บทที่ 7
เรื่อง กลไกในกระบวนการทางชีวภาพต่อการบำบัดสาร

ปัจจุบันมีสารต่างๆมากมายที่เป็นทั้งสารธรรมชาติ หรือสารที่ได้จากการสังเคราะห์ โดยเฉพาะสารที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ผลิตขึ้นมา เพื่อการนำมาใช้ในด้านต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นทางด้านการเกษตร เช่น ยาปราบศัตรูพืช หรือสารต่างๆที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมต่างๆ ปัจจุบันจึงได้มีการศึกษากระบวนการทางชีวภาพเพื่อใช้ในการบำบัดและการกำจัดสารต่างๆเหล่านี้ โดยกลไกหลักที่สำคัญ คือ การดูดซับสารโดยการใช้เซลล์ของจุลินทรีย์ หรือสาหร่ายในรูปที่ยังมีชีวิตหรือไม่มีชีวิต โดยอาศัยคุณสมบัติของโครงสร้างของผนังเซลล์ที่แตกต่างกัน หรือการเปลี่ยนแปลงของสารต่างๆเหล่านี้ โดยอาศัยการทำงานของเอนไซม์ที่อาจอยู่ภายนอกหรือภายในเซลล์ เพื่อการเปลี่ยนแปลงของสารทั้งนี้อาจเพื่อใช้ในกระบวนการเมแทบอลิซึมภายในเซลล์เอง หรือเนื่องจากคุณสมบัติของเอนไซม์นั้นๆ

7.1 กลไกการดูดซับทางชีวภาพ

การดูดซับทางชีวภาพเป็นปรากฏการณ์ที่ซับซ้อน นอกจากนี้ยังขึ้นกับชนิดของเซลล์ที่ใช้ในการดูดซับ อายุของเซลล์ และสภาวะของการเลี้ยงเซลล์ที่ใช้ สภาพของเซลล์ที่มีชีวิตหรือเซลล์ที่ตายแล้ว นอกจากนั้นยังขึ้นกับชนิดและความเข้มข้นของสารที่ต้องการดูดซับตลอดจนระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับ สภาวะที่ใช้ในการดูดซับ เช่น อุณหภูมิ ความเป็นกรดด่าง หรือการมีสารอื่นอยู่ร่วมด้วย เป็นต้น

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับ โดยทั่วไปลักษณะการดูดซับที่เกิดขึ้น มักเป็นปฏิกิริยาการคายความร้อน ซึ่งค่าคงที่สมดุลของการดูดซับจะลดลง เมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ แต่ในทางกลับกันถ้าการดูดซับนั้นเป็นปฏิกิริยาการดูดความร้อน จะพบว่าค่าคงที่สมดุลของการดูดซับจะเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

ในกรณีที่ค่าคงที่สมดุลเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงว่าเอนทัลปีมีค่ามากกว่าศูนย์ หรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ทำให้การดูดซับเพิ่มขึ้น เช่น การดูดซับไอออนของโคบอลต์ ของสาหร่ายสีน้ำตาล (*Ascophyllum nodosum*) จะเพิ่มขึ้นร้อยละ 50-70 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 4 เป็น 23 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 40 องศาเซลเซียส พบว่าการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ในขณะที่อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส หรือมากกว่า จะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะของเซลล์ดูดซับ และการสูญเสียความสามารถในการดูดซับ เมื่อพิจารณาสัดส่วนของปริมาณไอออนโลหะหนักที่ถูกดูดซับต่อปริมาณไอออนโลหะหนักที่เหลืออยู่ในสารละลายของแคดเมียม สังกะสี ตะกั่ว นิกเกิล และทองแดง โดยสาหร่ายสไปรูไลนา จะพบว่ามีปริมาณเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 20 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 4 เป็น 55 องศาเซลเซียส (Volesky และ Schiewer,1999) การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับไอออนโลหะหนัก ส่วนใหญ่จะเป็นการศึกษากันในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 25-35 องศาเซลเซียส

7.2 สมดุลมวลสารที่เกิดขึ้นในการดูดซับทางชีวภาพ

เมื่อพิจารณาลักษณะการดูดซับทางชีวภาพ ซึ่งมีขั้นตอนโดยทั่วไป โดยเริ่มจากการเติมเซลล์ดูดซับ (S) ลงในสารละลายของสารที่ต้องการดูดซับ (C_i) ภายใต้การควบคุมสภาวะที่เหมาะสมของการดูดซับนั้น จนกระทั่งการดูดซับเข้าสู่สภาวะสมดุล จึงนำมากรองหรือหมุนเหวี่ยงเพื่อแยกเซลล์ออก ส่วนสารละลายใสที่แยกได้จะนำมาวิเคราะห์ปริมาณสารที่ต้องการดูดซับที่เหลือ (C_f)

เมื่อพิจารณาสมดุลมวลสารที่เกิดขึ้นในการดูดซับทางชีวภาพ แสดงได้ดังนี้

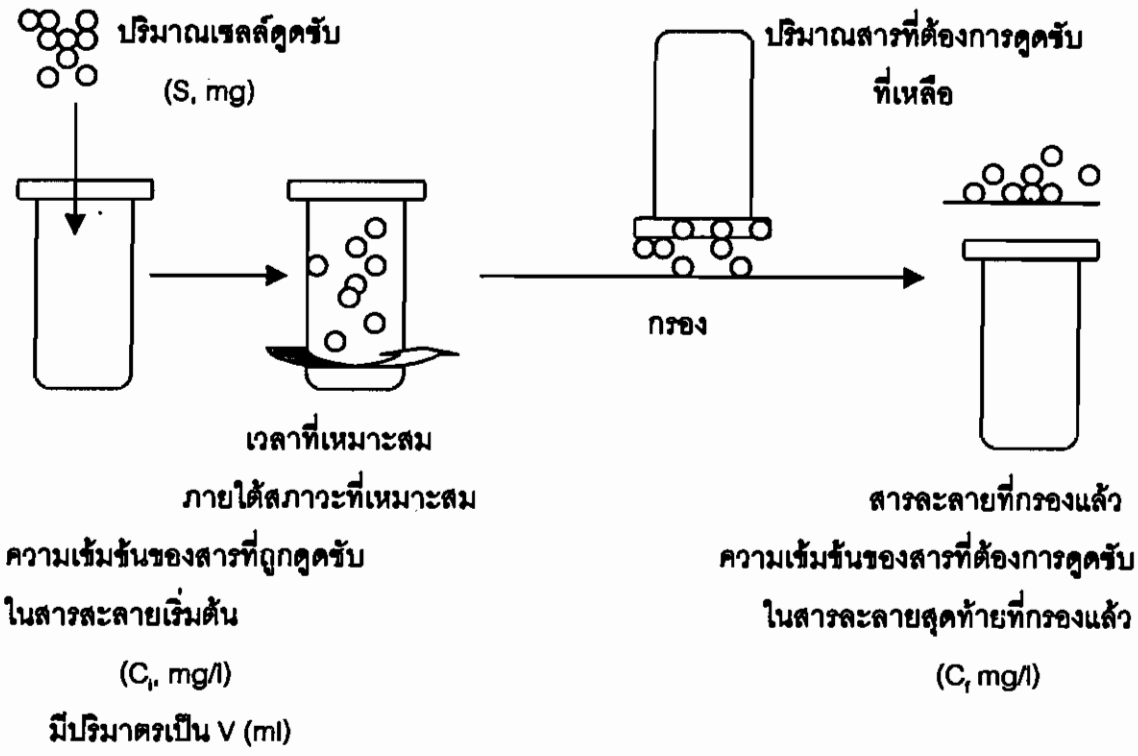
$$q = \frac{V(l)(C_i - C_f)(mg/l)}{S(g)} \qquad \text{สมการที่ 7.1}$$

เมื่อ q เป็นปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณจุลินทรีย์ที่ใช้

V เป็นปริมาตรของสารละลายที่มีสารที่ต้องการดูดซับ

C_i และ C_f เป็นความเข้มข้นของสารที่ต้องการดูดซับที่สภาวะเริ่มต้น และความเข้มข้นของสารที่ต้องการดูดซับที่เหลือในสภาวะสมดุล ตามลำดับ (mg/l)

S เป็นปริมาณของเซลล์ดูดซับ โดยน้ำหนักแห้ง (กรัม)



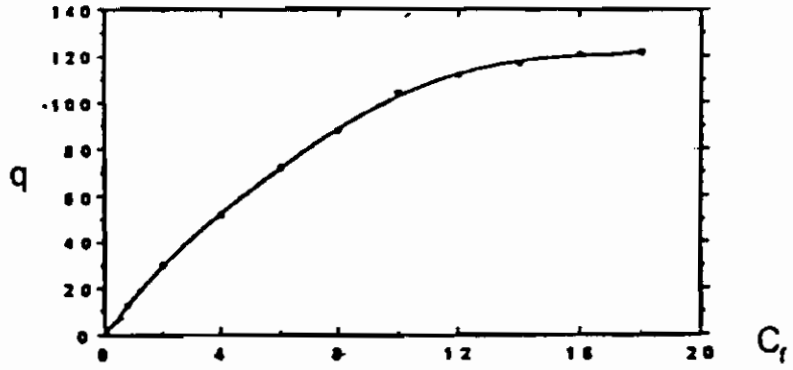
รูปที่ 7.1 ขั้นตอนโดยทั่วไปของการดูดซับ

การกำหนดค่า q สามารถ แสดงหน่วยได้ โดย

1. เมื่อพิจารณาสมดุลมวลสาร จะแสดงค่า q เป็นน้ำหนักของสารที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของเซลล์ดูดซับที่ใช้
2. เมื่อการดูดซับพิจารณาจากปริมาตรที่ใช้ ค่า q จะแสดงเป็นน้ำหนักของสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาตรที่ใช้

จากสมดุลมวลสารที่แสดงในรูปของปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของเซลล์ดูดซับ จะพบว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นนอกจากจะขึ้นกับชนิดของเซลล์ดูดซับแล้ว ยังขึ้นกับความเข้มข้นของสารที่ต้องการดูดซับที่สภาวะสมดุล นอกจากนั้นยังขึ้นกับสภาวะอื่นด้วย เช่น ความเป็นกรดด่าง ชนิดของสารที่ต้องการดูดซับ โดยความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นระหว่างปริมาณ

สารที่ถูกดูดซับกับความเข้มข้นของสารที่ต้องการดูดซับในสภาวะที่มีอุณหภูมิคงที่ จะแสดงในเทอมของกราฟระหว่าง q กับ C_f เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ต้องการดูดซับในสารละลาย จะทำให้การดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 7.2 โดยปริมาณของเซลล์ดูดซับที่เหมาะสมในแต่ละกระบวนการ จะมีประโยชน์ในการออกแบบ เพื่อให้ความสามารถในการดูดซับที่เกิดขึ้นมีประสิทธิภาพสูงสุด



รูปที่ 7.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q กับ C_f

7.3 แบบจำลองที่ใช้แสดงการดูดซับทางชีวภาพ

การแสดงลักษณะการดูดซับที่เกิดขึ้นในสภาวะที่มีอุณหภูมิคงที่ โดยความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับ (q) กับความเข้มข้นของสารที่ต้องการดูดซับที่เหลือ (C_f) ในสารละลายนั้นในสภาวะที่สมดุลกัน โดยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่นิยมใช้ เช่น แบบจำลอง Langmuir และแบบจำลอง Freundlich เป็นต้น

แบบจำลองของ Langmuir สามารถแสดงได้ด้วยสมการที่ 7.2 ซึ่งกำหนดให้การดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นเพียงชั้นเดียว โดยที่

$$q = q_{max} \frac{b C_f}{1 + b C_f} \qquad \text{สมการที่ 7.2}$$

เมื่อ q_{max} เป็นปริมาณการดูดซับของสารที่ถูกดูดซับในปริมาณสูงสุด

b เป็นสัมประสิทธิ์ของการดูดซับระหว่างเซลล์ดูดซับกับสารที่ต้องการดูดซับ

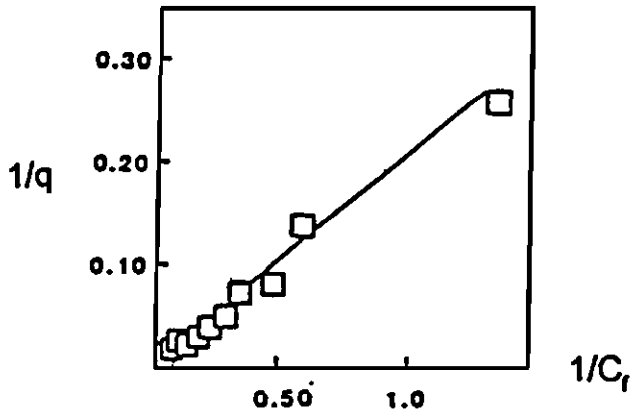
จากความสัมพันธ์ของสมการ Langmuir เมื่อจัดสมการให้เป็นสมการเส้นตรง จะได้

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{b\, q_{max}} + \frac{C_f}{q_{max}}$$ สมการที่ 7.3

เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง C_f/q กับ C_f จะได้กราฟเส้นตรง หรืออาจจัดสมการ Langmuir ใหม่ เป็น

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{b\, q_{max}} \frac{1}{C_f}$$ สมการที่ 7.4

เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง 1/q กับ $1/C_f$ จะได้กราฟเส้นตรง



รูปที่ 7.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง 1/q กับ $1/C_f$

ส่วนแบบจำลองของ Freundlich ซึ่งกำหนดให้การดูดซับที่เกิดขึ้นได้เพียงชั้นเดียว โดยมีสมการ ดังนี้

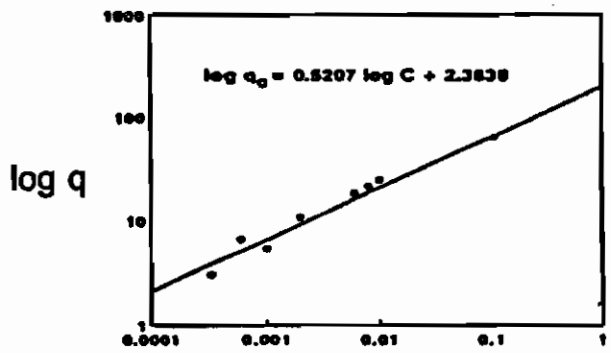
$$q = k C_f^{(1/n)}$$

เมื่อ k และ n เป็นค่าคงที่ของ Freundlich ที่ขึ้นกับชนิดของสารที่ต้องการดูดซับ เซลล์ดูดซับ และอุณหภูมิ

เมื่อจัดสมการของ Freundlich ใหม่ ให้ได้สมการเส้นตรง จะได้

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \log (C_f) \qquad \text{สมการที่ 7.5}$$

เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง log q กับ log (C_f) จะได้กราฟเส้นตรง



รูปที่ 7.4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง log q กับ log (C_f)

ในปี ค.ศ 1938 Brunauer, Emmett และ Teller ได้ปรับปรุงสมการของ Langmuir เพื่อใช้ในการอธิบายการดูดซับที่เกิดขึ้นได้หลายชั้น โดยการกำหนดให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับในชั้นแรก จะทำหน้าที่เป็นพื้นผิวในการเกาะของสารที่ถูกดูดซับในชั้นที่สองและชั้นต่อๆไป โดยที่

$$q = \frac{B Q C_f}{(C_s - C)\,[1 + (B-1)\,(C_f/C_s)} \qquad \text{สมการที่ 7.6}$$

เมื่อ C_s เป็นค่าคงที่ในสภาวะที่สารละลายอิ่มตัว ด้วยสารที่ต้องการดูดซับ

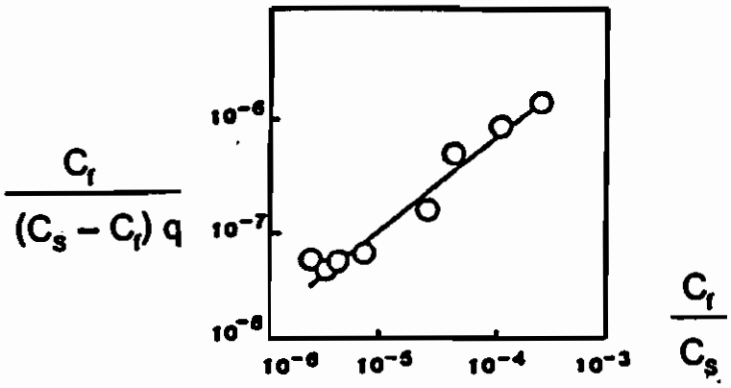
B เป็นค่าคงที่ของพลังงานที่เกี่ยวข้องกับพื้นที่ผิว

Q เป็นจำนวนโมลของสารที่ต้องการดูดซับต่อน้ำหนักของเซลล์ดูดซับ เพื่อให้เกิดชั้นของการดูดซับที่หนา 1 ชั้น

เมื่อจัดสมการของ Bruauer-Emmett-Teller (BET) ใหม่ ให้ได้สมการเส้นตรง จะได้

$$\frac{C_f}{(C_s - C_f)\,q} = \frac{1}{BQ} + \frac{B-1}{BQ}\frac{C_f}{C_s} \qquad \text{สมการที่ 7.7}$$

เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $C_f / (C_s - C_f)\,q$ กับ (C_f / C_s) จะได้กราฟเส้นตรง



รูปที่ 7.5 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $C_f / (C_s - C_f)\,q$ กับ (C_f / C_s)

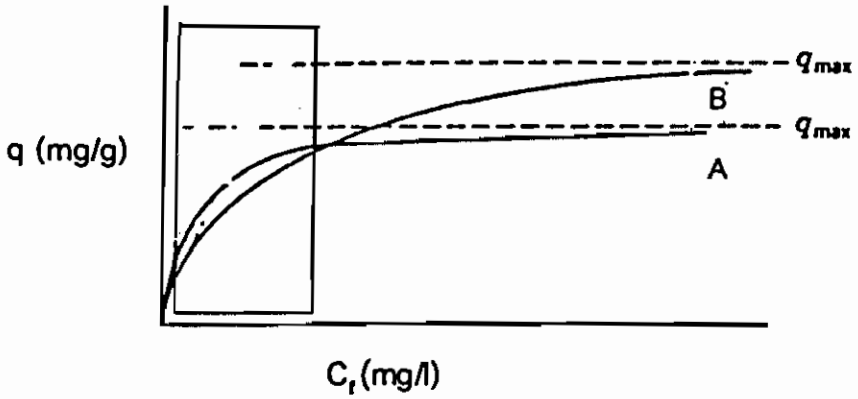
นอกจากนี้ ยังมีสมการของ Scatchard ซึ่งเป็นการจัดสมการ Langmuir ให้เป็นสมการเส้นตรง โดยที่

$$\frac{q}{C_f} = b\,q_{max} - b\,q \qquad \text{สมการที่ 7.8}$$

เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง q / C_f กับ q จะได้กราฟเส้นตรง เช่นกัน

7.4 ประสิทธิภาพของเซลล์ดูดซับ

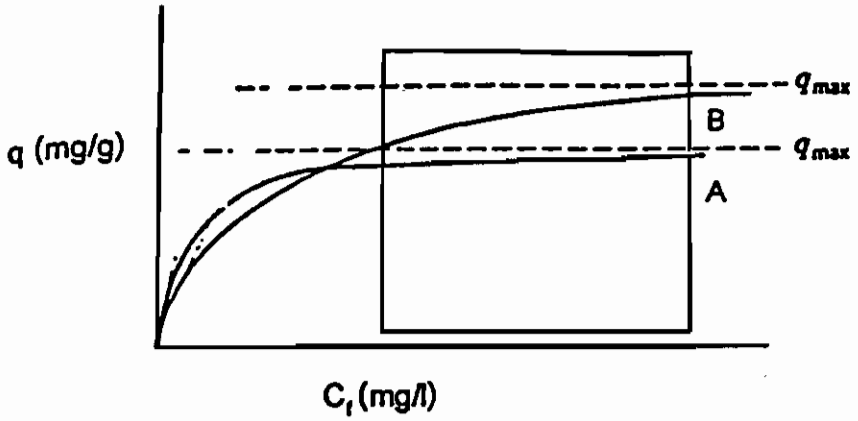
เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์ดูดซับแต่ละชนิดในรูปของสมการการดูดซับที่เหมาะสมกับชนิดของเซลล์ดูดซับนั้น ภายใต้สภาวะเดียวกัน (ความเป็นกรดด่าง อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารดูดซับ เป็นต้น) จากรูปที่ 7.6 ในช่วงความเข้มข้นของสารที่ต้องการดูดซับที่เจือจาง . จะพบว่าเซลล์ดูดซับ A มีค่า q ที่สูงกว่าเซลล์ดูดซับ B ที่ความเข้มข้นเดียวกัน แสดงว่าเซลล์ดูดซับ A มีประสิทธิภาพในการดูดซับได้ดีกว่าเซลล์ดูดซับ B ดังนั้นเซลล์ดูดซับ A จึงเหมาะสมในสภาวะที่มีปริมาณของสารที่ต้องการดูดซับในปริมาณน้อยหรือในปริมาณที่จำกัด



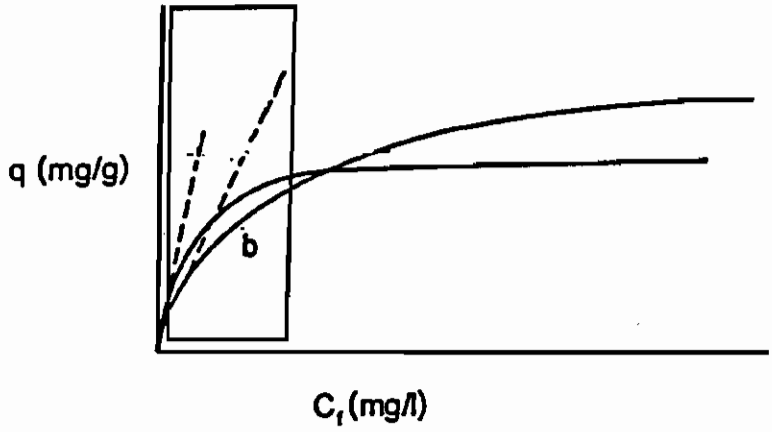
รูปที่ 7.6 แสดงประสิทธิภาพการดูดซับระหว่างเซลล์ดูดซับ A กับเซลล์ดูดซับ B ที่ความเข้มข้นต่ำๆ

ส่วนกรณีที่ปริมาณสารที่ต้องการดูดซับมีความเข้มข้นสูงๆ ดังแสงในรูปที่ 7.7 จะพิจารณาที่ค่า q_{max} ซึ่งในที่นี้เซลล์ดูดซับ B จะให้ประสิทธิภาพกว่า เพราะสามารถสะสมปริมาณสารที่ต้องการดูดซับได้ที่ความเข้มข้นสูงๆ ซึ่งมีความสำคัญในกรณีที่ต้องการเก็บเกี่ยวสารที่มีราคา นอกจากนี้ยังมีพารามิเตอร์อื่นที่สามารถนำมาพิจารณาในกระบวนการดูดซับทางชีวภาพ คือ ความเร็วเริ่มต้นของการดูดซับ โดยกราฟที่ให้ความชันเริ่มต้นที่สูงกว่า แสดงว่าเซลล์ดูดซับชนิดนั้นมีความสามารถในการดูดซับได้เร็วกว่า โดยความเหมาะสมในการดูดซับนี้ จะขึ้นกับชนิดของสารที่ต้องการดูดซับด้วย ซึ่งแสดงได้ด้วยสัมประสิทธิ์ของ b ในสมการ Langmuir ดังแสดงในรูปที่ 7.8 โดยสารที่ต้องการดูดซับที่ให้ค่า b ที่ต่ำกว่า แสดงว่าสารที่ต้องการดูดซับชนิดนั้นสามารถถูกดูดซับโดยเซลล์ดูดซับที่ใช้ได้ดีกว่าสารที่ต้องการดูดซับชนิดอื่น ดังนั้นพารามิเตอร์

ที่สำคัญโดยทั่วไปที่ใช้ในการเปรียบเทียบลักษณะของเซลล์ดูดซับที่ดี จะพิจารณาที่ค่า q_{max} ที่มีค่าสูง ความเร็วเริ่มต้นของการดูดซับที่มีค่าสูง และค่าคงที่ของสมการ Langmuir (b) ที่มีค่าที่ต่ำ



รูปที่ 7.7 แสดงประสิทธิภาพการดูดซับระหว่างเซลล์ดูดซับ A กับเซลล์ดูดซับ B ที่ความเข้มข้นสูงๆ



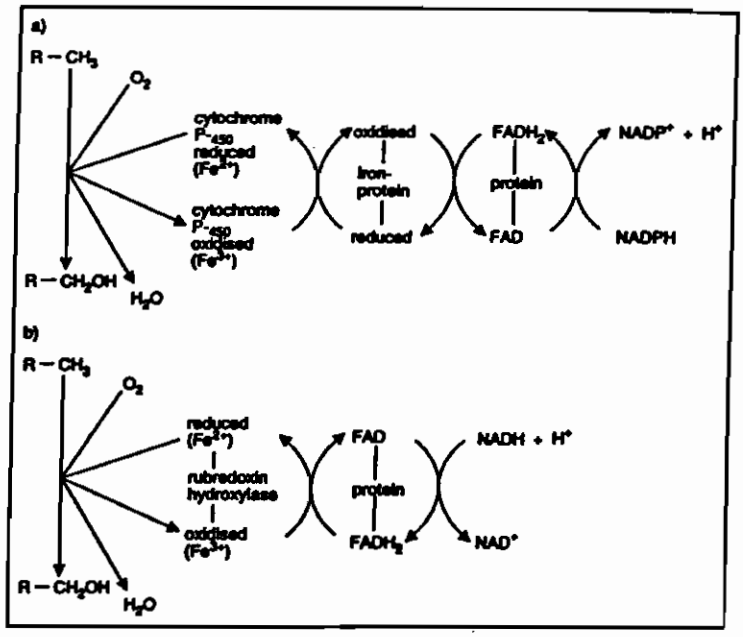
รูปที่ 7.8 แสดงสัมประสิทธิ์ของ b ในสมการ Langmuir

7.5 เอนไซม์กับกระบวนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสาร

การเปลี่ยนแปลงของสารโดยการทำงานของเอนไซม์ไม่ว่าจะเป็นเอนไซม์ที่อยู่ภายในเซลล์ หรือเอนไซม์ที่ปล่อยออกมานอกเซลล์ สามารถจัดจำแนกการทำงานของเอนไซม์เป็นประเภทต่างๆ ได้ดังนี้

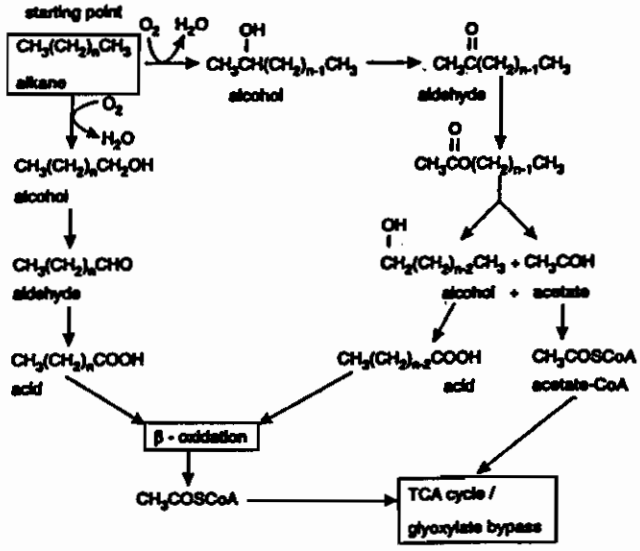
1. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน โดยเอนไซม์ประเภทออกซิโดรีดักเตส (oxidoreductase)
2. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยเอนไซม์ประเภทไฮโดรเลส (hydrolases)
3. ปฏิกิริยาการเปลี่ยนตำแหน่ง โดยเอนไซม์ประเภททรานสเฟอเรส (transferases)
4. ปฏิกิริยาการเติมบอนด์คู่ โดยเอนไซม์ประเภทไลเอส (lyases)
5. ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน โดยเอนไซม์ประเภทไอโซเมอเรส (isomerases)
6. ปฏิกิริยาการเกิดบอนด์ โดยการสลาย ATP โดยเอนไซม์ประเภทไลเกส (ligase)

ปฏิกิริยาที่สำคัญที่มักเกิดขึ้นในกระบวนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสาร คือ การเกิดปฏิกิริยาในตำแหน่งที่ทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล โดยเอนไซม์มอนอออกซิจิเนส (mooxygenase) หรือเอนไซม์ไดออกซิจิเนส (dioxygenase) ซึ่งเป็นเอนไซม์ที่มีความสำคัญในระบบ cytochrome P_{450} หรือระบบ rubredoxin ซึ่งแสดงการทำงานได้ดังรูปที่ 7.9 โดยการทำงานดังกล่าว เช่น กระบวนการเปลี่ยนนอร์มัลอัลเคนเป็นแอลกอฮอล์ ซึ่งสามารถถูกออกซิไดส์ต่อได้เป็นอัลดีไฮด์ 2 แบบ ในสภาพที่มีออกซิเจน ดังแสดงในรูปที่ 7.10 โดยการเปลี่ยนหมู่ของเมทิลเป็นแอลกอฮอล์ หรือการออกซิเดชันของหมู่เบต้าเมทิลลีน ทั้งนี้ขึ้นกับชนิดของจุลินทรีย์ สภาพของความเป็นกรดด่าง สภาพของการเพาะเลี้ยง เป็นต้น ต่อจากนั้นแอลกอฮอล์จะถูกออกซิไดส์ต่อไปเป็นอัลดีไฮด์ และกรดไขมัน ซึ่งจะถูกย่อยต่อไปในกระบวนการเบต้าออกซิเดชัน ได้เป็น อะซิติลโคเอ ต่อไป ส่วนในสภาวะที่ไม่อาศัยออกซิเจน กระบวนการย่อยสลายนอร์มัลอัลเคนจะถูกเปลี่ยนเป็นอัลคีน ซึ่งจะถูกย่อยสลายต่อเป็นกรดไขมัน ดังแสดงในรูปที่ 7.11



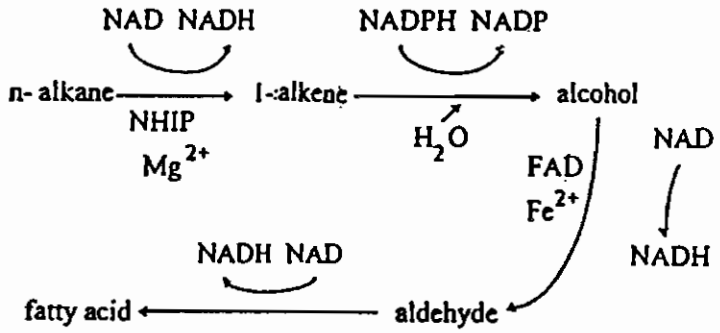
รูปที่ 7.9 แสดงการทำงานของเอนไซม์ในระบบ cytochrome P_{450} และระบบ rubredoxin ในกระบวนการเปลี่ยนนอร์มัลอัลเคนเป็นแอลกอฮอล์

ที่มา Hill, D.J. และคณะ, 1994



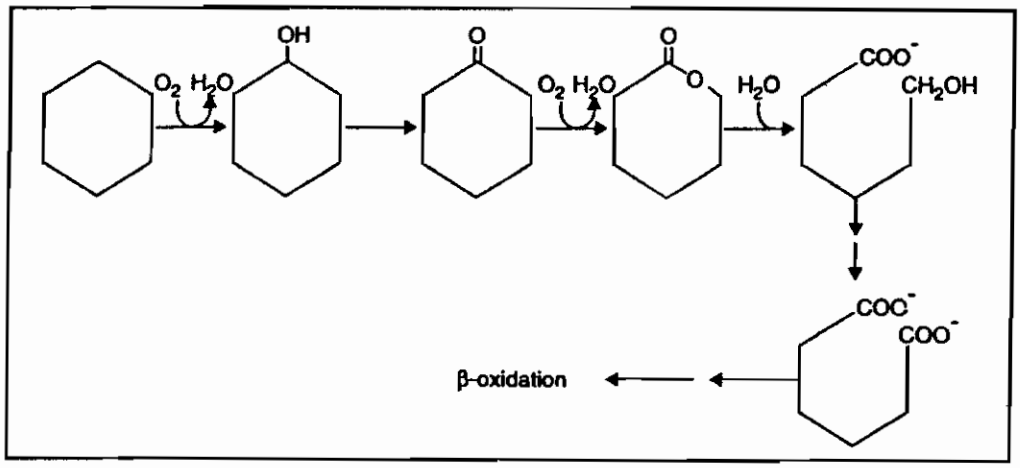
รูปที่ 7.10 แสดงการเปลี่ยนแปลงของนอร์มัลอัลเคน โดยกระบวนการทางชีวภาพ

ที่มา Hill, D.J. และคณะ, 1994



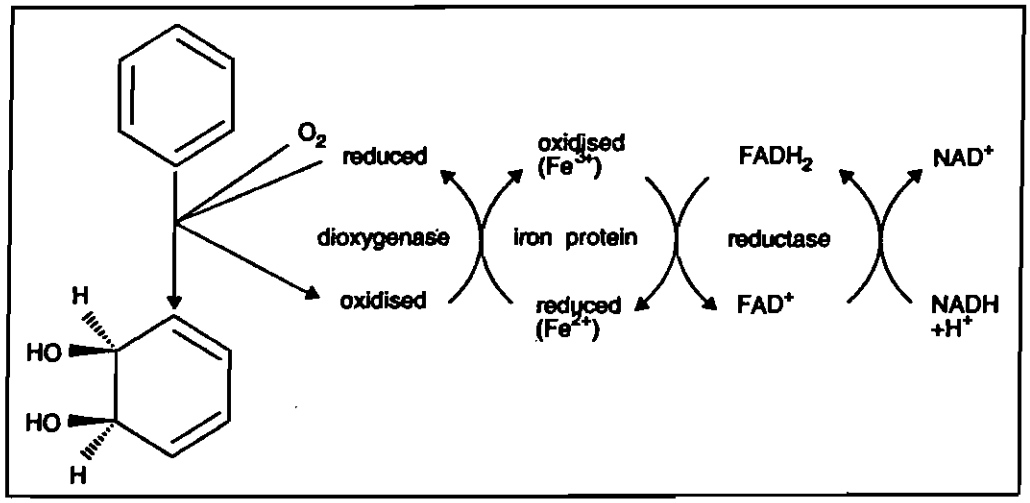
รูปที่ 7.11 แสดงกระบวนการย่อยสลายนอร์มัลอัลเคนในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน
ที่มา Hill, D.J. และคณะ, 1994

ในกรณีที่เป็นการย่อยสลายของไซโคลเฮกเซนนั้น จะพบว่าเกี่ยวข้องกับการทำงานของเอนไซม์ออกซิจิเนสเช่นกัน โดยการเปลี่ยนให้เป็นหมู่ไฮดรอกซิลิกและเอสเทอร์ในรูปของแลคโทน ซึ่งสามารถย่อยสลายต่อ ให้โครงสร้างที่เป็นวงแหวนเปิดและเป็นโมเลกุลที่เป็นสายยาว ซึ่งสามารถถูกออกซิไดส์ต่อในกระบวนการเบต้าออกซิเดชัน ดังแสดงในรูปที่ 7.12

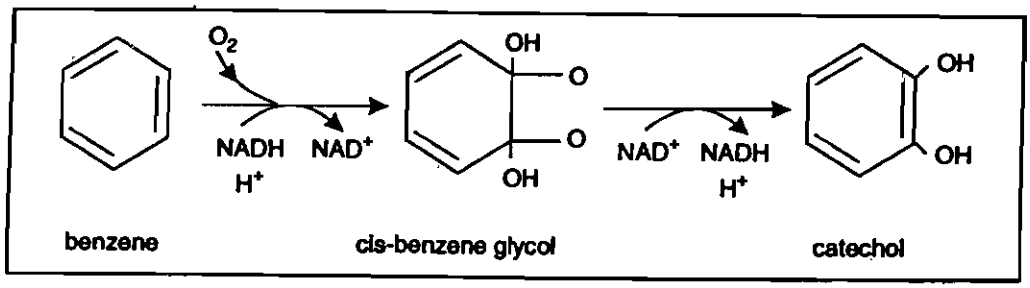


รูปที่ 7.12 แสดงการสลายตัวของไซโคลเฮกเซน โดยกระบวนการทางชีวภาพ
ที่มา Hill, D.J. และคณะ, 1994

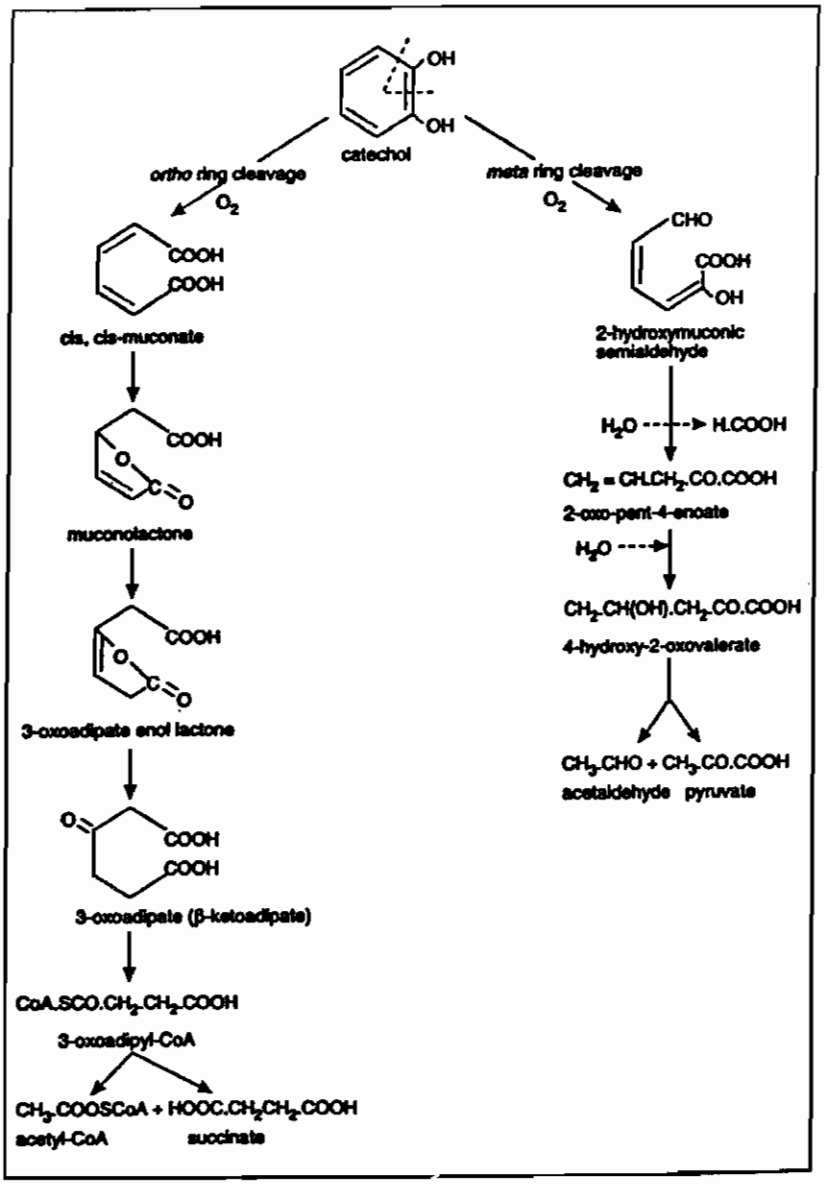
ในทำนองเดียวกันสามารถใช้กระบวนการนี้ ในการออกซิเดชันสารประกอบประเภทอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนได้ โดยอาศัยการทำงานของเอนไซม์ไดออกซิจิเนส ดังแสดงในรูปที่ 7.13 ซึ่งเป็นการย่อยสลายเบนซินด้วยเอนไซม์เบนซินไดออกซิจิเนส ได้เป็น catechol ดังแสดงในรูปที่ 7.14 ซึ่งสามารถถูกย่อยสลายต่อได้ ดังแสดงในรูปที่ 7.15



รูปที่ 7.13 แสดงกระบวนการสลายตัวของเบนซิน โดยการทำงานของเอนไซม์เบนซินไดออกซิจิเนส ที่มา Hill, D.J. และคณะ, 1994



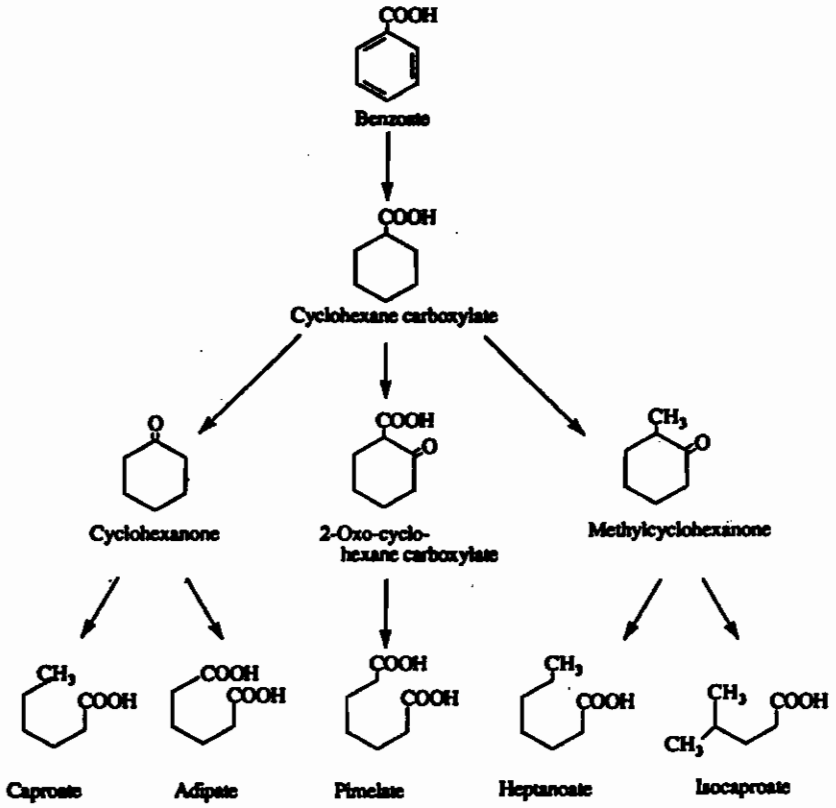
รูปที่ 7.14 แสดงการย่อยสลายของเบนซินเป็น catechol
ที่มา Hill, D.J. และคณะ, 1994



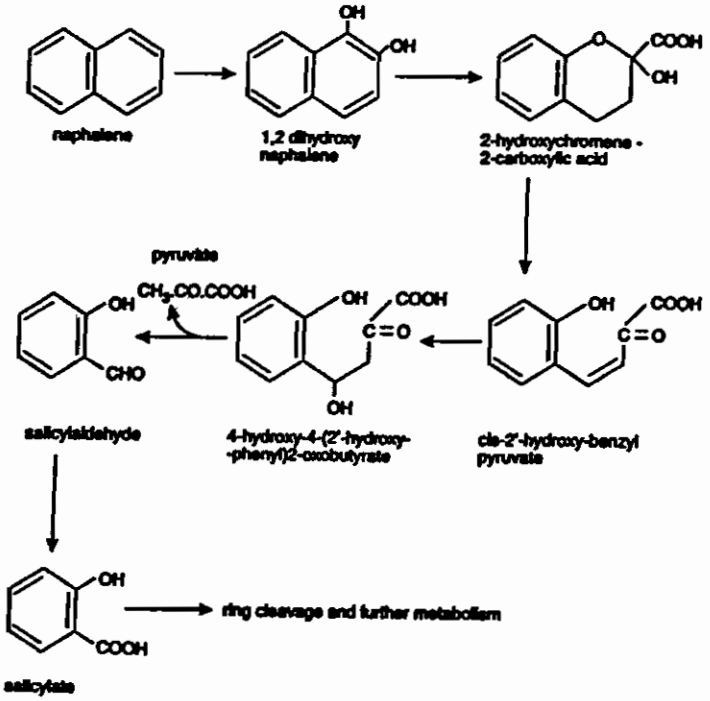
รูปที่ 7.15 แสดงการย่อยสลายของ catechol โดยกระบวนการทางชีวภาพ

ที่มา Hill, D.J. และคณะ, 1994

ส่วนการสลายของสารเบนโซเอทในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน แสดงได้ดังรูปที่ 7.16 โดยเชื้อประเภทมีเทนโนจินิก เช่น เชื้อ *Moraxella* spp ส่วนสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นวงแหวน 2 หรือมากกว่า เช่น แนพทาลีน พบว่าเอนไซม์ไดออกซิจิเนส สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาที่วงแหวนได้เป็น diol ซึ่งพันธะของวงแหวนจะถูกทำลาย และทำให้แยกออกจากกันได้ต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 7.17 หรือการย่อยสลายของ 1-mandelate, toluene, 1-tryptophan หรือ anthracene และ phenanthrene ซึ่งมีโครงสร้าง 3 วงแหวน โดยกระบวนการทางชีวภาพ ในสภาพที่มีออกซิเจน ทำให้ได้ catechol ดังแสดงในรูปที่ 7.18

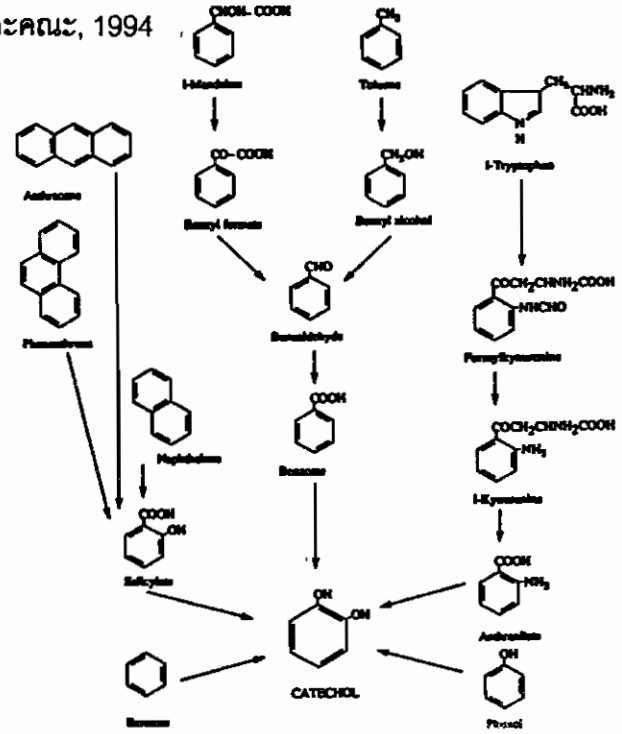


รูปที่ 7.16 แสดงการสลายเบนโซเอทในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน โดยเชื้อ *Moraxella* spp
ที่มา Hill, D.J. และคณะ, 1994



รูปที่ 7.17 แสดงการเปลี่ยนแปลงของแนพทาลีน โดยกระบวนการทางชีวภาพ

ที่มา Hill, D.J. และคณะ, 1994



รูปที่ 7.18 แสดงการย่อยสลายอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ในสภาวะที่มีออกซิเจน

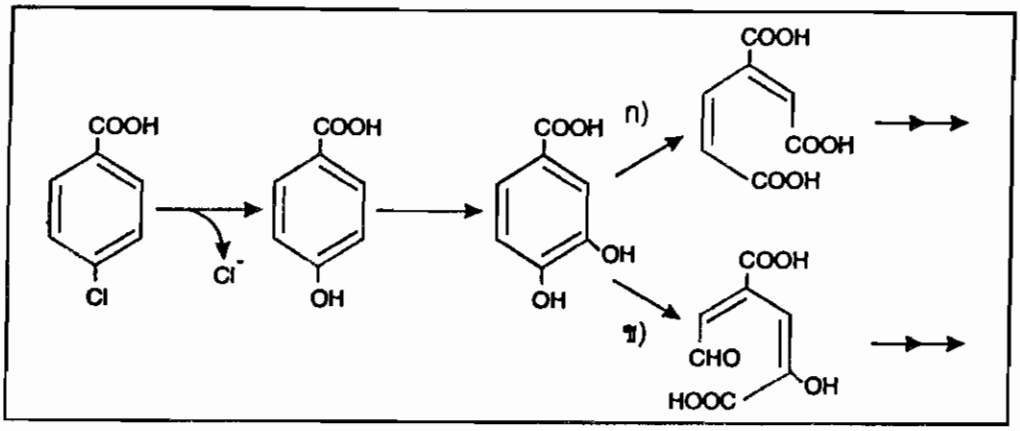
ที่มา Hill, D.J. และคณะ, 1994

ส่วนการเปลี่ยนสารประกอบที่มีฮาโลเจนอยู่ในโครงสร้างด้วยกระบวนการทางชีวภาพ มีได้หลายปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 7.1

ตารางที่ 7.1 แสดงลักษณะการเปลี่ยนสารประกอบที่มีฮาโลเจน โดยกระบวนการทางชีวภาพ

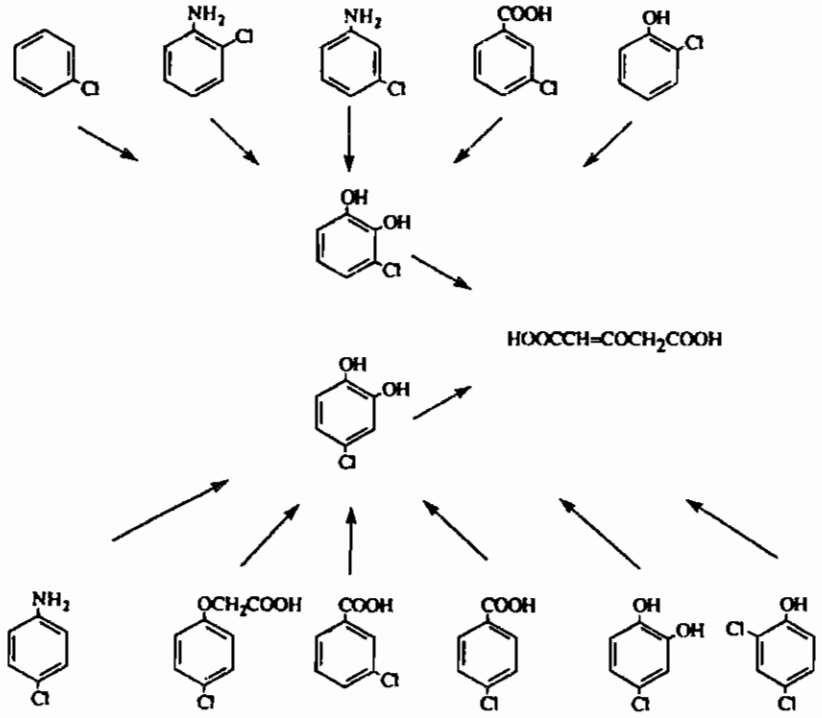
ลักษณะของการเปลี่ยนแปลง	ชนิดของปฏิกิริยา
C-X ⟶ C-H + X^-	Reductive dehalogenation
H-C-X ⟶ C=O + HX	Oxidative degradation
H-C-C-X ⟶ C=C + HX	Dehydrohalogenation
HO-C-C-X ⟶ epoxide + H-X	Epoxide formation
C-X + H_2O ⟶ C-OH + H-X	Hydrolysis

ส่วนการย่อยสลายสารประกอบประเภทคลอรีนเนตอะโรมาติก เช่น การย่อยสลาย 4-คลอโรเบนโซเอท จะเกิดในสภาพที่มีออกซิเจนด้วยกระบวนการไฮดรอกซีเลชัน หรือไดออกซิจิเนชันของวงแหวน ทำให้ได้ catechol ที่มีหมู่คลอรีน ต่อจากนั้นจะเป็นกระบวนการย่อยสลายวงแหวน โดยวิธีทาง ortho หรือ meta ดังแสดงในรูปที่ 7.19 ต่อจากนั้นจึงเป็นการทำให้คลอรีนหลุดออก ถ้าเป็นสารประกอบคลอรีนเนตอะโรมาติกรูปแบบอื่นๆ จะมีการสลายให้ chlorocatechols และ methylmaleylacetate ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 7.20 ในบางครั้งเพื่อให้การย่อยสลายที่เกิดขึ้นสมบูรณ์ยิ่งขึ้น จำเป็นต้องอาศัยการทำงานร่วมกันของจุลินทรีย์ เช่น การสลายสาร 4-คลอโรไบฟีนิล โดยเอนไซม์ที่ได้จาก *Acinetobacter* spp. ได้เป็น 4- คลอโรเบนโซเอท ซึ่งไม่สามารถถูกย่อยสลายต่อ ในขณะที่ *Pseudomonas putida* ซึ่งไม่สามารถย่อยสลาย 4-คลอโรไบฟีนิลได้ แต่สามารถย่อยสลาย 4-คลอโรเบนโซเอทได้ ดังนั้นการใช้จุลินทรีย์ทั้ง 2 ชนิดร่วมกัน จะสามารถเปลี่ยน 4-คลอโรไบฟีนิล ให้เป็นอะซิทิลโคเอ ได้ ดังแสดงในรูปที่ 7.21 และรูปที่ 7.22



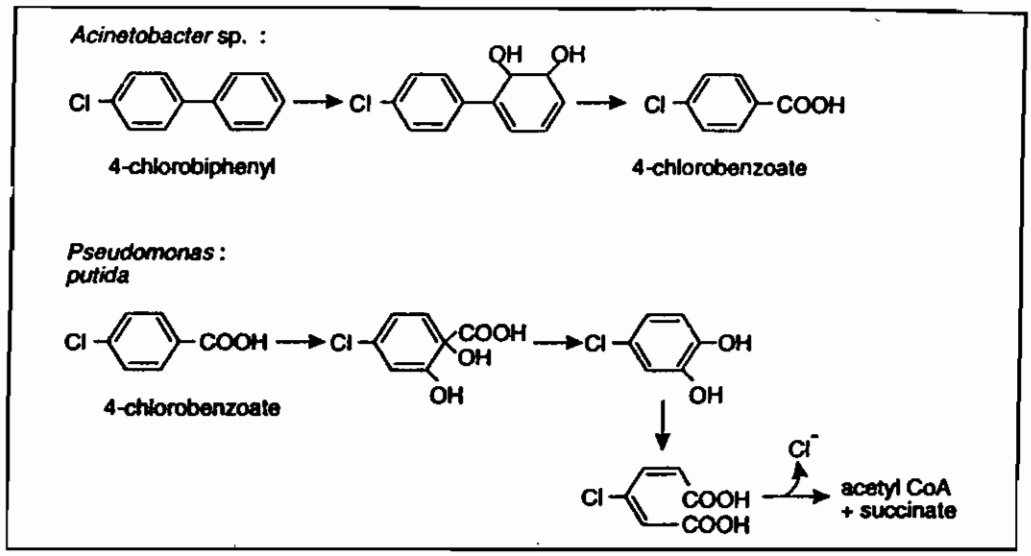
รูปที่ 7.19 แสดงการสลาย 4-chlorobenzoate โดย ก) วิธีทาง ortho ข) วิธีทาง meta

ที่มา Hill, D.J. และคณะ, 1994



รูปที่ 7.20 แสดงการย่อยสลายของสารประกอบคลอรีนเนตอะโรมาติกให้เป็น chlorocatechols และ methylmaleylacetate

ที่มา Stoner, D.L., 1994



รูปที่ 7.21 แสดงการสลายสาร 4-คลอโรไบฟีนิล โดย *Acinetobacter* spp.
และการสลายตัวของ 4- คลอโรเบนโซเอท โดย *Pseudomonas putida*
ที่มา Hill, D.J. และคณะ, 1994

7.6 สารเคมีทางการเกษตร

การใช้สารเคมีในการทำลายแมลงศัตรูพืชที่มีความสำคัญทางเศรษฐกิจนั้น พบว่ามีการใช้กันอย่างกว้างขวางและเกินความจำเป็นในบางครั้ง จนมีผลทำให้แมลงศัตรูพืชมีภูมิต้านทานต่อสารพิษเหล่านั้น และทำให้ต้องใช้ปริมาณสารเคมีที่เพิ่มขึ้น หรือต้องใช้สารเคมีชนิดอื่นที่มีความรุนแรงที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังมีผลต่อการเพิ่มต้นทุนในการผลิต และผลกระทบโดยตรงต่อผู้ผลิต ผู้บริโภคและสภาพแวดล้อม

สารเคมีปราบศัตรูพืช (pesticides) เป็นสารเคมีที่ใช้ฆ่าหรือทำลายสิ่งมีชีวิตที่เป็นทั้งสัตว์หรือพืช ซึ่งจัดเป็นศัตรูของสัตว์หรือพืชที่เพาะปลูกไว้ เช่น แมลง ตัวเพลี้ย จุลินทรีย์ หนู เป็นต้น ซึ่งนอกจากการทำลายผลผลิตทางการเกษตรหรือปศุสัตว์แล้ว ยังสร้างความรบกวนและก่อให้เกิดความรำคาญ ตลอดจนการเป็นพาหะของเชื้อโรค และโรคติดต่ออื่นๆ

ประเภทของสารเคมีปราบศัตรูพืช อาจแบ่งโดยอาศัยกลุ่มเป้าหมายที่จะกำจัด เช่น

1. สารฆ่าแมลง (insecticide)
2. สารกำจัดวัชพืช (herbicides)
3. สารกำจัดเชื้อรา (fungicides)
4. สารกำจัดหนู (rodenticides)
5. สารกำจัดสาหร่าย (algaecides)
6. สารกำจัดหอยทาก (molluscides)
7. สารกำจัดไส้เดือนฝอย (nematocides)

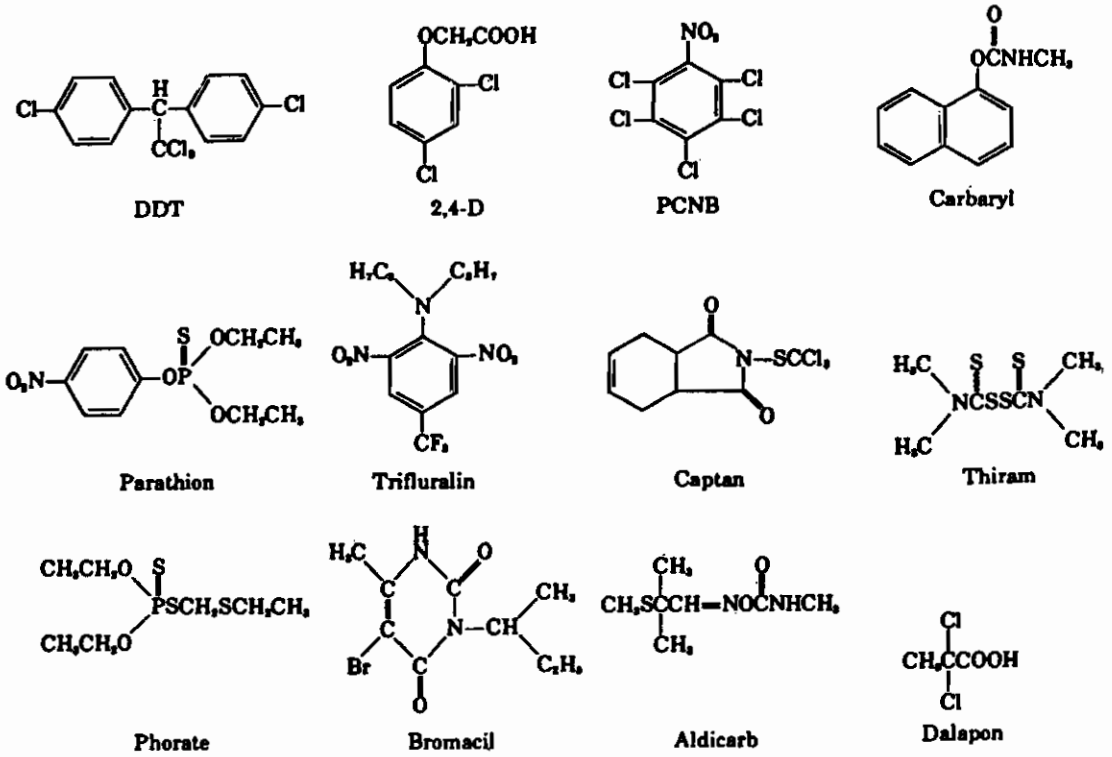
ประเภทของสารเคมีที่ใช้ทำลายศัตรูพืช เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของสาร อาจแบ่งเป็น

1. กลุ่มคลอรีนอินทรีย์ หรือออร์กาโนคลอรีน (organochlorine)
2. กลุ่มฟอสเฟตอินทรีย์ หรือออร์กาโนฟอสเฟต (organophosphate) เช่น ไกลโฟเลต (glyphosate) อะมิโพรฟอส (amiprophos) เป็นต้น เป็นสารที่ใช้กำจัดวัชพืช
3. กลุ่มกรดคลอโรฟีน็อกซี (chlorophenoxy acid) เช่น 2,4-D 2,4,5-T เป็นต้น เป็นสารที่ใช้กำจัดวัชพืชใบกว้างได้ดี
4. กลุ่มคาร์บาเมต (carbamate) เช่น Isopropyl N-phenylcarbamate (IPC), Carbaryl, Aldicarb Captan เป็นต้น เป็นสารกำจัดวัชพืชที่ไม่ใช่วัชพืชใบกว้าง
5. กลุ่มไตรอะซีน (triazine) เช่น Atrazine, Cyanazine เป็นสารกำจัดวัชพืช

ความเป็นพิษจากสารอันตรายทางการเกษตร คือ อาการที่แสดงถึงสภาพที่ร่างกายจะได้รับอันตราย โดย LD_{50} (Lethal Dose) เป็นปริมาณของสารพิษที่เป็นมิลลิกรัม เทียบกับน้ำหนักของสัตว์ทดลองเป็นกิโลกรัม ที่สามารถทำให้สัตว์ทดลองตายในสัดส่วนร้อยละ 50 ของจำนวนสัตว์ทดลองทั้งหมด โดยลักษณะของอาการที่เกิดขึ้นแบ่งได้ ดังนี้

1. อาการเป็นพิษแบบเฉียบพลัน (Acute Toxicity) หมายถึง อาการเป็นพิษที่แสดงภายหลังจากที่ได้รับสารพิษเพียงครั้งเดียว หรือหลายครั้งในระยะเวลาอันสั้น
2. อาการเป็นพิษแบบเรื้อรัง (Chronic Toxicity) เป็นอาการที่แสดงหลังจากได้รับสารพิษแล้วหลายๆครั้ง โดยอาจเป็นการได้รับในปริมาณน้อยต่อครั้ง แต่ได้รับติดต่อกันอย่างยาวนาน ถ้าสารที่ทดสอบมีค่า LD_{50} ตั้งแต่ 50 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม จะจัดว่าเป็นสารพิษที่รุนแรง สารที่มีค่า LD_{50} ในช่วง 50-500 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม จัดเป็นสารพิษปานกลาง

ปัญหาการมีสารพิษตกค้างในดินและแหล่งน้ำจากการเกษตร ที่เนื่องจากการใช้สารปราบศัตรูพืช เพื่อการทำลายศัตรูพืชและการเพิ่มปริมาณผลผลิต นับวันจะมีเพิ่มขึ้นและเพิ่มความรุนแรงต่อทั้งสุขภาพของผู้ผลิต และผู้บริโภค โดยการสะสมของสารพิษในร่างกาย และสิ่งแวดล้อม ทั้งสภาพดินและน้ำ โดยเฉพาะสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชและสัตว์ 12 ชนิด หรือเรียกว่า dirty dozen ที่ถูกกำหนด โดย The Pesticide Action Network (PAN) ว่าเป็นสารที่มีอันตรายต่อสุขภาพทั้งคนและสิ่งแวดล้อม ได้แก่ ฟีน็อกซีอะซิติก แอซิด (Phennoxyacetic acid, 2,4,5-T) แคมฟีคอล (campheclor) หรือท็อกซาฟีน (toxaphene) คลอเดน (chlordane) เฮปตาคลอ (heptachlor) คลอดีมิฟอร์ม (chlordimeform) ไดคลอโรดิฟีนิล ไตรคลอโรอีเทน (DDT) ไดบรอมอคลอโรโพรเพนDibromochloropropane(DBCP) อัลดริน (aldrin) ดีลดริน (dieldrin) เอ็นดริน (endrin) ลินเดน (lindane) เอทิลพาราไธออน (ethyl parathion) พาราควอท (paraquat) และเพนทาคลอโรฟีนอล (pentachlorophenol)



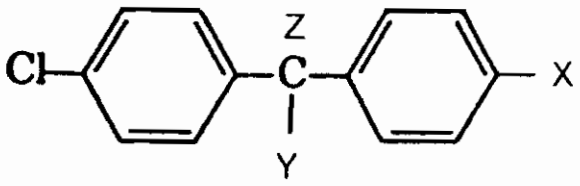
รูปที่ 7.22 แสดงโครงสร้างของสารเคมีทางการเกษตร

ที่มา Alexander, M., 1977

คลอรีนเนตเตตไฮโดรคาร์บอน เป็นสารที่สังเคราะห์โดยมีคลอรีนอะตอมแทนที่ไฮโดรเจนอะตอม เช่น DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane อัลดรีน (aldrin) ซึ่งละลายได้ดีในน้ำมัน และสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น อีเทอร์ โดยทั่วไปจะมีความเสถียรมาก เช่น DDT สามารถมีอายุได้นานถึง 10 ปี DDT จัดเป็นสารที่สำคัญที่สุดและเป็นที่นิยมใช้กันมากในกลุ่มสารประเภทคลอรีนเนตเตตไฮโดรคาร์บอน โดยการสังเคราะห์ของนักวิทยาศาสตร์ ชื่อ พอล มูลเลอร์ (Paul Muller) ในปี พ.ศ 2482 มีฤทธิ์ในการทำลาย ยุง แมลงวัน และแมลงอื่นๆ ที่เป็นพาหนะของเชื้อโรค และได้รับรางวัลโนเบิล (Nobel Prize) ในปี พ.ศ 2491

ปัจจุบันได้มีการสังเคราะห์อนุพันธ์ของดีดีที ซึ่งสารที่ได้แต่ละชนิดจะมีฤทธิ์ หรือความรุนแรง ที่ระบุด้วย LD_{50} ที่แตกต่างกัน โดย LD ที่มีค่าต่ำ แสดงว่าสารที่ใช้นั้น มีความเป็นพิษที่สูงกว่า LD ที่มีค่าสูงกว่า

โดยที่



DTT คือ สารที่ X เป็น Cl
Y เป็น Cl

DDD คือ สารที่ X เป็น Cl
Y เป็น $HCCl_2$
และ Z เป็น H

DDE คือ สารที่ X เป็น Cl
Y เป็น CCl_2

จากการใช้ DDT ในช่วงเริ่มแรกนั้น จะพบว่าประสิทธิภาพของดีดีที สามารถทำลายได้ ทั้งแมลง ยุง และศัตรูพืช ได้อย่างรวดเร็ว แต่หลังจากการใช้ไปได้ระยะหนึ่ง จะพบว่าแมลงต่างๆ จะมีการพัฒนาเพื่อความอยู่รอด โดยแมลงบางชนิดสามารถสร้างเอนไซม์ที่สามารถสลายดีดีทีให้เป็นสารที่มีพิษที่น้อยลง หรือไม่มีพิษ เช่น การเปลี่ยนดีดีที เป็นดีดีอี โดยอาศัยเอนไซม์ DDT dehydrochlorinase ทำให้การใช้งานต้องเพิ่มปริมาณและความถี่ในการใช้ หรือการเปลี่ยนมาใช้สารที่

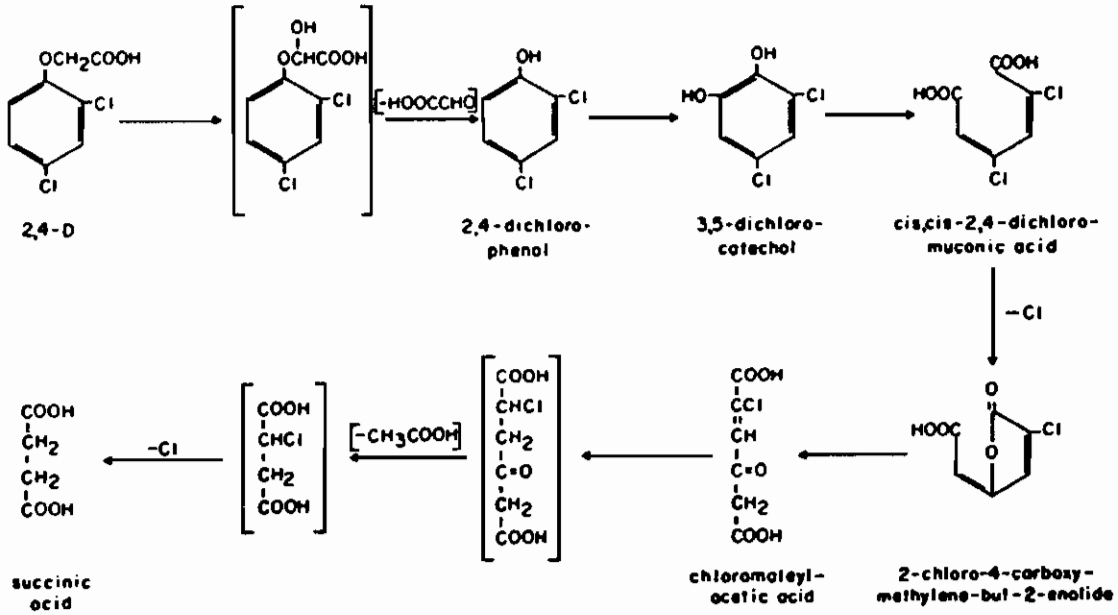
มีความเป็นพิษที่เพิ่มขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวจะทำให้เกิดการตกค้างของสารต่างๆต่อสิ่งแวดล้อม การเปลี่ยนแปลงสภาพทางระบบนิเวศน์ที่มีตามธรรมชาติและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่อยู่ในบริเวณข้างเคียงด้วย ในปี ค.ศ 1973 องค์การควบคุมอาหารและยาได้ประกาศห้ามการใช้ดีดีทีในประเทศอเมริกา

สารประเภทฟีนอกซี เป็นสารที่ใช้ในการปราบวัชพืช ซึ่งมีโครงสร้างหลักที่ประกอบด้วยหมู่ฟีนอกซี เช่น 2,4-D(2,4-dichlorophenoxyacetic acid) ใช้ในการควบคุมวัชพืชประเภทใบกว้างหรืออนุพันธ์ของสารนี้ เช่น 2,4-DP(2-(2,4-dichlorophenoxy)-propionic acid ใช้ในการควบคุมพืชน้ำ โดยทั่วไปสารประเภทนี้จะมีสภาพที่เป็นกรด และมีความสามารถในการละลายในน้ำได้น้อย จึงมีการเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของเกลือ ทำให้ความสามารถในการละลายได้เพิ่มขึ้น เช่น เกลือโซเดียม การทำงานของสารประเภทนี้จะกระตุ้นให้พืชมีการเจริญได้อย่างรวดเร็ว และใบขาดคลอโรฟิลล์ ในที่สุดพืชจะตาย

ฟีน็อกซีอะซิติก แอซิด เป็นสารพิษที่ทำให้เกิดอาการระคายเคือง ถ้าได้รับปริมาณมาก จะทำให้กล้ามเนื้ออ่อนเพลีย ระบบประสาททำงานผิดปกติ บางรายทำให้ตับหรือไตได้รับอันตราย การใช้ 2,4,5-T เป็นสารที่สลายตัวได้ยาก มักใช้ในการกำจัดวัชพืชใบกว้าง ไม้พุ่ม ไม้ต้น

แคมฟีคอล หรือท็อกซาฟีน จัดอยู่ในกลุ่มออร์กาโนคลอรีน ซึ่ง WHO จัดเป็นสารพิษระดับกลาง ในขณะที่ International Agency Research on Cancer, IARC จัดให้สารนี้เป็นสารก่อให้เกิดมะเร็งในคนได้ โดยมีผลต่อการทำงานของระบบประสาทส่วนกลาง บางครั้งทำให้หมดสติ แคมฟีคอลจัดเป็นสารที่สลายตัวได้ยาก และมักใช้ฆ่าแมลงในไร่ฝ้าย หรือใช้กำจัดวัชพืชในไร่

เนื่องจากสารเคมีต่างๆที่ใช้ในการปราบศัตรูพืช เป็นสารที่สลายตัวได้ยาก แต่อย่างไรก็ตาม ได้มีผู้ศึกษาพบว่ามีเชื้อจุลินทรีย์หลายชนิดที่สามารถย่อยสลายสารดังกล่าวได้ เช่น *Pseudomonas phaseolicola* สามารถย่อยสลาย carbaryl เชื้อ *Arthrobacter* spp สามารถย่อยสลาย diaxinon ในสภาวะที่มีออกซิเจนได้ดีกว่าในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน ส่วน *Clostridium* spp จะสามารถย่อยสลาย heplachlor และ metoxychlor ได้ดี นอกจากนั้น *Bacterium globiforme* และ *Mycoplana* spp สามารถย่อยสลาย 2-4D (2-4 dichlorophenoxy acetic acid) ได้ดี ดังแสดงในรูปที่ 7.23 ส่วน *Alcaligenes eutrophus, Cytophaga johnsonae, Pseudomonas fluorescens* สามารถย่อยสลาย pentachlorophenol acetate และ *P.fluorescens* สามารถสลาย 2,4,5-T (2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid)



รูปที่ 7.23 แสดงการย่อยสลาย 2-4 D

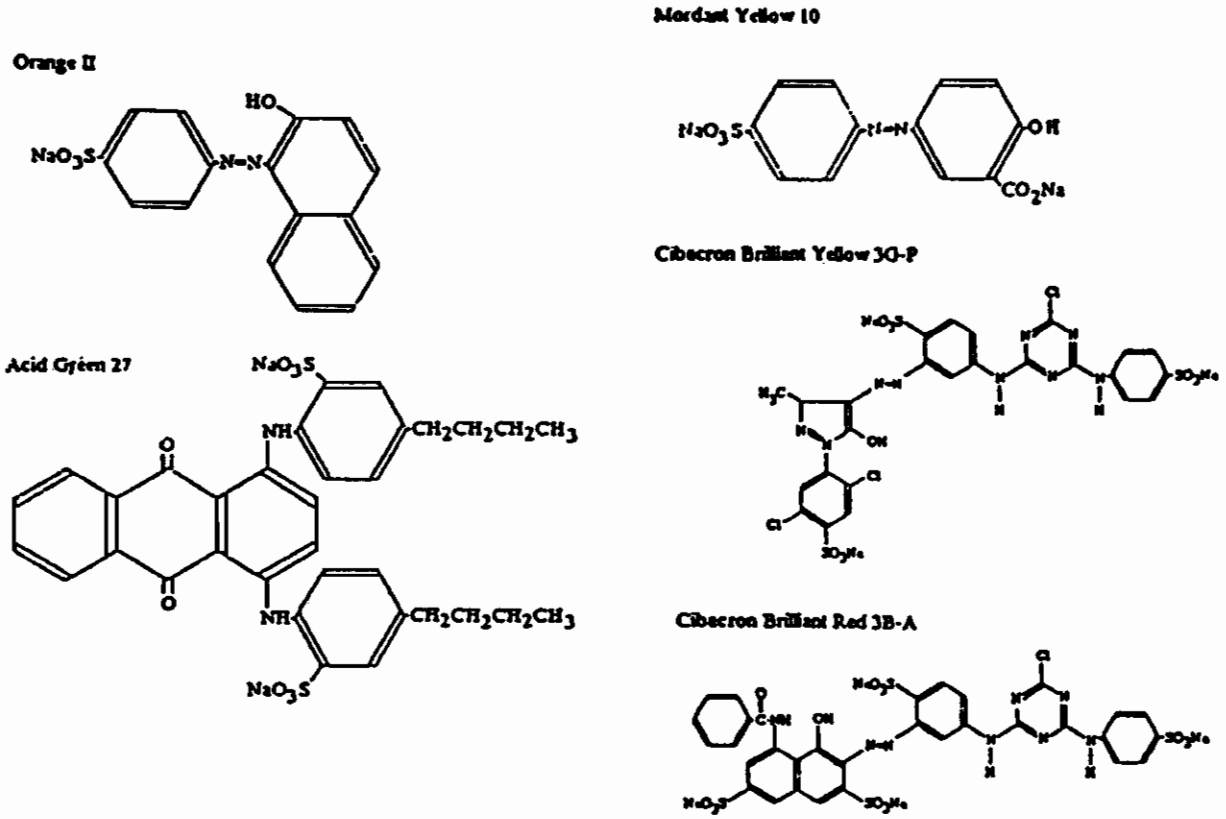
ที่มา Alexander, M., 1977

7.7 สีสังเคราะห์

เป็นที่ทราบกันดีว่าสีที่ปนเปื้อนมาในน้ำทิ้ง แม้เพียง 1 พีพีเอ็ม สามารถทำให้เกิดสีที่สังเกตได้อย่างชัดเจน สร้างความรำคาญให้กับผู้ที่ต้องการใช้แหล่งน้ำนั้นได้ และสีเหล่านี้ยังมีผลต่อปริมาณแก๊สต่างๆที่ละลายได้ในน้ำทิ้ง ซึ่งมาจากอุตสาหกรรมย้อมผ้า สีพิมพ์กระดาษ สีถ่ายรูป เป็นต้น โดยสีสังเคราะห์ประเภทอะโซเป็นสีกลุ่มที่มีการใช้งานมากที่สุด ซึ่งสีสังเคราะห์มีโครงสร้างของสารที่มีการเรียงตัวของกลุ่มอะตอมประเภทหนึ่ง ที่เรียกว่า โครโมฟอร์ (chromophores) ซึ่งแบ่งได้ 7 กลุ่ม

1. กลุ่มไนโตรโซ (nitroso group)
2. กลุ่มไนโตร (nitro group)
3. กลุ่มเอโซ (azo group)
4. กลุ่มเอทิลลีน (ethylene group)
5. กลุ่มคาร์บอนิล (carbonyl group)
6. กลุ่มคาร์บอนิล-ไนโตรเจน (carbonyl-nitrogen group)
7. กลุ่มซัลเฟอร์ (sulphur group)

นอกจากนี้ยังมีกลุ่มอะตอมที่เรียกว่า "ออกโซโครม" (auxochromes) เช่น –OH, NH_2, -NHR, -NR_2, -SO_3 และ -COOH



รูปที่ 7.24 แสดงโครงสร้างของสีสังเคราะห์ต่างๆ

ที่มา Knapp, J.S. และคณะ , 1995

จากลักษณะของโครงสร้างและอันตรายที่มีในสีสังเคราะห์ดังกล่าว จึงทำให้มีการศึกษาเพื่อการลดความรุนแรง หรือเพื่อการกำจัดสารอันตรายนี้ แม้กระบวนการทางกายภาพหรือกระบวนการทางเคมี จะได้มีการนำมาใช้ แต่ยังเป็นกระบวนการที่มีค่าใช้จ่ายที่สูง และมีข้อจำกัดในการใช้งาน ดังนั้นจึงได้มีการศึกษากระบวนการทางชีวภาพเพื่อใช้ในการกำจัดสีที่มีในน้ำทิ้ง ซึ่งกระบวนการดังกล่าวเป็นการใช้จุลินทรีย์ ทั้งเชื้อรา แบคทีเรีย ยีสต์ และสาหร่าย โดยเชื้อราที่เป็นที่นิยมศึกษามากที่สุด เป็นเชื้อราขาว (white fungi) เชื้อราประเภทนี้สามารถย่อยสลายลิกนินในเนื้อไม้ให้เป็นสารสีขาวได้ โดยเชื้อราที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสี ได้แก่ *Phanerochaete chrysosporium, Pycnoporus cinnabarinus, Pleurotus ostreatus* และ *Trameters versicolor* ซึ่งสามารถย่อยสลายสีอะโซได้ 3 ชนิด คือ Trepaeolin O, Orange II และ Congo Red โดยสีที่มีโครงสร้างเป็นวงแหวนที่ประกอบด้วยอะตอมต่างๆชนิดกัน (heterocyclic dye) เช่น Azure B ในสภาพที่มีออกซิเจน เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการย่อยสลายของสีทั้ง 4 ชนิด โดยเชื้อ *P.chrysosporim* จะแตกต่างกันขึ้นกับโครงสร้างของสี ปริมาณไนโตรเจนที่มีในสารขณะนั้น โดยสี Azure B จะสามารถถูกย่อยสลายได้เร็วที่สุด ส่วนสี congo red จะถูกย่อยสลายได้ช้าที่สุด เนื่องจากมีโครงสร้างที่ใหญ่และซับซ้อน นอกจากสีทั้ง 4 ชนิดแล้ว ยังพบว่ามีเชื้อราอีกหลายชนิดที่สามารถย่อยสลายสีประเภท แอนทราควิโนน (anthraquinone) อินดิโก (indigo) และสีเบสิค รวมทั้งสารปราบศัตรูพืช ประเภท DDT TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin) ได้ ซึ่งเอนไซม์สำคัญที่มีบทบาท ได้แก่ เอนไซม์แลคเคส (laccases) ลิกนินเปอร์ออกซิเดส (lignin peroxidases) และเอนไซม์แมงกานีสเปอร์ออกซิเดส (manganese peroxidase) โดยการเข้าไปสลายโครงสร้างที่เป็นวงแหวนของอะโรมาติก ซึ่งเป็นโครงสร้างหลักของสีสังเคราะห์