บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สำนักงานวิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

2.1.1 สารหนู (Arsenic)

ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับสารหนู

2.1.1.1 ประวัติความเป็นมา

สารหนูในรูปสารประกอบเป็นที่รู้จักกันมาตั้งแต่สมัยโบราณ(พ.ศ.800) ในชื่อ Orpiment โดยชาวกรีก และชาวโรมันเป็นผู้เริ่มเรียกว่า "สารหนู(Arsenic)" ผู้ที่ได้ชื่อว่าเป็นผู้พบสารหนูบริสุทธิ์คือ ชาวเยอรมัน ชื่อ Albutus Magnus ในปี พ.ศ.1793

สารหนูถูกนำมาใช้ทั้งเป็นยาพิษร้ายแรง และใช้บำบัดโรคผิวหนัง โรคเรื้อน โรคหืด ตลอดจนวัณโรค แต่คนทั่วไปนำมาใช้เป็นยาเบื่อหนู สารหนูเกิดแพร่กระจายอยู่ทั่วไปในธรรมชาติ และมักจะสะสมตัวอยู่ร่วมกับแหล่งแร่ชนิดต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในแหล่งแร่ประกอบซัลไฟด์ และซัลโฟซอลท์ เรามักจะพบสารหนูอยู่ร่วมกับแหล่งแร่ ทองแดง ทอง เงิน สังกะสี แคดเมียม ปรอท ยูเรเนียม ดีบุก ตะกั่ว ฟอสฟอรัส พลวง บิสมัท กำมะถัน เซเรเนียม เทลเรเรียม โมลิบดีนัม วุลแฟรม เหล็ก นิกเกิล โคบอลต์ และพลาตินัม (จากการที่สารหนูเกิดร่วมอยู่กับแหล่งแร่ต่างๆ ที่กล่าวมาแล้วนี้เอง ในการสำรวจธรณีเคมีเพื่อหาแหล่งแร่ต่างๆ เราจึงมักสำรวจและวิเคราะห์หาปริมาณของสารหนูเพื่อใช้เป็น Path finder หรือเป็นแนวทางในการสำรวจหาแหล่งแร่ต่างๆ ได้เป็นอย่างดี) (งานสารเป็นพิษ กองมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม, 2530)

หอสมุดกลาง สำนักงานวิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.1.2 คุณสมบัติของสารหนูทางกายภาพและทางเคมี (physical and chemical properties)

สารหนูเป็นธาตุชนิดหนึ่งมีสัญลักษณ์ As มีคุณสมบัติกึ่งโลหะกับอโลหะ มีน้ำหนักอะตอม 74.92 มีวาเลนซี่ 3 และ 5 มีจุดหลอมเหลว 817 องศาเซลเซียส และระเหิดที่อุณหภูมิ 613 องศาเซลเซียส

สารหนูในรูปอิสระเป็นสารที่พบยากในธรรมชาติ ส่วนใหญ่มักพบเป็นส่วนประกอบของแร่ต่างๆในรูป arsenide ของโลหะ เช่น ทองแดง นิเกิล เหล็ก และโคบอลท์ เป็นต้น และพบในรูป arsenic sulfide ได้แก่ realgar (Tetra-arsenic Tetrasulfide, As_4S_4) arsenopyrite (FeAsS) และ orpiment (arsenic trisulfide, As_2S_3) หรืออาจพบในรูปของออกไซด์ ส่วนในน้ำมักพบในรูป arsenate หรือ arsenite ส่วนสารประกอบ methylated arsenic ที่พบได้ทั่วไปในธรรมชาตินั้นเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงทางชีววิทยา

2.1.1.3 ประเภทของสารหนู

สารหนูแบ่งได้เป็นโลหะของสารหนู สารประกอบกับแร่ธาตุอื่นๆ

2.1.1.3.1 ประเภทโลหะ (Arsenic, As_4) มีลักษณะเป็นของแข็ง หรือผงไม่ละลายน้ำมี 3 ชนิด คือ

metallic arsenic เป็นรูปที่มีคุณสมบัติคงทนที่สุด ภายใต้สภาวะปกติมีสีเทาจุดหลอมเหลว 817 องศาเซลเซียสไม่ละลายน้ำ

yellow arsenic ลักษณะเป็นผงสีเหลืองเปลี่ยนรูปเป็น metallic arsenic ได้ง่ายเมื่อถูกแสงหรือความร้อน

amorphous arsenic forms เป็นสารหนูที่มีรูปร่างไม่แน่นอนมีสีดำ สามารถเปลี่ยนรูปเป็น metallic arsenic ได้ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส

2.1.1.3.2 ประเภทสารประกอบอนินทรีย์ (Inorganic arsenic compounds) ที่สำคัญคือ

arsenic trioxide, As_2O_3 เป็นสารเคมีที่ได้จากการถลุงโลหะ arsenic หรือแร่กำมะถันที่มีสารหนูประกอบอยู่ด้วย มีลักษณะเป็นผงสีขาวที่เรียกว่า white arsenic เมื่ออยู่ในสภาวะกัดกร่อนจะสามารถละลายออกมาอยู่ในรูป arsenous acide, H_3AsO_3 และ arsenic acid หรือ orthoarsenic acid, H_3AsO_4

arsenic pentoxide หรือ arsenic anhydride, As_2O_5เป็นสารเคมีที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชั่นของ metallic arsenic หรือ arsenic trioxide กับ nitric acid และละลายน้ำได้ดีกว่า arsenic trioxide

arsenic sulfide เป็นสารที่มีคุณสมบัติในการละลายน้ำต่ำ สารประกอบที่สำคัญของพวก arsenic sulfide ได้แก่ realgar (tetraarsenic , tetrasulfide) , orpiment (arsenic trisulfide) และ arsenic pentasulfide โดยทั่วไปสารประกอบสารหนูประเภท sulfide มีความคงตัวที่อุณหภูมิห้อง

2.1.1.3.3 ประเภทสารประกอบสารหนูอินทรีย์ (Organic arsenic compounds) ที่สำคัญและใช้กันแพร่หลายในการเกษตรกรรม ได้แก่ methanearsenic acid, cacodylic acid, methyldihydroxyrsine, trimethylarsine และ trimethylarsine oxide ส่วนกลุ่ม aromatic derivatives ใช้เป็นสารเติมในอาหารสัตว์และยารักษาโรคสัตว์

2.1.1.3.4 ประเภทก๊าซ สารหนูที่อยู่ในรูปก๊าซ เช่น arsine หรือ arsenic hydride (AsH_3) เป็นก๊าซที่เกิดขึ้นเมื่อสารประกอบสารหนูอนินทรีย์ทำปฏิกิริยากับ nascent hydrogen หรือเกิดเมื่อ metallic arsenide ทำปฏิกิริยากับน้ำให้ก๊าซ arsine ออกมา ก๊าซนี้มีความเป็นพิษสูง และละลายน้ำได้

2.1.1.4 การนำสารหนูมาใช้ประโยชน์

สารประกอบสารหนูสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลายอย่างทั้งในด้านการเกษตร อุตสาหกรรม การแพทย์ และการทหาร ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การนำสารหนูมาใช้ประโยชน์

แหล่งที่ใช้	ประโยชน์
ด้านการเกษตร	**สารเคมีป้องกันและกำจัดแมลง (insecticides)** - Lead arsenate สำหรับทำลายด้วง ตั๊กแตน แมลงปีกแข็ง และ หนอนผีเสื้อ - Sodium arsenite เป็น insecticide ใช้กำจัดหมัด เห็บ ไร และเหาของปศุสัตว์ - Calcium arsenate นำมาใช้ในไร่ฝ้าย สวนผลไม้ สวนผัก **สารพิษฆ่าวัชพืช (herbicide)** เป็นสารฆ่าวัชพืช MSMA (monosodium methanearsonate), DSMA (disodium methanearsonate) และ cacodylic acid **สาร desiccants** สารที่ใช้กันแพร่หลาย คือ arsenic acid เป็น cotton desiccent ก่อนการเก็บเกี่ยวเพื่อให้ใบฝ้ายร่วง ง่ายต่อการเก็บ **น้ำยารักษาสภาพเนื้อไม้ (wood preservatives)** ใช้ป้องกันเชื้อรา และแมลงที่มาทำลายเนื้อไม้ สารที่นำมาใช้ ได้แก่ chromated copper arsenate และ pentavalent arsenic compound **ผสมในอาหารสัตว์ (feed additives)** สารประกอบอินทรีย์ของสารหนูที่ใช้ เช่น arsenilic acid, 3-nitro-4-hydroxphenyl-arsonic acid ซึ่งใช้ผสมในอาหารสัตว์ปีก

ด้านอุตสาหกรรม	-ใช้เป็นสารให้สีแดงหรือไม่มีสีในผลิตภัณฑ์แก้ว และทำให้แก้วหลอมละลาย -ใช้เป็น silver reducer ในอุตสาหกรรมกระจกเงา -ใช้เป็น antifouling paints สำหรับทาใต้ท้องเรือเพื่อป้องกันตะไคร่น้ำจับ -ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกหนัง สำหรับรักษาสภาพหนังสัตว์
ด้านการแพทย์	ใช้เป็นส่วนประกอบของยารักษาโรคทั้งในคนและสัตว์ รักษาโรคที่เกิดจากโปรโตซัว (protozoal disease) และโรคที่เกิดจากพยาธิบางชนิด (helminthiasis)
ด้านการทหาร	ใช้เป็นสารพิษในการทำสงคราม หรือยับยั้งการก่อจลาจล ซึ่งจะก่อให้เกิดการระคายเคืองต่อผิวหนังและเยื่อเมือก (mucous membrane)

2.1.1.5 ความเป็นพิษของสารหนู

จากการศึกษาทดลองหาปริมาณความเป็นพิษของสารประกอบสารหนูจากการคำนวณทางสถิติ พบว่าเมื่อให้กับสัตว์ทดลองชนิดหนึ่ง แล้วคาดว่าจะทำให้สัตว์ทดลองจำนวนครึ่งหนึ่ง(ร้อยละ 50) ตาย ภายใต้เงื่อนไขที่ระบุไว้ของการทดลองนั้น ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 Lethal Dose 50 of some arsenic compounds (LD_{50} : dose which is fatal to one-half a population of experimental animals)

compound	LD_{50} (mg/kg weight of rat)
Arsine	3
Potassium arsenite	14
Arsenic trioxide	20
Calcium arsenate	20
Phenylarsonic acid	50
methylarsonic acid (MA)	700-1800
Dimethylarsinic acid (DMA)	700-2600
Arsenobetaine (AsB)	>10000
Arsenocholine (AsC)	>10000

ที่มา : Yamauchi et al., 1994

การก่อให้เกิดพิษของสารหนูนั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น โครงสร้างทางกายภาพ และเคมีของสารประกอบ ทางเข้าสู่ร่างกาย ปริมาณและระยะเวลาที่ได้รับ อายุและเพศของผู้ที่ได้รับสารหนู รูปของสารหนู ธาตุหรือสารประกอบอื่นๆ ที่ได้รับพร้อมกัน

ส่วนใหญ่แล้วสารหนูอนินทรีย์ จะมีความเป็นพิษมากกว่าสารหนูอินทรีย์ สารหนูที่มีวาเลนซี่ 3 จะมีโอกาสอยู่ในร่างกายนานกว่าวาเลนซี่ 5 และถ้าอยู่ในรูปสารละลายจะมีความเป็นพิษมากกว่าของแข็ง (กรมอนามัย, 2531) จากการศึกษาของ Holland (1904) อ้างโดย NAS (1977) พบว่าผู้ที่ได้รับสารหนูในรูปสารละลายปริมาณมากจะแสดงอาการภายในเวลา 8นาที แต่ถ้าได้รับในรูปของแข็ง ซึ่งรับประทานพร้อมอาหารชนิดอื่น จะมีอาการแสดงภายในเวลาประมาณ 10 ชั่วโมง

สารหนูส่วนที่ตกค้างในร่างกายส่วนใหญ่จะสะสมอยู่ที่ผิวหนัง เล็บ ผม และขน เนื่องจากอวัยวะเหล่านี้มีสาร keratin เป็นองค์ประกอบ โดยที่สารหนูเข้าทำปฏิกิริยากับ sulfhydryl group (-SH) ของ keratin ในโปรตีนหรือเอนไซม์ที่มีในเซลล์ ซึ่งจะทำให้กระบวนการก่อให้เกิดพลังงานของเซลล์ผิดปรกติไป และรบกวนการสร้าง (DNA) polymerase ด้วย เหตุผลดังกล่าวนี้จึงเชื่อกันว่าสารหนูเป็นสาเหตุหนึ่งทำให้เกิดโรคมะเร็ง (สุจินต์ และคณะ, 2531)

สารหนูยังเป็นสาเหตุของโรคไข้ดำ อาการของโรคจะมีไข้สูง ท้องเดิน ท้องบวม เพราะตับโต มีอาการไอ อาเจียน เบื่ออาหาร และมีจุดดำขึ้นตามตัว (ยุวดี, 2531)

เมื่อสารหนูเข้าสู่ร่างกายแล้วจะกระจายไปสู่ส่วนต่างๆของร่างกาย สารหนูจะไม่จับกับเม็ดเลือดของมนุษย์ และในระยะแรกๆจะถูกกำจัดออกจากร่างกายอย่างรวดเร็ว ระดับสารหนูในเลือดกับเนื้อเยื่อจะไม่สัมพันธ์กัน เพราะสารหนูในเลือดจะถูกกำจัดออกทางไตอย่างรวดเร็ว แต่จะกำจัดออกจากเนื้อเยื่อได้ช้า ส่วนในเนื้อเยื่อสารหนูจะถูกสะสมไว้ใน ตับ ไต หัวใจ มากกว่าอวัยวะอื่นๆ สำหรับในเส้นผมและเล็บมีการสะสมของสารหนูสูง การสะสมในเส้นผมเกิดภายใน 2 สัปดาห์ ภายหลังได้รับสารหนูเข้าไป และสะสมอยู่เป็นปี ในหญิงมีครรภ์สารหนูจะผ่านจากรกไปสู่ทารกในครรภ์ได้ ระดับสารหนูในเลือดของแม่จะเท่ากับที่พบในเลือดที่สายสะดือ

ก่อนที่ร่างกายจะขับสารหนูออกไปจะเกิดปฏิกิริยา methylation (Gecelius, 1977) ทำให้สารหนูถูกเปลี่ยนเป็น dimethylarsenic acid ประมาณร้อยละ 51 และถูกขับออกมาในปัสสาวะในรูปองค์ประกอบอื่นๆ สารหนูในรูปอินทรีย์จะถูกขับถ่ายได้เร็วในรูปอนินทรีย์ประมาณร้อยละ 90 ของสารหนูที่เข้าสู่ร่างกายจะถูกขับออกทางปัสสาวะ อีกร้อยละ 5-10 ออกทางอุจจาระ และส่วนน้อยออกทางเหงื่อ น้ำนม เส้นผม เล็บ จากการศึกษาพบว่าสารหนูถูกกำจัดออกจากร่างกายอย่างรวดเร็วในช่วง 1-2 วันแรกๆ เท่านั้น หลังจากนั้นจะถูกกำจัดออกช้าๆ และยิ่งนานไปก็จะช้าลง

สารหนูจะมีผลต่ออวัยวะต่างๆได้หลายระบบ ดังนี้ (จันทร์เพ็ญ, 2537)

ระบบหัวใจและหลอดเลือด

สารหนูปริมาณน้อยๆ จะทำให้เกิดการบวมน้ำโดยเฉพาะบริเวณใบหน้า เมื่อได้รับในปริมาณสูงทำให้เส้นเลือดฝอยทั่วร่างกายขยายตัว เกิดการรั่วซึมของสารภายในหลอดเลือด ทำให้เกิดความดันโลหิตต่ำ และมีการทำลายกล้ามเนื้อหัวใจ

ระบบทางเดินอาหาร

ผลของสารหนูต่อการขยายตัวของหลอดเลือดทั่วร่างกาย ทำให้เกิดการรั่วซึมของน้ำเหลืองเข้าสู่เยื่อบุทางเดินอาหาร เกิดเป็นตุ่มน้ำ เมื่อตุ่มน้ำแตกทำให้เยื่อบุทางเดินอาหารเน่าเปื่อย หลุดลอก มีอาการท้องเดิน อุจจาระเป็นน้ำบ่อยๆ เมื่อเกิดการทำลายมากขึ้นจะมีอาการอุจจาระเป็นเลือด อาเจียนเป็นเลือด ปากเปื่อยอักเสบ

ไต

สารหนูทำลายเนื้อไต ทำให้มีโปรตีนออกมากับปัสสาวะ เซลล์ของไตตาย เกิดอาการของปัสสาวะน้อย ปัสสาวะเป็นเลือด

ผิวหนัง

ระยะเฉียบพลันจะทำให้เกิดการเน่าตายและหลุดลอกทางผิวหนัง ถ้าได้รับในปริมาณน้อยเป็นเวลานานจะทำให้เส้นเลือดฝอยขยายตัวใต้ผิวหนังเกิดผื่นที่ผิวหนังเป็นสีขาวสลับแดง เมื่อเวลานานขึ้นจะเกิดการหนาตัวของผิวหนัง (hyperkeratosis) บริเวณฝ่ามือ ฝ่าเท้า และเกิดสีผิวเปลี่ยนเป็นสีเข้มบริเวณลำตัว แขนขา ซึ่งสามารถจะเกิดมะเร็งภายหลังได้

ระบบประสาท

เมื่อร่างกายได้รับสารหนูติดต่อกันเป็นเวลานาน จะทำให้เกิดเส้นประสาทส่วนปลายอักเสบ ถ้าได้รับในขนาดสูงจะไปมีผลกดระบบประสาทส่วนกลาง อาการที่พบคือ ปวดศีรษะรุนแรง ง่วงซึม งุนงงสับสน ไข้ ชัก และหมดสติ อาการที่พบน้อยคือ ชาตามปลายมือปลายเท้า กล้ามเนื้ออ่อนแรงบริเวณแขนขา ถ้าเป็นติดต่อเป็นเวลานานจะทำให้กล้ามเนื้อลีบมีการตายของเยื่อสมองเป็นจุดๆ

เลือด

สารประกอบอนินทรีย์ของสารหนูจะมีผลต่อไขกระดูก ทำให้เม็ดเลือดเปลี่ยนแปลง มีอาการซีด เม็ดเลือดขาวต่ำลง ขนาดของเม็ดเลือดเปลี่ยนแปลง

ตับ

เกิดการสะสมไขมันในตับ เกิดอาการตับแข็งในที่สุดบางรายมีการทำลายท่อน้ำดี เกิดอาการเหมือนท่อน้ำดีอุดตัน

อาการพิษของสารหนู (เสรี, 2536)

เมื่อร่างกายได้รับสารหนูจำนวนมากเกินไปทำให้เกิดอาการพิษ ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ระยะ คือ

ระยะเฉียบพลัน

อาการทั่วไปหลังจากได้รับสารหนูปริมาณมากเข้าสู่ร่างกายจะเกิดอาการแสบร้อนตั้งแต่ปาก ลำคอ กระเพาะอาหาร มีอาการคลื่นไส้ อาเจียน ปวดท้องรุนแรง แน่นหน้าอก ความดันโลหิตต่ำ ไตวาย ตาบวม หายใจลำบาก มีไข้ เม็ดเลือดแดงแตก ชักหมดสติและถึงแก่ชีวิตได้

อาการทางผิวหนัง เป็นอาการผื่นแพ้ยา ซึ่งมีชนิดต่างๆกัน เช่น ผื่นลมพิษ คือ ตุ่มนูนแดงคล้ายยุงกัด เล็บเกิดมีเส้นสีขาวตามขวางของเล็บ (mee's line) จะพบเพียงเล็บเดียว ถ้าเอาเล็บบริเวณนั้นมาตรวจจะพบมีสารหนูจับอยู่

ระยะเรื้อรัง

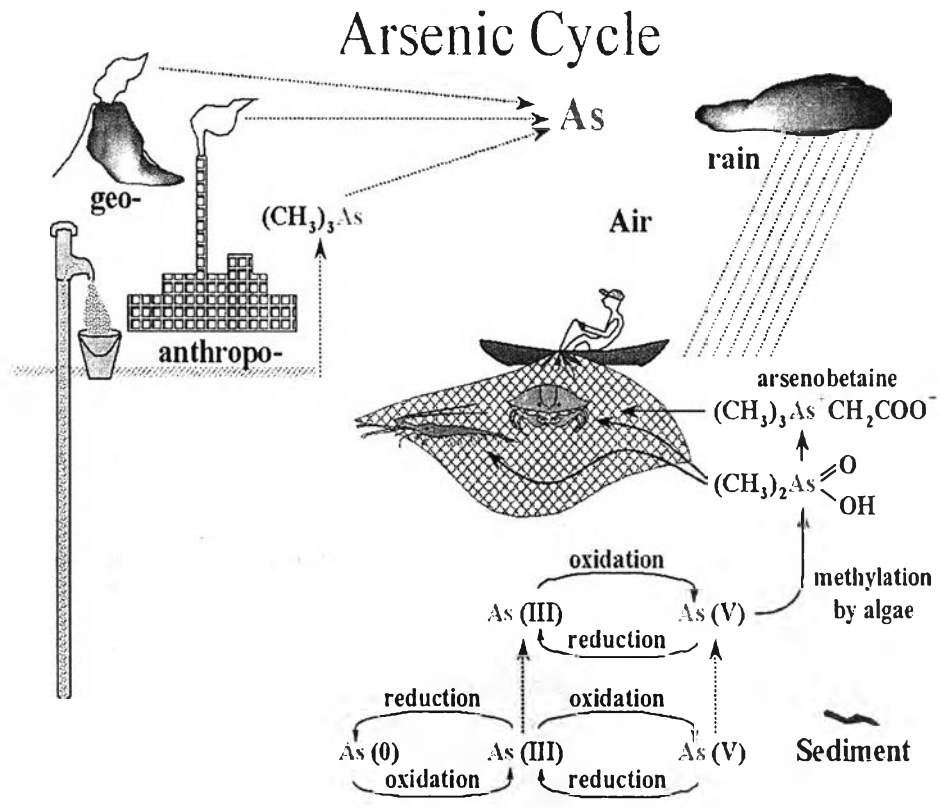
ในรายที่ได้รับสารหนูไม่มากพอที่จะทำให้เกิดอาการเฉียบพลัน แต่ได้ทีละน้อย จนมีจำนวนมากพอที่จะทำให้เกิดโรค อาการทั่วไป ผู้ป่วยมีอาการอ่อนเพลีย ปวดเมื่อยกล้ามเนื้อ มีอาการชาตามปลายมือ ปลายเท้า (stocking and glove distribution) ไม่มีแรงเดิน เดินเท้าลากเนื่องจากปลายเท้าตก กล้ามเนื้อลีบลง (polyneuritis of sensory and motor nerve) พบเป็นโรคซีด (aplastic anemia) เนื่องจากสารหนูไปสะสมในผิวหนัง ผม และเล็บ

อาการทางผิวหนัง ผิวทั่วตัวดำคล้ำ และมีจุดด่างขาวสลับดำ ทำให้มีลักษณะกระดำกระด่าง มีผู้เปรียบว่าเหมือนหยดน้ำฝนบนถนนฝุ่น (raindrops in the dust) พบได้ทั่วตัว

2.1.2 แหล่งกำเนิดและการแพร่กระจายสู่สิ่งแวดล้อม

สารหนูเป็นธาตุที่กระจายอยู่ทั่วไปในบรรยากาศ ดิน หิน แหล่งน้ำธรรมชาติ และสิ่งมีชีวิตต่างๆ แหล่งของสารหนูที่เข้าสู่สิ่งแวดล้อมนั้นเกิดได้จาก 2 กระบวนการ คือ จากกระบวนการทางธรรมชาติ และจากกิจกรรมของมนุษย์

<u>รูปที่ 2.1</u> วัฏจักรของสารหนู



ที่มา: Silver et al., 2002

2.1.2.1 กระบวนการทางธรรมชาติ

สารหนูเป็นธาตุที่เกิดในธรรมชาติ เป็นธาตุที่สมบูรณ์ในเปลือกโลก และเป็นสารประกอบของแร่มากกว่า 245 ชนิด ที่พบโดยทั่วไปคือเป็นองค์ประกอบของแร่ Arsenopyrite (FeAsS) การเคลื่อนตัวของสารหนูบนเปลือกโลก เกิดขึ้นได้ระหว่างที่มีการผุพังของหินหรือแหล่งแร่ เปลี่ยนสารหนูในรูปสารประกอบซัลไฟด์ไปเป็นสารหนูในรูปสารประกอบไตรออกไซด์ ซึ่งเข้าสู่วัฏจักรของสารหนูเป็นฝุ่น หรือการละลายในฝนลงสู่แม่น้ำ หรือท้องน้ำ ซึ่งทำให้

สารหนูสามารถเข้าสู่ห่วงโซ่อาหาร ซึ่งเป็นสาเหตุการแพร่กระจายในพืชและสัตว์ นอกจากนั้น การปะทุและการระเบิดของภูเขาไฟ และกิจกรรมของสิ่งมีชีวิตก็เป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ปลดปล่อยสารหนูเข้าสู่สิ่งแวดล้อม (Silver et al., 2002)

จุลินทรีย์พวก *Thiobacillus thiooxidant* ที่ใช้อิเลคตรอนในขบวนการหายใจ เมื่อแร่เหล่านี้สัมผัสกับอากาศให้กลายเป็นกรดกำมะถันทำให้สารหนูถูกทำให้ละลายออกมาปะปนอยู่ในแหล่งน้ำธรรมชาติ

ในวัฏจักรของสารหนู จุลินทรีย์มีความสำคัญในการทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่น ปฏิกิริยารีดักชั่น และพันธะโคเวาเลนต์ Arsenate เป็นสารประกอบสารหนูส่วนใหญ่ในน้ำทะเล สิ่งมีชีวิตในทะเล แพลงค์ตอนพืช สาหร่าย กุ้ง หอย และปลา (Knowles et al., 1983 ; Frankenberger , 2001 อ้างใน Silver et al., 2002) ดูดซับสารหนูเข้าสู่เซลล์ และเปลี่ยนเป็นสารประกอบอินทรีย์ เช่น MA , DMA โดยกระบวนการ Methylation และจากนั้น อาจเปลี่ยนรูปต่อไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสารหนูอินทรีย์ เช่น arsenosugar พบได้ในสาหร่ายทะเล และแพลงค์ตอนพืช และเปลี่ยนรูปเป็น arsenobetaine โดยสัตว์ทะเลต่อไป รูปที่ 2.1 และรูปที่2.4 (Francesconi and Edmonds, 1997)

2.1.2.2 กิจกรรมของมนุษย์

กิจกรรมของมนุษย์ ก็เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้สารหนูในสิ่งแวดล้อมเพิ่มปริมาณขึ้น กิจกรรมต่างๆเหล่านี้ ได้แก่ การทำเหมืองแร่ การถลุงโลหะ จากโรงงานผลิตพลังงานจากถ่านหิน และน้ำมันเชื้อเพลิง การใช้ปุ๋ยและยาฆ่าแมลงในการเกษตรที่มีสารหนูเป็นองค์ประกอบ การใช้สารหนูผสมในอาหารสัตว์ ยารักษาคนและยารักษาสัตว์ และมีการนำสารหนูมาใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆด้วย เช่น ใช้ทำวัตถุกึ่งตัวนำในงานด้านไฟฟ้า ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกหนัง เพื่อรักษาสภาพหนังสัตว์ ใช้เป็นน้ำยาถนอมรักษาเนื้อไม้ เป็นต้น ดังตารางที่ 2.3 และ ตารางที่ 2.4 แสดงปริมาณความเข้มข้นของสารหนูในน้ำทิ้งจากกิจกรรมประเภทต่างๆ และปริมาณสารหนูที่ออกสู่บรรยากาศ ตามลำดับ

ตารางที่ 2.3 ปริมาณความเข้มข้นของสารหนูในน้ำทิ้งจากกิจกรรมประเภทต่างๆ

ประเภทกิจกรรม	ความเข้มข้นของสารหนูในน้ำทิ้ง (mg/l)
โรงงานฟอกหนังสัตว์	0-3000
โรงงานปุ๋ยไนโตรเจน	0.1-0.8
โรงงานโลหะผสมตะกั่ว-สังกะสี	0.15-0.22
โรงงานโลหะผสมทังสเตน-โมลิบดินัม	0.9
โรงงานนิเกิล	0.04-1.4
เหมืองทังสเตน	0.2-1.35
โรงงานถลุงตะกั่ว	0.02-0.06
โรงงานดีบุก	0.5

ที่มา : National Academy of Science, 1977.

ตารางที่ 2.4 ปริมาณสารหนูที่ออกสู่บรรยากาศจากกิจกรรมประเภทต่างๆ

แหล่งที่ปล่อยสารหนู	ปริมาณสารหนู
เหมืองแร่	0.45 ตันต่อแร่ทองแดง ตะกั่ว สังกะสี เงิน ทอง หรือยูเรเนียม 1 ล้านตัน
การถลุงโลหะ	955 ตันต่อทองแดงที่ผลิตได้ 1 ล้านตัน 591 ตันต่อสังกะสีที่ผลิตได้ 1 ล้านตัน 364 ตันต่อตะกั่วที่ผลิตได้ 1 ล้านตัน
ถ่านหิน	1.4 ตันต่อการเผาถ่านหิน 1 ล้านตัน
น้ำมัน	5.2 กิโลกรัมต่อน้ำมัน 1 ล้านบาเรล

ที่มา : National Academy of Science, 1977.

2.1.2.3 สารประกอบของสารหนูในสิ่งแวดล้อม

สารหนูกระจายอยู่ทั่วไปในสิ่งแวดล้อม และสะสมอยู่ในพืช เช่น เห็ด ไลเคนส์ อยู่ในรูป arsenite (As^{3+}), arsenate(As^{5+}) และ dimethylarsinic acid (DMA), methylarsonic acid (MA)

ในสัตว์ สารหนูที่พบ คือ arsenobetaine(AsB) , DMA และ arsenoribosides ในไส้เดือน (Geiszinger et al., 1998) และในมดพบ As^{3+} , As^{5+} , DMA , AsB , MA และ trimethylarsine oxide (TMAO) (Kuehnelt et al., 1997)

ในสัตว์ทะเลพบสารหนูในรูป [(As^{3+}) และ (As^{5+})] ปริมาณเล็กน้อย แต่พบ AB , DMA , MA , TMAO , arsenocholine (AsC) , tetramethylarsonium ion (TMA^{+}) , arsenosugars และ arsenolipids ปริมาณมาก (Phillips, 1990)

2.1.2.4 สารหนูในสิ่งแวดล้อมทางทะเล

สารหนูที่ละลายอยู่ในน้ำทะเลนั้นจะอยู่ในรูป arsenate, arsenite, methylarsonic acid (MA) และ dimethylarsinic acid (DMA) ซึ่งสารประกอบเหล่านี้จะถูกดูดยึดอยู่กับสารแขวนลอยในน้ำทะเล มีผลต่อความเข้มข้นของสารหนูที่ละลายอยู่ในน้ำทะเล (World Health Organization, 2001)

สารหนูในน้ำทะเลจะมีการเปลี่ยนแปลงจากสารหนูอนินทรีย์กลายเป็นสารหนูอินทรีย์ โดยที่สารหนูเข้าแทนที่ไฮโดรเจน พบมากในบริเวณที่แสงส่องถึง โดยแพลงค์ตอนในบริเวณนั้น เปลี่ยนสารหนูไปเป็นสารประกอบ methylarsenic (Braman, 1983)

สารหนูที่ตรวจพบในดินตะกอนทะเลนั้น 70-90% จะเป็นสารหนูอนินทรีย์ ที่พบมากที่สุด คือ arsenate (Faust et al., 1993) สารประกอบของสารหนูในดินตะกอนจะขึ้นอยู่กับสภาพของดินตะกอน โดยในดิน และตะกอนดินที่มีสภาพเป็นกรด สารหนูจะจับกับเหล็กออกไซด์ แต่ในสภาพเป็นด่างจะจับกับหินปูน และในสภาพเป็นกลางจะจับกับแร่ดินเหนียว ทำให้เกิดสารประกอบชนิดต่างๆในดินตะกอน และมีผลต่อการละลายของสารหนูจากดินตะกอนสู่แหล่งน้ำ (กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์, 2545)

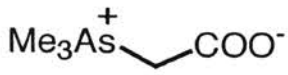
สารหนูโดยทั่วไป ในสิ่งมีชีวิตในทะเลนั้นเป็นสารหนูอินทรีย์ สารประกอบที่พบมากที่สุด คือ สารหนูอินทรีย์ >75% โดยอยู่ในรูป Arsenobetaine ซึ่งมีความเป็นพิษไม่มาก และที่พบปริมาณน้อย คือ tetramethylarsonium ion, arsenocholine, trimethylarsine oxide, dimethylarsenate และ arsenosugars สารหนูอนินทรีย์ เช่น arsenate และ arsenite (Geiszinger et al., 2002)

ปริมาณสารหนูสะสมในสิ่งมีชีวิต เช่น พืช และสัตว์ จะสูงกว่าปริมาณสารหนูในสิ่งแวดล้อมที่อาศัยอยู่ (Francesconi and Edmonds, 1994 อ้างใน McSheehy et al., 2003)

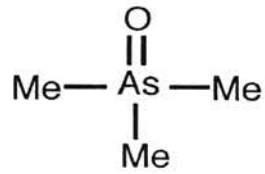
ตารางที่ 2.5 ความเข้มข้นของสารประกอบสารหนูที่พบในสิ่งมีชีวิตในทะเล

	Unit	Inorg(As)	Org(As)	% Inorg As	%Org As	References
Marine biological tissue						
Crayfish	µg/l wet weight	0.30	35.5	0.84	99.2	Howard A.G. and Campb
Mud crab	µg/l wet weight	0.05	1.9	2.56	97.4	Howard A.G. and Campb
King prawns		0.02	13.1	0.15	99.8	Howard A.G. and Campb
		Inorg(As)	**MA** **DMA**			
Macroalgae						
Pelagophycus porra	ng/g wet weight	3.45	5.36 10.6	17.8	82.2	Howard A.G. and Campb
Ligartina spinosa	ng/g wet weight	8.53	2.31 4.88	54.3	45.7	Howard A.G. and Campb
		As^{3+} **As^{5+}**	**MA** **DMA**			
Phytoplankton						
Sample 1	ng/g wet weight	63 30	5.9 490	15.8	84.2	Howard A.G. and Campb
Sample 2	ng/g wet weight	27 429	27 740	37.3	62.7	Howard A.G. and Campb
		Total As	**AsB** **AsC**			
Herring	µg/l wet weight	1.1	0.98 -	10.9	89	Howard A.G. and Campb
Haddock	µg/l wet weight	6.0	4.7 -	21.7	78.3	Howard A.G. and Campb
Shrimp	µg/l wet weight	7.2	0.58 5.2	19.7	80.3	Howard A.G. and Campb
		Total As	**Me_4As^+** **AsB** **AsC**			
Gastropod	µg/g dry weight	345.1	7.5 15.6 322	0	100	Francesconi et al., 1998

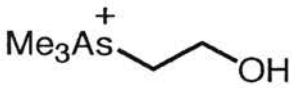
<u>รูปที่ 2.2</u> แสดงสูตรโครงสร้างของสารประกอบสารหนูในสิ่งแวดล้อมทางทะเล



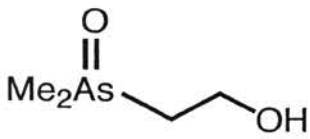
Arsenobetaine



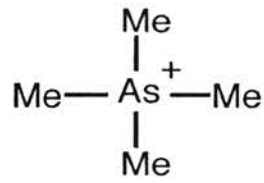
Trimethylarsine oxide



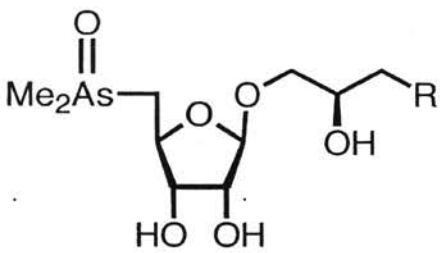
Arsenocholine



Dimethylarsinoylethanol

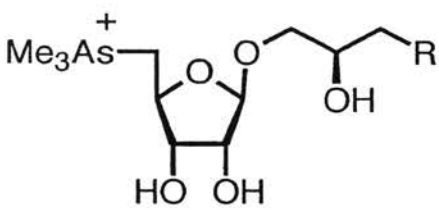


Tetramethylarsonium ion



Dimethylarsinoylribosides
(arsinoylsugars)

1. R=OSO_3H
2. R=OH
3. R=SO_3H
4. R=$OPO_3CH_2CHOHCH_2OH$



Trimethylarsonioribosides
(arsoniosugars)

5. R=OSO_3H
6. R=OH
7. R=SO_3H
8. R=$OPO_3CH_2CHOHCH_2OH$

หมายเหตุ : 1 = As-SugXIII , 2 = As-SugX , 3 = As-SugXII , 4 = As-SugXI

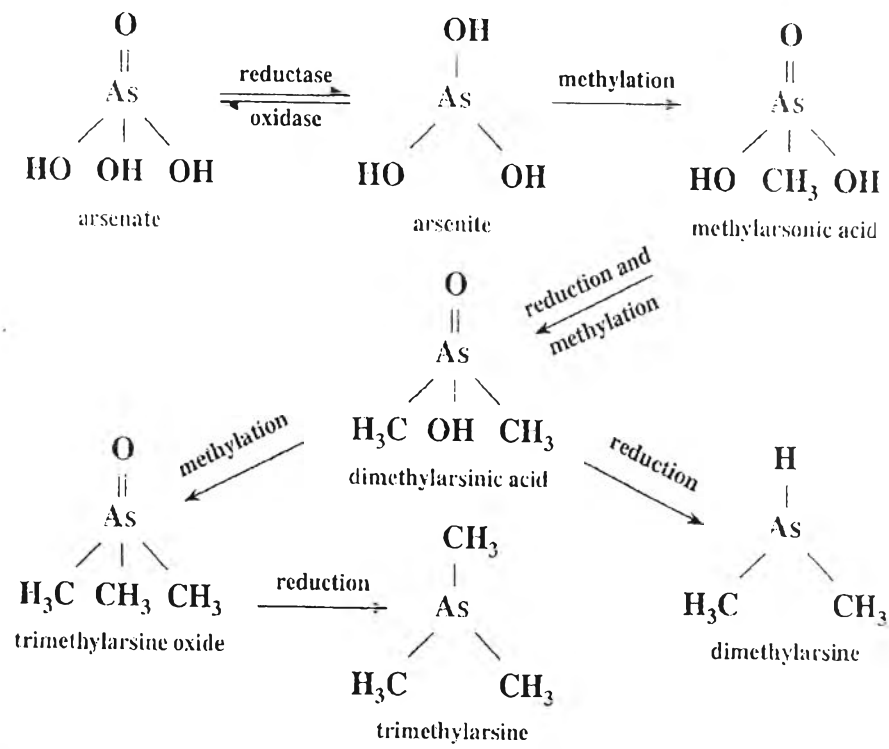
หอสมุดกลาง สำนักงานวิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.2.5 เมตาบอลิซึมของสารหนูโดยสิ่งมีชีวิต (metabolism by living organisms)

2.1.2.5.1 ปฏิกิริยารีดักชั่น และ biomethylation ของสารหนูอนินทรีย์

โดยแบคทีเรีย เช่น *Escherichia coli, Flavobacterium sp, Methanobacterium sp.* และ fungi เช่น *Aspergillus glaucus, Candida humicola* , สาหร่าย และสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม เช่น มนุษย์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 แบคทีเรียบางชนิด เช่น *Flavobacterium sp* เปลี่ยน arsenate ไปเป็น trimethylarsine ซึ่งเป็นก๊าซพิษ ขั้นตอนประกอบด้วย arsenate จะถูกรีดิวซ์ไปเป็น arsenite และจากนั้นผ่านการ methylate ไปเป็น methylarsonic acid (MA), dimethylarsinic acid (DMA) หรือ trimethylarsine oxide (TMAO) ต่อมาเกิดปฏิกิริยารีดักชั่น เกิดเป็น trimethylarsine

<u>รูปที่ 2.3</u> จุลินทรีย์เปลี่ยนแปลงสารหนูเป็นสารประกอบ methylarsenic



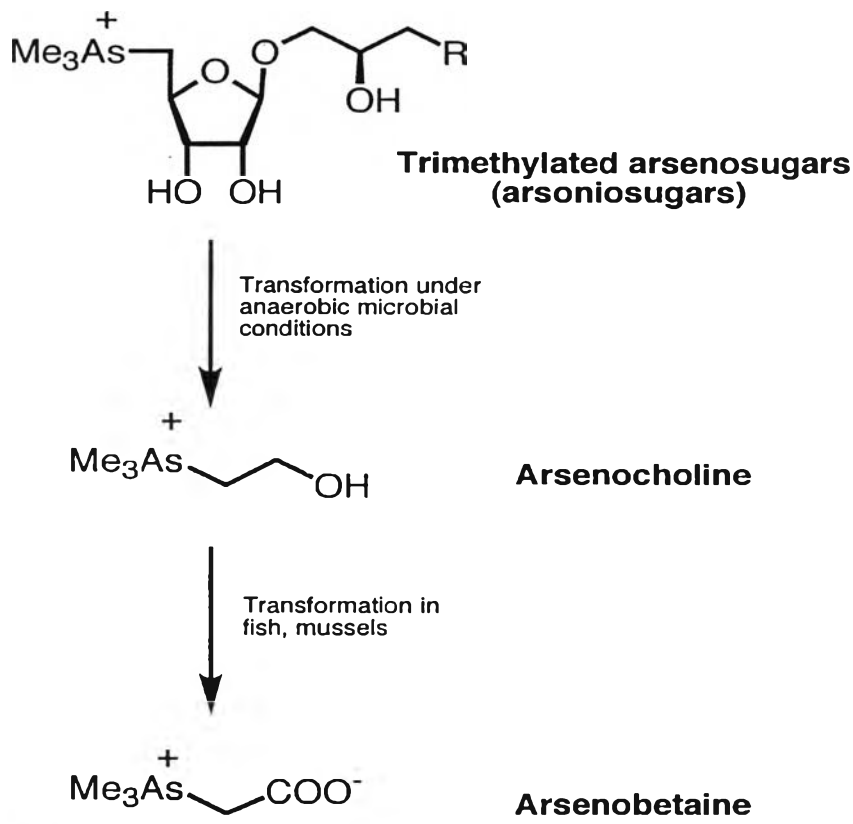
ที่มา : Silver et al., 2002

การศึกษาเมตาบอลิซึมของสารหนูในสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม พบว่าเมื่อสารหนูarsenate เข้าสู่ร่างกายของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม จะถูกรีดิวซ์ ไปเป็น arsenite และ methylate ไป

เป็น methylarsonic acid (MA), dimethylarsinic acid (DMA) หรือ trimethylarsine oxide (TMAO) (Cullen et al.,1984 ; Thompson,1993 อ้างใน Yoshida et al.,2001)

2.1.2.5.2 การเกิดของ arsenobetaine ในสัตว์ทะเล

<u>รูปที่ 2.4</u> A possible pathway for the biogenesis of arsenobetaine from trimethylated arsenosugars (arsoniosugars)



ที่มา : Francesconi et al., 1998

สารหนูรูป arsenosugars ที่พบในสาหร่าย อยู่ในรูป dimethylated arsinoyl (Me_2AsO-) ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของ ribosides ได้แก่ สารประกอบที่ 1-4 (รูปที่ 2.2) และ อีกหนึ่งชนิด คือ Trimethylated arsonio (Me_3As^+-) riboside (arsenosugar 5) รูปที่ 2.2 (Shibata and Morita, 1988)

การเกิด arsenobetaine ในสัตว์ทะเล เริ่มจาก Trimethylated arsenosugars เป็น precursors จุลินทรีย์ในสัตว์ทะเลสามารถเปลี่ยนรูปภายใต้สภาวะที่ไม่ใช้ออกซิเจน ไปเป็น arsenocholine (Francesconi et al., 1992b) ซึ่งสามารถเปลี่ยนรูปต่อไปเป็น arsenobetaine เช่นที่พบในปลา และหอยสองฝา เป็นต้น (Francesconi et al., 1989; Gailer et al., 1995)

2.1.2.6 ข้อกำหนดของปริมาณสารหนูในอาหารทะเล

หลายประเทศมีข้อกำหนดสำหรับการปนเปื้อนสูงสุดของสารหนูที่ยอมให้มีได้ในปลา และผลิตภัณฑ์ปลา คือ 1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (น้ำหนักเปียก) เช่น ในสิงค์โปร มาเลเซีย และ ออสเตรเลีย จากการศึกษาพบว่ามีสารหนู 0.3-26.22 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (น้ำหนักเปียก) ด้วย 66% ของตัวอย่างปลา และผลิตภัณฑ์ปลา มีสารหนูสูงกว่า 1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (น้ำหนักเปียก) ทำให้อาหารทะเลชนิดนั้นไม่สามารถจำหน่ายได้

ฮ่องกงได้กำหนดปริมาณสำหรับการปนเปื้อนสูงสุดของสารหนูที่ยอมให้มีได้ในปลา และผลิตภัณฑ์ปลา ไม่เกิน 6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (น้ำหนักเปียก) และ ไม่เกิน 10 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (น้ำหนักเปียก) สำหรับสัตว์น้ำที่มีเปลือก เช่น หอย กุ้ง ปู และอื่นๆ ซึ่งข้อจำกัดนี้ไม่ได้ระบุชนิดของสารหนู เพียงแต่กล่าวถึงปริมาณสารหนูโดยรวมเท่านั้น

จากการศึกษาผลิตภัณฑ์อาหารทะเล พบสารหนู 80% นั้นอยู่ในรูป AsB (Phillips, 1990 ; Larsen et al., 1993) ซึ่งความเป็นพิษน้อยมาก และการบริโภคอาหารทะเลไม่ปรากฏความเสี่ยงต่อสุขภาพของผู้บริโภค ทำให้หลายประเทศในยุโรปไม่ออกข้อกำหนดจำกัดปริมาณความเข้มข้นของสารหนูทั้งหมดในผลิตภัณฑ์อาหารทะเลนี้ อย่างไรก็ตาม มีรายงานในอาหารทะเลบางชนิด พบว่า มีปริมาณสารหนูชนิด AsB น้อยกว่า 50% ของสารหนูทั้งหมดในบางผลิตภัณฑ์ (Velez and Montoro, 1998) ดังนั้นจึงมีการศึกษาหาปริมาณสารหนูอนินทรีย์ และหาชนิดของสารหนูอันตราย (MA , DMA และ TMA^{+}) จึงมีความสำคัญ และควรทำการศึกษาเพิ่มเติม

ประเทศที่มีข้อกำหนดระดับสูงสุดหาการปนเปื้อนสารหนูที่มีแบ่งประเภทสารหนูออกเป็น สารหนูอนินทรีย์ในอาหารทะเล ได้แก่ ประเทศออสเตรเลีย และประเทศนิวซีแลนด์ (British Food Manufacturing Industries Research Association , 1993) โดยประเทศออสเตรเลียกำหนดให้มีปริมาณความเข้มข้นสารหนูอนินทรีย์ได้ไม่เกิน 1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (น้ำหนักเปียก)

ในสาหร่าย และในประเทศนิวซีแลนด์กำหนดสารหนูอนินทรีย์ ไม่เกิน 2 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (น้ำหนักเปียก) ในปลาและผลิตภัณฑ์ปลา และ (WHO, 1989)ได้มีการประเมินปริมาณสูงสุดของสารหนูที่ร่างกายสามารถรับได้โดยการบริโภคต่ออาทิตย์ต่อน้ำหนักร่างกาย (Provisional Tolerable Weekly Intake , PTWI) เป็น 15 ไมโครกรัมของสารหนูอนินทรีย์ ต่อ กิโลกรัมของน้ำหนักร่างกาย ต่อ สัปดาห์ ซึ่งหมายความว่า ถ้าคนหนัก 60 กิโลกรัม ควรบริโภคอาหารที่มีสารหนูไม่เกิน 900 ไมโครกรัมต่อสัปดาห์ หรือ 129 ไมโครกรัมต่อวัน

การออกกฎข้อกำหนดปริมาณความเข้มข้นของสารหนูอนินทรีย์ที่ยอมให้มีได้ในผลิตภัณฑ์อาหารทะเลแทนปริมาณสารหนูทั้งหมด เพราะสารหนูอนินทรีย์ เป็นรูปที่อันตราย สามารถแสดงส่งผลต่อสุขภาพ และมีความเสี่ยงต่อประชาชนที่บริโภคอาหารทะเล

2.1.2.7 การศึกษาการเปลี่ยนรูปของสารหนูในอาหารทะเล

ผลิตภัณฑ์อาหารทะเลเป็นแหล่งของโปรตีน กรดไขมันไม่อิ่มตัว วิตามิน B, D, A และแร่ธาตุ เช่น แคลเซียม ฟอสฟอรัส เหล็ก อาหารทะเลยังเป็นแหล่งสะสมโลหะที่ไม่พึงประสงและอาจจะเป็นพิษต่อมนุษย์ หนึ่งในโลหะเหล่านั้น คือ สารหนู ที่พบมากในอาหารทะเล

ขบวนการประกอบอาหารส่วนใหญ่ เป็นขบวนการใช้อุณหภูมิสูง หรือความร้อนนำไปสู่การย่อยของสารอาหาร การออกซิไดส์ของวิตามิน และไขมัน การละลายของวิตามินแร่ธาตุและโปรตีน รวมถึงสารหนูซึ่งมีอยู่ในอาหารทะเลด้วย

การศึกษาการเปลี่ยนรูปทางเคมีของสารหนู ในอุณหภูมิสูง ทำการศึกษาโดยนำสารละลายของ AsB , DMA , MA ให้ความร้อนใช้อุณหภูมิที่ 160 องศาเซลเซียส 30 นาที และ 24 ชั่วโมง พบว่า AsB เปลี่ยนไปเป็น TMAO และ TMA^{+} , DMA ไปเป็น MA และ MA ไปเป็น As^{3+} และ As^{5+} แต่เมื่อนำตัวอย่างของอาหารทะเลจริงมาทำการทดลองในแนวเดียวกัน พบว่าไม่มีการเปลี่ยนรูป เพราะปริมาณน้ำที่มีอยู่ในอาหารทะเลป้องกันการสลายตัวของสารหนู จากอุณหภูมิที่สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปของสารหนูได้ (Van Elteren และ Slejkovec , 1997) ต่อมา Martinez และคณะ (2001) ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการปรุงอาหารต่อการเปลี่ยนรูปทางเคมี สารประกอบของสารหนูอินทรีย์ในอาหารทะเล ในตัวอย่าง ปลาต่าง ๆ ขณะดิบและหลังปรุงโดยวิธี อบ ทอด และ ย่าง เมื่อนำไปปรุงที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ปรากฏมีสารหนูชนิดใหม่เกิดขึ้นเนื่องจากการให้ความร้อนโดยตรง เกิดการเปลี่ยนหมู่ carboxyl ของ AsB เป็น TMA^{+}และ TMAO

การศึกษากระบวนการหมักสิ่งมีชีวิตในทะเลที่มีสารหนูปนเปื้อนอยู่ โดยจุลินทรีย์ทำหน้าที่ ย่อย เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีในตัวปลา ซึ่งจุลินทรีย์ที่พบในกระบวนการหมักเป็นจุลินทรีย์ที่ชอบเกลือ ประกอบด้วย *Pediococcus halophilus* , *Staphylococcus sp.* , *Bacillus sp.* , *Coryneform* , *Pseudomonas sp.* , *Halococcus sp.* , *Micrococcus sp.* , *Vibrio sp.* , *Achromobacter sp.* , *Flavobacterium sp.* , *Streptococcus sp.* , *Lactobacillus sp.* , *Halobacteruim sp.* ซึ่งจุลินทรีย์ *Flavobacterium sp.*นี้ มีการศึกษาพบว่า เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงรูปของสารหนู

Pongraiz, 1998 ได้ทำการศึกษาสารประกอบของสารหนูในดิน โดยใช้เทคนิค HPLC-ICP-MS หาสารประกอบของสารหนู เช่น arsenate, arsenite, MA, DMA, AsB และ AsC ใน

ดิน จากการวิเคราะห์ พบว่า จุลินทรีย์ *Flavobacterium sp.* ซึ่งพบในกระบวนการหมัก มีบทบาทในการเปลี่ยนรูปของสารหนูในดิน จาก arsenate ถูกรีดิวซ์ ไปเป็น arsenite ต่อมาการเปลี่ยนรูปเกิดโดยกระบวนการ methylate จาก arsenite ไปเป็น MA และ DMA จากนั้นถูกรีดิวซ์ไปเป็น arsine ในรูปที่เป็นก๊าซ เข้าสู่บรรยากาศ (Cullen และ Reimer ; 1989)

ในประเทศแถบเอเชีย โดยเฉพาะเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ อาหารทะเลนับเป็นแหล่งอาหารที่สำคัญและ การแปรรูปของอาหารทะเลมีมาก เช่น อาหารกระป๋องในรูปการทำเค็มแบบตากแห้ง และการแปรรูปในกระบวนการหมัก เช่น น้ำปลา น้ำบูดู ไตปลา และกะปิ กระบวนการต่างๆเหล่านี้ จะมีผลทำให้สารประกอบของสารหนูเกิดการเปลี่ยนรูป โดยใช้ความร้อน ส่วนกระบวนการหมักเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับแบคทีเรีย จึงเป็นที่น่าสนใจว่า สารประกอบของสารหนู Arsenobetaine ที่พบเป็นส่วนใหญ่ในอาหารทะเล จะมีการเปลี่ยนเป็นชนิดอื่นหรือไม่ และการปนเปื้อนของสารหนูในอาหารหมักจากทะเล เป็นสารหนูอินทรีย์ และสารหนูอนินทรีย์มีความแตกต่างกันเป็นสัดส่วนที่จะก่อให้เกิดอันตรายต่อผู้บริโภคหรือไม่ มีปริมาณต่างกันอย่างไร โดยนำการวิเคราะห์แบบ speciation เข้ามาเกี่ยวข้องในการตรวจวัด โดยใช้การสกัดด้วยคลอโรฟอร์ม เมธานอล น้ำ และกรดอ่อน เพื่อที่จะแยกสารประกอบกลุ่มใหญ่ออก การแยกนั้นใช้เครื่องตรวจ เช่น Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry (HG-AAS), Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry (ICP-MS) และInductively Coupled Plasma-Atomic Fluorescence Spectrometry (ICP-AFS)

2.1.2.9 แนวโน้มของอาหารหมักกับเศรษฐกิจไทย

อาหารหมักจากสัตว์ทะเล เป็นผลิตภัณฑ์อาหารที่นิยมบริโภคกันมากในแถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ โดยใช้เป็นส่วนประกอบของอาหาร ใช้ปรุงแต่งอาหารให้รสชาติดีขึ้น และจัดเป็นแหล่งอาหารโปรตีนที่สำคัญ ที่ได้จากการบริโภคประจำวัน เช่น น้ำปลา กะปิ น้ำบูดู ไตปลา เป็นต้น ซึ่งน้ำปลาและกะปิเป็นผลิตภัณฑ์ที่ใช้บริโภคภายในประเทศ และเป็นอุตสาหกรรมหลักที่ส่งออก ทำรายได้ให้ประเทศเป็นจำนวนมาก ส่วนน้ำบูดูและไตปลาเป็นอุตสาหกรรมในครัวเรือน และใช้แค่บริโภคภายในประเทศ ยังไม่มีการส่งออกนอกประเทศ

คนไทยใช้น้ำปลาปรุงอาหารแทบทุกชนิด โดยเฉลี่ยคนไทยมีอัตราการบริโภคน้ำปลา 20 มิลลิลิตรต่อคนต่อวัน หรือ เทียบเท่าปริมาณการบริโภคน้ำปลาในแต่ละครัวเรือนประมาณเดือนละ 2 ขวด การผลิตน้ำปลาเริ่มจากอุตสาหกรรมในครัวเรือนแล้วค่อยๆขยายกิจการเป็นอุตสาหกรรมขนาดกลาง และอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ดังจะเห็นได้จากตารางที่ 2.6 แสดงให้เห็นการเจริญเติบโตของอุตสาหกรรมน้ำปลาไทยมีปริมาณเพิ่มขึ้นมาโดยตลอด ปริมาณที่ผลิตส่วนใหญ่จะใช้ภายในประเทศมีเพียง 72.5% ซึ่งแม้ว่าจะมีปริมาณการส่งออกไม่มากแต่สามารถนำรายได้เข้าสู่ประเทศปีละหลายร้อยล้านบาท

<u>ตารางที่ 2.6</u> แสดงปริมาณและมูลค่าการบริโภคและการส่งออกของน้ำปลาภายในประเทศและต่างประเทศ

เครื่องชี้ที่สำคัญ	**2544**	**2545**	**2546**	**2547**
การผลิต(พันลิตร)	470,500	528,500	547,000	570,000
อัตราการเปลี่ยนแปลง (%)	4.5	12.3	3.5	4.2
ปริมาณการบริโภคในประเทศ (พันลิตร)	339,650	376,590	396,000	425,000
อัตราการเปลี่ยนแปลง (%)	1.9	10.9	5.2	7.3
มูลค่าการบริโภคในประเทศ(ล้านบาท)	5,245	5,885	6,030	6,300
อัตราการเปลี่ยนแปลง (%)	7.0	12.2	2.5	4.5
ปริมาณการส่งออก (พันลิตร)	30,949	31,741	34,928	38,000
อัตราการเปลี่ยนแปลง (%)	7.6	2.6	10	8.8
มูลค่าการส่งออก(ล้านบาท)	836	798	834	920
อัตราการเปลี่ยนแปลง (%)	19.0	4.6	4.6	10.3

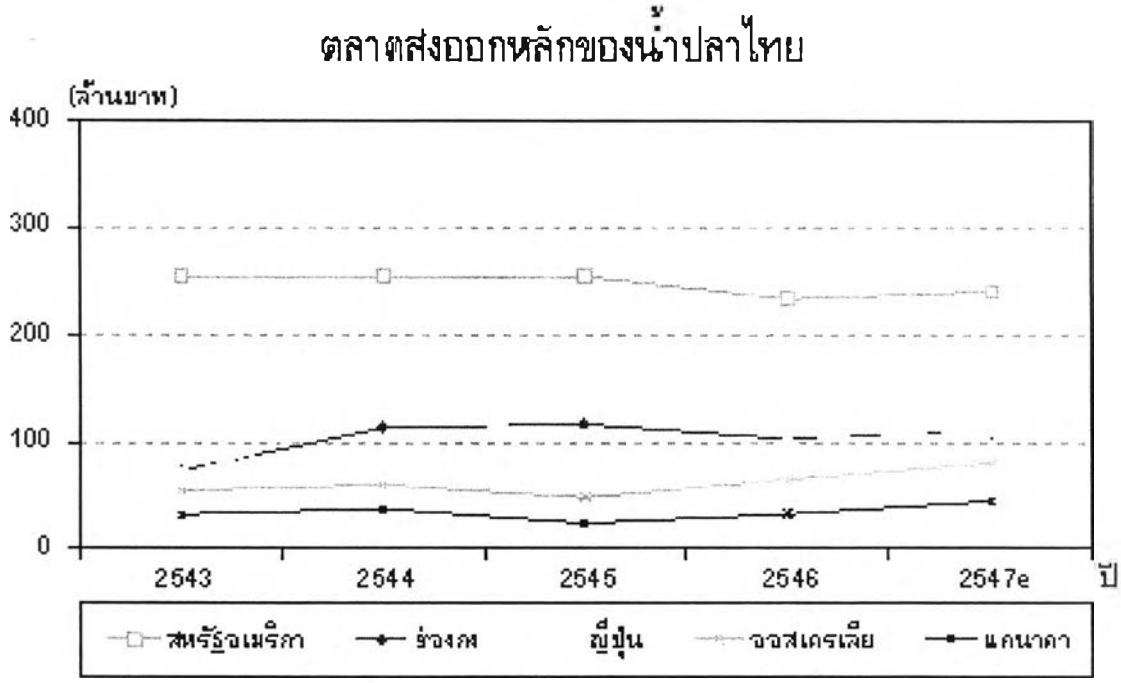
ที่มา : 1/ ประมาณการโดยสำนักงานวิจัยธุรกิจ บมจ.ธนาคารกรุงไทย

2/ กระทรวงพาณิชย์

ตลาดหลักของน้ำปลาไทย ได้แก่ สหรัฐอเมริกา ตลาดรอง ได้แก่ ฮ่องกง ญี่ปุ่น ออสเตรเลีย และ แคนาดา การส่งออกน้ำปลามีการขยายตัวอย่างต่อเนื่อง ตั้งแต่ปี 2543 ถึง ปี 2547 เพราะการขยายตัวของธุรกิจร้านอาหารไทย และกระแสความนิยมในเรื่องอาหารสุขภาพ โดยเฉพาะ

ตลาดออสเตรเลีย และแคนาดาขยายตัวถึงร้อยละ 31.9 และ 34.4 ตามลำดับ จากรูปที่ 2.5 แสดงให้ภาพตลาดส่งออกหลักของน้ำปลาไทย

รูปที่ 2.5 ตลาดส่งออกหลักของน้ำปลาไทย



ที่มา : กระทรวงพาณิชย์

หมายเหตุ : e = ประมาณการโดยสำนักงานวิจัยธุรกิจ บมจ.ธนาคารกรุงไทย

2.2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ng และคณะ (2003) ศึกษาสาเหตุของปัญหาสุขภาพประชาชนจากสารหนูในแหล่งน้ำ พบว่า ประชาชนผู้ซึ่งได้รับระดับสารหนูมากกว่า 50 ไมโครกรัมต่อลิตรในน้ำดื่ม จะเสี่ยงต่อการเป็นมะเร็งสูงถึง 1ใน 100 ซึ่งองค์การอนามัยโลก (World Health Organization, WHO) ได้กำหนดมาตรฐานของสารหนูในน้ำดื่มไม่เกิน 10 ไมโครกรัมต่อลิตร และประเทศออสเตรเลีย ไม่เกิน 7 ไมโครกรัมต่อลิตร Rodriguez และคณะ (2002) พบว่า สารหนูอยู่ในสิ่งแวดล้อม มีทั้งที่เป็นสารหนูอนินทรีย์ (inorganic arsenic) เช่น As^{5+}, As^{3+} และสารหนูอินทรีย์ (organic arsenic) เช่น methylarsonic acid (MA), dimethylarsinic acid (DMA) , arsenobetaine (AsB) , arsenocholine (AsC) และ arsenosugars ชนิดของสารหนูแสดงความเป็นพิษที่แตกต่างดังนี้ As^{3+}> As^{5+}> MA > DMA > AsC > AsB (ตารางที่ 2.2) และจากการที่สารหนูมีชนิดที่แตกต่างกัน เนื่องจากการเปลี่ยนรูป โดยการเมตาบอลิซึมในสิ่งมีชีวิต เชื่อกันว่าเป็นวิธีของสิ่งมีชีวิตที่จะกำจัดสารหนูที่เป็นพิษโดยการเปลี่ยนให้อยู่ในรูปอื่นที่เป็นพิษน้อยกว่า เช่น จาก As^{3+} ⟶ As^{5+} ⟶ MA และ DMA ⟶ AsC + Arsenosugar (พบในพืช) และ AsB (พบในสัตว์) AsB ส่วนใหญ่ พบมากในอาหารทะเล และจากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการปรุงอาหารต่อการเปลี่ยนรูปทางเคมี ชนิดของสารหนูอินทรีย์ในอาหารทะเล ในตัวอย่างปลาต่าง ๆ ขณะดิบและหลังปรุงโดยวิธี อบ ทอด และ ย่าง เมื่อนำไปปรุงที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ปรากฏมีสารหนูชนิดใหม่เกิดขึ้นเนื่องจากการให้ความร้อนโดยตรงสามารถเปลี่ยนหมู่ carboxyl ของ AsB เป็น tetramethylarsonium ion (TMA^{+})และ trimethylarsine oxide (TMAO) จากรายงานของ Martinez และคณะ (2001) ต่อมา Feldmann และคณะ (2003) ทำการศึกษาปริมาณสารหนู พบว่า สารหนูขับออกทาง ปัสสาวะและอุจจาระของแกะที่กินสาหร่ายที่มีสารหนูอยู่ถึง 74±4 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (น้ำหนักแห้ง) พบว่าสารหนูที่แกะกินมีปริมาณ 35±6 มิลลิกรัม จะขับออกทางอุจจาระ 13±10 เปอร์เซ็นต์ และส่วนใหญ่ขับออกทางปัสสาวะประมาณ 86 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งส่วนใหญ่ขับออกมาในรูป DMA (60±22เปอร์เซ็นต์) และส่วนน้อยเป็น dimethylarsinoylethanol (DMAE),MA, TMA^{+}, As^{5+} และระบุไม่ได้อีก 7 ชนิด ซึ่งชนิดของสารหนูเหล่านี้ไม่มีอยู่ในสาหร่ายที่แกะกิน แสดงว่าสารหนูในสาหร่าย สามารถถูกเมตาบอไลซ์ได้ในแกะ และจากการศึกษาของ Ram และคณะ (2002)ให้ผลเช่นเดียวกัน พบว่า เมื่อทำการทดลองให้มนุษย์บริโภคปลา herring ที่มีสารหนูส่วนใหญ่เป็น AsB จะถูกเปลี่ยนเป็น DMA และขับออกมาทางปัสสาวะ ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่ากระบวนการเมตาบอลิซึมสารหนูในสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมมีลักษณะคล้ายคลึงกัน