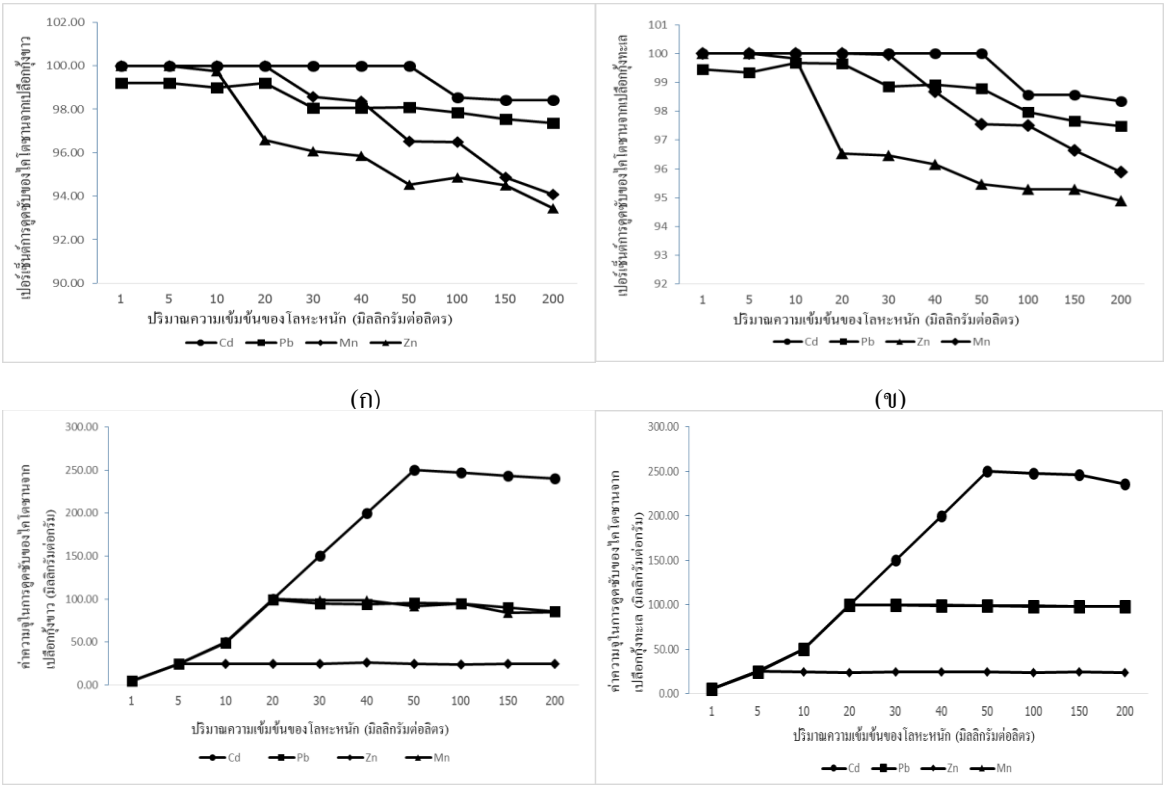
วันที่	ปริมาณน้ำฝน (มิลลิลิตร)	วันที่	ปริมาณน้ำฝน (มิลลิลิตร)
1	71.4	11	6,772.8
2	173.4	12	7,327
3	299.4	13	7,327
4	411.4	14	7,327
5	1,856.4	15	7,327
6	1,958.4	16	7,327
7	2,981.8	17	7,327
8	3,937.2	18	7,327
9	4,345.2	19	7,327
10	5,946.6	20	7,327

ตารางที่ 2 คุณสมบัติทางเคมีในดินก่อนการทดลอง

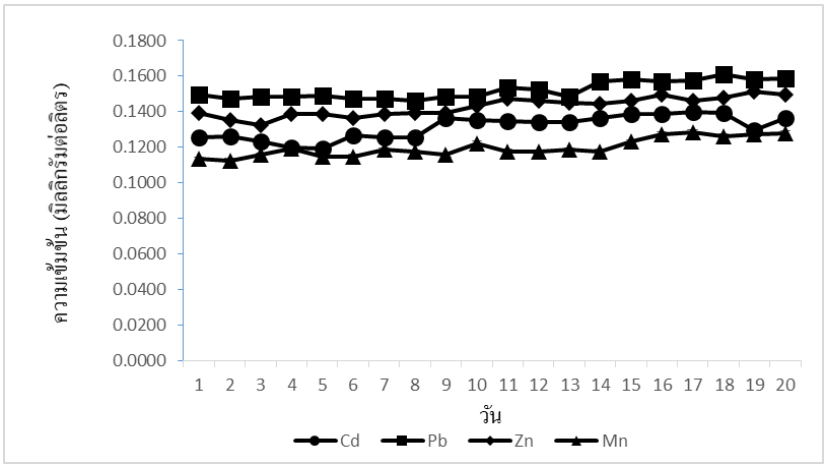
พารามิเตอร์ที่ทำการศึกษา	ผลการวิเคราะห์
1. ค่าความเป็นกรด-เบส	3.7
2. ค่าการนำไฟฟ้า (dS/m)	4
3. ปริมาณอินทรียวัตถุ (w/w)	2.1 %
4. ปริมาณโลหะหนัก	
4.1 แคดเมียม (Cd) (mg/kg)	37.6
4.2 สังกะสี (Zn) (mg/kg)	135.5
4.3 ตะกั่ว (Pb) (mg/kg)	770
4.4 แมงกานีส (Mn) (mg/kg)	500.8
5. ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด (w/w)	0.12 %
6. ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ (mg/kg)	26.9
7. ปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ (mg/kg)	33

ตารางที่ 3 อัตราส่วนระหว่างดินตัวอย่างและไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาวและเปลือกกุ้งทะเล

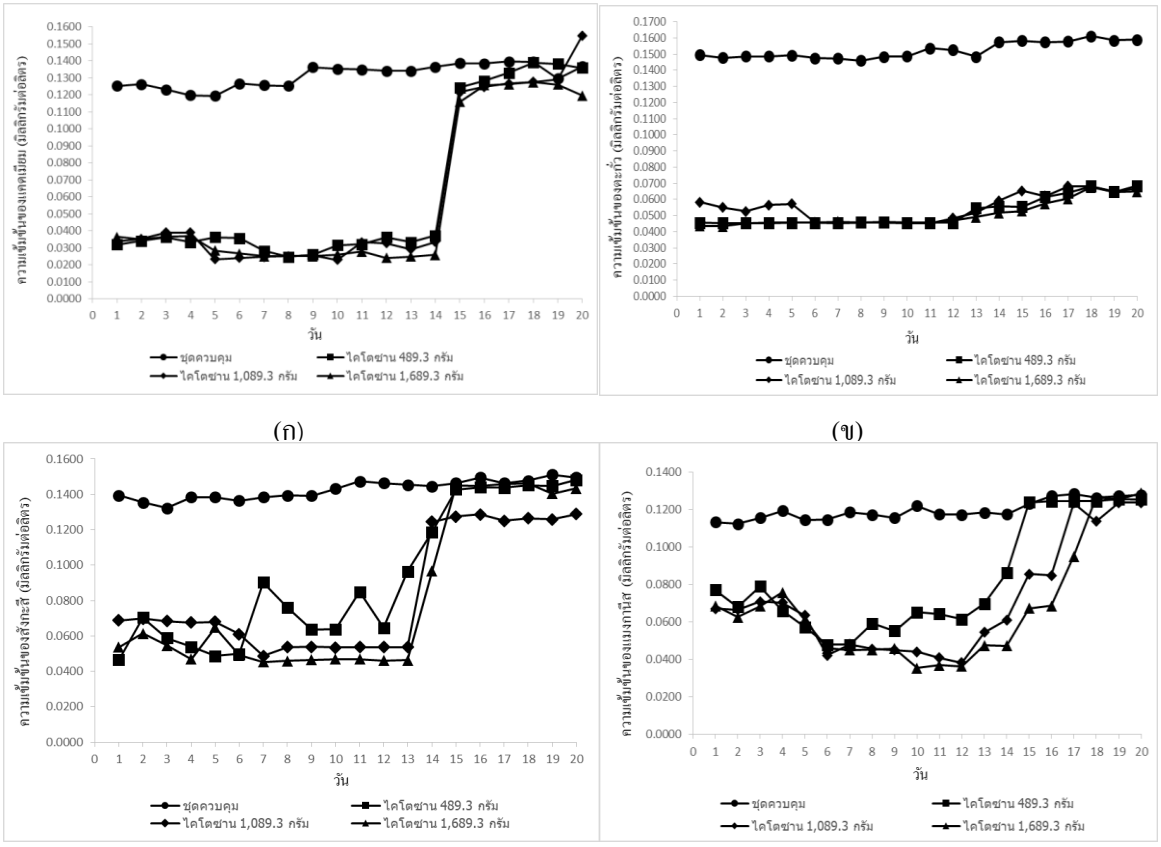
ชนิดโลหะหนัก	ปริมาณโลหะหนักในการทดสอบประสิทธิภาพ (มิลลิกรัม)	ปริมาณไคโตซาน (กรัม)	ปริมาณโลหะหนักในดินนาข้าวของเกษตรกร 2 กิโลกรัม (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	ปริมาณไคโตซาน (กรัม)
แคดเมียม	2.5	1	37.6	14.8
ตะกั่ว	1	1	770	770
สังกะสี	2.5	1	135.5	54.1
แมงกานีส	2	1	500.8	250.4
รวม				1,089.3



ภาพที่ 1 เปอร์เซ็นต์การดูดซับโลหะหนักจากเปลือกกุ้งขาว (ก) และจากเปลือกกุ้งทะเล (ข) ค่าความจุการดูดซับโลหะหนักจากเปลือกกุ้งขาว (ค) และเปลือกกุ้งทะเล (ง)



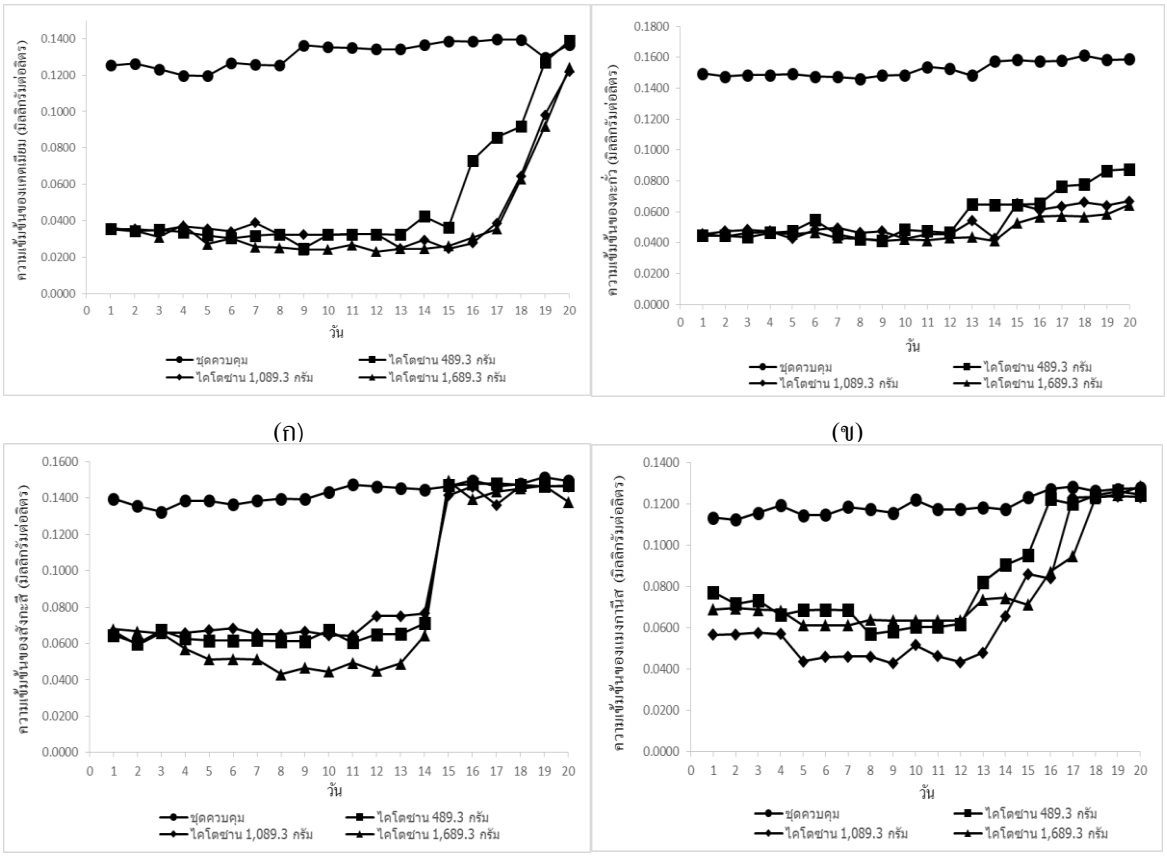
ภาพที่ 2 ความเข้มข้นโลหะหนักออกจากดินตัวอย่างที่ถูกชะละลาย



(ก) (ข)

(ค) (ง)

ภาพที่ 3 การชะละลายของแคดเมียม (ก) ตะกั่ว (ข) สังกะสี (ค) และแมงกานีส (ง) จากการผสมของปริมาณดินและไคโตซานจากเปลือกกุ้งขาว



ภาพที่ 4 การชะละลายของแคดเมียม (ก) ตะกั่ว (ข) สังกะสี (ค) และแมงกานีส (ง) จากการผสมของปริมาณดินและไคโตซานจากเปลือกกุ้งทะเล