

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยบูรพา  
ต.แสนสุข อ.เมือง จ.ชลบุรี 20131

การหาปริมาณและชนิดของสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในดินตะกอน  
บริเวณเศรษฐกิจ ตามแนวชายฝั่งทะเลภาคตะวันออกของประเทศไทย  
Determination and Characterization of Petroleum Hydrocarbons in the  
Sediment of Economic Areas along the Eastern Coast of Thailand.

อรุณี เทอดเทพพิทักษ์

BK 00480๗๑

26 ส.ค. 2552

249231

เริ่มบริการ  
31 ส.ค. 2552

พศ. 2542

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยบูรพา

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จลงได้ โดยได้รับทุนอุดหนุนจากงบประมาณแผ่นดินปี พศ. 2540  
ข้าพเจ้าขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้ และขอขอบคุณ นางสาวพัชรินทร์ สมุทรเสน ที่มีส่วนช่วย  
เหลือในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

อรุณี เทอดเทพพิทักษ์

ธันวาคม 2542

การหาปริมาณและชนิดของสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในดินตะกอน  
บริเวณเศรษฐกิจตามแนวชายฝั่งทะเลภาคตะวันออกของประเทศไทย

Determination and Characterization of Petroleum Hydrocarbons in the Sediment of  
Economic Areas along the Eastern Coast of Thailand.

บทคัดย่อ

ตัวอย่างดินตะกอนผิวหน้าที่เก็บจากบริเวณชายฝั่งจังหวัดชลบุรีถึงจังหวัดระยอง ได้แก่ สถานีสะพานปลา(อ่างศิลา) แหลมแท่น( ชายหาดบางแสน ) ศรีราชา (ท่าเทียบเรือไปเกาะสีชัง) แหลมฉบัง ชายหาดพัทยา ในจังหวัดระยอง ได้แก่ สถานีบริเวณนิคมอุตสาหกรรมมาบตาพุด บริเวณชายหาดปากน้ำ และบริเวณชายหาดสวนสน ทำการเก็บตัวอย่างในเดือนกุมภาพันธ์ และ เดือนพฤศจิกายน พ.ศ. 2542 ปริมาณสารอินทรีย์สกัด โดยวิธี soxhlet ด้วยไดคลอโรมีเทน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง อยู่ในช่วง 354 - 1,293  $\mu\text{g}/\text{g}$  dry weight sediments พบปริมาณสูงสุดที่ สถานีศรีราชา n-alkanes ประกอบด้วยคาร์บอนตั้งแต่  $\text{C}_{14}$ -  $\text{C}_{34}$  โดยการใช้ดัชนี non-biomarker และ GC-MS-SIM  $m/z = 191$  และ 218 เปรียบเทียบกับตัวอย่างน้ำมันดิบประกอบการพิจารณา พบการปนเปื้อนของปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในทุกตัวอย่างที่วิเคราะห์

## สารบัญ

บทที่	หน้า
1. บทนำ	
1.1 คำนำ	1
1.2 ชนิดของน้ำมัน	2
1.3 คุณสมบัติของน้ำมัน	3
1.4 กระบวนการ weathering	3
1.5 เอกสารวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2. วิธีดำเนินการทดลอง	
2.1 สถานที่เก็บตัวอย่าง	9
2.2 สารเคมี	10
2.3 การเตรียมตัวอย่าง	11
2.4 การสกัดและแยกส่วน	11
2.5 คาปิลารีแกสโครมาโทกราฟี และแมสสเปคโตรเมตรี	11
3. ผลการทดลองและอภิปรายผล	13
บรรณานุกรม	27
ภาคผนวก 1   คุณสมบัติของน้ำมันดิบบางชนิด	30
ภาคผนวก 2   คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์น้ำมัน	31
ภาคผนวก 3   ช่วงจุดเดือด และการบ่อนอะตอม ในส่วนที่กลั่นได้จากน้ำมันดิบ	32

## บัญชีตาราง

ตาราง	หน้า
3.1 ไฮโดรคาร์บอนพารามิเตอร์ของดินตะกอนผิวหน้า บริเวณชายฝั่งทะเลจังหวัดชลบุรีถึงระยอง	13

## บัญชีรูป

		หน้า
รูป 1.1	กระบวนการที่เกิดขึ้นหลังจากน้ำมันรั่วไหล	4
รูป 1.2	ระดับการถูกทำลายขององค์ประกอบสารในน้ำมันที่เกิดจากกระบวนการสลายทางชีวภาพ	5
รูป 2.1	สถานีเก็บตัวอย่างดินตะกอน บริเวณชายฝั่งทะเลเมืองชลบุรีถึงระยอง	9
รูป 3.1	โครมาโทแกรม ของตัวอย่างน้ำมันดิบ คูเวต บาเรน และทาพิส	15
รูป 3.2	โครมาโทแกรม ของผลิตภัณฑ์ น้ำมัน Diesel , Fuel Oil และ Kerosene	16
รูป 3.3	โครมาโทแกรม ของตัวอย่างดินตะกอน สถานีสะพานปลา( อ่างศิลา ) แหลมแท่น และศรีราชา	18
รูป 3.4	โครมาโทแกรม GC-MS-SIM(m/z = 85) ของตัวอย่างน้ำมันดิบ คูเวตและบาเรน	19
รูป 3.5	โครมาโทแกรม GC-MS-SIM(m/z = 85) ของตัวอย่างดินตะกอน สถานีสะพานปลา( อ่างศิลา ) แหลมแท่น และศรีราชา	20
รูป 3.6	โครมาโทแกรม GC-MS-SIM(m/z = 191) ของตัวอย่างน้ำมันดิบ คูเวต บาเรน และน้ำมันดีเซล	22
รูป 3.7	โครมาโทแกรม GC-MS-SIM(m/z = 218 ) ของตัวอย่างน้ำมันดิบ คูเวต บาเรน และน้ำมันดีเซล	23
รูป 3.8	โครมาโทแกรม GC-MS-SIM(m/z = 191) ของตัวอย่างดินตะกอน สถานีสะพานปลา( อ่างศิลา ) แหลมแท่น และศรีราชา	24
รูป 3.9	โครมาโทแกรม GC-MS-SIM(m/z = 218) ของตัวอย่างดินตะกอน สถานีสะพานปลา( อ่างศิลา ) แหลมแท่น และศรีราชา	25

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 คำนำ

จากการประเมินของ National Academic of Science ( 1 ) ในปี ค.ศ 1985 ปริมาณการรั่วไหลของปิโตรเลียม รวมถึงน้ำมันดิบ แก๊สธรรมชาติ และผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ลงสู่ทะเล 3.2 ล้านเมตริกตันต่อปี ในจำนวนนี้ มาจากการขนส่งเพื่อขนถ่ายน้ำมัน การขุดเจาะหาเชื้อเพลิง และกิจกรรมการขนส่งสินค้าทางทะเลรวม 47% มาจากของเสียอุตสาหกรรมและชุมชน 22% จากกิจกรรม โรงกลั่น และ ผลิตน้ำมัน 4.5% และอื่น ๆ อีก 26.5% เช่น กระบวนการธรรมชาติ การพังทลาย กระบวนการย่อยสลายเน่าเปื่อยของซากสิ่งมีชีวิต และจากบรรยากาศ เป็นต้น ซึ่งเป็นผลจาก การเผาไหม้ปิโตรเลียมของเครื่องยนต์ รถยนต์ หอกลับ ไฟป่า อื่น ๆ เข้าสู่ บรรยากาศ และในที่สุดจะถูกชะล้างโดยน้ำฝนลงสู่ทะเล

การปนเปื้อนของน้ำมันมีผลในทางทำลายสภาวะแวดล้อมทางทะเลอย่างมาก ส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศวิทยา และทรัพยากรชีวิตในทะเลเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีการทำลายห่วงโซ่อาหาร โดยทำให้เกิดพิษต่อสาหร่าย แพลงค์ตอน เป็นอันตรายต่อการเคลื่อนไหวของสิ่งมีชีวิตโดยตรง ขัดขวางการสังเคราะห์แสง ของไฟโตแพลงตอน ( phytoplankton ) เป็นตัวกั้นการละลายของออกซิเจนในน้ำทะเล นอกจากนี้ อาจถูกดูดซับบนพื้นผิวต่าง ๆ เช่น ปะการัง ดินตะกอนใต้ทะเล เป็นต้น และอาจสะสมในร่างกายของสิ่งมีชีวิตในทะเล ซึ่งจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของยีน และหรือเป็นเหตุก่อเกิดมะเร็งในสิ่งมีชีวิตทางทะเล และสัตว์ชั้นสูง รวมถึงมนุษย์

พื้นที่บริเวณชายฝั่งทะเลตะวันออก เป็นภูมิภาคที่มีความสำคัญมากต่อการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศ เป็นที่ตั้งของโรงกลั่นน้ำมัน อุตสาหกรรมปิโตรเคมี นิคมอุตสาหกรรม ท่าเรือน้ำลึก โรงแรม ชุมชน ขนาดใหญ่ ซึ่งมีกิจกรรมที่เกี่ยวข้องกับปิโตรเลียมทั้งสิ้น

ความเจริญเติบโตในการตั้งถิ่นฐานบ้านเรือน การเพิ่มขึ้นของโรงงานอุตสาหกรรม ประชากร และกิจกรรมการเกษตรที่เพิ่มขึ้น เป็นต้น ส่งผลกระทบต่อการไหลบ่าของ ไฮโดรคาร์บอน เข้าสู่แหล่งรองรับสุดท้าย นั่นคือ น้ำทะเลและดินตะกอน นอกจากนั้น ยังรองรับ สารอินทรีย์ ของเสียอื่น ๆ จากแหล่งต่าง ๆ แพคเตอร์เหล่านี้ส่งผล ทำให้ไฮโดรคาร์บอน ในดินตะกอนค่อนข้างซับซ้อน

การมีสภาพแวดล้อมที่สวยงามตามธรรมชาติของบริเวณชายฝั่งทะเลตะวันออก จึงจัดเป็นทรัพยากรทางการท่องเที่ยว บริเวณดังกล่าวยังเป็นแหล่งเพาะเลี้ยง ดังนั้น การสำรวจปริมาณ และชนิดของปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน จะเป็นข้อมูล ในการบอก ถึงสภาพการปน

เปื้อนในบริเวณชายฝั่งทะเลภาคตะวันออกในปัจจุบัน และเป็นตัวชี้แนะแหล่งที่มา เพื่อสามารถหาแนวทางแก้ไข และป้องกันต่อไป

### วัตถุประสงค์

- เก็บรวบรวมรูปแบบโครมาโทแกรม ( Chromatographic Fingerprints ) ของตัวอย่างดินตะกอนผิวหน้า บริเวณเศรษฐกิจตามแนวชายฝั่งทะเลภาคตะวันออกของประเทศไทย
- หาปริมาณและชนิดของปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในดินตะกอน บริเวณเศรษฐกิจตามแนวชายฝั่งทะเล ภาคตะวันออกของประเทศไทย

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- เป็นข้อมูลพื้นฐานในการประเมินการรั่วไหลและแหล่งที่มาในอนาคต
- เป็นข้อมูลพื้นฐานในการวางแผนควบคุม การจัดการ และรักษาระบบนิเวศน์วิทยาบริเวณชายฝั่งทะเลภาคตะวันออก

### ขอบเขตการวิจัย

1. เก็บตัวอย่างดินตะกอนผิวหน้า บริเวณที่ตั้งของโรงกลั่นน้ำมันโรงงานเปโตรเคมีท่าเรือน้ำลึก นิคมอุตสาหกรรม แหล่งเพาะเลี้ยง และชายหาด ตามแนวชายฝั่งตั้งแต่จังหวัดชลบุรี ถึงระยอง ประมาณ 8 สถานี
2. นำมาสกัดด้วยวิธี soxhlet และเตรียมตัวอย่างรอการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแกสโครมาโทกราฟแมสสเปคโตรมิเตอร์ (GC/MS)
3. ทดลองหาสภาวะ ของการแยกและการวิเคราะห์ ที่เหมาะสมในการบันทึกรูปแบบโครมาโทแกรม (Fingerprint Chromatogram) ของสารมาตรฐาน ตัวอย่างน้ำมันดิบชนิดต่าง ๆ และผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน และทำการบันทึก รูปแบบโครมาโทแกรม ของตัวอย่างดินตะกอน โดยสภาวะและเงื่อนไขเดียวกับสารมาตรฐาน
4. วิเคราะห์ผล

## 1.2 ชนิดของน้ำมัน ( 2 )

### 1.2.1 น้ำมันดิบ ( crude oils )

น้ำมันดิบ ประกอบด้วยส่วนผสมที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอน ที่มีน้ำหนักโมเลกุล และโครงสร้างหลากหลาย ไฮโดรคาร์บอนแบ่งย่อยออกเป็น กลุ่มทางเคมีหลัก ๆ คือ พาราฟิน (paraffin) คือไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวที่คาร์บอนอะตอมจับด้วยพันธะเดี่ยว แนฟทีน (naphthenes ) คือไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวที่คาร์บอนอะตอมจับด้วยพันธะเดี่ยว แต่มีหน่วยของ



ไซคลิก (cyclic) และอะโรมาติก (aromatics) คือไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว นอกจากนั้น มีสารประกอบของกำมะถัน ไนโตรเจน ออกซิเจน วานาเดียม นิกเกิล และเกลือแร่ อื่น ๆ ปะปนในสัดส่วนต่าง ๆ กัน และสารประกอบเอสฟาลท์ ที่ไม่สามารถ ถูกกลั่นออกได้ คุณสมบัติของน้ำมันดิบหลายชนิดดังแสดงในภาคผนวก 1

### 1.2.2 ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม

เป็นผลิตภัณฑ์ ที่ได้มาจากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบซึ่งมีคุณสมบัติทางเคมี และกายภาพแตกต่างกันขึ้นกับ ชนิดของน้ำมันดิบและกระบวนการกลั่น ซึ่งจำแนกดังแสดงในภาคผนวก 2 จำนวนคาร์บอนที่มีในแต่ละผลิตภัณฑ์ และช่วงจุดเดือด ดังแสดงในภาคผนวก 3

## 1.3 คุณสมบัติของน้ำมัน (oils)

โดยทั่วไป จะจำแนกน้ำมันเป็น น้ำมันดิบ และผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมที่ได้จากการกลั่นด้วยเหตุที่ องค์ประกอบที่แตกต่างกันในน้ำมันดิบ และ ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ดังนั้น จึงมีคุณสมบัติและพฤติกรรม ที่แตกต่างกันเมื่ออยู่ในน้ำ และบนน้ำ

เมื่อน้ำมันรั่วไหล (spilled oil) ลงสู่ทะเล น้ำมันจะลอยและเริ่มแผ่กระจายไปบริเวณกว้าง ยกเว้น น้ำมันน้อยชนิดที่มีความหนาแน่นมากกว่าจะจมลง ซึ่งอัตราเร็วการแผ่กระจายขึ้นกับคุณสมบัติของน้ำมันแต่ละชนิด

### 1.3.1 กระบวนการธรรมชาติที่เกิดกับน้ำมันรั่วไหล

น้ำมันที่รั่วไหลลงสู่ทะเล บางส่วนระเหยไป บางส่วนละลายได้ในน้ำ ซึ่งสามารถถูกทำลาย โดยแบคทีเรียในน้ำทะเล บางส่วนกลายเป็น mouse ทำให้ความหนาแน่นน้ำมันสูงขึ้น ในที่สุดจะตกลงสู่พื้นทะเล เกิดการดูดซับ (sorption) ของสารไฮโดรคาร์บอนกับสสาร อนุภาคเล็ก ๆ เช่น clay, silt, sand เศษเปลือกหอย และสารอินทรีย์ เหล่านี้ จะช่วยการเกิดการตกตะกอน (sedimentation) พฤติกรรมของน้ำมันที่รั่วไหลลงสู่ทะเล ดังกล่าวข้างต้น ดังแสดง ในรูป 1.1

## 1.4 กระบวนการ weathering

น้ำมันที่รั่วไหลลงสู่ทะเล เกิดอนุกรมของกระบวนการที่เรียกว่า **weathering** ซึ่งจะ ทำให้คุณสมบัติ และพฤติกรรมของน้ำมันเปลี่ยนแปลง แพคเตอร์สำคัญที่ ส่งผลต่อ พฤติกรรมน้ำมัน คือ

- คุณสมบัติกายภาพของน้ำมันดิบ เช่น ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) ความหนืด (viscosity) การระเหย (volatility)
- องค์ประกอบและคุณสมบัติทางเคมีของน้ำมัน
- สภาวะแวดล้อมทางอุณหภูมิม เช่น สภาวะทะเล แสงอาทิตย์ อุณหภูมิอากาศ

- คุณสมบัติของน้ำทะเล เช่น ความตึงจำเพาะ กระแสน้ำ อุณหภูมิ แดดที่เร็ว สารอาหารปริมาณน้อย (nutrients) ออกซิเจนที่ละลาย และสารแขวนลอย (suspended solids) ในน้ำทะเล เป็นต้น

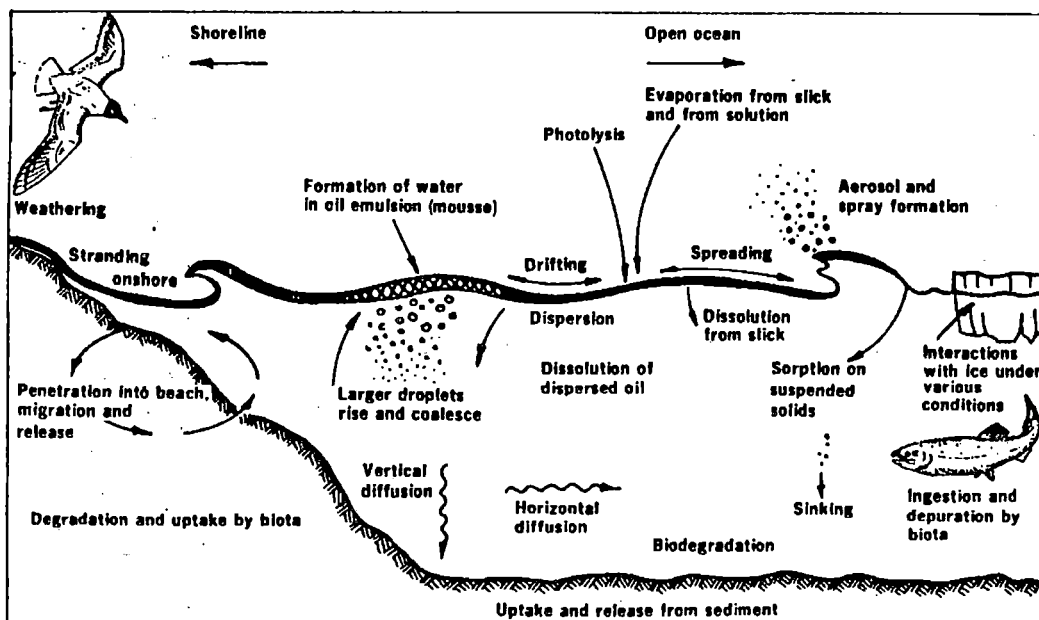
กระบวนการ **weathering** จำแนกย่อยเป็น

- การระเหย(evaporation)
- การละลาย(dissolution)
- การสลายทางชีวภาพ(biodegradation)
- การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีที่เนื่องจาก ออกซิเดชัน โฟโตออกซิเดชัน โพลีเมอร์ไลเซชัน และการปนเปื้อน

องค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจุดเดือดต่ำ จะระเหยไปก่อน สำหรับ องค์ประกอบที่ละลายได้ในน้ำ เรียงลำดับได้ดังนี้ คือ

สารประกอบเฮเทอโร > สารประกอบอะโรเมติก > ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว และภายในอนุกรมฮอโมโลกัส ( homologous ) เดียวกัน สารที่มีหมู่แทน ที่มากจะละลายในน้ำได้น้อยกว่า เช่น เรียงลำดับการละลายจากมากไปน้อยของ phenanthrene

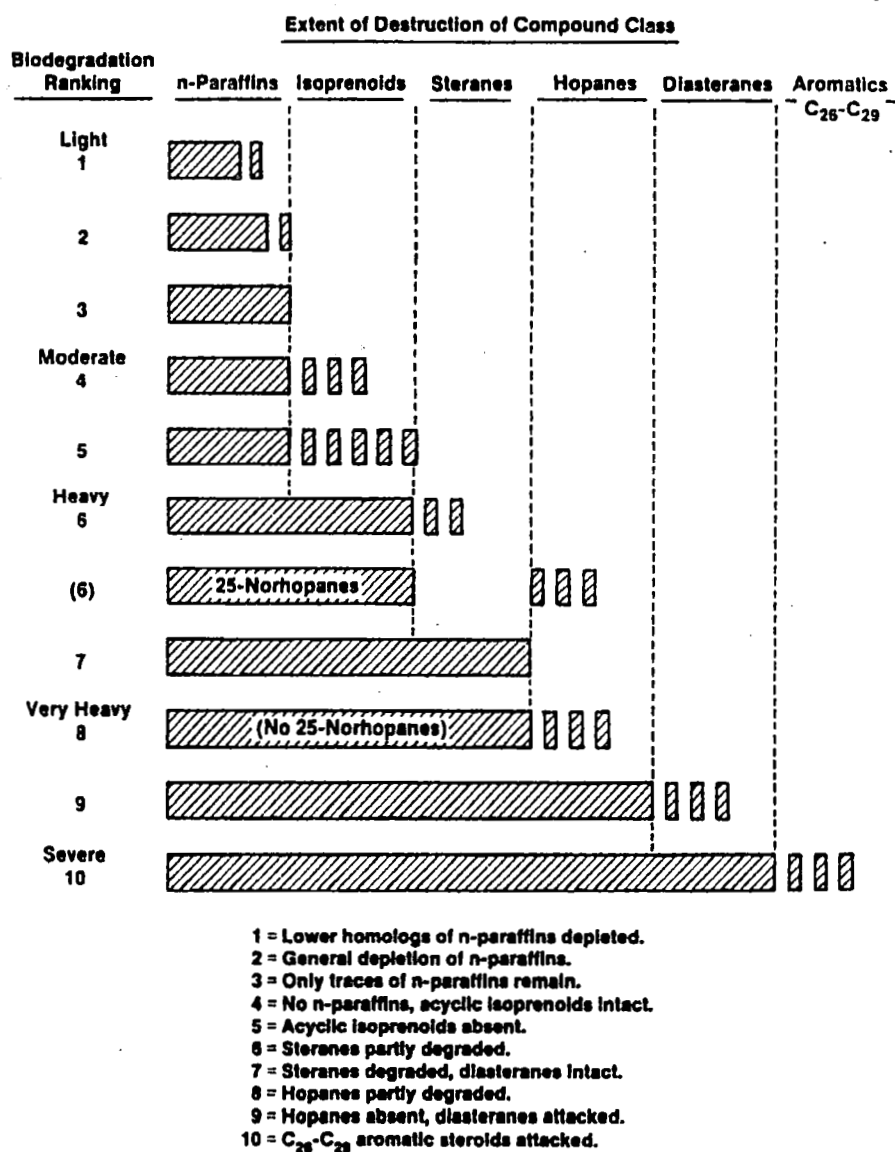
phenanthrene > C1- phenanthrene > C2- phenanthrene > C3- phenanthrene



รูป 1.1 กระบวนการที่เกิดขึ้นหลังจาก oil spilled ( 2 )

โดยพื้นฐาน สารประกอบเฮเทอโร และ สารประกอบอะโรเมติกที่มีกลุ่มแทนที่ต่ำ ๆ และ ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวที่มี น้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะละลายได้ในน้ำ

กระบวนการสลายทางชีวภาพ จะกำจัดไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรงก่อน ขึ้นต่อมาเป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวที่เป็นโซ่กิ่ง( branched )และไซคลิก( cyclic) ลำดับความยากง่ายของการสลายทางชีวภาพดังแสดงในรูป 1.2



รูป 1.2 ระดับการถูกทำลายขององค์ประกอบสารในน้ำมัน ที่เกิดจากกระบวนการสลายทางชีวภาพ ( 3 )

## 1.5 เอกสารวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในประเทศไทยได้มีผู้ศึกษาในลักษณะหาปริมาณ เป็นผลรวมในน้ำเป็นส่วนมาก ในดินตะกอนน้อยมาก ดังรายงานต่อไปนี้

เจริญ วัชรรังษี และคณะ ( 4 ) ศึกษาแหล่งความสกปรก ตามชายฝั่งทะเลด้านตะวันออกของอ่าวไทย รายงานว่า ปริมาณ grease และ oil ในน้ำ บริเวณชายฝั่ง จากสัตว์ที่บึง ถึงตราด มีปริมาณเฉลี่ย อยู่ในช่วง 0 - 19.8 ppm โดยมีค่าสูงสุดบริเวณหน้า เกาะแก้วพิสดาร และท่าเรือเพในปริมาณสูงถึง 10.4 ppm

วัชร ชาญกิตติคุณวงศ์ ( 5 ) ศึกษาพบว่าปริมาณปิโตรเลียมไฮโดร คาร์บอนในอ่าวไทยตอนบน ใน ช่วงฤดูน้ำหลาก(กันยายน 2526 ) มีค่าอยู่ในช่วง 0.172 - 0.826  $\mu\text{g} / \text{L}$  และโดยเฉลี่ยเท่ากับ 0.331  $\mu\text{g} / \text{L}$

เพ็ญใจ สมพงษ์ชัยกุล มนุวดี หังสพฤกษ์ และศุภวัตร ลี้ม ( 6 ) ได้ศึกษาค่าพื้นฐานของปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน ในอ่าวไทยตอนบน และชายฝั่งตะวันออก รายงานว่าปริมาณของ PAHs ในน้ำทะเล เปรียบ เทียบระหว่างฤดูแล้งและฤดูน้ำหลาก ไม่มีความแตกต่างกันนัยสำคัญ ค่าในฤดูแล้งเท่ากับ  $1.305 \pm 1.724 \mu\text{g} / \text{L}$  และในฤดูน้ำหลากเท่ากับ  $0.782 \pm 1.148 \mu\text{g} / \text{L}$  แต่จะแตกต่างกันนัยสำคัญ ณ บริเวณปากแม่น้ำ ค่า เฉลี่ย 2.937  $\mu\text{g} / \text{L}$  ในฤดูแล้ง และ 0.647  $\mu\text{g} / \text{L}$  ในฤดูน้ำหลาก และบริเวณฝั่งตะวันออก ของอ่าวไทยค่า เฉลี่ย 3.199  $\mu\text{g} / \text{L}$  และ 0.530  $\mu\text{g} / \text{L}$  ในฤดูแล้งและฤดูน้ำหลากตามลำดับ สำหรับตะกอนเท่ากับ  $0.234 \pm 0.455 \mu\text{g} / \text{g}$  และ  $0.096 \pm 0.055 \mu\text{g} / \text{g}$  ในฤดูแล้งและฤดูน้ำหลากตามลำดับ สัตว์ทะเลที่ศึกษามี ปลา 4 ชนิด พบปริมาณอยู่ในช่วงเท่ากับ 0.0012 - 0.589  $\mu\text{g} / \text{g}$  หอย 3 ชนิด พบในช่วง 0.059 - 2.376  $\mu\text{g} / \text{g}$

กัลยา วัฒนยากร ( 7 ) ศึกษาหาปริมาณไฮโดรคาร์บอนในตัวอย่างน้ำทะเลลึก 1 เมตร จากผิวน้ำ และ ในตะกอนผิวดินบริเวณอ่าวไทยตอนบนและตอนล่าง ระหว่าง เมษายน 2528 - พฤษภาคม 2529 รายงานค่าเฉลี่ยในน้ำ อ่าวไทยตอนบนและตอนล่าง 2.3  $\mu\text{g} / \text{L}$  และ 1.3  $\mu\text{g} / \text{L}$  ตามลำดับ ในดินตะกอนอ่าวไทยตอนบนและตอนล่าง มีค่าพิสัย 0.70 - 6.2  $\mu\text{g} / \text{g}$  และ .03 - 8.3  $\mu\text{g} / \text{g}$  ตามลำดับ

จุมพล สงวนสิน ( 8 ) ทำการศึกษาในน้ำและดินตะกอน บริเวณชายฝั่งจังหวัดระยอง เก็บแนว ชายฝั่ง ห่างฝั่ง 3 กม และ 10 กม ใน ปี พ.ศ 2537 จำนวน 27 สถานี ในตัวอย่างน้ำ ใช้เทคนิค Fluorescence Spectroscopy ค่าเฉลี่ย 1.39  $\mu\text{g} / \text{L}$  เทียบกับ Chrysene อยู่ในช่วง 0.05 - 11.84  $\mu\text{g} / \text{L}$  ในดินตะกอน วิเคราะห์โดย GC/FID พบ n-alkane ช่วง  $\text{C}_{16} - \text{C}_{34}$  เฉลี่ย 2.68  $\mu\text{g} / \text{g}$  dry weight ( 0.11 - 14.37  $\mu\text{g} / \text{g}$  dry weight, PAH 0.28  $\mu\text{g} / \text{g}$  dry weight

Maher et al และ Bagg et al ( 9 ) ที่ให้เห็นว่าความเข้มข้นสูงสุดของ Polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs ) ในตะกอนจะอยู่บริเวณชุมชน (PAHs) มีแหล่งกำเนิดจากแหล่ง ไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ กัน อยู่ในน้ำมันดิบ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการ กลั่นน้ำมัน และจาก ถ่านหิน ส่วนใหญ่เป็นสารก่อมะเร็ง นอกจาก นั้น เกิดจากการถลุงอลูมิเนียม ไฟป่าและการเผาไหม้

Matheson et al., (10) และ Eaton( 11 ) รายงานความ เข้มข้นของ PAH ในดินตะกอน สูงกว่า  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  ที่ท่าเรือซิดนีย์ ปริมาณความเข้มข้นที่พบใน lobsters ในปี 1982 สูงถึง  $78 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  น้ำหนักเปียก เมื่อเทียบกับค่าพื้นฐาน  $3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Kassim และ Simoneit ( 12 ) ศึกษาการปนเปื้อนดินตะกอนบริเวณท่าเรือตะวันออกของอเล็กซานเดรีย ประเทศอียิปต์ ได้ค่า EOM ช่วง 1 - 19 mg/g dry wt. sediment โดยการใช้ biomarkers ในการบอกแหล่งที่มา จากแหล่ง untreated sewage และ น้ำทิ้ง หรือจากจรวดทางน้ำ

Sauer ( 13 ) ได้ศึกษาแหล่งปนเปื้อนในดินตะกอนบริเวณที่เกิดสงครามอ่าวเปอร์เซีย เก็บตัวอย่างตามชายฝั่งซาอุดีอาระเบีย โดยการวิเคราะห์ target analytes ( $\text{C}_{10}\text{-C}_{34}$  , isoprenoids สารประกอบ PAH สารประกอบซัลเฟอร์ และไฮโคอัลเคนที่เป็น biomarkers บางตัว (steranes และ triterpanes ) โดยได้วิเคราะห์เทียบกับตัวอย่างน้ำมันดิบอ้างอิง เพื่อหาแหล่งที่มา และขนาดของ weathering ของน้ำมันที่รั่วไหล พบว่า จากการพิจารณา พารามิเตอร์ทางเคมี น้ำมันดิบคูเวต คล้ายคลึงกับน้ำมันรั่วไหลในสงครามอ่าว ที่อยู่ใน ดินตะกอนชายฝั่งซาอุดีอาระเบีย ปี คศ. 1991

Hostettler et. al (14 ) ศึกษาไฮโดรคาร์บอนอิฟุทในอ่าวซานฟรานซิสโก โดยใช้ biomarker profiles ที่วิเคราะห์ได้ในดินตะกอนผิวหน้า และในแท่งดินตะกอน ณ ระดับความลึกต่าง ๆ

จากการ ศึกษาผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต ประวีณ ลิมปสายชล( 15 ) ได้ศึกษาผลกระทบของกากน้ำมัน ต่อการเกาะตัวของ ไม้ของเพรียง (Balanus amphitrite) ทำให้การเกาะตัวลดลง 79%

Stainken, D. ( 16, 17 ) พบว่าน้ำมันในระดับความเข้มข้นต่ำ จะส่งผลกระทบต่อระบบกล้ามเนื้อของ Soft-Shell Clam และเมื่อได้รับในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จะเกิดความล้มเหลว ของการทำงานของระบบกล้ามเนื้อ และส่งผลกระทบต่อระบบขับถ่ายด้วย และยังพบว่า ปริมาณของน้ำมันเชื้อเพลิง ในระดับต่ำ จะมีผลต่อระบบหายใจของ Soft-Shell Clam และเมื่อได้รับปริมาณสูง ก็ส่งผลกระทบต่อระบบหายใจ มาก ขึ้น และมีผลต่อเนื่องเป็นเวลานาน ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการสะสมอย่างรวดเร็วของไฮโดรคาร์บอนในเนื้อเยื่อ

Widdows, J. , et al. ( 18 ) และ Donkin, P., et al( 19 ) ศึกษาความเป็นพิษ กับหอย (Mytilus edulis) มีผลต่อระบบประสาททำให้มีเนมา มีผลต่อการเจริญเติบโต และความ เข้มข้น ไฮโดรคาร์บอน ในเนื้อเยื่อ สามารถคาดการณ์การเจริญเติบโตได้

การศึกษา เทคนิควิเคราะห์ Frank, U., Stainken, D., และ Gruenfeld, M. ( 20, 21) ศึกษาถึงวิธีการในการ แยกสกัดน้ำมัน ชนิดต่าง ๆ จากตัวอย่างน้ำทะเล ดินตะกอน และ ในเนื้อเยื่อ ของสัตว์น้ำทะเล ตลอดจนการ ศึกษาหาวิธี วิเคราะห์หา ปริมาณ น้ำมัน และชนิด ของน้ำมันด้วยเทคนิคต่าง ๆ และสรุปว่าวิธีฟลูออเรสเซนส์สเปคโตรสโคปิกเป็นวิธีที่สะดวก และรวดเร็วที่สุดในการหาปริมาณ และสามารถใช้เป็นดัชนีในการบอกสภาพสภาวะแวดล้อม ทางทะเลได้

Wakeham, S.G ( 22 ) ใช้เทคนิค synchronous fluorescence spectroscopy วิเคราะห์ หาปริมาณไฮโดรคาร์บอน ในตะกอนบริเวณทะเลสาบวอชิงตัน พบ 1,400  $\mu\text{g} / \text{L}$  ในตะกอนผิวหน้า และประมาณ 30  $\mu\text{g} / \text{L}$  ในตะกอนที่ลึก 40 - 42 เซนติเมตร

Tanacredi, J.T. (23 ) ใช้เทคนิค Gas Chromatography, Fluorescence Spectroscopy และ GC-Mass spectroscopy ในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรคาร์บอน ในน้ำทะเลบริเวณ Jamaica bay พบว่าอยู่ใน ช่วง 10 - 20  $\mu\text{g} / \text{L}$  ซึ่งเป็นระดับที่ก่อให้เกิด ความเสียหาย ต่อสัตว์ป่าในแหล่งสัตว์ป่าอพยพ และ ยังพบว่า มีการสะสมของ ไฮโดรคาร์บอน ในเนื้อเยื่อของสัตว์น้ำ ซึ่งเป็นอาหารของมนุษย์ด้วย

Wang และ Fingas ( 24 ) ได้ review การพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน ในน้ำมัน ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม และตัวอย่างสิ่งแวดล้อมที่สัมพันธ์กับน้ำมันรั่วไหล โดยเทคนิค แกสโครมาโทกราฟี

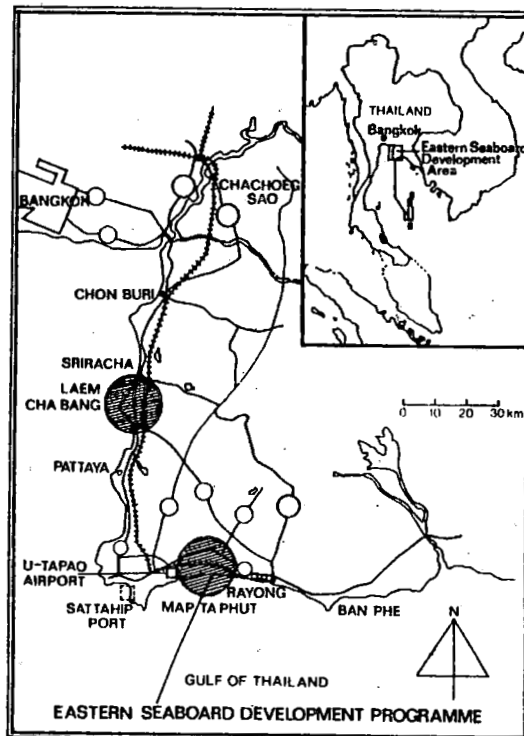
## บทที่ 2

### วิธีดำเนินการทดลอง

#### 2.1 สถานที่เก็บตัวอย่าง

เก็บตัวอย่างดินตะกอนผิวหน้า ชายฝั่งทะเลบริเวณจังหวัดชลบุรี ตั้งแต่อำเภอเมืองชลบุรีถึง ถึงระยอง โสไนตะแกรง เพื่อสะเด็ดน้ำ แล้วจึงห่อด้วยอลูมิเนียมฟอยล์ แล้วเก็บใส่ถุงพลาสติก อีกชั้นหนึ่ง แล้วแช่ในน้ำแข็ง และ นำกลับมาทำการทดลอง ที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา เก็บตัวอย่าง 2 ครั้ง เดือนกุมภาพันธ์และพฤศจิกายน 2542 สถานที่เก็บตัวอย่าง

1. สะพานปลาอ่างศิลา
2. แหลมแท่น ชายหาดบางแสน
3. ศรีราชา (ท่าเทียบเรือไปเกาะสีชัง)
4. แหลมฉบัง
5. ชายหาดพัทยา
6. บริเวณนิคมอุตสาหกรรมมาบตาพุด จังหวัดระยอง
7. บริเวณชายหาดปากน้ำ จังหวัดระยอง
8. บริเวณชายหาดสวนสน จังหวัดระยอง



รูป 2.1 สถานที่เก็บตัวอย่างดินตะกอน บริเวณชายฝั่งทะเลจังหวัดชลบุรีถึงระยอง

## 2.2 สารเคมี

### 2.2.1 สารมาตรฐาน ประกอบด้วย

2.2.1.1 UST Modified Diesel Range Organics Mixture 1000 ppm  
,99.0%purity ของบริษัท Supelco ประกอบด้วย

n-decane(C10)  
n- Dodecane (C12)  
n- tetradecane (C14)  
n- hexadecane (C16)  
n- octadecane (C18)  
n- eicosane (C20)  
n- docosane(C22)  
n- tetracosane (C24)  
n- hexacosane (C26)  
n- octacosane (C28)

2.2.1.2 สารมาตรฐานของบริษัท Fluka 99.5%-99.8% purity

Undecane(C11),  
Tridecane(C13),  
Pentadecane(C15),  
Heptadecane(C17),  
Nonadecane(C19),  
Heneicosane(C21)  
Tricosane(23)  
Pentacosane(25)  
Heptacosane(27)  
Nonacosane(C29)  
Pristane(2,6,10,14-tetramethylpentadecane)

2.2.1.3 Internal standard

5- $\alpha$ -Androstane 2000 $\mu$ g/mL ของบริษัท Supelco

2.2.2 ตัวทำละลาย hexane, dichloromethane , HPLC-grade บริษัท Ajax

2.2.3 Cu powder 3 micron 99.7% purity ของบริษัท Aldrich

2.2.4 Silica gel grade 923,100-200mesh ของบริษัท Aldrich

2.2.5.Sodium sulfate anhydrous granulated for organic trace analysis ของบริษัท

Merck



## 2.2.6. UHP He 99.9999% purity

### 2.3 การเตรียมตัวอย่าง

นำตัวอย่างที่เก็บได้ มาทำให้แห้ง โดยเกลี่ยบนถาด เก็บกรวดและเปลือกหอยแห้ง ตั้งทิ้งให้แห้ง ในห้องปรับอากาศ อุณหภูมิประมาณ 20 °C เป็นเวลา 24 - 36 ชั่วโมง โดยประมาณ ร่อนด้วยตะแกรงขนาด 36 mesh แล้วถ่ายใส่ขวดแก้วปากกว้างขนาดหนึ่งลิตร เก็บรักษาไว้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 4°C เพื่อรอการสกัด

### 2.4 การสกัดและการแยกส่วน ใช้วิธีดัดแปลงจาก Wang และ Fingas ( 24 )

ชั่งน้ำหนักตัวอย่างที่เตรียมได้ ชั่ง 30 - 40 g สกัดด้วยไดคลอโรมีเทน 150 mL โดยวิธี soxhlet เป็นเวลา 24 ชั่วโมง กำจัดซัลเฟอร์ โดยเติม activated Copper นำส่วนสกัดได้ไปกรอง ผ่าน glass fiber filter นำไประเหยลดปริมาตรด้วยเครื่อง Evaporator rotor ถ่ายใส่ vial โดยใช้ hexane ช่วย ทำให้เข้มข้นโดยใช้ ชุด Kuderna Danish และ เป่าให้แห้งด้วยไนโตรเจน ชั่ง ได้น้ำหนักสารอินทรีย์ที่สกัดได้ ( EOM, Extractable organic matter) นำไปละลายในเฮกเซนปริมาตรเล็กน้อย เพื่อไปแยกเป็นส่วนด้วยคอลัมน์ ขนาด เส้นผ่าศูนย์กลาง 0.55 มม ความยาว 12.0 ซม. ที่บรรจุด้วยซิลิกาเจล ส่วนบนเป็นชั้นของ sodium sulfate อีลูท ( elute ) ด้วยเฮกเซน เก็บเป็นส่วนที่หนึ่ง( F1 ) ปริมาตร 1.0 mL ใน vial แล้วอีลูทด้วย 50% Dichloromethane/ hexane เก็บเป็นส่วนที่สอง( F2 ) ปริมาตร 2.0 mL ในการศึกษาครั้งนี้จะสนใจส่วน F1 ซึ่งจะนำไปลดปริมาตร และเติม internal standard 5- $\alpha$ -Androstane เป็น 500 $\mu$ L รอวิเคราะห์ด้วย GC/MS

F1 ประกอบด้วย aliphatic hydrocarbon( n-alkanes, isoprenoids, cyclic biomarkers)

F2 ประกอบด้วย Polyaromatic hydrocarbon และ อโรเมติก

น้ำมันดิบบางตัวอย่าง และผลิตภัณฑ์จากการกลั่น ที่ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัทไทยออลีย์ ศรีราชา มาทดสอบกับวิธีที่จะนำไปใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง โดยใช้วิธีการดังได้กล่าวข้างต้น

### 2.5 คาปิลารีแกสโครมาโทกราฟี และแมสสเปคโตรเมตรี

การวิเคราะห์ ส่วนที่ 1 ( F1 ) ใช้ แกสโครมาโทกราฟี HP 6890 , HP 5972A Mass Selective Detector วิเคราะห์ ด้วย Mode: Scan ช่วงมวล 50 - 500 และ Selected Ion Monitoring (SIM) ที่ dwell time 100  $\mu$ s ion (m/z = 85 สำหรับ n -alkanes, 191 สำหรับ triterpanes และ 218 สำหรับ steranes ) scan rate 1.53 scans / sec.

คอลัมน์ ที่ใช้ ชนิด HP-5MS phase : 5%PH ME Siloxane 30m x 0.25 mm id, 0.25  $\mu$ m film แกสพา คือ He ด้วยอัตราเร็วการไหล 1.2 mL/min และ splitless injection 1  $\mu$ L อุณหภูมิ injector และดีเทคเตอร์ เท่ากับ 290 $^{\circ}$ C และ 300  $^{\circ}$ C ตามลำดับ โปรแกรมอุณหภูมิ isothermal 60 $^{\circ}$ C เป็นเวลา 1.5 นาที เพิ่มอุณหภูมิ ด้วยอัตราเร็ว 8 $^{\circ}$ C/min จนถึง 300 $^{\circ}$ C แล้ว ให้งคงที่อุณหภูมินี้ไว้อีก 14.5 นาที

### บทที่ 3

#### ผลการทดลองและอภิปรายผล

ตัวอย่างดินตะกอนผิวหน้าที่เก็บจาก 8 สถานี บริเวณชายฝั่งทะเลจังหวัดชลบุรี ถึงจังหวัดระยอง สารอินทรีย์ที่สกัดได้ของดินตะกอนผิวหน้า ของแต่ละสถานี ค่าพารามิเตอร์ของ n-C17/Pr, n-C18/Ph, Pr/Ph และ Carbon Preference Index(CPI) ดังแสดง ในตาราง 3.1

ตาราง 3.1 ไฮโดรคาร์บอนพารามิเตอร์  
ของดินตะกอนผิวหน้าบริเวณชายฝั่งจังหวัดชลบุรีถึงระยอง

สถานี	EOM ( $\mu\text{g} / \text{g dry wt.}$ )	n-C17/Pr	n-C18/Ph	Pr/Ph	CPI <sub>24-34</sub>	Note
สะพานปลา(อ่างศิลา)	540	1.71	1.10	1.24	2.0	C <sub>15</sub> - C <sub>34</sub>
แหลมแท่น (หาดบางแสน)	354	24.37	1.14	0.42	1.26	C <sub>15</sub> - C <sub>33</sub>
ศรีราชา	1,293	1.54	0.45	0.81	1.26	C <sub>17</sub> - C <sub>34</sub>
แหลมฉบัง	677	5.70	1.0	0.35	1.08	C <sub>15</sub> - C <sub>34</sub>
ชายหาดพัทยา	683	1.62	1.23	0.86	1.08	C <sub>15</sub> - C <sub>34</sub>
มาบตาพุด ระยอง	415	ND	ND	ND	0.83	C <sub>21</sub> - C <sub>32</sub>
ชายหาดปากน้ำ ระยอง	415	2.15	9.55	1.17	0.98	C <sub>17</sub> - C <sub>32</sub>
ชายหาดสวนสน ระยอง	418	ND	ND	ND	0.97	C <sub>22</sub> - C <sub>32</sub>
น้ำมันดิบคูเวต	*	4.54	3.07	0.76	1.0	C <sub>9</sub> - C <sub>34</sub>

EOM = สารอินทรีย์ที่สกัดได้ จากตัวอย่างดินตะกอน

C<sub>17</sub> = n - heptadecane, C<sub>18</sub> = n - octadecane

Pr = Pristane(C19) = 2,6,10,14-tetramethylpentadecane

Ph= Phytane (C20) = 2,6,10,14-tetramethylhexadecane

$$\text{CPI}_{24-34} = \frac{1}{2} \left[ \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} + \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})} \right]$$

ND = Non detectable

\* = ไม่ได้วิเคราะห์

ปริมาณสารอินทรีย์ที่สกัดได้ ด้วยวิธี soxhlet เป็นเวลา 24 ชั่วโมง Dichloromethane ( DCM ) อยู่ในช่วง 354 -1, 293  $\mu\text{g} / \text{g}$  ดินตะกอนแห้ง ซึ่งสถานีศรีราชาปริมาณสูงสุด โดยลักษณะดินตะกอน เป็นดินเลน ใต้กลิ่นแก๊สไฮโดรคาร์บอน และบริเวณที่เก็บตัวอย่าง เป็นบริเวณค่อนข้างปิด มีท่อระบายน้ำทิ้งจากในเมือง ปริมาณสารอินทรีย์ที่สกัดได้ เมื่อเปรียบเทียบกับการศึกษาที่บริเวณอื่น เช่น จาก ผลการ ศึกษาดินตะกอนท่าเรือเมือง อเล็กซานเดรีย ประเทศอียิปต์(12 ) สกัดด้วยวิธี soxhlet (DCM: methanol 2:1) เป็นเวลา 48 ชั่วโมง น้ำหนัก EOM อยู่ใน ช่วง 1 -19  $\text{mg} / \text{g}$  ซึ่งพบการปนเปื้อนด้วยปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน และจากการศึกษา ดินตะกอนบริเวณ อ่าวซานฟรานซิสโก( 14 ) สกัดด้วย DCM ใช้ เครื่องเขย่า น้ำหนัก EOM อยู่ใน ช่วง 30 - 391  $\mu\text{g} / \text{g}$  และได้ข้อสรุป ว่าบริเวณดังกล่าว ส่วนใหญ่ไม่ปนเปื้อนจากปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน

แก๊สโครมาโทกราฟี ของส่วนแยกได้ในเฮกเซน ( F1 )

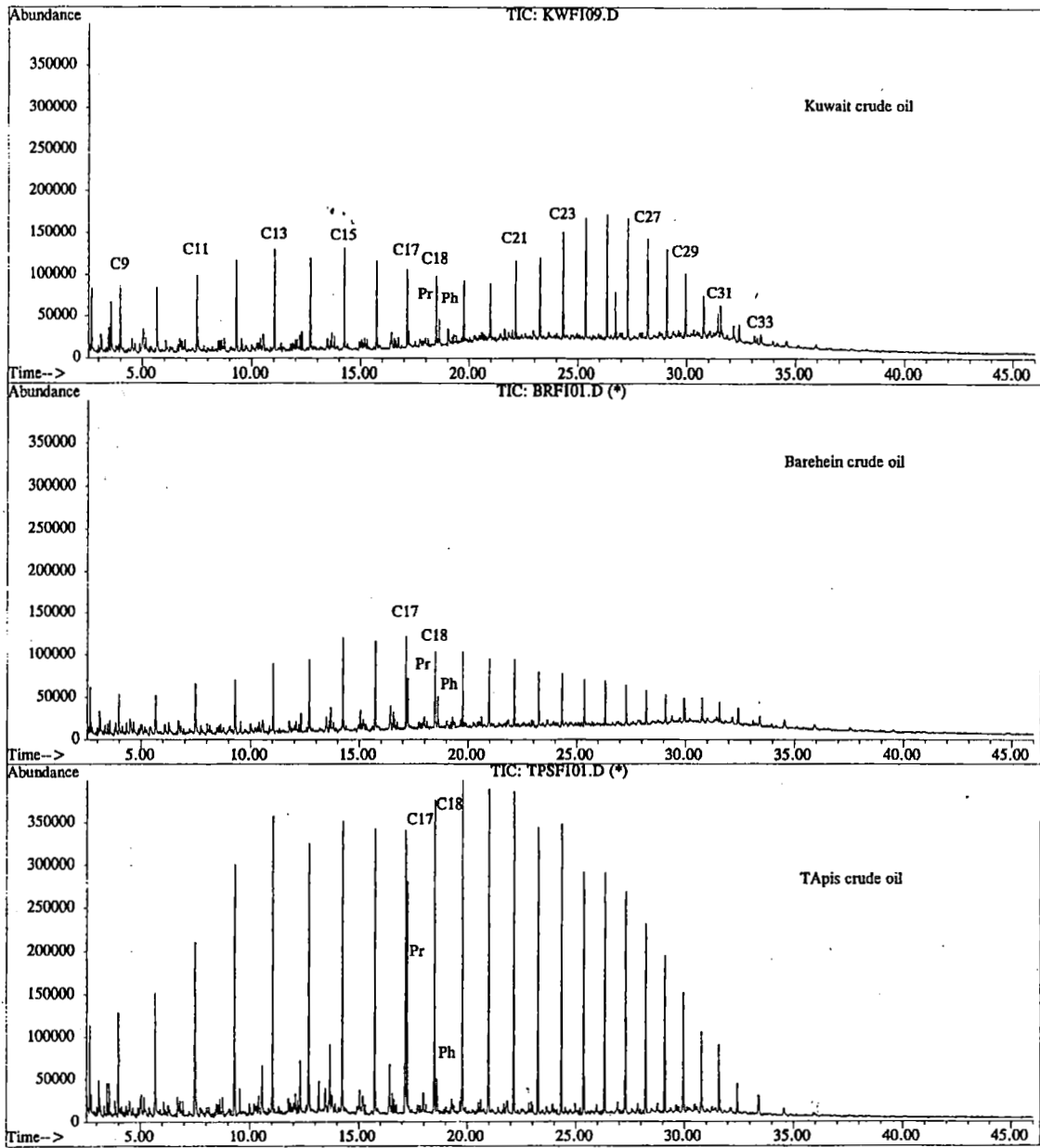
เนื่องจากความซับซ้อนของปิโตรเลียม การที่จะวิเคราะห์สารที่ละลายตัวคงเป็นไปได้ยาก ซึ่ง การแปลผลการวิเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนในตัวอย่าง นับเป็นงานที่ยุ่งยาก พอ ๆ กันกับการหาแหล่งที่มาของไฮโดรคาร์บอน ดังนั้น สำหรับวัตถุประสงค์การหา ชนิดน้ำมัน จึงใช้ลักษณะโดยรวมของโครมาโทแกรม หรือ fingerprint ในการเปรียบเทียบกับ แหล่งที่สงสัย

ปิโตรเลียม ประกอบด้วยฮอมอโลกส์หลายอนุกรมที่มีสมาชิกใกล้ ๆ กัน ความเข้มข้นใกล้เคียงกัน ดังนั้น อัตราส่วนของอัลเคน คาร์บอนเลขคู่และเลขคี่ ใกล้เคียงกัน

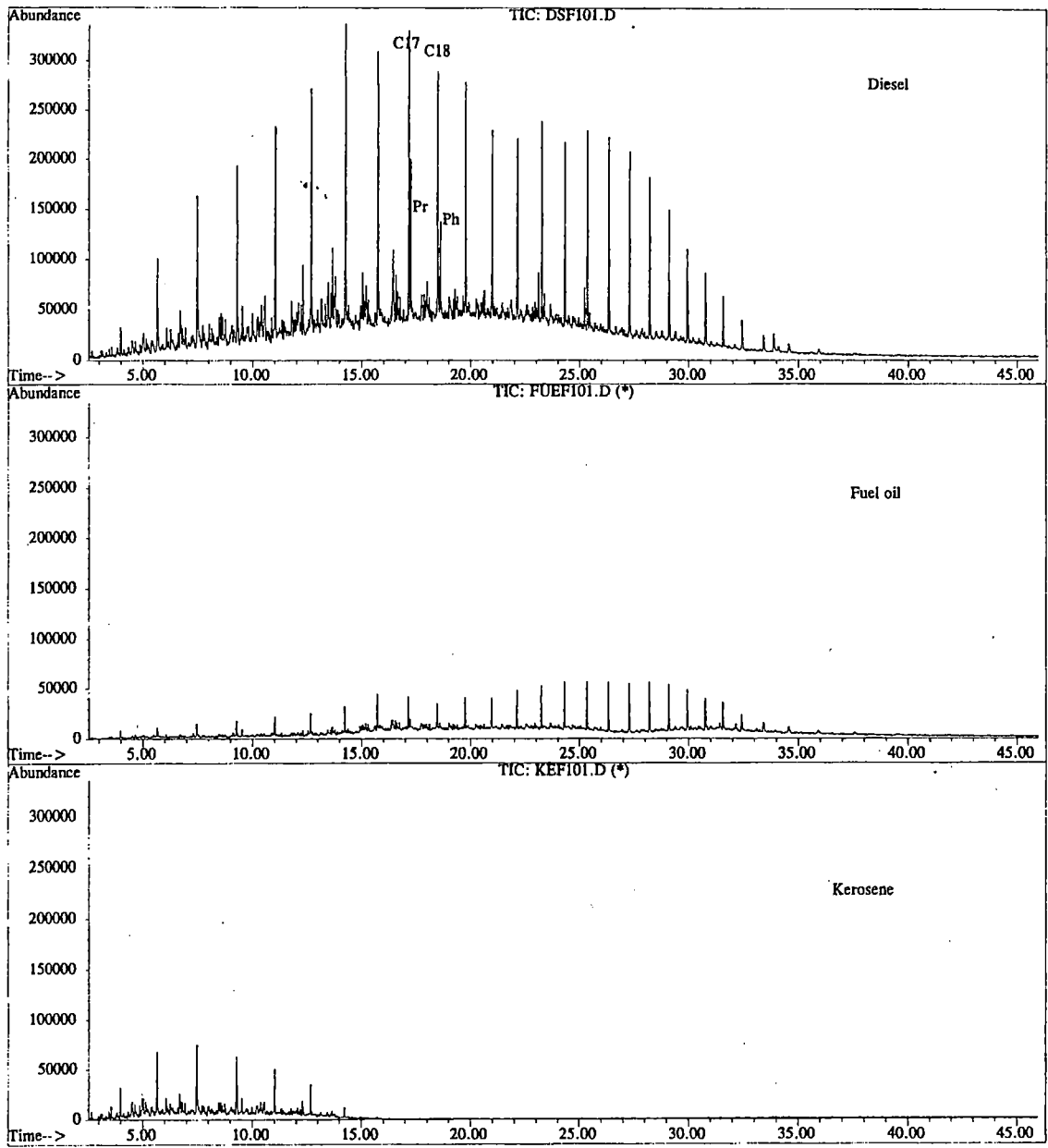
รูปแบบการกระจายของ n-alkanes และ isoprenoids ของตัวอย่างน้ำมันดิบ คูเวต บาเรน และทาฟิส ที่ได้จากการวิเคราะห์ GC-MS ดังแสดงในโครมาโทแกรมรูป 3.1 และของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ได้แก่ น้ำมันดีเซล Fuel oil และน้ำมันก๊าดดังแสดงในโครมาโทแกรม รูป 3.2 จะเห็นว่า ในกลุ่มน้ำมันดิบ บาเรน และทาฟิส มีรูปแบบคล้ายคลึงกัน อัตราส่วน ของ isoprenoids pristane/phytane  $> 1$  สำหรับน้ำมันคูเวต pristane/phytane  $< 1$  สำหรับน้ำมันดีเซล ซึ่งมีอัตราการใช้สูงถึง 30% ในประเทศไทย มีรูปแบบคล้ายคลึงกับน้ำมันดิบ และน้ำมันก๊าด มีองค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจุดเดือดต่ำ ส่วนมาเป็น n-alkane ตัวเล็ก ๆ

อนุกรมฮอมอโลกส์ ของไฮโดรคาร์บอนที่มาจากสิ่งมีชีวิต (Biogenic hydrocarbons) แนวโน้มจะมีน้อยกว่า การกระจายของ n-alkanes มักจะมีคาร์บอนเลขคี่มากกว่าเลขคู่ ซึ่งใช้ดัชนีที่เรียกว่า Carbon Preference Index ( CPI ) ในการบอกความแตกต่างแหล่งที่มาของไฮโดรคาร์บอนจาก biogenic หรือ petrogenic ซึ่งนิยามโดยการกำหนดค่า n-ของคาร์บอนอะตอมที่ใช้คำนวณ ( 25 ) ดังนี้

$$\text{CPI}_{24-34} = 1/2 \left[ \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} + \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})} \right]$$



รูป 3.1 โครมาโทแกรมของตัวอย่างน้ำมันดิบ คูเวต บาเรน และ ทาปิส



รูป 3. 2 โครมาโทแกรม ของผลิตภัณฑ์น้ำมัน Diesel, Fuel oil และ Kerosene

ดังนั้นถ้า ค่า CPI มากกว่า 1 แสดงว่าอาจมีการปนเปื้อนไฮโดรคาร์บอนที่มาจากสาหร่าย ไฟโตแพลงค์ตอน หรือพืชใหญ่ พวกสาหร่าย ไฟโตแพลงค์ตอน( 26 ) มี n-alkanes ที่มีคาร์บอน เลขที่ 15, 17, 19 และ 21 เป็นสำคัญ สำหรับพืชใหญ่ (terrestrial) มี n-alkanes ( 27 ) ที่มีคาร์บอนเลขที่ 25, 27, 29 และ 31 เป็นสำคัญ

โครมาโทแกรมของตัวอย่างดินตะกอนทุกสถานี แสดงการกระจายสม่ำเสมอของ n-alkanes รูป 3.3 แสดงโครมาโทแกรมของ ดินตะกอนสถานีสะพานปลา แหลมแท่น และ ศรีราชา ค่า  $CPI_{24-34}$  ที่สรุปในตาราง 3.1 น้ำมันดิบคูเวต มีค่า  $CPI_{24-34} = 1.0$  และพบว่าทุกสถานี  $CPI_{24-34}$  มีค่าใกล้เคียง 1 ยกเว้นสถานีสะพานปลา  $CPI_{24-34} = 2.0$  แสดงว่ามีความเป็นไปได้ที่มีการปนเปื้อนเนื่องจากแพลงตอนร่วมกับปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน ซึ่งที่สถานีนี้พบ n-C<sub>17</sub> ในปริมาณสูง

### Isoprenoids

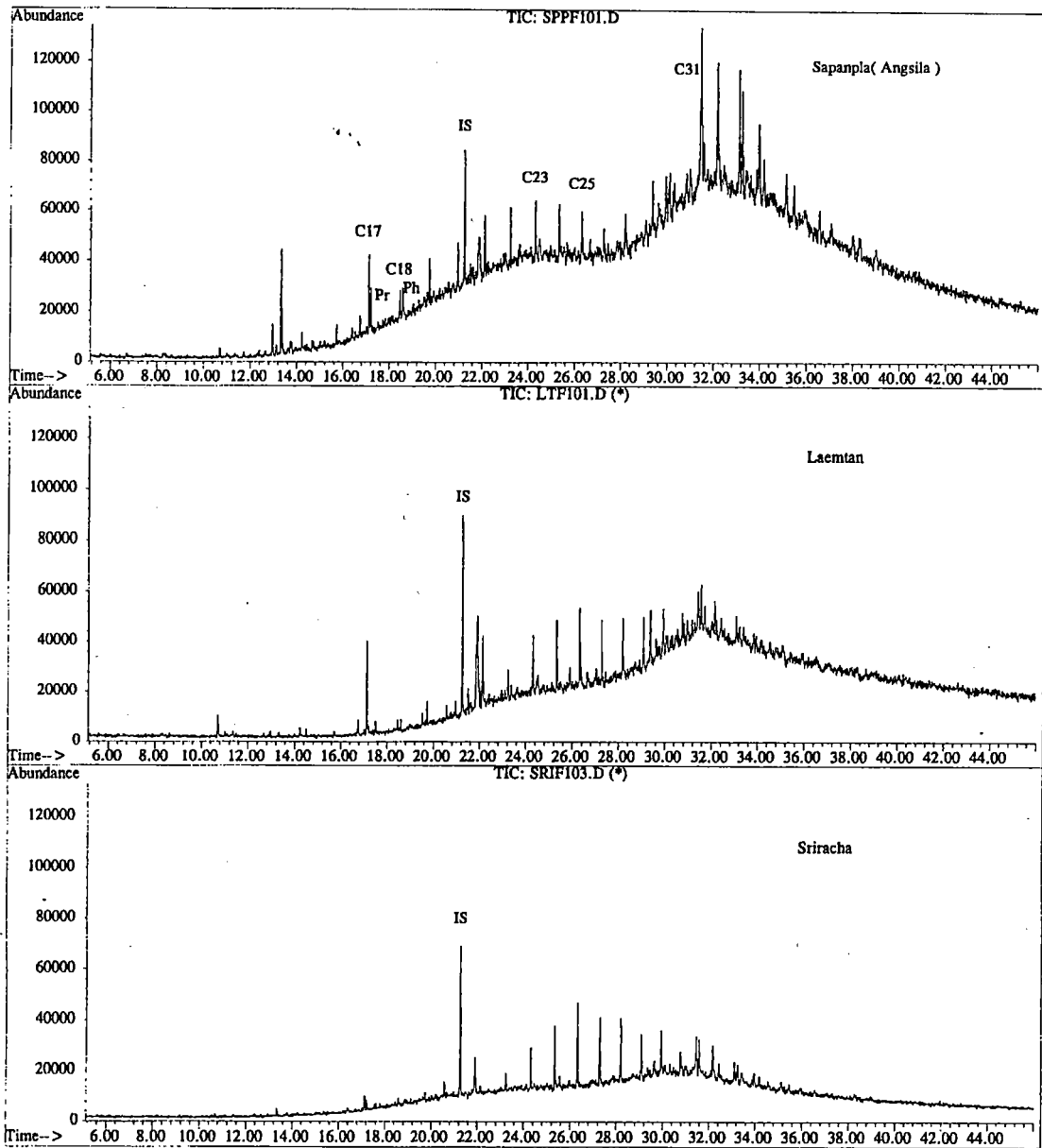
Pristane และ Phytane เป็น isoprenoids ที่ค่อนข้างเสถียรต่อ biodegradation เมื่อเทียบกับ n-alkanes กรณีที่น้ำมันในตัวอย่าง ไม่เกิด weathering สูงมากนัก จึงใช้เป็นดัชนีในการบอกคุณลักษณะน้ำมัน Blumer และ Snyder ( 28 ) ซึ่งให้เห็นว่า ในสิ่งมีชีวิตมีองค์ประกอบ Pristane มาก เช่น Copepods การพบ Phytane ในดินตะกอน จึงมักเป็นผลจากการปนเปื้อนปิโตรเลียม แต่ความเป็นไปได้ที่อาจมาจากผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ ของ phytol

ในตัวอย่างดินตะกอน วิเคราะห์พบ Pristane และ Phytane ทุกสถานี ยกเว้น สถานี ฆาตพุด และชายหาดสวนสน อัตราส่วน pristane/phytane ของสถานี สะพานปลา สูงสุดเท่ากับ 1.24 การมีปริมาณ pristane สูง จึงแสดงถึงมีการปนเปื้อนจาก แพลงตอนพืชร่วมอยู่ด้วย ซึ่งสอดคล้องกับค่า  $CPI_{24-34} > 1$  ( = 2.0 ) อัตราส่วน pristane/phytane ที่เข้าใกล้ 1 แสดงว่ามาจากปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน แต่ถ้าเกิด biodegradation จะทำให้ค่าเหล่านี้ลดลง

ดังนั้น สามารถใช้ติดตามผลของการสลายทางชีวภาพ โดยจุลชีพ โดยการเปรียบเทียบน้ำมันที่รั่วไหลกับแหล่งต้นตอ(source oil) ด้วยพารามิเตอร์ของดัชนี biodegradation เช่น n-C<sub>17</sub>/pristane, n-C<sub>18</sub>/phytane เป็นต้น

### ไฮโดรคาร์บอนอิมิตัว ( Fingerprinting ของ n- alkanes )

ไฮโดรคาร์บอนอิมิตัว เป็นองค์ประกอบหลักของปิโตรเลียม การวิเคราะห์ สารประกอบเป้าหมาย ( target compounds ) เหล่านี้โดยใช้ GC-MS ที่ ion m/z 85, 71, 57 สามารถใช้เป็น marker ติดตามการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันเนื่องจาก weathering และ /หรือ biodegradation โครมาโทแกรม GC-MS (m/z 85) ของน้ำมันดิบคูเวต และบาเรน ดังแสดงใน รูป 3.4 และของตัวอย่างดินตะกอน สถานีสะพานปลา แหลมแท่น และ ศรีราชา ดังแสดงในรูป 3.5 ซึ่งโครมาโทแกรมดูง่ายกว่า ทำให้หาค่า CPI ได้ดีกว่า สามารถบอก

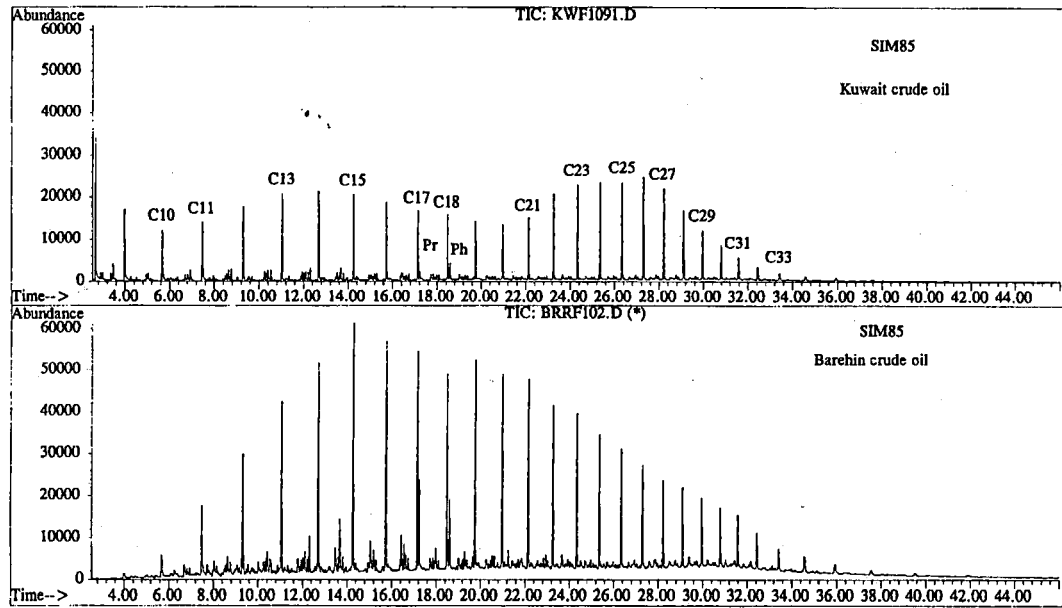


รูป 3.3 โครมาโทแกรมของตัวอย่างดินตะกอน สถานีสะพานปลา( อ่างศิลา)

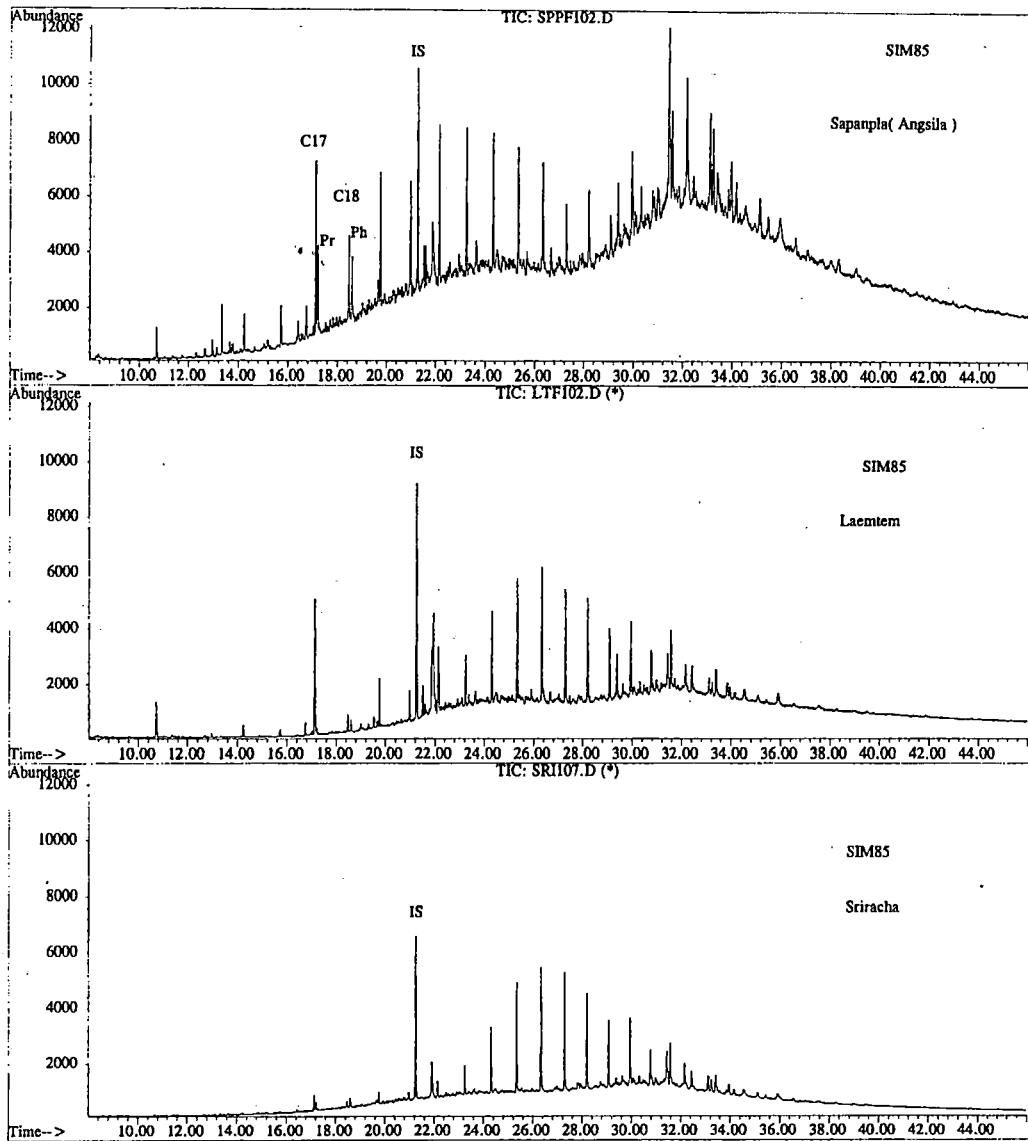
แหลมแท่น และศรีราชา

IS = internal standard





รูป 3.4 โครมาโทแกรม GC-MS-SIM ( $m/z = 85$ ) ตัวอย่างน้ำมันดิบคูเวต และบาเรน



รูป 3.5 โครมาโทแกรม GC-MS-SIM ( $m/z = 85$ ) ของตัวอย่างดินตะกอน

สถานีสะพานปลา( อ่างศิลา ) แหลมแท่น และศรีราชา

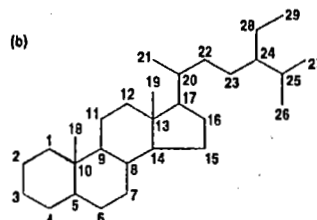
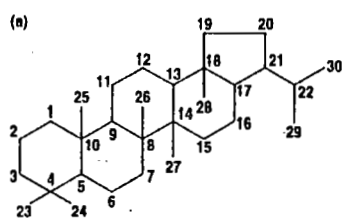
IS = internal standard

ความแตกต่าง ระหว่างตัวอย่างได้ง่ายขึ้น โดยเปรียบเทียบ chromatogram profiles และ ช่วงที่ n-alkane อีคูท

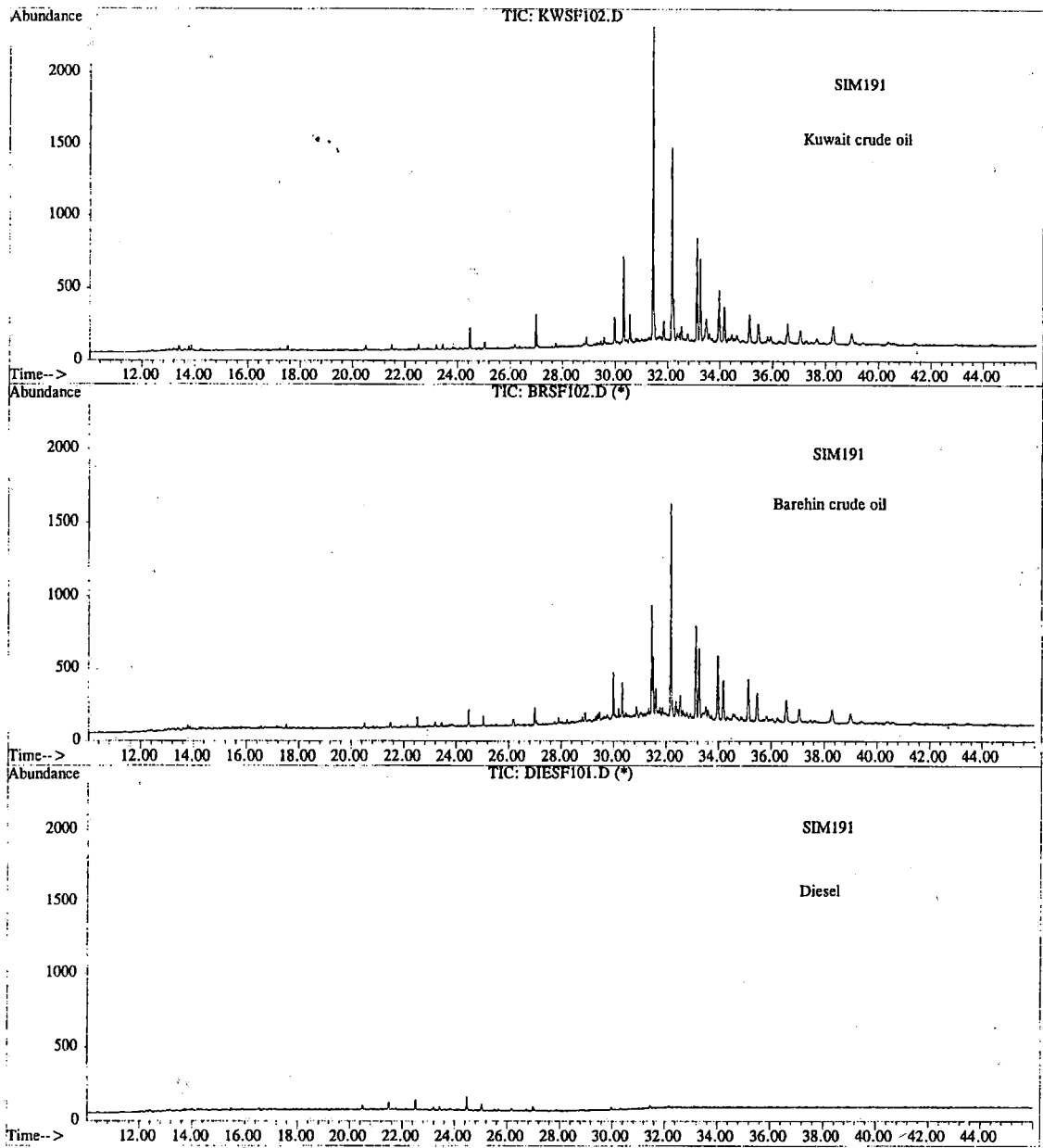
การกระจายของ n-alkanes ในน้ำมัน ที่เกิด weathering เล็กน้อย n-alkanes น้ำหนัก โมเลกุลต่ำ สลายไป แต่อัตราส่วน n-C17/pristane และ n-C18/phytane ไม่เปลี่ยนแปลง กรณีเกิด weathering ปานกลาง ที่เนื่องจาก biodegradation อัตราส่วนดังกล่าวใช้ไม่ได้ เพราะ ว่าแบคทีเรียย่อยสลาย n-alkane ได้ดีกว่า isoprenoids ทำให้อัตราส่วน C17/pristane และ n-C18/phytane ลดลง กรณี น้ำมันที่ weathering รุนแรง n-alkanes และ แม้แต่ isoprenoids ในบางกรณีอาจสลายไปเลย การวิเคราะห์ โดย GC-MS-SIM ของสาร biomarker จึงจำเป็น เพื่อบอกคุณสมบัติของตัวอย่างนั้น ๆ

ไฮโดรคาร์บอน ที่ใช้เป็น Biomarker แสดงการกระจายตัวของ triterpanes และ steranes โดย GC-MS-SIM ที่ ion  $m/z = 191$  และ SIM ที่ ion  $m/z = 217$  หรือ 218 ตามลำดับ รูปแบบการกระจายของสาร biomarkers โดยทั่วไปแตกต่างกันในน้ำมันแต่ละชนิด รูป 3.6 และ 3.7 แสดงโครมาโทแกรม SIM ion  $m/z = 191$  และ ion  $m/z = 218$  ของน้ำมันकुเวท บาเรน และ ดีเซล ซึ่งในน้ำมันดิบคล้ายคลึงกันมาก แตกต่างในปริมาณสัมพัทธ์ เนื่องจากเป็นน้ำมันดิบที่ มาจากตะวันออกเหมือนกัน สำหรับน้ำมันดีเซล SIM  $m/z = 191$  โครมาโทแกรมไม่ชัดเจน แต่ SIM  $m/z = 218$  มีรูปแบบคล้ายคลึง ซึ่งเป็นไปได้ที่ปริมาณของ triterpanes ในตัวอย่าง น้ำมัน ดีเซล ที่นำมาวิเคราะห์มีน้อยมากเกินไป

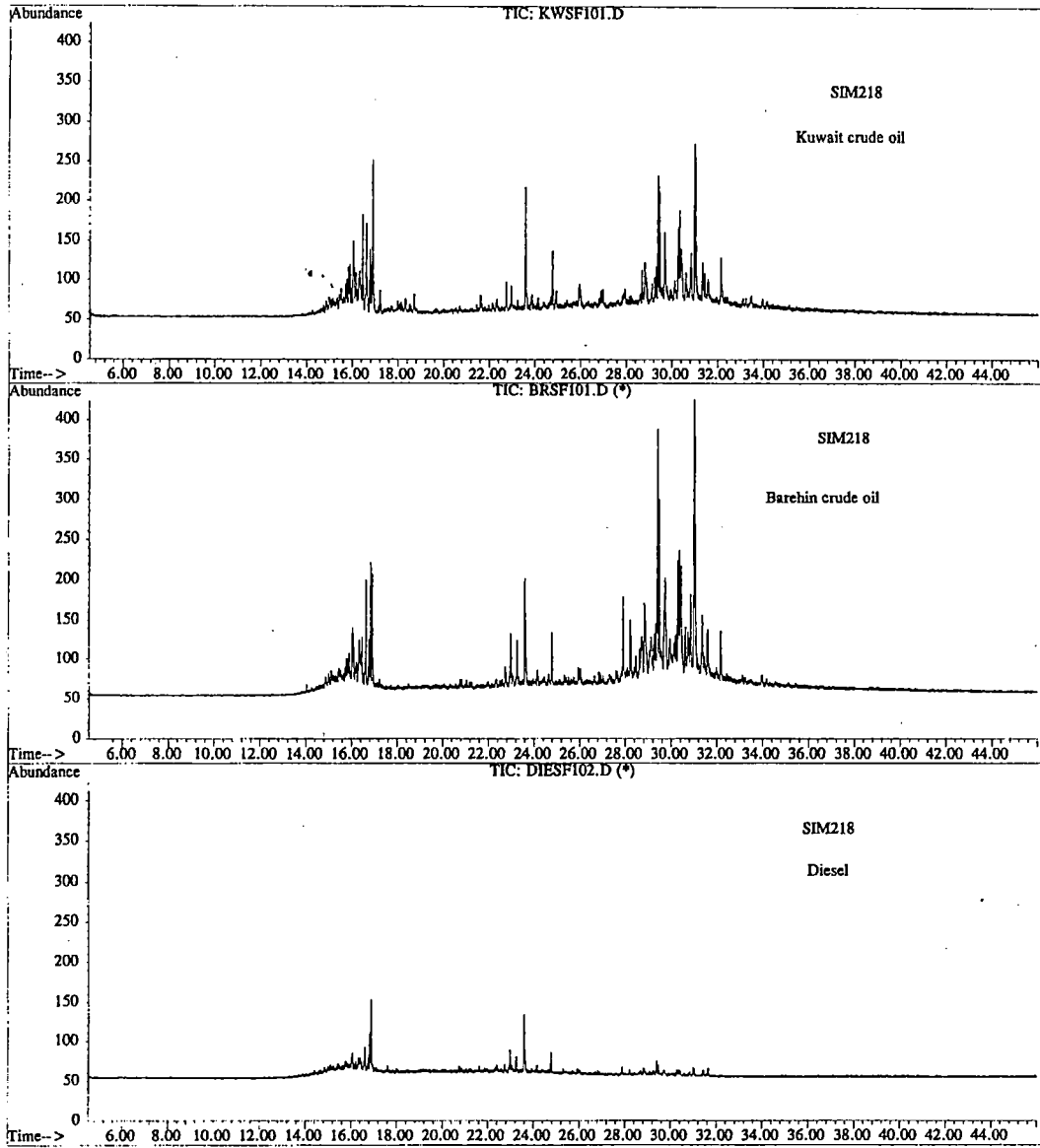
น้ำมันดิบจากแหล่งต่าง ๆ ประกอบด้วย กลุ่ม terpanes ของสารประกอบ  $C_{19}$ - $C_{35}$  ที่มี pentacyclic hopanes ต่าง ๆ สำหรับการกระจายของ steranes มีองค์ประกอบ  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  และ  $C_{29}$  steranes เป็นปริมาณหลักในน้ำมันส่วนใหญ่ ได้มีการนำเอาอัตราส่วน ( 24 ) ขององค์ประกอบสาร tricyclic และ pentacyclic terpanes ในการบอกการชนิดของน้ำมันที่ปนเปื้อนในตัวอย่างสิ่งแวดลอม เช่น อัตราส่วน triterpane  $T_M / T_S$  [  $T_M = 17\alpha(H)-22,29,30$  -trisorhopane และ  $T_S = 18\alpha(H)-22,29,30$  trisorneohopane ] และอัตราส่วนของ sterane:  $20S / (20S + 20R)$  ของ  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  และ  $C_{29}$  steranes เป็นต้น



โครงสร้างของสารประกอบ biomarker (a) triterpanes (b) steranes



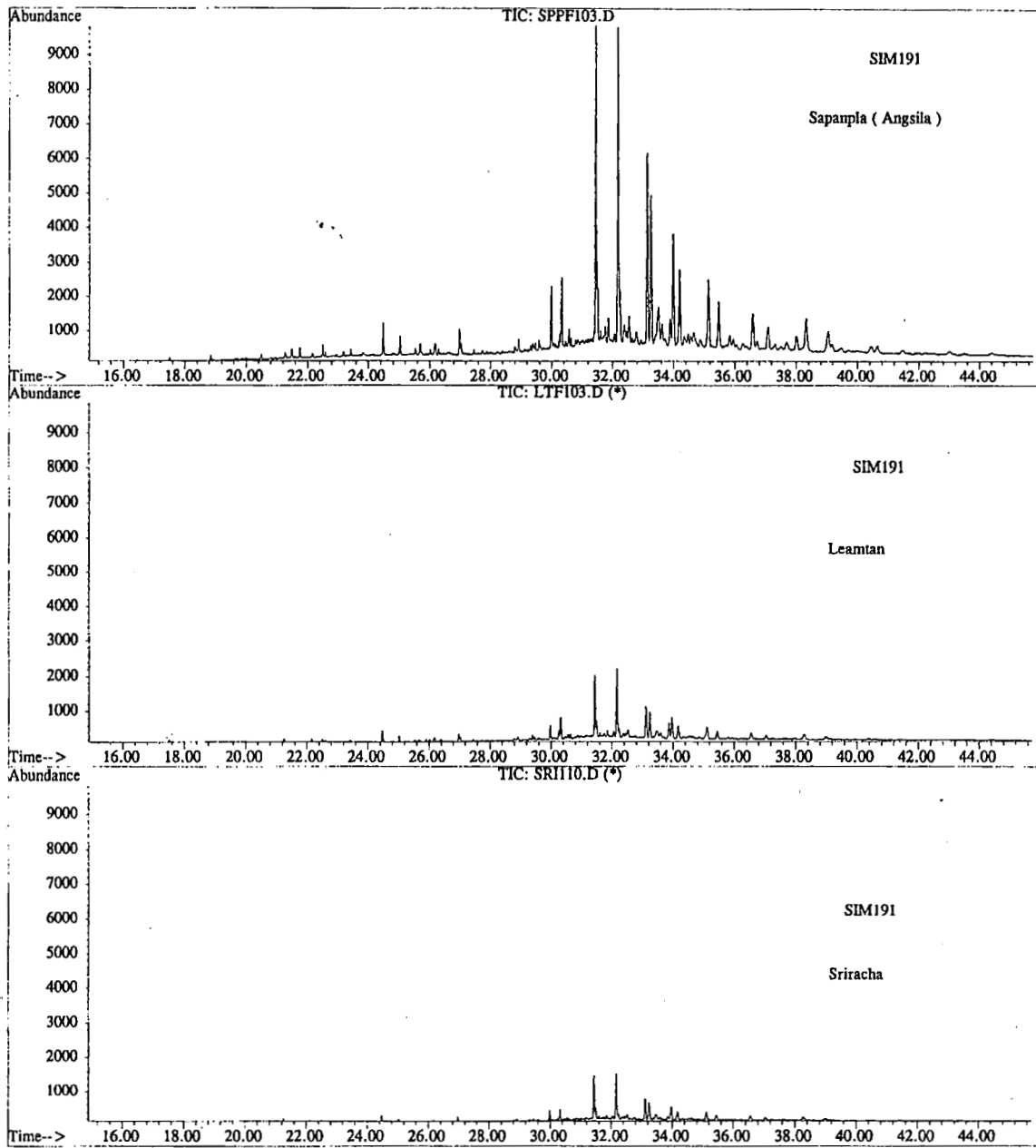
รูป 3.6 โครมาโทแกรม GC-MS-SIM ( $m/z = 191$ ) ตัวอย่างน้ำมันดิบคูเวต บาเรน และ น้ำมันดีเซล



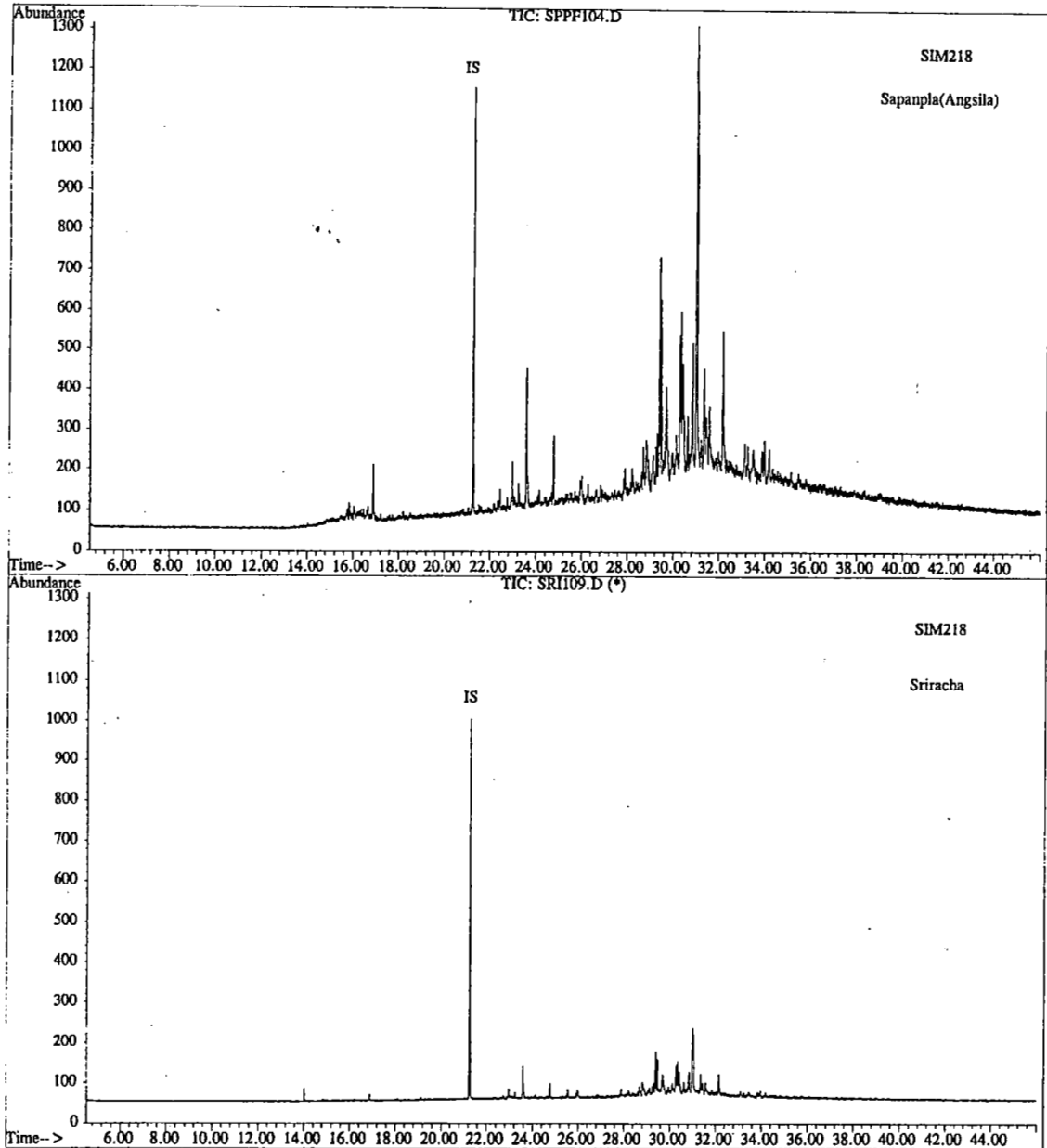
รูป 3.7 โครมาโทแกรม GC-MS-SIM ( $m/z = 218$ ) ตัวอย่างน้ำมันดิบคูเวต บาเรน และ ดีเซล

๒๓๑. ๕๑๕๓  
๒๕๑๘๗  
๑.๕

249231



รูป 3.8 โครมาโทแกรม GC-MS-SIM ( $m/z = 191$ ) ตัวอย่างดินตะกอน  
 สถานีสะพานปลา ( อ่างศิลา ) แหลมแท่น และศรีราชา



รูป 3.9 โครมาโทแกรม GC-MS-SIM ( $m/z = 218$ ) ตัวอย่างดินตะกอน  
 สถานีสะพานปลา(อ่างศิลา) และ ศรีราชา

IS = internal standard

ในการศึกษาครั้งนี้ เนื่องจากไม่สามารถหาสารมาตรฐานของสารสองกลุ่มนี้ได้ จึงอาศัยการเปรียบเทียบ รูปแบบโครมาโทแกรมของตัวอย่างดินตะกอน GC-MS-SIM 191 และ 218 ซึ่งแสดงในรูป 3.7 และ 3.8 เป็นโครมาโทแกรมตัวอย่างดินตะกอนสถานีสะพานปลา แหลมแท่น และศรีราชา ซึ่งมีรูปแบบที่คล้ายคลึงกับตัวอย่างน้ำมันดิบ

#### สรุป

ผลจากการศึกษาครั้งนี้ โดยการใช้ดัชนีที่เป็น non-biomarkers พิจารณาร่วมกับ biomarkers โดย SIM ที่ ion  $m/z = 191$  และ  $218$  สรุปได้ว่า ดินตะกอนผิวหน้าทั้ง 8 สถานีที่ศึกษา ปนเปื้อนน้ำมันปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน คาร์บอนอะตอมที่พบมีช่วงกว้างสุด  $C_{12} - C_{34}$  ที่สถานีแหลมฉบัง ที่สถานีมาบตาพุด และชายหาดสวนสน ระยอง พบ  $C_{21} - C_{32}$  ปริมาณการปนเปื้อนของสารอินทรีย์สกัดได้อยู่ในช่วง  $354 - 1,293 \mu\text{g/g}$  น้ำหนักแห้ง ที่สถานีศรีราชา พบปริมาณสูงสุดซึ่งเป็นสองเท่าโดยประมาณของค่าเฉลี่ยของ 7 สถานี ( $504 \pm 132 \mu\text{g/g}$ )

#### ข้อเสนอแนะ

ควรมีการเก็บตัวอย่างดินตะกอนผิวหน้า จำนวนตัวอย่างมากขึ้น และควรเว้นระยะห่างออกจากชายฝั่งมากขึ้น จะช่วยให้ได้ข้อมูลสนับสนุนทางสถิติเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ควรมีการศึกษาในแท่งดินตะกอนที่ระดับความลึก ที่สัมพันธ์กับอายุตะกอน เป็นการศึกษาประวัติศาสตร์เดิมของสิ่งแวดล้อมบริเวณดังกล่าว เพื่อประกอบการพิจารณาสถานะแวดล้อมในอดีตและปัจจุบัน



## บรรณานุกรม

1. NAS. 1985. *Oil in the Sea: Inputs, Fates and Effects*. National Research Council, National Academy of Sciences, National Academy Press, Washington, D.C., 610 p.
2. IMO (1988 ) *Manual on Oil Pollution -Section IV Combating oil spills.*, London.
3. Kenneth, E. P. and Moldowan, J. M. *The Biomarker Guide :Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Englewood Cliffs, N. J., Prentice Hall 1993
4. เจริญ วัชรรังสี และคณะ (2524) แหล่งความสกปรกตามชายฝั่งทะเลด้านตะวันออกของอ่าวไทย รายงานการสัมมนาการวิจัยคุณภาพน้ำและคุณภาพทรัพยากรมีชีวิตในน่านน้ำไทย ครั้งที่ 2 , 26 - 28 พฤษภาคม 2524 สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ หน้า 101 - 104
5. วัชรีย์ ชาญกิตติคุณวงศ์ ( 2529 ) ชนิดและปริมาณปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน ที่ละลายอยู่ในแม่น้ำเจ้าพระยา แม่น้ำบางปะกง แม่น้ำท่าจีน และอ่าวไทยตอนบน วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมี บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
6. เพ็ญใจ สมพงษ์ชัยกุล มนุวัตี หังสพฤกษ์ และศุภวัตร ลิ้ม(2529) ค่าพื้นฐานของปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน ในอ่าวไทยตอนบนและชายฝั่งตะวันออก การสัมมนาวิทยา ศาสตร์ทางทะเลแห่งชาติ ครั้งที่ 3, 6-8 พฤษภาคม 2529 สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
7. กัลยา วัฒนยากร (2530) ปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในน้ำทะเลและตะกอนจากอ่าวไทย การสัมมนาวิทยาศาสตร์ทางทะเลแห่งชาติ ครั้งที่ 3 6-8 พฤษภาคม 2529 สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
8. จุมพล สงวนสิน ( 2541 ) สารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในน้ำทะเลและดินตะกอนในแหล่งอุตสาหกรรม แหล่งชุมชนและแหล่งเพาะเลี้ยง บริเวณชายฝั่งทะเลจังหวัดระยอง เอกสารวิชาการฉบับที่ 59 ศูนย์พัฒนาประมงทะเลอ่าวไทยฝั่งตะวันออก กองประมงทะเล กรมประมง กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ สิงหาคม 2539
9. Maher, W.A., Bagg, J., and Smith, D. J. (1979) Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Sediments Using Solvent Extraction, Thin Layer Chromatography and Spectrofluorimetry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 7, 1.

10. Matheson, R.A.F., G.L. Trider, W.R. Ernst, K.G. Hamilton and Hennigar. (1983) *Investigation of polynuclear hydrocarbon contamination in Sydney Harbour, Nova Scotia*. Environmenta Canada, Environmental Protection service, Atlantic Region, Dartmouth, N.S., Surveillance Report EPS-5-AR-83-6, 66p.
11. Eaton, P.B., J.F. Uthe and G.R. Sirota. (1984). "Coal and coal-based products", pp. 109-120. In: R.C.H. Wilson and R.F. Addison (Eds.). *Health of the Northwest Atlantic*. Department of Environmen/Department of Fisheries and Oceans/Department of Energy, Mines and Resources, Dartmouth, N.S., 174 p.
12. Kassim, T. A. T. and Simoneit, B. R. T. (1995) Petroleum Hydrocarbon Fingerprinting and Seiment Transport Assessed by Molecular Biomarker and Multivariate Statistical Analyses in the Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. *Mar. Pollut. Bull.* **30**, 63-73
13. Sauer, T. C., Brown, J. S., Boehm, P. D., Aurand, D. V., Michael, J. and Hayes, M. O. (1993) Hydrocarbon source Identification and Weathering Characterization of Intertidal and Subtida Sediments Along the Saudi Arabian Coast after the Gulf War Oil Spill., *Mar. Pollut. Bull.* **27**, 117-134.
14. Hostettler, F. D., Wilfred E. P., Keith A. K., et al. ( 1999 ) A record of hydrocarbon input tp Sanfrancisco Bay as traced by Biomarker profiles in surface sediment and sediment cores., *Mar. Chem.* **64**, 115-127
15. ประวีณ ลิ้มปสายชล(2524) การศึกษากากน้ำมัน(Tar ball)บนหาดทรายและผลกระทบ ต่อสิ่งแวดล้อม การสัมมนาวิทยาศาสตร์ทางทะเลแห่งชาติ ครั้งที่ 2, 26-28 พฤษภาคม 2524 สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
16. Stainken, D. (1976)The Effect of a No. 2 Fuel Oil and a South Louisiana Crude Oil on the Behaviour of the Soft-Shell Clam, *Mya arenaria* L. *Bull. of Environ. Contam. Toxicol.* ,**16 (6)**, 724 - 729.
17. Stainken, D(1977) Effects of Uptake and Discharge of Petroleum Hydrocarbons on the Respiratory of the Soft-Shell Clam, *Mya arenaria* Proceedings of the Symposium on " Recovery Potential of Oiled Marine Northern Environments " Halifax, Nova Scotia, October 10 - 14, 1977 pp. 637 - 642

18. Widdows, J. and Donkin, P. (1988) Interpretation of Relationship between Growth and Concentration of Aromatic Hydrocarbons in the Tissue of Mytilus edulis : Mechanism of toxicity and Ecological Consequences. Marine Environmental Research Abstract ,24, 254
19. Donkin, P., Widdows, J and Evans, S.V. (1988) Effect of Aliphatic Hydrocarbons on Rate of Feeding by Mussels(Mytilus edulis) : A QSAR Interpretation of Environmental Significance. Marine Environmental Research Abstract, 28, 536.
20. Frank, U.(1978) A Review of Fluorescence Spectroscopic Methods for Oil Spill Source Identification. Toxicology and Environment Chemistry Reviews, 2, 163 - 185.
21. Frank, U., Stainken, D. and Gruenfeld, M.(1979) Methods for the Source Identification and Quantification of Oil Pollution Proceedings of 1979 Oil Spill Conference (Prevention , Behaviour, Control, Cleanup), Los Angeles, CA, March 19 - 22, 1979 pp. 323 - 331
22. Wakeham, S. G. (1977). Synchronous Fluorescence Spectroscopy and its Application to Indigenous and Petroleum-derived Hydrocarbon in Laeustrin Sediments. *Environ. Sci. Technol.* , 11, 272 - 276.
23. Tanacredi, J. T.(1977) Petroleum Hydrocarbons from Effluents: Detection in Marine Environment. Journal of Water Pollution Control Federation, February, pp 216-226
24. Wang, Z., and Fingas, M ( 1997 ) Review Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil -spill-related environmental samples by gas-chromatography *J. Chromatogr. A* 77, 51-78
25. Cooper, J. E. and Bray, E. E. (1963 ) A postulated role of fatty acids in petroleum formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 1113- 1127
26. Youngblood, W. W.and Blumer, M. ( 1973 ) *Mar. Biol.* 21, 163-172
27. Eglinton, G. and Hamilton, J. R., ( 1967 ) Leaf epicuticular waxes., *Science* 156, 1322-1335
28. Blumer, M. and Snyder, W. D. (1965 ) *Science*, 150, 1588- 1589

ภาคผนวก 1  
คุณสมบัติของน้ำมันดิบบางชนิด

Specific gravity, 15/15 °C	800 to 980 kg/m <sup>3</sup>
Initial boiling point °C	30 to 125
Kinematic viscosity Centistokes cSt, at 40 °C	3 to 100 (15-20,000) but can be as much as 20,000 even at 40 °C
Pour point °C	-30 to +25 but can be lower or as high as 43
Flash point (Abel) °C	-18 to 190
Sulphur % wt.	0.08 to 5
Wax % wt.	Up to 15
Asphaltenes % wt.	Up to 5
Vanadium, ppm V	5 to 170

ที่มา: คัดลอกจาก (2) หน้า 3

ภาคผนวก 2  
คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

Gasoline (motor spirit)

Specific gravity 15 / 15 °C	0.68 - 0.77
Boiling range °C	30 - 200
Flashpoint °C	-40

Kerosene

Specific gravity 15 / 15 °C	0.78
Boiling range °C	160 - 285
Kinematic viscosity cSt, 37.78 °C	1.48
Flashpoint °C ( Pensky Martens) °C	55

Gas oils

Specific gravity 15 / 15 °C	0.84
Boiling range °C	180 - 360
Kinematic viscosity cSt, 37.78 °C	3.30
Flashpoint °C ( Pensky Martens) °C	77

Fuel oils ( light, medium and heavy )

Specific gravity 15 / 50 °C	0.925-0.965
Kinematic viscosity cSt, 37.78 °C	49 - 862
Flashpoint °C	90 upwards

Lubricating oils

These are highly refined oils which, depending on their application, vary widely in specific gravity and viscosity. A wide range of additives is used in these oils, many of which are surface active compounds. Certain lubricating oils contain toxic additives and present a hazard to human health when spilled.

ที่มา: คัดลอกจาก ( 2 ) หน้า 4

## ภาคผนวก 3

ช่วงจุดเดือด และคาร์บอนอะตอม ในส่วนที่กลั่นได้จากน้ำมันดิบ

Boiling Point range oC		Carbon products(atoms)
<30	C1-C4	natural gas, methane,ethane,propane,butane,LPG <sup>1</sup>
30-200	C4-C12	petroleum ether (C5,C6), ligroin(C7),straight -run gasoline
200-300	C12-C15	kerosene, heating oil
300-400	C15-C25	gas oil, diesel fuel, lubricating oil waxes
> 400	> C25	residual oil, asphalt, tar

<sup>1</sup>Liquified petroleum gas

ที่มา : รวบรวมจาก ( 2 )