บทที่ 2

การตรวจเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารหนู

สารหนูในรูปของสารประกอบเป็นที่รู้จักกันมาตั้งแต่สมัยโบราณ (พ.ศ.800) ในชื่อ Orpiment โดยพวกกรีก และชาวโรมันเป็นผู้เริ่มเรียกว่า "สารหนู (Arsenic)" ผู้ที่ได้ชื่อว่า เป็นผู้พบสารหนูบริสุทธิ์คือ ชาวเยอรมัน ชื่อ Albutus Magnus ในปี พ.ศ.1793

สารหนูถูกนำมาใช้ทั้งเป็นยาพิษร้ายแรง และใช้บำบัดโรคผิวหนัง โรคเรื้อน โรคหืด ตลอดจนวัณโรค แต่คนทั่วไปนำมาใช้เป็นยาเบื่อหนู สารหนูเกิดแพร่กระจายอยู่ทั่วไปในธรรมชาติ และมักจะสะสมตัวอยู่ร่วมกับแหล่งแร่ชนิดต่าง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในแหล่งแร่ประกอบซัลไฟด์ และซัลโฟซอลท์ เรามักจะพบสารหนูเกิดร่วมอยู่กับแหล่งแร่ ทองแดง ทอง เงิน สังกะสี แคดเมียม ปรอท ยูเรเนียม ดีบุก ตะกั่ว ฟอสฟอรัส พลวง บิสมัท กำมะถัน เซเรเนียม เทลเรเรียม โมลิบดีนัม วุลแฟรม เหล็ก นิกเกิล โคบอลต์ และพลาตินัม (จากการที่สารหนูเกิดร่วมอยู่กับแหล่งแร่ต่าง ๆ ที่กล่าวมาแล้วนี้เอง ในการสำรวจธรณีเคมีเพื่อหาแหล่งแร่ต่าง ๆ เราจึงมักสำรวจและวิเคราะห์หาปริมาณของสารหนูเพื่อใช้เป็น Path finder หรือเป็นแนวทางในการสำรวจหาแหล่งแร่ต่าง ๆ ได้เป็นอย่างดี) (งานสารเป็นพิษ กองมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม, 2530)

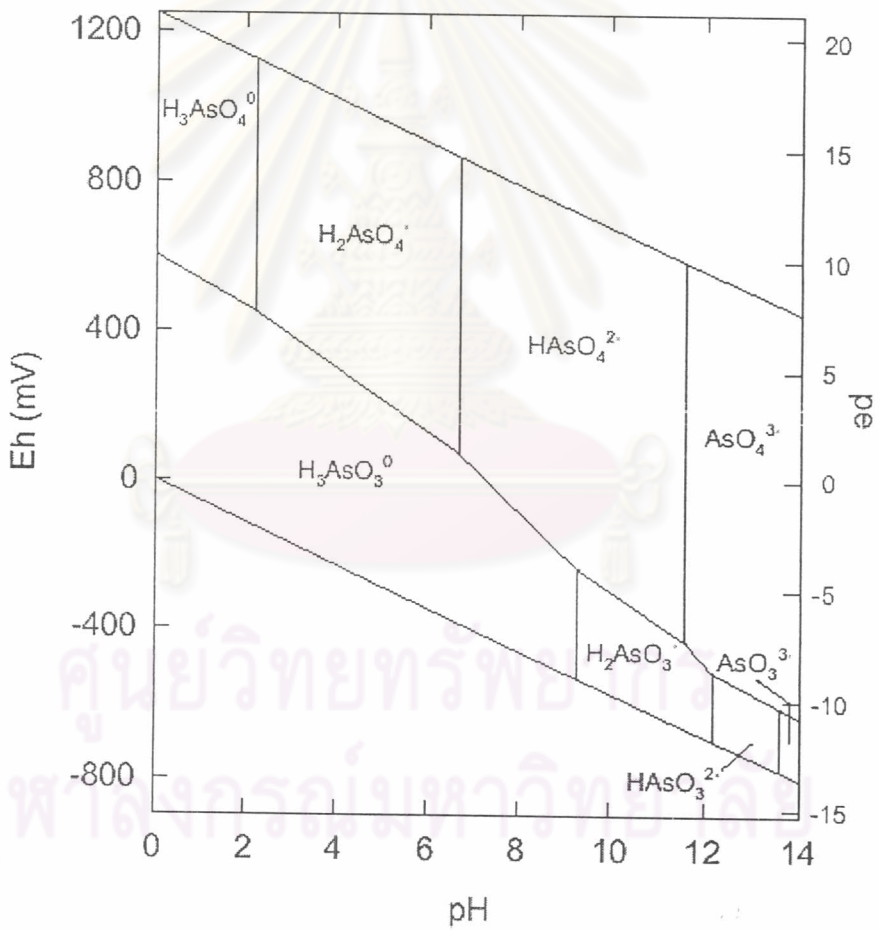
2.1.1.ลักษณะสมบัติทั่วไปของสารหนู

สารหนูเป็นธาตุกึ่งโลหะ ที่พบกระจายทั่วไปในเปลือกโลก มีชื่อทางวิทยาศาสตร์คือ Arsenic สัญลักษณ์คือ As เป็นธาตุในกลุ่มที่ 15 ของตารางธาตุ อยู่ในกลุ่มเดียวกับธาตุไนโตรเจน ฟอสฟอรัส แอนติโมนี และบิสมัท มีเลขอะตอม 33 น้ำหนักอะตอม 74.91 จุดหลอมเหลวที่ 817 องศาเซลเซียส และระเหิดที่อุณหภูมิ 613 องศาเซลเซียส สารหนูมีวาเลนซี่เป็น +5 +3 0 และ –3 ในสภาวะรีดิวซ์อย่างแรงสามารถพบสารหนูในรูปของ Elemental arsenic และ Arsine (-3) ในสภาวะรีดิวซ์ทั่วไปจะพบ Arsenite (+3) ส่วนในสภาวะออกซิไดซ์จะพบ Arsenate (+5)

สารหนูและสารประกอบสารหนูนั้นสามารถพบได้ในลักษณะต่าง ๆ คือ เป็นผลึก เป็นผง มีลักษณะคล้ายแก้ว หรือมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน

สมบัติทางเคมีของสารหนู คือ สามารถรวมตัวกับสารอื่นเกิดเป็นสารประกอบได้หลากหลายรูปแบบ ในธรรมชาติสารหนูจะแพร่กระจายทั่วไปในรูปของแร่หลายตัว โดยตัวที่สำคัญ ๆ ได้แก่ Arsenide ของทองแดง นิกเกิล และเหล็ก หรือในรูปของ Arsenic sulfide ได้แก่ Realgar (Tetraarsenic tetrasulfide, As_4S_4) Arsenopyrite (FeAsS) และ Orpiment (Arsenic trisulfide, As_2S_3) หรือในรูปของ Arsenic oxide

เกลือของสารหนูนั้นจะมีความสามารถในการละลาย และเกิดเป็นสารประกอบชนิดต่าง ๆ แตกต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับค่า pH สภาพประจุไฟฟ้า และสภาพการรีดิวซ์หรือออกซิไดซ์ (ค่า Eh) ในสิ่งแวดล้อม ดังรูป



รูปที่ 2.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH และ Eh ที่มีผลต่อชนิดของสารหนู ในระบบ As-O_2-H_2O ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์

(ที่มา : Smedley and Kinniburgh, 2002)

2.1.2.แหล่งกำเนิดและการเข้าสู่สิ่งแวดล้อมของสารหนู

สารหนูเป็นธาตุที่กระจายอยู่ทั่วไปในบรรยากาศ ดิน หิน แหล่งน้ำธรรมชาติ และสิ่งมีชีวิตต่าง ๆ แหล่งของสารหนูที่จะเข้าสู่สิ่งแวดล้อมนั้นเกิดได้จาก 2 กระบวนการ คือ จากกระบวนการทางธรรมชาติ และจากกิจกรรมของมนุษย์

รูปที่ 2.2 การกระจายของสารหนูในสิ่งแวดล้อม

(ที่มา: กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์, 2545)

2.1.2.1.กระบวนการทางธรรมชาติ

กระบวนการทางธรรมชาติทำให้สารหนูเข้าสู่สิ่งแวดล้อมได้โดยการชะล้าง ผุกร่อนของหินและแร่ที่มีสารหนูเป็นองค์ประกอบ เช่น แร่ Arsenopyrite (FeAsS) ทำให้พบสารหนูทั่วไปในสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะในดิน พบสารหนูในความเข้มข้น 0.1-40 มิลลิกรัม/กิโลกรัม น้ำหนักแห้ง (กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์, 2545) นอกจากนั้น การปะทุและการระเบิดของภูเขาไฟ และกิจกรรมของสิ่งมีชีวิตก็เป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ปลดปล่อยสารหนูเข้าสู่สิ่งแวดล้อม

2.1.2.2.กิจกรรมของมนุษย์

กิจกรรมของมนุษย์ ก็เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้สารหนูในสิ่งแวดล้อมเพิ่มปริมาณขึ้น กิจกรรมต่าง ๆ เหล่านั้น ได้แก่ การทำเหมืองแร่ การถลุงโลหะ จากโรงงานผลิตพลังงานจากถ่านหินและน้ำมันเชื้อเพลิง การใช้ปุ๋ยและยาฆ่าแมลงในการเกษตรที่มีสารหนูเป็นองค์ประกอบ การใช้สารหนูผสมในอาหารสัตว์ ยารักษาสัตว์และยารักษาคน และมีการนำสารหนูมาใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ด้วย เช่น ใช้ทำวัตถุกึ่งตัวนำในงานด้านไฟฟ้า ใช้เป็นสารให้สีแดงหรือไม่มีสีในผลิตภัณฑ์แก้ว ใช้เป็น Silver reducer ในอุตสาหกรรมกระจกเงา ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกหนัง เพื่อรักษาสภาพหนังสัตว์ ใช้เป็นน้ำยาถนอมรักษาเนื้อไม้ เป็นต้น ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ สารหนูที่สำคัญที่ถูกนำมาใช้มากที่สุด คือ Arsenic (III) oxide (As_2O_3)

Arsenic (III) oxide เป็นผลพลอยได้จากการถลุงแร่ทองแดงและตะกั่ว และถูกนำมาใช้ทางการค้าและการเกษตรทั่วโลกประมาณปีละ 50,000 ตัน (กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์, 2545) โดยใช้เป็นวัตถุดิบของยากำจัดศัตรูพืช ยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช เป็นต้น ในต้นปี 1980 ได้มีรายงานการใช้สารหนูทั่วโลก พบว่า 16,000 ตัน/ปี ใช้เป็นยาปราบศัตรูพืช, 12,000 ตัน/ปี ใช้เป็นสารทำแห้งสำหรับฝ้าย และใช้เป็นสารที่ทำให้ใบร่วง, และ 16,000 ตัน/ปี ใช้ในการถนอมรักษาไม้ นอกจากนั้นยังมีรายงานการใช้ Arsenic (III) oxide ในสหรัฐอเมริกา ในปี 1960 77% ใช้ในยาฆ่าแมลง, 18% ใช้ในอุตสาหกรรมแก้ว, 4% ใช้ในอุตสาหกรรมสารเคมี และ 1% ใช้ในการทำยารักษาโรค ต่อมาการใช้ Arsenic (III) oxide ในสหรัฐอเมริกามีรูปแบบที่เปลี่ยนไป คือ ในปลายปี 1980 มีการนำมาใช้ในการถนอมรักษาไม้เพิ่มมากขึ้น เป็นที่นิยมโดยทั่วไป และในปี 1990 รายงานการใช้สารหนูในสหรัฐอเมริกา พบว่า 70% ใช้ในการถนอมรักษาไม้, 22% ใช้ในสารเคมีทางการเกษตร, 4% ใช้ในผลิตภัณฑ์แก้ว, 2% ใช้ในโลหะผสม และอีก 2% ใช้ในอุตสาหกรรมอื่น ๆ (World Health Organization, 2001)

การนำสารหนูและสารประกอบของสารหนูมาใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ดังที่กล่าวมานั้น จะเห็นว่าอุตสาหกรรมจึงเป็นแหล่งสำคัญที่ปลดปล่อยสารหนูเข้าสู่สิ่งแวดล้อม ตัวอย่างเช่น การศึกษาการปลดปล่อยสารหนูในประเทศอังกฤษ มีการประมาณการปลดปล่อยสารหนู ได้เป็น 650 ตัน/ปี เกิดจากอุตสาหกรรมโลหะ, 188 ตัน/ปี เกิดจากอุตสาหกรรมเหล็กกล้า, 1135 ตัน/ปี จากการเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิงและถ่านหิน จากตัวเลขการใช้สารหนูและการปลดปล่อยสารหนูสู่สิ่งแวดล้อมนั้น ได้ทำให้ปริมาณสารหนูในสิ่งแวดล้อมเพิ่มสูงขึ้น จนทำให้เกิดปัญหาการปนเปื้อนของสารหนูในสิ่งแวดล้อม (World Health Organization, 2001)

จากการศึกษาของ Tremblay และ Gobeil (1990) พบว่า ความเข้มข้นของสารหนูจะเพิ่มจาก 0.5-1.4 ไมโครกรัม/ลิตร ซึ่งความเค็มเพิ่มขึ้น 0-31 กรัม/ลิตร ใน St. Lawrence estuary ประเทศแคนาดา และความเข้มข้นของสารหนูจะเพิ่มขึ้นเป็น 0.1-1.4 ไมโครกรัม/ลิตร ในลำน้ำสาขาของอ่าว Saguenay (World Health Organization, 2001)

2.1.3.2.สารหนูในดินตะกอนทะเล

ดินตะกอนโดยทั่ว ๆ ไป จะมีความเข้มข้นของสารหนูสูงกว่าในน้ำ ในประเทศแคนาดา ได้ระบุว่า ความเข้มข้นของสารหนูในดินตะกอนที่ระดับสูงกว่า 7.24 มิลลิกรัม/กิโลกรัม จะเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในดินตะกอน (UK Marine SACs Project, 2002) ความเข้มข้นของสารหนูในดินตะกอนทะเลบริเวณต่าง ๆ ได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.1

สารหนูที่ตรวจพบในดินตะกอนนั้น 70-90% จะเป็นสารหนูอนินทรีย์ และชนิดที่พบมากที่สุด คือ Arsenate (Faust et al., 1993 อ้างใน World Health Organization, 2001) ชนิดของสารหนูในดินตะกอนจะขึ้นอยู่กับสภาพของดินตะกอน โดยในดินและตะกอนดินที่มีสภาพเป็นกรด สารหนูจะจับกับเหล็กออกไซด์ แต่ในสภาพเป็นด่างจะจับกับหินปูน และในสภาพที่เป็นกลางจะจับกับ Clay-minerals ทำให้เกิดสารประกอบชนิดต่าง ๆ ในดินตะกอน และมีผลต่อการละลายของสารหนูจากดินตะกอนสู่แหล่งน้ำ (กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์, 2545)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากการศึกษาของ Tremblay และ Gobeil (1990) พบว่า ความเข้มข้นของสารหนูจะเพิ่มจาก 0.5-1.4 ไมโครกรัม/ลิตร ซึ่งความเค็มเพิ่มขึ้น 0-31 กรัม/ลิตร ใน St. Lawrence estuary ประเทศแคนาดา และความเข้มข้นของสารหนูจะเพิ่มขึ้นเป็น 0.1-1.4 ไมโครกรัม/ลิตร ในลำน้ำสาขาของอ่าว Saguenay (World Health Organization, 2001)

2.1.3.2.สารหนูในดินตะกอนทะเล

ดินตะกอนโดยทั่ว ๆ ไป จะมีความเข้มข้นของสารหนูสูงกว่าในน้ำ ในประเทศแคนาดา ได้ระบุว่า ความเข้มข้นของสารหนูในดินตะกอนที่ระดับสูงกว่า 7.24 มิลลิกรัม/กิโลกรัม จะเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในดินตะกอน (UK Marine SACs Project, 2002) ความเข้มข้นของสารหนูในดินตะกอนทะเลบริเวณต่าง ๆ ได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.1

สารหนูที่ตรวจพบในดินตะกอนนั้น 70-90% จะเป็นสารหนูอนินทรีย์ และชนิดที่พบมากที่สุด คือ Arsenate (Faust et al., 1993 อ้างใน World Health Organization, 2001) ชนิดของสารหนูในดินตะกอนจะขึ้นอยู่กับสภาพของดินตะกอน โดยในดินและตะกอนดินที่มีสภาพเป็นกรด สารหนูจะจับกับเหล็กออกไซด์ แต่ในสภาพเป็นด่างจะจับกับหินปูน และในสภาพที่เป็นกลางจะจับกับ Clay-minerals ทำให้เกิดสารประกอบชนิดต่าง ๆ ในดินตะกอน และมีผลต่อการละลายของสารหนูจากดินตะกอนสู่แหล่งน้ำ (กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์, 2545)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 ความเข้มข้นของสารหนูในดินตะกอนบริเวณต่าง ๆ

Location	Sampling period	Sampling details and/or As source	Concentration (mg/kg dry weight)
UK estuaries*	1977-1979	100 um sieved	2-94
Estuaries, south-west England, UK*	1978-1979	Past mining activity	7-2500
Tamar estuary, UK*	1984	Inorganic As	29.2
Northern Tyrrhenian/ eastern Ligurian Seas, Italy*	1985-1989	Surface sediment	4-88
Bohai bay, China*	1979	$39^0$00'-$38^0$40'N; $117^0$37'-$180^0$00'E	12.8 (9.9-16.4)
Eastern Mississippi bight, USA*	1987-1989	Surface sediment	7.5 (<1-16)
Commencement bay, Washington, USA*	1981	Surface sediment, industrial inputs	12-288
Borthnain sea, Sweden/ Finland*	1991-1993	Surface sediment, open sea basin(water depth >60 m); industrial inputs	278
	1972-1974	> 40 m from stibnite mine	9.1-34.4
Continental shelf, south-east Australia*	1972	-	18 (2-180)
Upper Spencer gulf, South Australia*	NS	Surface sediment, smelting activity	5.8 (0.34-160)
ชายฝั่งจังหวัดระยอง**	2542		2.9 $\pm$ 1.38
ชายฝั่งจังหวัดฉะเชิงเทรา**	2542		8.8
ชายฝั่งจังหวัดสมุทรปราการ**	2542		8.7 $\pm$ 2.67
ชายฝั่งนิคมอุตสาหกรรมมาบตาพุด***	เม.ย. 2541		<0.05-10.9
	มิ.ย.-ก.ค. 2541		<0.8-13.7

Ns : ไม่ได้ระบุ

* : World Health Organization, 2001

** : กรมควบคุมมลพิษ, 2544

*** : Pollution Control Department, 1999

2.1.3.3.สารหนูในสิ่งมีชีวิตในทะเล

สิ่งมีชีวิตในทะเลจะมีการสะสมสารหนูในระดับที่สูงกว่าสิ่งมีชีวิต ในแหล่งน้ำจืดทั่วไป แต่สารหนูในสิ่งมีชีวิตในทะเลนั้นเป็นสารหนูอินทรีย์ ชนิดที่พบมากที่สุด คือ Arsenobetaine ซึ่งมีความเป็นพิษไม่มาก มีการประมาณว่าสารหนูในอาหารจะมีอยู่ในรูปสารหนูอินทรีย์ 75% และในรูปของสารหนูอนินทรีย์ 25% (กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์, 2545) และความเข้มข้นของสารหนูในเนื้อเยื่อปลานั้นจะสูงกว่าความเข้มข้นของสารหนูในแหล่งน้ำนั้น ๆ สิ่งมีชีวิตในทะเลสะสมสารหนูได้จากดินตะกอนและน้ำทะเล ถึงแม้สารหนูจะถูกสะสมอยู่ในสิ่งมีชีวิตในทะเล แต่สารหนูจะไม่มีการกระจายไปในห่วงโซ่อาหาร (Callahan, et. al.,1979 อ้างใน World Health Organization, 2001)

2.1.4.**ความเป็นพิษของสารหนู**

คนได้รับสารหนูโดยการสูดดม การกิน การดูดซึมผ่านผิวหนังและเยื่อบุ โดยส่วนใหญ่ได้รับจากการกินและการสูดดม ปกติคนเราในแต่ละวันได้รับสารหนูประมาณ 0.04-1.4 มิลลิกรัม/วัน ปริมาณสารหนูที่คนได้รับแล้วเป็นพิษ ถึงขั้นเสียชีวิตอยู่ในช่วง 1.5 มิลลิกรัม/น้ำหนักตัว 1 กิโลกรัม (ในรูปของ Arsenic (III) oxide) ถึง 500 มิลลิกรัม/น้ำหนักตัว 1 กิโลกรัม (ในรูปของ Diethylarsenic acid) โดยจะเกิดอาการพิษเฉียบพลันคือ อาเจียน ท้องเสีย ปวดท้อง กล้ามเนื้อเกร็ง อาการแทรกซ้อนเกี่ยวกับการทำงานของหัวใจ และเสียชีวิตจากการทำงานล้มเหลวของหัวใจ แต่ถ้าได้รับสารหนูในระดับสูงกว่า 0.01 มิลลิกรัม/ลิตร เป็นระยะเวลานานและต่อเนื่อง อาจจะเกิดอาการพิษสารหนูเรื้อรัง จะเกิดอาการ ผิวหนังเปลี่ยนสีที่เป็นลักษณะเฉพาะโรค (จุดสีน้ำตาลกระดำกระด่าง จุดขาวกระจัดกระจาย ผิวหนังมีสีดำหรือเทา ตามฝ่ามือฝ่าเท้า) มีปัญหาทางระบบเส้นโลหิต ระบบประสาท ระบบเลือด รวมทั้งมะเร็งในอวัยวะภายใน (กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์, 2545)

สารประกอบสารหนูชนิดอนินทรีย์จะมีความเป็นพิษมากกว่าชนิดอินทรีย์ สารประกอบสารหนูที่มีความเป็นพิษมากที่สุด คือ ก๊าซ Arsine gas รองลงมาคือ Inorganic trivalent mercuric compounds, Organic pentavalent compounds และ Element arsenic (การจัดการสารอันตรายและกากของเสีย, 2541)

สารหนูมีความเป็นพิษชนิดเฉียบพลันในระดับสูงต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ นกชนิดต่าง ๆ และสัตว์บก และมีความเป็นพิษชนิดเรื้อรังในระดับสูงต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ ระดับปานกลางต่อนกชนิดต่าง ๆ และสัตว์บก สำหรับในบริเวณที่ดินที่มีปริมาณของสารหนูที่สูง (บริเวณโรงงานถลุงแร่ และบริเวณที่มีการใช้ยาฆ่าแมลงปริมาณมาก) สารหนูจะไม่มีการสะสมในพืชจนถึงระดับที่จะเป็นพิษได้ แต่จะมีผลต่อการเจริญเติบโตและปริมาณผลผลิตที่ลดลง (World Health Organization, 2001)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย