หอสมุดกลาง
จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

ปริมาณของธาตุที่สำคัญบางตัวซึ่งสะสมอยู่ในสัตว์ทะเลบางชนิดได้มีการวิเคราะห์กันมาตั้งแต่ก่อนปีค.ศ. 1944 แต่เนื่องจากเครื่องมือและวิธีการที่ใช้ยังไม่ก้าวหน้า ผลที่ได้รับจึงไม่ดีเท่าที่ควร (Riley and Segar, 1970) ต่อมาปัญหาสิ่งแวดล้อมเป็นพิษเป็นที่สนใจมากขึ้นในวงการทั่วไป ปัญหาของโลหะหนักบางชนิดซึ่งสะสมอยู่ในเนื้อเยื่อของปลาทะเลบางชนิดซึ่งมีความสำคัญทางเศรษฐกิจจึงได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ เครื่องมือและวิธีการวิเคราะห์ได้รับการดัดแปลงให้ดีขึ้นตามลำดับ จนปัญหาที่แท้จริงไม่ได้อยู่ที่ว่าโลหะหนักต่างๆ เช่น แคดเมี่ยม, ทองแดง ตะกั่วจะเป็นอันตรายกับปลาหรือสัตว์น้ำอื่นๆหรือไม่ แต่อยู่ที่ว่าปริมาณเท่าใดจึงจะไม่ทำให้เกิดอันตรายกับปลาหรือสัตว์น้ำอื่นๆตลอดจนผู้บริโภค

โลหะหนักต่างๆเช่น ทองแดง, แคดเมี่ยม, ตะกั่ว, แมงกานีส, นิเกิลและสังกะสีซึ่งพบว่ามีปริมาณสูงกว่าปริมาณปกติในน้ำ ส่วนใหญ่จะมาจากของเสียที่ปล่อยออกจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆซึ่งมักตั้งอยู่ริมน้ำหรือตามชายทะเล ดังนั้นทะเลจึงเป็นแหล่งรองรับของเสียที่ออกมาจากโรงงานเหล่านี้ ซึ่งโลหะดังกล่าวข้างต้นถ้ามีปริมาณเข้มข้นมากก็จะเป็นอันตรายกับสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในบริเวณนั้น นอกจากนั้นยังพบว่าสัตว์ทะเลบางชนิดสามารถสะสมโลหะเหล่านี้ไว้ได้ในเนื้อเยื่อส่วนต่างๆโดยไม่เกิดอันตรายโดยตรงต่อสัตว์ แต่จะก่อให้เกิดอันตรายกับคนที่รับประทานสัตว์เหล่านี้เข้าไป ซึ่งถึงแม้ว่าในส่วนที่เป็นกล้ามเนื้อของปลาจะมีปริมาณโลหะดังกล่าวไม่สูงนัก แต่ก็พบว่าในอวัยวะบางส่วนเช่นตับ จะมีปริมาณของโลหะเหล่านี้สะสมอยู่มาก ซึ่งการศึกษานี้จะเป็นประโยชน์ต่อไปในอนาคตสำหรับโรงงานอุตสาหกรรมซึ่งเกี่ยวข้องกับอวัยวะภายในบางส่วนของปลา เช่น อุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับตับปลาฉลามและตับปลาค็อด ทางตะวันตกเฉียงเหนือของทวีปยุโรป (Brooks and Rumsey, 1973)

หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาเกี่ยวกับปริมาณโลหะแคดเมี่ยม, ทองแดง, ตะกั่ว, สังกะสี, แมงกานีส และนิเกิลซึ่งสะสมอยู่ตามส่วนต่างๆของร่างกายของปลาทะเลซึ่งมีประโยชน์และคุณค่าในทางเศรษฐกิจ

2. เพื่อเปรียบเทียบปริมาณการสะสมของโลหะหนักดังกล่าวในกล้ามเนื้อของปลาหน้าดินและปลาผิวน้ำ

3. เพื่อเปรียบเทียบความแตกต่างของปริมาณการสะสมของโลหะหนักดังกล่าวในกล้ามเนื้อปลาในแต่ละบริเวณ

4. เพื่อเปรียบเทียบปริมาณความแตกต่างของโลหะหนักดังกล่าวระหว่างลำตัวและหนวดของปลาหมึก

5. ศึกษาและเปรียบเทียบปริมาณโลหะหนักดังกล่าวซึ่งสะสมอยู่ในสัตว์ทะเลชนิดต่างๆ เช่น ปลา, ปลาหมึก, หอยเชลล์, ปูลายและกั้งตั๊กแตน

ประโยชน์ที่จะได้จากการวิจัยนี้

การศึกษานี้เป็นการหาปริมาณของโลหะที่สำคัญและมีพิษบางชนิดซึ่งถูกสะสมอยู่ในร่างกายของสัตว์ทะเลชนิดต่างๆในอ่าวไทย เช่น ปลา, หอยเชลล์, ปลาหมึกและปู ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าปลาสามารถสะสมโลหะในร่างกายได้สูงกว่าค่าที่มีอยู่ในน้ำมาก และถ้ามีปริมาณสูงจนเลยขีดที่กำหนดก็จะเกิดอันตรายกับผู้บริโภคได้ ผลที่ได้จึงอาจนำมาใช้เป็นพื้นฐานในด้านวิชาการและเป็นประโยชน์สำหรับผู้ที่นิยมบริโภคอาหารทะเลซึ่งมีอยู่เป็นจำนวนมาก

งานศึกษาและสำรวจเอกสาร

เนื่องจากโลหะหนักที่น่าสนใจศึกษามีด้วยกันหลายตัวแต่ละตัวจะมีพิษไม่เท่ากัน มีผู้ทำการศึกษาพิษของโลหะแคดเมี่ยม, ตะกั่ว, ทองแดงและสังกะสีกันมาก โดยทำการทดลองส่วนใหญ่กับสัตว์น้ำชนิดต่างๆ เพราะถือว่าโลหะที่กล่าวถึงนี้มีพิษมากและถ้ามีปริมาณเข้มข้นมากก็อาจทำให้คนหรือสัตว์ตายได้ แต่โลหะที่น่าสนใจศึกษาอีก 2 ตัวคือ โลหะนิเกิลและแมงกานีส ซึ่ง

ถึงแม้ว่าจะมีพิษไม่รุนแรงเท่ากับโลหะ 4 ตัวแรก แต่ถ้าสะสมอยู่มากจนเลยขีดจำกัด ก็อาจทำให้เกิดอันตรายได้เช่นกัน

โลหะแคดเมี่ยม

แคดเมี่ยมในน้ำซึ่งมีปริมาณสูงกว่าปริมาณปกติที่ละลายจากแร่ธาตุในพื้นดิน มาจากของเสียที่ปล่อยออกจากโรงงาน เช่น โรงกลั่นน้ำมัน, โรงงานทำ Cadmium-plating และแหล่งที่สำคัญคือเหมืองแร่สังกะสีโดยแคดเมี่ยมจะรวมเป็น impurity อยู่ ในธรรมชาติแคดเมี่ยมจะเกิดอยู่ในรูปของ sulphide ore greenockite CdS (Portmann, 1972)
ในน้ำทะเลปกติมีค่าประมาณ 0.02 µg/l (Brooks, 1960) ในสัตว์ทะเลบางชนิดพบว่าความสามารถในการสะสมโลหะแคดเมี่ยมจากน้ำทะเลมีค่าสูงกว่า 4500 เท่า (Noddack & Noddack, 1940)
ปริมาณความเป็นพิษขึ้นอยู่กับความกระด้างของน้ำและพวกเกลือ อาจมีค่าได้ตั้งแต่ 0.01 ถึง 1 ppm (McKee and Wolf , 1963) มีผู้ทำการทดลองหาปริมาณโลหะแคดเมี่ยมใน North Atlantic Finfish พบว่าปลาที่กินแพลงตอนเป็นอาหาร เช่น anchovies และ myctophids มีปริมาณของโลหะแคดเมี่ยมสูงกว่าปลาชนิดอื่นๆ ซึ่งก็พบด้วยว่าในแพลงตอนก็มีปริมาณของโลหะนี้สูงกว่าด้วย (Windom et al,1972; Riley and Roth, 1971)
แคดเมี่ยมเมื่อเข้าสู่ร่างกายมนุษย์จะไปสะสมอยู่ที่ตับ, ไต, ตับอ่อนและต่อมไทรอยด์ และดูเสมือนว่าจะไม่ค่อยถูกปล่อยออกมา (Truhaut and Boudene, 1954)

พิษของโลหะแคดเมี่ยม

Nomiyama (1975) ได้กล่าวถึงพิษของโลหะแคดเมี่ยมที่มีต่อคน กล่าวคือในระหว่างปี ค.ศ. 1940 และ 1965 ได้เกิดโรค Itai-itai ระบาด

ขึ้นในบริเวณแม่น้ำ Zinzu ในประเทศญี่ปุ่น คนไข้ส่วนใหญ่จะเป็นเพศหญิง อายุจากวัยกลางคนขึ้นไป คนไข้จะได้รับความทรมานจากความเจ็บปวดและตายในที่สุด อาการแรกเริ่มของโรคก็คือปวดบั้นเอว (lumbago) และติดตามมาด้วยอาการคล้ายกระดูกหัก (pseudofracture) และเดินได้เตาะแตะ (waddling gait) สาเหตุของโรคนี้เข้าใจว่าเป็นผลเกี่ยวเนื่องมาจากการรับประทานอาหารที่มีโลหะแคดเมี่ยมปนอยู่ และประกอบกับการขาดอาหารในระหว่างและหลังสงครามโลกครั้งที่ 2 พบว่าแคดเมี่ยมจะไปห้ามการทำงานของไต การสูญเสียแคลเซี่ยม (Ca) เพิ่มมากขึ้นเนื่องจากการลดลงของการดูดซึมกลับของส่วนต้นของไตอันเป็นสาเหตุของโรคกระดูกเปราะ (osteomalacia) การเคลื่อนไหวเพียงเล็กน้อยก็อาจทำให้กระดูกแตกหักได้ ซึ่งจะทำให้เกิดเจ็บปวดอย่างมาก เข้าใจว่าแคดเมี่ยมนี้มาจากเหมือง Mitsui ซึ่งเป็นแหล่งของโลหะสังกะสี, ตะกั่วและแคดเมี่ยม และตั้งอยู่เหนือแม่น้ำ Zinzu ประมาณ 50 กิโลเมตร

พิษของโลหะแคดเมี่ยมซึ่งเกิดกับคนงานที่เกี่ยวข้องจะแสดงอาการให้ปรากฏ 3 ประการด้วยกันคือ

1. การโป่งพองของถุงลมในปอด (emphysema of the lungs)

2. การทำงานที่ผิดปกติของไต (dysfunction of the kidney)

3. การมีโปรตีนซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำออกมาในปัสสาวะ (low molecular weight proteinuria)

อาการโป่งพองของถุงลมปอดจะแสดงให้เห็นได้ชัดว่าเนื่องจากการหายใจเอาฝุ่น, ผงหรือไอของแคดเมี่ยมเข้าไป

สำหรับพิษของโลหะแคดเมี่ยมที่มีต่อปลาพบว่าทำให้เกิดการจับตัวของเมือกที่บริเวณเหงือกภายนอก, เกิดการขาดออกซิเจน, ความสมดุลย์ของเกลือและการขับถ่ายของเสียในร่างกายเปลี่ยนไป ซึ่งถ้าความเข้มข้นมากๆก็อาจทำให้ตายได้ (Carpenter, 1927, 1930)

Sangalang และ O'Halloran(1972) ได้ทำการทดลองโดยใช้ปลาเทร้าต์ (brook trout)ใส่ไว้ในสารละลายซึ่งมีโลหะแคดเมี่ยม 25 ppb พบว่า testicular tissues ถูกทำลาย ซึ่งจะเป็นผลให้ประชากรของปลาค่อยๆหมดไปจนถึงระดับที่ไม่มีการสืบพันธุ์ต่อไป เนื่องจากอวัยวะส่วนต่างๆถูกทำลาย การต่อต้านการเจริญเติบโตทำให้ได้ปลาในขนาดเล็กลงกว่าปกติ

นอกจากนั้นยังพบว่าโลหะแคดเมี่ยมสามารถมีผลกับเอ็นไซม์บางชนิดในปลา เช่น เอ็นไซม์ไรโบนิวคลีเอส (Ribonuclease) (Jackim et al,. 1970)

จากการทดลองหา 96 ชั่วโมง TL_m ของโลหะแคดเมี่ยมพบว่าพวกแมลงในน้ำสามารถทนต่อโลหะนี้ได้มากกว่าพวกปลา (Warnick and Bell, 1969)

ปัจจัยภายนอกหลายประการที่มีอิทธิพลต่อความเป็นพิษของโลหะที่มีต่อปลา คือ

1. ชนิดและปริมาณของโลหะนั้นๆ

2. Cations ตัวอื่นๆที่จะแสดงผลในทางยับยั้ง (antagonism) หรือเพิ่มอิทธิพล (synergism)ให้มีพิษรุนแรงยิ่งขึ้น

3. pH , เวลาที่อยู่ในสารละลาย, อุณหภูมิ, ปริมาณออกซิเจนที่ละลายอยู่ ตลอดจนกระทั่งการกินอาหาร (Doudoroff and Katz, 1953)

จากการทดลองของ Lovett et al (1972) ซึ่งพบว่าปริมาณของโลหะแคดเมี่ยมในปลาน้ำจืดจากมลรัฐนิวยอร์ค ไม่สูงจนทำให้เกิดอันตรายกับสุขภาพของผู้บริโภค ซึ่ง Schroedor et al(1967) ได้เคยตั้งข้อสังเกตุไว้ว่า โลหะสังกะสีอาจมี protective effect ต่อความเป็นพิษของโลหะแคดเมี่ยม

โลหะแคดเมี่ยมในน้ำดื่มที่มีปริมาณสูงกว่า 10 ppb และในอาหารสูงกว่า 13 ppm wet weight จะเป็นอันตรายกับสุขภาพของผู้บริโภค (Eisler et al,1972)และพบว่าอาหารทะเลเป็นแหล่งที่มาที่สำคัญของโลหะแคดเมี่ยม (McKee and Wolf, 1963) แต่อย่างไรก็ดีปริมาณของโลหะแคดเมี่ยมในอาหารและน้ำที่กล่าวข้างต้นไม่ใช่เป็นปริมาณที่แท้จริงที่จะใช้กำหนดความเป็นพิษรุนแรงของโลหะแคดเมี่ยม ตัวอย่างเช่นหอยนางรมอเมริกันซึ่งสามารถสะสมปริมาณโลหะแคดเมี่ยมได้ถึงขีดที่ผู้บริโภคจะเกิดอาการอาเจียรได้อย่างรวดเร็ว แต่ถ้าน้ำทะเล

ที่ไหลผ่านมีปริมาณโลหะแคดเมี่ยมมากกว่า 10 ppb หอยนางรมอเมริกันก็สามารถสะสมโลหะแคดเมี่ยมได้ถึง 13-1[illegible] ppm wet weight และระดับของขีดที่จะทำให้เกิดอาการอาเจียรจะเพิ่มมากขึ้นตามเวลาและปริมาณของโลหะแคดเมี่ยมที่เพิ่มมากขึ้น (Shuster and Pringle, 1969)

โลหะทองแดง

ก็เช่นเดียวกับโลหะแคดเมี่ยมคือปริมาณที่พบในน้ำและมีค่าสูงกว่าปริมาณปกติ มักมาจากของเสียที่ปล่อยออกจากโรงงานอุตสาหกรรม เช่น โรงงานทอผ้า, โรงกลั่นน้ำมัน, การทำเหมืองแร่และการใช้ทองแดงเป็นสารในกลุ่มกำจัดสาหร่าย (algicide) (Vazquez, 1971) ในธรรมชาติทองแดงจะอยู่ในรูปของซัลไฟด์ เช่น แร่ไพไรต์ (pyrites, $CuFeS_2$)และในรูปของออกไซด์ เช่น cuprite (Cu_2O) ถึงแม้ว่าไฮดรอกไซด์ (hydroxide) และคาร์บอเนต (carbonate) ของทองแดงจะไม่ละลายน้ำ แต่ก็พบว่าค่าปกติของทองแดงในน้ำทะเลมีได้ตั้งแต่ 1 ถึง 20 µg/l (Riley, 1965)และความสามารถในการสะสมโลหะทองแดงจากน้ำทะเลสำหรับสิ่งมีชีวิตในทะเลมีได้ถึง 7,500 เท่า (Noddack &Noddack 1940) จากการตรวจหอยนางรมบริเวณปากแม่น้ำ Derwent และTamar พบว่ามีปริมาณของโลหะทองแดง, แคดเมี่ยมและสังกะสีสะสมอยู่เป็นจำนวนมากกว่าบริเวณอื่นๆ ดังนั้น Tasmanian Public Health Regulations (1971) จึงได้กำหนดปริมาณโลหะทองแดงไว้สูงสุดประมาณ 30 ppm wet weight ซึ่งจากการทดลองพบว่าหอยนางรมและหอยแมงภู่สามารถสะสมโลหะหนักบางชนิดไว้ได้มากจนอาจใช้เป็นตัวชี้หรือวัดความเน่าเสียของน้ำในบริเวณนั้นได้ (Thrower and Eustace, 1973) สำหรับคนพบว่าปริมาณโลหะทองแดง 100 มิลลิกรัมจะทำให้เกิดเป็นอันตรายได้ (McKee and Wolf, 1963)

จากการทดลองหาค่า 96 ชั่วโมง LC_{50} ในหอยนางรมพบว่ามีค่า

0.1 ถึง 0.5 ppm แต่บริเวณที่อยู่ใกล้กับที่ซึ่งมีโลหะทองแดงสะสม ความเข้มข้นอาจสูงถึง 1 ppm ซึ่งจะทำให้ตัวอ่อนของหอยนางรมตายหมด (Galtsoff, 1932)

<u>พิษของโลหะทองแดง</u>

พบว่าขึ้นกับปัจจัย (factors) หลายอย่าง เช่น

ขนาด (อายุ) ของสัตว์

ความกระด้างของน้ำ

การมีอนุมูลของโลหะอื่นปนอยู่ในสารละลายด้วย เช่น แคลเซี่ยม (Ca^{2+}) สามารถลดความเป็นพิษของโลหะทองแดงและสังกะสีลงได้ (Jones, 1964)

<u>พิษที่มีต่อตัวอ่อนและไข่</u>

พบว่า Copper napthenate เข้มข้น 2.5 กรัม/ลิตร ทำให้การฟักตัวของไข่ปลา <u>salmo salar</u> ลดลงถึง 30 % (Semylin, 1968) นอกจากนั้นสำหรับตัวอ่อนพบว่าจะทำให้ความเจริญเติบโตลดลง มีความผิดปกติเพิ่มมากขึ้น เช่น พบว่าทองแดง 0.02 มิลลิกรัม/ลิตร จะมีผลต่อตัวอ่อนของปลา salmon ทำให้ไม่กินอาหาร เกิดอาการเคลื่อนไหวที่ผิดปกติไปจากเดิม และหนังหุ้มตัวมีสีเข้มกว่าในพวกปกติ ถ้าความเข้มข้นมากๆก็อาจทำให้ตายได้ (Grande, 1966)

Ellis (1937) ได้ศึกษาถึงผลของ Copper sulphate ที่มีต่อปลาพบว่า

ประการแรก ช่องว่างระหว่างซี่เหงือกจะมีตะกอนอยู่เต็ม ดังนั้นน้ำที่ไหลผ่านกระพุ้งแก้มจะไม่สามารถไปถึงเซลล์ที่อยู่ตามซี่เหงือกได้

ประการที่สอง ช่องว่างระหว่างแผ่นเหงือกหายไป ดังนั้นการเคลื่อนไหวของซี่เหงือกจึงทำไม่ได้ ซึ่งสภาวะอันนี้จะมีผลต่อการไหลเวียนของโลหิตในหลอดเลือดเล็กๆบริเวณเหงือก

ประการที่สาม ทำให้เกิดหัวใจหยุดเต้น โดยการทำงานของหัวใจจะลดลงประมาณครึ่งหนึ่งของระดับปกติ

จึงสรุปว่า สารพิษซึ่งไปทำให้เกิดตะกอนกับสิ่งที่เหงือกขับออกมาอาจทำให้ปลาตายได้เนื่องจากเข้าไปทำลายเซลล์ที่อยู่ตามซี่เหงือกโดยตรง ซึ่งอาจเป็นขบวนการที่เกิดได้ทั้งช้าและเร็ว นอกจากนั้น Jackim et al(1970) ยังทดลองพบว่าโลหะทองแดงเป็นตัวการสำคัญในการหยุดยั้งการทำงานของเอ็นไซม์ xanthine oxidase อีกด้วย

ในประเทศญี่ปุ่นพบว่าน้ำทิ้งจากโรงงานถลุงทองแดง (เช่น Hitachi, Hiihama และ Takehara) จะทำให้หอยนางรมในบริเวณนั้นเป็นสีเขียว (green oyster) ในอ่าว Nobeoka พบหอยนางรมสีเขียวห่างจากปากแม่น้ำประมาณ 3 กิโลเมตร ซึ่งโรงงานในบริเวณนี้ได้มีการกำจัดโลหะทองแดงก่อนปล่อยออกจากโรงงานจากปริมาณ 45 ppm จนเหลือ 0.2 ppm โดยวิธี ion exchange resin แต่ก็พบว่าหอยนางรมบริเวณนั้นก็ยังคงเป็นสีเขียวอยู่

น้ำทิ้งจากโรงงาน Hitachi ซึ่งไหลจากแม่น้ำลงสู่ทะเล ทำให้ไม่พบหอยนางรมเลยในระยะ 1 กิโลเมตรจากปากแม่น้ำ และจะพบหอยนางรมสีเขียวห่างออกไปอีก 4 ถึง 5 กิโลเมตร ที่บริเวณอื่นๆก็เช่นกัน เมื่อนำส่วนที่ออนนุ่มของหอยนางรมที่มีสีเขียวนี้มาวิเคราะห์ดูพบว่าจะประกอบด้วยโลหะทองแดงและสังกะสีมีปริมาณสูงกว่าปกติถึง 100 เท่า

อย่างไรก็ดียังไม่เป็นที่ยืนยันว่าหอยนางรมสีเขียวนี้จะเกิดจากโลหะทองแดงเพียงอย่างเดียว จากการทดลองในห้องปฏิบัติการพบว่าสีเขียวอาจหายไปบ้างระหว่างที่เกิด active metabolism (Nitta, 1972)

จากการทดลองโดยใช้สารละลาย Copper sulphate ($CuSO_4$) ซึ่งทำจากน้ำอ่อน (12 ppm as $CaCO_3$) กับปลาเทร้าต์ (rainbow trout) พบว่าปริมาณทองแดงประมาณ 0.06 ppm ก็เป็นพิษกับปลา แต่ถ้าใช้น้ำซึ่งมีความกระด้างมาก (320 ppm as $CaCO_3$) จะลดความเป็นพิษลงได้อย่างมาก โดยมีปริมาณโลหะทองแดงเพิ่มได้ถึง 0.6 ppm และถ้าปริมาณเพิ่มถึง 2.5 ppm หรือมากกว่า ก็จะตกตะกอนออกจากสารละลาย แต่ยังไม่

ทราบว่าตะกอนนี้จะมีพิษหรือไม่ (Anonymous, 1959, 1960)

โลหะสังกะสี

เป็น Toxic metal ซึ่งมีอยู่มากมายในน้ำ โดยเฉพาะตามปากแม่น้ำ เนื่องจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น โรงงานทำแผ่นสังกะสี, ชุบสังกะสี, ทำใยสังเคราะห์และทำยาง ปล่อยของเสียซึ่งมีโลหะสังกะสีลงไป (Adams et al, 1975) โดยปกติสังกะสีมักอยู่ในรูปของ zinc blende หรือ sphalerite ZnS และในรูปของผลึก wurtzite, ไฮดรอกไซด์และคาร์บอเนตของโลหะสังกะสีจะไม่ละลายน้ำเช่นกัน ในน้ำทะเลปกติมีค่า 1 - 20 µg/l (Riley, 1965) แต่ในบริเวณปากแม่น้ำบางแห่งพบว่ามีค่าสูงถึง 0.4 มิลลิกรัม/ลิตร ซึ่งทำให้ตัวอ่อนของหอยสองฝาตายได้ แต่ระดับความเป็นพิษในปลาและหอยที่เป็นตัวแก่จะมีค่าสูงกว่านี้ คืออาจสูงถึง 10 ppm (Portmann, 1968)

พบว่าสัตว์ทะเลบางชนิดสามารถสะสมพวก particulate zinc โดยมีขีดความสามารถในการสะสมโลหะนี้จากน้ำทะเลสูงถึง 100,000 เท่า สำหรับ ^{65}Zn (Silker, 1961)

และสำหรับพวก stable isotope มีค่า 32,500 เท่า (Noddack & Noddack, 1940) สังกะสีที่สะสมในตัวปลาและพวกกุ้ง, ปู, หอย ปริมาณสูงๆจะทำให้เกิดสีน้ำเงินแกมเขียว (Speer, 1928) และในทำนองเดียวกับโลหะทองแดง คือเมื่อทำการตรวจหอยนางรมบริเวณปากแม่น้ำ Derwent และ Tamar ก็พบว่ามีโลหะสังกะสีสะสมอยู่เป็นจำนวนมาก ดังนั้น Tasmanian Public Health Regulations(1971) จึงได้กำหนดปริมาณโลหะสังกะสีไว้สูงสุดประมาณ 40 ppm wet weight (Thrower and Eustace, 1973)

พิษของโลหะสังกะสี

พบว่าโลหะสังกะสีมีพิษต่อสัตว์โดยเฉพาะปลาคล้ายคลึงกับโลหะทองแดง เช่น

- ผลต่อการว่างไข่

Sprague (1968) ได้ศึกษาพบว่าปริมาณโลหะทองแดงและสังกะสีในแม่น้ำ Miramichi ใน Nova Scotia ทำให้เกิดน้ำเสียอย่างรุนแรงจนเป็นผลต่อการวางไข่และฟักเลี้ยงตัวของปลาแซลมอน

- ผลทำให้เกิดโรคระบาด

Rippy และ Hare (1969) พบว่าโรคระบาดของปลาแซลมอนและ suckers ในแม่น้ำ Miramichi ซึ่งเกิดจากเชื้อแบคทีเรีย Aeromonas liquefacians ก็มีสาเหตุมาจากอุณหภูมิที่สูงและปริมาณของโลหะทองแดงและสังกะสีที่เพิ่มมากขึ้นในฤดูร้อนของปี 1967 และ 1968 ซึ่งถึงแม้ว่าโลหะที่กล่าวถึงนี้จะไม่ใช่สาเหตุโดยตรงแต่ก็เป็นปัจจัยหนึ่งซึ่งมีส่วนทำให้เกิดโรคระบาดขึ้น

- ผลทำให้เซลล์ถูกทำลาย

จากการทดลองพบว่าโลหะสังกะสี 20 มิลลิกรัม/ลิตร สามารถทำลายเนื้อเยื่อบุผิวบริเวณเหงือกของปลาเทร้าต์ได้ภายใน $2\frac{1}{2}$ ชั่วโมง ปริมาณ 4 มิลลิกรัม/ลิตรแผ่นเหงือกจะบวมก่อนตาย และถ้าแช่อยู่นานถึง 48 ชั่วโมงในความเข้มข้น 3 มิลลิกรัม/ลิตร เซลล์จะมีการเปลี่ยนแปลง และที่ประมาณครึ่งเวลาของ expected survival time เซลล์เนื้อเยื่อบุผิวจะถูกลอกออกจากแผ่นเหงือกประมาณครึ่งหนึ่ง และเมื่อตายแล้วจะพบว่าเซลล์ประมาณ 3/4 ถูกลอกออกหมด (Lloyd, 1958, 1960)

- ผลต่อการเจริญเติบโต

พบว่าเมื่อให้ปลา Guppies แรกเกิดอยู่ในสารละลายซึ่งมีโลหะสังกะสีเข้มข้นประมาณ 1.15 มิลลิกรัม/ลิตร การเจริญเติบโตจะช้ากว่าพวกที่อยู่ในที่ปกติ และหลังจาก 90 วันพบว่าน้ำหนักโดยเฉลี่ยของปลาทดลองเป็น 23 มิลลิกรัม

และปลาปกติเป็น 52 มิลลิกรัม อัตราการตายเป็น 41% สำหรับปลาทดลอง และ 9% สำหรับปลาปกติ และเมื่อนำปลา Guppies แรกเกิดนี้ใส่ไว้ในสารละลายที่มีโลหะสังกะสีเข้มข้นประมาณ 1.15และ 2.3 มิลลิกรัม/ลิตร เป็นเวลานานกว่า 55 วัน พบว่าท่อนำเลือดในตับเติบโตไม่ดี mesenteries ขาดไขมัน ท่อ glumeruli ของไตจะโตขึ้น lymphoid tissues ของอวัยวะนี้จะลดลงและอวัยวะสืบพันธุ์ไม่เจริญเติบโต หลังจากนั้น 95 วันพบว่าตับจะมีช่องว่างใหญ่ granulocytes จะไปสะสมอยู่ที่กล้ามเนื้อหัวใจ ท่อไตจะขยายใหญ่ขึ้น ม้ามจะไม่มีการเจริญขึ้น และจะมีปลาเพียง 1/4 เท่านั้นที่จะเจริญเติบโตต่อไปได้ (Crandall and Goodnight, 1962, 1963)

นอกจากนั้นยังพบว่าโลหะสังกะสีมีพิษต่อตัวอ่อนมากกว่าตัวแก่ เช่นจากการหาค่า 96 ชั่วโมง LC_{50} ของโลหะสังกะสีสำหรับหอยนางรมที่เป็นตัวแก่ (Ostrea edulis) พบว่ามีค่าสูงกว่า 100 ppm แต่จะมีค่าเพียง 1/100 ppm สำหรับหอยนางรมที่เป็นตัวอ่อน (Portmann, 1972), Affleck(1952)ได้แสดงให้เห็นว่าโลหะสังกะสีมีพิษรุนแรงต่อไข่และตัวอ่อนของปลาเทร้าต์เช่นกัน

การลดความเป็นพิษ

เกลือ Trisodium ของ nitrilotriacetic acid (NTA) อาจใช้เป็นตัว anti-pollutant ได้ โดยทำการทดลองกับปลาเทร้าต์ (Salvelinus fontinalis) ให้อยู่ในสารละลายที่มีอัตราส่วนของ NTA ต่อโลหะเป็น 2 เป็นเวลานาน 10 วัน พบว่าปลาส่วนใหญ่จะมีชีวิตรอดอยู่ได้ และถ้าเพิ่มอัตราส่วนเป็น 3 และ 5 ปลาทั้งหมดจะสามารถมีชีวิตอยู่ได้ แต่อย่างไรก็ดี pH ก็มีส่วนเกี่ยวข้อง เนื่องจาก NTA จะมี pH สูงขึ้นเมื่อมีความเข้มข้นถึง 100 มิลลิกรัม/ลิตรหรือมากกว่านั้น ที่ pH ต่ำๆพบว่าปลาเทร้าต์สามารถทนได้ถึง 400 toxic unit of metal โดยมีอัตราส่วนของ NTA ต่อโลหะเป็น 5

Chelating agent อีกตัวหนึ่งซึ่งสามารถป้องกันปลาแซลมอนจากพิษของโลหะทองแดง - สังกะสีก็คือ disodium salt ของ

ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) แต่ก็พบว่าถึงแม้ EDTA จะสามารถ chelate ได้ดีกว่า แต่มักนิยมใช้ NTA มากกว่าเนื่องจากมีราคาต่ำ โดยเป็นที่ยอมรับว่า 1 โมเลกุลของ NTA จะ chelate โลหะ 1 อิออนและจะ chelate ทองแดงก่อนและสังกะสีทีหลัง

ข้อเสียของ NTA ก็คือสามารถใช้ป้องกันความเน่าเสียอันเกิดจากโลหะได้เพียงชั่วคราว เนื่องจากมันมี biodegradable ในน้ำธรรมชาติในเวลา 2 ถึง 3 วัน และต่อจากนั้นโลหะก็จะถูกปลดปล่อยให้กลับเข้ามาในน้ำได้อีก (Sprague , 1968)

Doudoroff (1952) พบว่าปลา minnows (Pimephales) มีชีวิตรอดอยู่ประมาณ 8 ชั่วโมงในสารละลายสังกะสี 8 ppm หรือทองแดง 0.2ppm แต่สารละลายผสมระหว่างสังกะสีกับทองแดง 1 ppm และ 0.025 ppm จะมีพิษมากกว่า

โลหะตะกั่ว

เป็น toxic metal ที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งซึ่งตรวจพบในน้ำ โดยโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆเช่น โรงงานทำสี, โรงงานทำแบตเตอรี่, โรงกลั่นน้ำมัน, โรงงานทำสายเคเบิ้ลและกระสุนปืน, โรงพิมพ์ต่างๆตลอดจนโรงงานทำภาชนะที่เป็นโลหะผสมของดีบุกและตะกั่ว มักปล่อยสารละลายซึ่งมีโลหะตะกั่วปะปนอยู่ลงในน้ำ ทำให้ปริมาณโลหะนี้สูงกว่าที่มีอยู่ในธรรมชาติ (Jones, 1964) ในธรรมชาติตะกั่วจะอยู่ในรูป sulphide ore galena PbS และ carbonate ore cerussite $PbCO_3$, ไฮดรอกไซด์และคาร์บอเนตของตะกั่วไม่ละลายน้ำ แต่ปริมาณที่พบในน้ำทะเลสูงถึง 9 ไมโครกรัม/ลิตร (Costa และ Molins, 1957) และเกลือของตะกั่วที่ละลายในน้ำมีค่าประมาณ 1 ppm (Wallen et al, 1957) ตะกั่วเป็น cumulative poison ต่อคน

และ susceptibilityจะเปลี่ยนแปลงได้มากในแต่ละคน สำหรับในสัตว์ทะเลพบว่าความสามารถในการสะสมโลหะนี้จากน้ำทะเลมีค่าประมาณ 1,400 เท่า (Noddack & Noddack , 1940) Chow และ Patterson (1966) ได้ประมาณค่าโดยเฉลี่ยของตะกั่วในมหาสมุทรทั่วโลกตั้งแต่ยุคก่อนอุตสาหกรรมว่าเพิ่มขึ้นประมาณ 7 เท่า

กลไกตามธรรมชาติของโลหะตะกั่วซึ่งถูกกำจัดออกจากน้ำทะเลยังไม่ทราบแน่นอน จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าตะกั่วยังไม่อิ่มตัวในน้ำทะเลและไม่สามารถจะคาดคะเนได้ว่ามันจะตกตะกอนภายใต้สภาวะเช่นไร (Krauskopf, 1956) เชื่อกันว่าการดูดซึมและการสะสมของตะกั่วโดยสารอินทรีย์อนุภาคเล็กๆและสารอินทรีย์ซึ่งมีชีวิต เป็นกลไกที่สำคัญสำหรับการกำจัด (Martin,1970) พบว่าความสามารถในการสะสมโลหะตะกั่วจากน้ำทะเลใน dominant species ของแพลงตอนสัตว์มีค่าถึง 197,000 เท่า เขาจึงสรุปว่าการสะสมตะกั่วของแพลงตอนสัตว์พวกนี้เป็นกลไกที่สำคัญในการกำจัดตะกั่วออกจากน้ำทะเล ซึ่ง Tatsumato และ Patterson (1963) ก็เห็นด้วยกับข้อสรุปนี้

<u>พิษของโลหะตะกั่ว</u>

สำหรับปลาพบว่าความเป็นพิษคล้ายคลึงกับโลหะชนิดอื่นๆดังที่กล่าวมาแล้วคือ

- จำนวนชนิดลดลง
- ลดการเจริญเติบโต
- การทำงานของระบบต่างๆในร่างกายเสื่อมลง
- เซลล์เนื้อเยื่อบุผิวบริเวณเหงือกถูกทำลาย
- ตาย

สำหรับการลดจำนวนชนิด พบว่าสัตว์แต่ละชนิดจะมีความทนทานต่างๆกัน ปลาเป็นพวกที่ไวต่อสารพิษที่สุด ในน้ำที่มีตะกั่วอยู่เพียง 0.3 ppm ก็ไม่สามารถทนอยู่ได้ ในขณะที่สัตว์น้ำไม่มีกระดูกสันหลังอื่นๆยังสามารถอยู่ได้เป็นปกติถึงความเข้มข้น 3 ถึง 6 ppm (Jones, 1958)

จากผลงานของ Jackim (1973) ซึ่งทำการศึกษาผลของโลหะตะกั่วที่มีต่อการทำงานของเอ็นไซม์ชนิดต่างๆ โดยเฉพาะเอ็นไซม์ d - Aminolevulinic Acid Dehydrase (ALA-D) ในปลาซึ่งไวต่อตะกั่วมาก พบว่าการทำงานของเอ็นไซม์นี้จะลดลงในขณะที่โลหะแคดเมี่ยมและสังกะสีจะช่วยเพิ่มการทำงานของเอ็นไซม์นี้ นอกจากนั้นยังพบว่าตะกั่วจะห้ามการทำงานของเอ็นไซม์ Ribonuclease, Acid phosphatase, Xanthine oxidase และ Catalase ด้วย

Crandall และ Goodnight(1962) ได้ทำการศึกษาถึงผลของความเข้มข้นที่ไม่ทำให้สัตว์ตาย(sublethal concentration) ของโลหะตะกั่วที่มีต่อปลา common guppy พบว่าปลานี้จะโตช้าลง ความเจริญของอวัยวะสืบพันธุ์ลดลงหรือไม่เจริญเลย และในช่วงเวลากว่า 90 วันอัตราการตายจะเพิ่มขึ้น

Fujiya (1962) ทดลองนำปลา carp 10 ตัวใส่ลงในสารละลายซึ่งมีตะกั่ว 1 ppm พบว่า 7 ตัวมีชีวิตรอดอยู่ได้ 40 วัน และทั้งหมดจะแสดงอาการของความเป็นพิษเรื้อรัง Electrophoretic curve ของ blood serum ก็แตกต่างจากพวกที่ไม่ได้ถูกทดลอง ซึ่งแสดงว่าปริมาณความเข้มข้นของตะกั่วที่ไม่ทำให้สัตว์ตาย (sublethal lead concentration) แม้จะไม่ทำลายโครงสร้างของเหงือก แต่ก็สามารถทำลายโครงสร้างภายในได้

Lloyd (1962) แสดงให้เห็นว่า Protein-heavy metal complexes ซึ่งเกิดขึ้นที่เยื่อบุผิวของเหงือก จะทำให้เซลล์เนื้อเยื่อบุผิวบวมและบางทีก็ถึงกับลอกออก

สำหรับคนพบว่าพิษของตะกั่วที่รุนแรง (acute lead poisoning) จะทำให้เกิดการขาด coproporphyrin ในปัสสาวะ ไม่มี stippled cells ในเลือด และอาการที่เรื้อรังก็คือทำให้เป็นเหน็บชา, ฟันผุ, ระบบย่อยอาหารไม่ทำงาน (Sanai et al,1975) นอกจากนั้นยังพบว่าพิษของตะกั่วจะทำให้ความสมบูรณ์ลดลง อัตราการแท้งเพิ่มมากขึ้น (Hamilton และ Hardy, 1949)

การลดความเป็นพิษ

ในการทดลองเกี่ยวกับสารละลาย lead nitrate พบว่าน้ำที่มีความกระ-ด้าง 14 ppm ของ $CaCO_3$ ตะกั่วทั้งหมดจะยังคงอยู่ในสารละลาย และจะเกิดการตกตะกอนขึ้นบางส่วนเมื่อความกระด้างของน้ำเป็น 27 ppm ถ้าปริมาณตะกั่วมากกว่า 8 ppm ในน้ำที่มีแคลเซี่ยมในรูปของ $CaCO_3$ มากกว่า 53 ppm ตะกั่วส่วนใหญ่จะตกตะกอน และจะยังคงเหลืออยู่ในสารละลายไม่เกินกว่า 1.6 ppmตะกั่วที่ตกตะกอนแล้วจะไม่เกิดเป็นพิษขึ้น นอกจากนั้นสารละลายตะกั่วที่เกิดจากน้ำออนก็เป็นพิษกับปลาเทร้าต์แม้ว่าความเข้มข้นจะต่ำกว่า 1 ppm (Anonymous, 1959)

โลหะนิเกิลและแมงกานีส

006396

โลหะทั้งสองตัวนี้มีพิษไม่รุนแรงสำหรับความเข้มข้นที่ไม่สูงจนเกินไป พิษของเกลือของโลหะทั้งสองก็คือทำลายเนื้อเยื่อเหงือก เกิดเมือกจับกันเป็นก้อน หรืออาจเกิดทั้งสองอย่างและตายเนื่องจากไม่สามารถหายใจได้ (asphyxiation) จากการทดลองหาเวลาของการมีชีวิตรอด (survival time) ของปลา stickle-back ในเกลือของโลหะนิเกิลและแมงกานีส พบว่านิเกิล 0.8 ppm มีเวลาของการมีชีวิตรอด (survival time) 10 วัน และแมงกานีส 40 ppm ก็มีเวลาของการมีชีวิตรอด (survival time)เท่ากัน (Jones,1964)

สำหรับโลหะนิเกิลนั้นมีอยู่ด้วยกันหลายรูปและที่สำคัญคือ pentlandite หรือ millerite NiS ซึ่งมีพิษน้อยมากสำหรับคน นิเกิลในน้ำทะเลปกติมีค่าถึง 6 ไมโครกรัม/ลิตร (Black และ Mitchell, 1952) หรืออาจมีค่าสูงกว่านี้ พิษของมันต่อสัตว์ทะเลมีไม่มาก แต่ด้วยปริมาณเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำอันตรายกับพืชบนบกและพืชในทะเลรวมทั้งพวกแพลงตอนพืชได้ (Portmann, 1972)