

การศึกษาคุณลักษณะของน้ำทะเลปนเปื้อนน้ำมัน เมื่อผ่านกระบวนการแปรสภาพน้ำมันด้วยเทคนิค

Fluorescence Excitation-Emission Matrix Spectroscopy Study of the Characteristic of Oil Contaminated Seawater during the Weathering Process using Fluorescence Excitation-Emission Matrix Spectroscopy Technique

มารุต สุขสมจิตร์*, พาฝัน อภิปริญา และไตรเทพ วิชัยโกวิทเทน
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Marut Suksomjit*, Pafun Ahiparinya and Tritep Vichkovitten

Department of Environmental Science, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,
Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

ปัญหาน้ำมันรั่วไหลลงสู่ทะเลเป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมที่สำคัญ เทคนิค FEEM ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการยืนยันการปนเปื้อนของน้ำมันและผลิตภัณฑ์จากน้ำมันในแหล่งน้ำธรรมชาติ อย่างไรก็ตาม เป็นที่ทราบกันว่ากระบวนการแปรสภาพน้ำมันมีผลต่อลักษณะทางกายภาพ องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมัน ซึ่งอาจมีผลต่อการยืนยันการปนเปื้อนของน้ำมันของหน่วยงานที่รับผิดชอบหากจะนำเทคนิค FEEM ไปใช้ การศึกษาในครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาคุณลักษณะของน้ำทะเลปนเปื้อนน้ำมัน 2 ชนิด ได้แก่ น้ำมันดีเซล และน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์เรือ เมื่อผ่านกระบวนการแปรสภาพ ผลการศึกษาพบสารที่มีสมบัติฟลูออเรสเซนต์คล้ายกลุ่ม PAHs ในตัวอย่างน้ำทะเลที่มีกรดไขมันตัวอย่างลงไปตลอดระยะเวลาการทดลอง แต่คุณลักษณะของตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงไป เช่น ค่าความเข้ม และอัตราการเปลี่ยนแปลงจะแตกต่างกันไปขึ้นกับชนิดของสาร PAHs อย่างไรก็ตาม สามารถสรุปได้ว่าเทคนิคดังกล่าวยังสามารถใช้ในการยืนยันการปนเปื้อนน้ำมันและผลิตภัณฑ์จากน้ำมันในสภาพธรรมชาติได้

คำสำคัญ : fluorescence spectroscopy; FEEM; oil weathering

Abstract

Oil spill has been recognized as a major environmental problem. FEEM technique has been used to confirm the contamination of oil and oil products in natural water. However the weathering

*ผู้รับผิดชอบบทความ : marut37@yahoo.com

processes might cause a problem for confirmation of oil spill due to the change of oil physical and chemical compositions. We studied the characteristic of diesel and lubricant oil contaminated seawater during the weathering process. PAHs-like substances were found in all water samples but their characteristics have been changed through the study period due to the variation of fluorescence intensity. This variation was also specific to the type of PAHs substances. This also suggested that FEEM might be a potential tool for confirm the contamination of oil and oil products in natural condition.

Keywords: fluorescence spectroscopy; FEEM; oil weathering

1. บทนำ

ปัญหาน้ำมันรั่วไหลลงสู่ทะเล เป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมที่สำคัญของประเทศไทย กรมควบคุมมลพิษรายงานว่าระหว่างปี พ.ศ. 2516-2550 เกิดเหตุน้ำมันรั่วไหลลงสู่ทะเลทั้งสิ้น 127 ครั้ง [1] และตามสถิติของกรมเจ้าท่าพบว่าในปี พ.ศ. 2559 เกิดเหตุน้ำมันรั่วไหลลงแหล่งน้ำทั้งในแม่น้ำและทะเลรวมทั้งสิ้น 11 ครั้ง [2] ซึ่งมีสาเหตุมาจากเหตุเรืออัปปาง การลักลอบทิ้งน้ำมัน หรือบางเหตุการณ์ไม่สามารถระบุสาเหตุได้ โดยน้ำมันที่พบมีทั้งน้ำมันดีเซล น้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ และก้อนน้ำมัน (tar ball) น้ำมันที่รั่วไหลลงสู่แหล่งน้ำจะก่อให้เกิดผลกระทบได้หลายประการ เช่น คราบน้ำมันปิดกั้นการส่องผ่านของแสงอาทิตย์ลงแหล่งน้ำซึ่งส่งผลต่อการสังเคราะห์แสงของแพลงก์ตอนพืชและสาหร่าย ทำให้ปริมาณออกซิเจนในแหล่งน้ำลดต่ำลงเนื่องจากแบคทีเรียในน้ำใช้ออกซิเจนเพื่อย่อยสลายน้ำมัน ทำให้แหล่งน้ำสกปรกและทำลายทัศนียภาพจนไม่เหมาะกับการท่องเที่ยวและพักผ่อน นอกจากนี้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันบางชนิดมีความเป็นพิษสูงบางชนิดเป็นสารก่อกลาย (mutagen) บางชนิดเป็นสารก่อมะเร็ง (carcinogen) เช่น สารกลุ่ม polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) บางชนิด

เทคนิค fluorescence excitation-emission

matrix spectroscopy (FEEM) ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการศึกษาคุณลักษณะของน้ำมันหรือผลิตภัณฑ์จากน้ำมัน เนื่องจากเทคนิคดังกล่าวสามารถตรวจวัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีสมบัติฟลูออเรสเซนต์และเป็นองค์ประกอบอยู่ในน้ำมันหรือผลิตภัณฑ์น้ำมัน และมีความเฉพาะเจาะจงกับชนิดของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง นอกจากนี้เทคนิคดังกล่าวยังสามารถตรวจวิเคราะห์ได้ง่าย ใช้เวลาในการวิเคราะห์ไม่นานนัก และไม่ต้องมีการเตรียมตัวอย่างที่อาจทำให้สภาพของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงไป [3-8] นอกจากนี้ยังมีการประยุกต์ใช้เทคนิคดังกล่าวในการยืนยันการปนเปื้อนของน้ำมันหรือผลิตภัณฑ์จากน้ำมันในแหล่งน้ำธรรมชาติ และสืบหาชนิดของน้ำมันที่ปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อมอีกด้วย [4,5] โดยเปรียบเทียบกับฟลูออเรสเซนต์สเปกตรัมของตัวอย่างกับน้ำมัน ผลิตภัณฑ์จากน้ำมัน หรือสารมาตรฐานที่ทราบชนิด [9] ซึ่ง ชนชนก และคณะ [10] ได้ทดลองนำเทคนิคดังกล่าวไปใช้ในการสืบค้นหาแหล่งที่มาของน้ำมันที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำ โดยศึกษาในบริเวณนิคมอุตสาหกรรมมาบตาพุด จังหวัดระยอง และพื้นที่ใกล้เคียง ผลการศึกษาพบว่าสามารถใช้เทคนิคดังกล่าวในการสืบค้นหาแหล่งที่มาของน้ำมันที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำ โดยตรวจพบสารที่มีคุณลักษณะฟลูออเรสเซนต์คล้าย pyrene และ anthracene ซึ่งจัดอยู่ในสารกลุ่ม PAHs ในตัวอย่างน้ำที่เก็บจากพื้นที่

ของนิคมอุตสาหกรรมมาบตาพุด และแหล่งรองรับน้ำทิ้งที่ระบายจากนิคมอุตสาหกรรม แต่กลับไม่พบสารดังกล่าวในตัวอย่างที่เก็บจากพื้นที่อื่น ๆ ที่อยู่นอกเขตนิคมอุตสาหกรรม

อย่างไรก็ตาม เป็นที่ทราบกันดีว่าเมื่อน้ำมันหรือผลิตภัณฑ์น้ำมันรั่วไหลออกสู่สิ่งแวดล้อมจะเกิดกระบวนการแปรสภาพน้ำมัน (oil weathering process) โดยน้ำมันบางส่วนระเหยกลายเป็นไอ (evaporation) บางส่วนจะถูกแปรสภาพโดยแสง (photolysis) หรือเกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากจากกระบวนการอื่น ๆ ซึ่งส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันที่ปนเปื้อนอยู่ในแหล่งน้ำธรรมชาติ [11] และอาจมีผลต่อการยืนยันการปนเปื้อนของน้ำมันของหน่วยงานที่รับผิดชอบหากจะนำเทคนิค FEEM ไปใช้ในการยืนยันการปนเปื้อนของน้ำมัน หรือผลิตภัณฑ์จากน้ำมันในสภาพธรรมชาติ การศึกษาในครั้งนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาคูณลักษณะของน้ำทะเลปนเปื้อนน้ำมันเมื่อผ่านกระบวนการแปรสภาพน้ำมันด้วยเทคนิค FEEM โดยทดลองกับตัวอย่างน้ำมัน 2 ชนิด ได้แก่ น้ำมันดีเซลและน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์เรือ ซึ่งตัวอย่างดังกล่าวเป็นชนิดของน้ำมันที่เคยมีรายงานการรั่วไหลลงสู่ทะเล

2. อุปกรณ์และวิธีการ

ศึกษาคูณลักษณะของน้ำทะเลที่ปนเปื้อนน้ำมันเมื่อผ่านกระบวนการแปรสภาพน้ำมันด้วยเทคนิค FEEM โดยศึกษากับน้ำมันตัวอย่าง 2 ชนิด ได้แก่ น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว และน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์เรือ ซึ่งทดลองตามวิธีการที่ดัดแปลงจาก Bugden และคณะ [12] และ Yan และคณะ [13] โดยเติมน้ำมันตัวอย่างปริมาตร 100 มิลลิลิตร ในโหลแก้วที่ผ่านการล้างทำความสะอาดปราศจากสิ่งปนเปื้อนและมีน้ำทะเลที่ผ่านการกรองด้วยกระดาษกรอง (glass fiber filter, GF/F)

ปริมาตร 1 ลิตร บรรจุอยู่ในขณะที่ชุดควบคุมจะไม่มี การเติมน้ำมันตัวอย่างลงในน้ำทะเล เติมสารละลาย 1 % sodium azide (NaN_3) ปริมาตร 8 มิลลิลิตร ลงในโหลแก้วทุกใบเพื่อควบคุมจำนวนแบคทีเรีย [14] โดยทดลองทั้งหมด 3 ซ้ำ นำโหลแก้วทั้งหมดตั้งไว้กลางแจ้ง ให้ได้รับแสงและลมตามธรรมชาติ เพื่อจำลองกระบวนการแปรสภาพของน้ำมัน เก็บตัวอย่างน้ำทะเลในวันที่ 0 (เริ่มต้นการทดลอง) 1, 2, 7 และ 14 ของการทดลอง (รูปที่ 1) กรองตัวอย่างน้ำที่ผ่านกระดาษกรองใยแก้ว (GF/F) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส อย่างน้อย 3 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ที่อาจปนเปื้อนอยู่บนกระดาษกรอง เก็บตัวอย่างน้ำที่กรองได้ในขวดแก้วสีชาที่ผ่านการล้างทำความสะอาดปราศจากสารอินทรีย์ ก่อนนำไปเก็บไว้ในตู้แช่แข็งที่อุณหภูมิ -20 องศาเซลเซียส วิเคราะห์ตัวอย่างที่เก็บได้ภายในเวลา 1 สัปดาห์ นอกจากนี้ยังเก็บข้อมูลความเข้มแสงในเวลา 08:00, 10:00, 12:00, 14:00 และ 16:00 น. ตลอดระยะเวลาการทดลอง

ตรวจวัดคุณลักษณะของของตัวอย่างน้ำด้วยเครื่อง JASCO Spectrofluorometer รุ่น FP-6200 ตั้งค่าความยาวคลื่น excitation และ emission ระหว่าง 220-550 นาโนเมตร ตั้งค่า band width ที่ 5 นาโนเมตร และกำหนดความเร็วในการตรวจวัด 1,000 นาโนเมตรต่อวินาที ใช้ควิเวตต์ที่ทำจาก quartz ขนาด 1 เซนติเมตร ในการตรวจวัด และใช้น้ำ Milli-Q เป็น blank และใช้สารละลาย quinine sulfate dihydrate (Wako) เข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อลิตร ใน 0.05 M H_2SO_4 เพื่อตรวจสอบสถานะของเครื่องมือตามวิธีการของ Nagao และคณะ [15] นำค่าที่ตรวจวัดได้มาสร้างเป็น 3-dimension excitation emission (3D-EEM) ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัม โดยแกน x แทนค่า emission และแกน y แทนค่า excitation มีหน่วยเป็นนาโนเมตร (nm) สำหรับแกน z แทนค่าความเข้ม

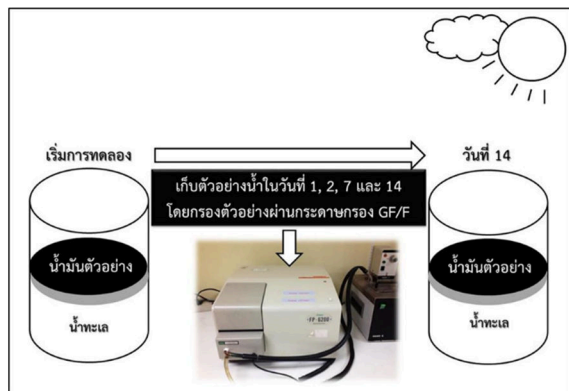
(fluorescence intensity, FI) ที่ตรวจวัดได้จากเครื่องมือ ระบุตำแหน่งของ peak บนฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมโดยพิจารณาจากตำแหน่งที่มีค่า FI สูงสุด และรายงานเป็นค่า excitation และ emission (ex./em.) มีหน่วยเป็นนาโนเมตร (nm)

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

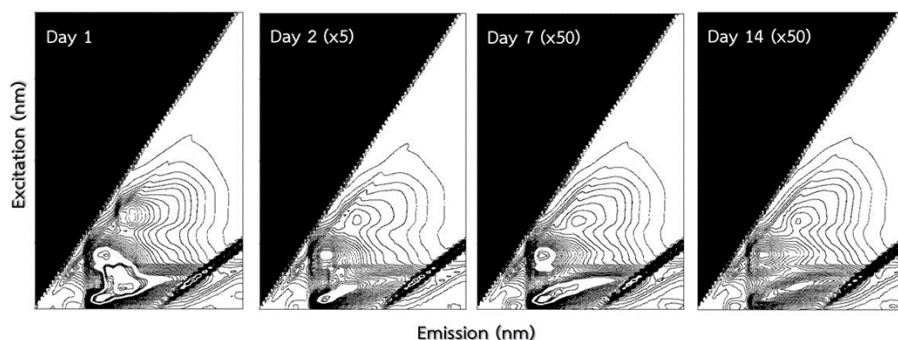
ผลการศึกษาพบความแตกต่างของคุณลักษณะของน้ำทะเลก่อนเติมน้ำมันตัวอย่าง และหลังจากเติมน้ำมันตัวอย่างทั้ง 2 ชนิด โดยตัวอย่างน้ำทะเลก่อนเติมน้ำมันตัวอย่างมี peak ปรากฏบนฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมที่ตำแหน่ง 300/337 นาโนเมตร (ข้อมูลไม่ได้แสดง) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับตำแหน่งของ peak ของสารอินทรีย์ละลายน้ำกลุ่ม soluble microbial byproduct-like ที่เคยมีรายงานการพบในแหล่งน้ำธรรมชาติใกล้แหล่งชุมชน [16] ในขณะที่ตัวอย่างน้ำทะเลหลังจากเติมน้ำมันตัวอย่างมี peak ปรากฏบนฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมหลายตำแหน่งและแตกต่างกันอย่างชัดเจน เช่น ตัวอย่างน้ำทะเลที่ปนเปื้อนน้ำมันดีเซลที่เก็บในวันที่ 1 ของการทดลองมี peak ปรากฏบนฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัม 5 ตำแหน่ง ได้แก่ 245/385, 235/351, 285/357, 330/404 และ 270/301 นาโนเมตร (รูปที่ 2) ในขณะที่ตัวอย่างน้ำทะเลที่ปนเปื้อนน้ำมันเครื่องยนต์เรือที่เก็บในวันที่ 7 ของการทดลองมี peak ปรากฏบนฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมเพียง 3 ตำแหน่ง ได้แก่ 255/407, 285/351 และ 330/407 นาโนเมตร (รูปที่ 3) โดยตำแหน่งของ peak ที่ปรากฏบนฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมที่พบในตัวอย่างน้ำทะเลที่ปนเปื้อนน้ำมันดีเซล และน้ำมันเครื่องยนต์เรือ ที่เวลาต่าง ๆ แสดงรายละเอียดในตารางที่ 1 และเมื่อนำตำแหน่งของ peak ที่พบบนฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของตัวอย่างน้ำทะเลที่ปนเปื้อนน้ำมันตัวอย่างเปรียบเทียบกับตารางที่ 2 [9]

พบว่าตำแหน่งของ peak กลุ่ม B, C และ F ใกล้เคียงกับตำแหน่งของ peak ของสารกลุ่ม PAHs 3 ชนิด ที่มีแหล่งกำเนิดจากน้ำมัน[17] ได้แก่ chrysene (245/285 นาโนเมตร) Anthracene (250/400 นาโนเมตร) และ Phenanthrene (290/360 นาโนเมตร) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเทคนิค FEEM สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการยืนยันการปนเปื้อนน้ำมันและผลิตภัณฑ์จากน้ำมันในแหล่งน้ำได้ เนื่องจากสามารถตรวจพบสารกลุ่ม PAHs ในน้ำที่มีการเติมน้ำมันตัวอย่างลงไป นอกจากนี้เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบลักษณะของฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของตัวอย่างน้ำทะเลที่ปนเปื้อนน้ำมันตัวอย่างทั้ง 2 ชนิด ตามรูปที่ 2 และ 3 ยังพบว่าลักษณะของฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมที่ปรากฏมีความแตกต่างกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Baszanowska และคณะ [18] ที่พบว่าฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของตัวอย่างน้ำปนเปื้อนน้ำมันดีเซลมีความแตกต่างจากตัวอย่างน้ำมันเครื่องยนต์ และยังคงแตกต่างจากตัวอย่างน้ำปนเปื้อนน้ำมันดิบอีกด้วย ซึ่ง Alostaz และคณะ [19] สรุปว่าฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมที่ได้จากการตรวจวัดตัวอย่างผลิตภัณฑ์จากน้ำมันด้วยเทคนิค FEEM จะมีความเฉพาะเจาะจงและสามารถใช้เป็นลายพิมพ์ (fingerprint) ของผลิตภัณฑ์นั้น ๆ ได้

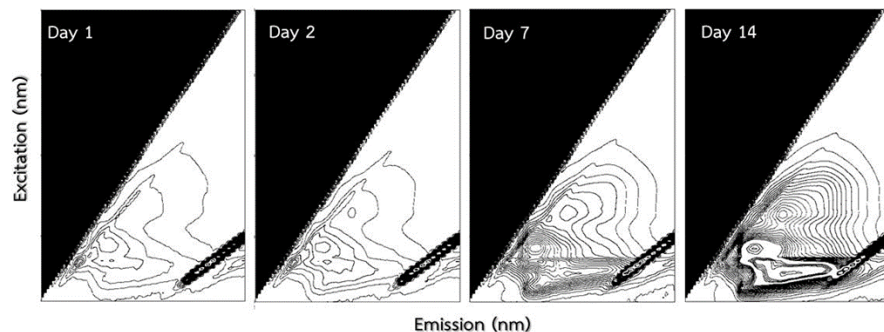
ส่วนของคุณลักษณะของน้ำทะเลปนเปื้อนน้ำมันเมื่อผ่านกระบวนการแปรสภาพน้ำมันตลอดระยะเวลาทดลอง 14 วัน ที่มีค่าความเข้มแสงที่ตรวจวัดได้อยู่ในช่วง 10.8 ถึง 59.1 Klux และมีค่าอุณหภูมิต่ำสุดและสูงสุดอยู่ในช่วง 25 ถึง 30 °C (ค่าเฉลี่ย 28.67±1.32 °C) และ 35-40 °C (ค่าเฉลี่ย 37.17±1.18 °C) ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าคุณลักษณะของน้ำทะเลที่ปนเปื้อนน้ำมันจะมีการเปลี่ยนแปลงไปเมื่อผ่านกระบวนการแปรสภาพน้ำมัน โดย (1) ค่าความเข้ม (FI) ของสารกลุ่ม PAHs ที่พบใน



รูปที่ 1 ผังงานแสดงขั้นตอนการดำเนินการวิจัย เริ่มจากเติมน้ำมันตัวอย่าง (น้ำมันดีเซล หรือน้ำมันเครื่องยนต์เรือ) ลงในโหลแก้วที่มีน้ำทะเลและ NaN_3 บรรจุอยู่ ตั้งโหลแก้วไว้กลางแจ้งจำลองกระบวนการแปรสภาพของน้ำมัน และเก็บตัวอย่างน้ำทะเลในวันที่ 1, 2, 7 และ 14 ก่อนนำไปตรวจวัดคุณลักษณะของของตัวอย่างน้ำด้วยเครื่อง JASCO Spectrofluorometer รุ่น FP-6200



รูปที่ 2 คุณลักษณะฟลูออเรสเซนส์ของน้ำทะเลตัวอย่างที่ปนเปื้อนน้ำมันดีเซลในวันที่ 1, 2, 7 และ 14 เส้นแกน x แทนค่า emission ระหว่างความยาวคลื่น 220-580 นาโนเมตร และแกน y แทนค่า excitation ระหว่างความยาวคลื่น 230-600 นาโนเมตร มีหน่วยเป็นนาโนเมตร ความแตกต่างระหว่างเส้นชั้นความสูงมีค่าเท่ากับ 20



รูปที่ 3 คุณลักษณะฟลูออเรสเซนส์ของน้ำทะเลตัวอย่างที่ปนเปื้อนน้ำมันเครื่องยนต์เรือในวันที่ 1, 2, 7 และ 14 เส้นแกน x แทนค่า emission ระหว่างความยาวคลื่น 220-580 นาโนเมตร และแกน y แทนค่า excitation ระหว่างความยาวคลื่น 230-600 นาโนเมตร มีหน่วยเป็นนาโนเมตร ความแตกต่างระหว่างเส้นชั้นความสูงมีค่าเท่ากับ 20

ตารางที่ 1 ตำแหน่งของ peak (excitation/emission) ที่ปรากฏบนฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมที่พบในตัวอย่างน้ำทะเลที่ปนเปื้อนน้ำมันดีเซลและน้ำมันเครื่องยนต์เรือ ในวันที่ 0, 1, 2, 7 และ 14

ชนิด	วันที่	ตำแหน่งของ peak						
		A	B	C	D	E	F	G
น้ำมันดีเซล	0	-	-	-	-	-	290/342	335/407
	1	235/351	245/385	-	270/301	-	285/357	330/404
	2	230/345	-	-	265/295	-	285/346	330/406
	7	230/344	-	-	-	-	285/344	325/408
	14	-	-	250/412	270/299	-	285/344	325/409
น้ำมันเครื่องยนต์เรือ	0	-	-	-	-	-	300/340	-
	1	-	-	-	265/296	-	290/350	-
	2	-	-	-	270/301	270/359	290/357	330/404
	7	-	-	255/407	-	-	285/351	330/407
	14	-	-	255/408	-	-	285/354	325/408

ตารางที่ 2 ตำแหน่งของ peak (excitation/emission) ที่ปรากฏบนฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของสารกลุ่ม PAHs บางชนิด

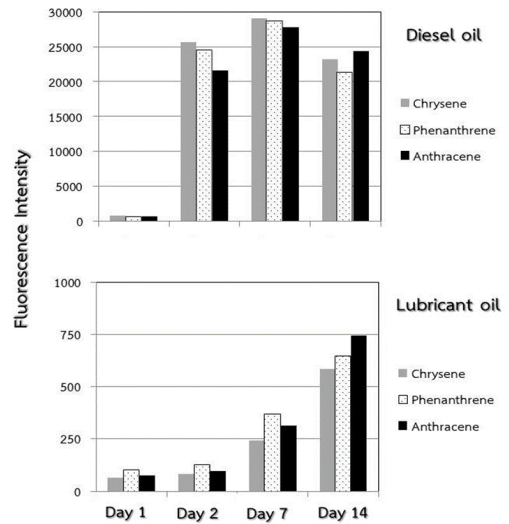
ชนิด	ตำแหน่งของ peak			อ้างอิง
Benzene	225/335	250/275	250/550	[9]
Toluene	260/280	260/560	225/415	
Naphthalene	275/330	225/330	230/495	
Anthracene	250/400	250/420	250/380	
Phenanthrene	250/360	250/345	290/360	
Chrysene	245/385	230/690	255/385	
Perylene	330/560	225/335	235/380	

ในตัวอย่างน้ำมีการเปลี่ยนแปลงไปตามระยะเวลาของการเกิดกระบวนการแปรสภาพน้ำมัน และ (2) อัตราการเปลี่ยนแปลงจะแตกต่างกันไปขึ้นกับชนิดของสาร PAHs รูปที่ 4 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าความเข้มของสาร chrysene, phenanthrene และ anthracene ที่พบในตัวอย่างน้ำทะเลที่ปนเปื้อนน้ำมันดีเซล และ

น้ำมันเครื่องยนต์เรือ โดยค่าความเข้มของสาร chrysene, phenanthrene และ anthracene ที่พบในตัวอย่างน้ำทะเลที่ปนเปื้อนน้ำมันดีเซลจะมีค่าในช่วงแรกของการทดลอง และมีค่าสูงขึ้นอย่างรวดเร็วในวันที่สองของการทดลองก่อนที่จะลดลงในช่วงท้ายของการทดลอง และเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงแยก

ตามชนิดของสารพบว่าในช่วงวันที่ 7 ถึง 14 ของการทดลองจะพบว่าสาร chrysene มีการเปลี่ยนแปลงลดลงเช่นเดียวกับสาร phenanthrene และ anthracene อย่างไรก็ตาม การลดลงของสาร chrysene มีมากกว่าสาร anthracene ซึ่งส่งผลทำให้สาร anthracene มีค่าความเข้มข้นสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับสาร PAHs อื่น ๆ และส่งผลทำให้รูปแบบของฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมที่ปรากฏเปลี่ยนแปลงไปเมื่อผ่านกระบวนการแปรสภาพน้ำมัน เช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงที่พบในตัวอย่างน้ำทะเลที่ปนเปื้อนน้ำมันเครื่องยนต์เรือ ซึ่งผลการศึกษาในครั้งนี้สอดคล้องกับรายงานของ Zhou และคณะ [20] ที่ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของคุณลักษณะของตัวอย่างน้ำทะเลที่ปนเปื้อนน้ำมันดิบเมื่อผ่านกระบวนการแปรสภาพน้ำมันด้วยเทคนิค FEEM และพบว่ารูปแบบของฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมที่ตรวจวัดได้ของน้ำทะเลปนเปื้อนน้ำมันดิบมีการเปลี่ยนแปลงไปเมื่อผ่านกระบวนการแปรสภาพน้ำมัน โดยพบว่าตำแหน่งของ peak ของตัวอย่างน้ำมันดิบเมื่อผ่านกระบวนการแปรสภาพน้ำมันจะเปลี่ยนแปลงจากช่วงความยาวคลื่น 224-226/328-340 นาโนเมตร และไปปรากฏในช่วงความยาวคลื่นอื่น เช่น 232-244/346-366 นาโนเมตร (การแปรสภาพโดยแสง) หรือ 264-252/311-324 นาโนเมตร (การแปรสภาพโดยการย่อยสลายของแบคทีเรีย) ซึ่ง Liu และคณะ [21] ที่ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสาร PAHs ในตัวอย่างน้ำมันดีเซลและน้ำมันดิบเมื่อผ่านกระบวนการแปรสภาพของน้ำมันด้วยเทคนิค gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) และพบว่ากระบวนการแปรสภาพของน้ำมันมีผลทำให้ปริมาณของสาร PAHs กลุ่มที่มีวงแหวนคาร์บอน 2, 3 และ 4 วงแหวน มีค่าลดลงและลดลงมากกว่าสาร PAHs กลุ่มที่มีวงแหวนคาร์บอน กลุ่ม 5 และ 6 วงแหวน นอกจากนี้ยังระบุว่าสาร PAHs กลุ่มที่มีวงแหวน

คาร์บอน กลุ่ม 5 และ 6 วงแหวน เหมาะสำหรับการใช้เป็นลายพิมพ์ในการยืนยันการปนเปื้อนของน้ำมันในแหล่งน้ำธรรมชาติ อย่างไรก็ตาม เทคนิค FEEM ก็ยังสามารถใช้ในการยืนยันการปนเปื้อนน้ำมันและผลิตภัณฑ์จากน้ำมัน แม้ว่าคุณลักษณะของน้ำทะเลที่ปนเปื้อนน้ำมันจะมีการเปลี่ยนแปลงไปบ้างเมื่อผ่านกระบวนการแปรสภาพน้ำมัน



รูปที่ 4 กราฟเปรียบเทียบความเข้มของสาร chrysene, phenanthrene และ anthracene ที่พบในตัวอย่างน้ำทะเลที่ปนเปื้อนน้ำมันดีเซลและน้ำมันเครื่องยนต์เรือในวันที่ 1, 2, 7 และ 14

4. สรุป

เทคนิค FEEM สามารถนำไปใช้ในการยืนยันการปนเปื้อนน้ำมัน และผลิตภัณฑ์จากน้ำมันในน้ำทะเลได้ เนื่องจากสามารถตรวจพบสารกลุ่ม PAHs ในตัวอย่างน้ำทะเลที่มีการเติมน้ำมันตัวอย่างลงไปซึ่งแตกต่างจากน้ำทะเลที่ไม่มี การปนเปื้อนน้ำมัน นอกจากนี้เทคนิคดังกล่าวยังสามารถใช้ในการยืนยันการปนเปื้อนน้ำมัน และผลิตภัณฑ์จากน้ำมันในสภาพ

ธรรมชาติได้แม้ว่าตัวอย่างจะผ่านกระบวนการแปรสภาพน้ำมันมาแล้วก็ตาม

5. รายการอ้างอิง

- [1] กรมควบคุมมลพิษ, 2553, การคาดการณ์การเคลื่อนที่ของคราบน้ำมันในทะเล ผลกระทบต่อทรัพยากรธรรมชาติ และแนวทางการจัดการแก้ไข, กรุงเทพฯ, 69 น.
- [2] กรมเจ้าท่า, สถิติน้ำมันรั่วไหล ปี 2559, แหล่งที่มา : <http://www.md.go.th/md/ind ex.php/2014-01-19-05-02-28/2016-07-25-03-15-33/2016-11-23-07-40-37/2982--2559-352560>, 20 มิถุนายน 2560.
- [3] Patra, D., 2003, Applications and new developments in fluorescence spectroscopic techniques for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, Appl. Spectros. Rev. 38: 155-185.
- [4] Li, J., Fuller, S., Cattle, J., Way, C.P. and Hibbert, D.B., 2004, Matching fluorescence spectra of oil spills with spectra from suspect sources, Anal. Chim. Acta. 514: 51-56.
- [5] Christensen, J.H. and Tomasi, G., 2007, Practical aspects of chemometrics for oil spill fingerprinting, J. Chromatogr. A 1169: 1-22.
- [6] Bugden, J.B.C., Yeung, C.W., Kepkay, P.E. and Lee, K., 2008, Application of ultraviolet fluorometry and excitation-emission matrix spectroscopy (EEMs) to fingerprint oil and chemically dispersed oil in seawater, Mar. Pollut. Bull. 56: 677-685.
- [7] Wang, H., Zhang, Y.Y. and Xiao, X., 2010, Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in water: A comparative study based on three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence, Anal. Sci. 26: 1271-1276.
- [8] Ferretto, N., Tedetti, M., Guigue, C., Mounier, S. and Redon, R., 2014, Identification and quantification of known polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in complex mixtures using fluorescence excitation-emission matrices and parallel factor analysis, Chemosphere 107: 344-353.
- [9] Mendoza, W.G., Riemer, D.D. and Zika, R.G., 2013, Application of fluorescence and PARAFAC to assess vertical distribution of subsurface hydrocarbons and dispersant during the deepwater horizon oil spill, Environ. Sci. Proc. Impacts 15: 1017-1030.
- [10] ชนชนก อรุณเลิศ, สุกกิจ จิวเจริญ และมารุต สุขสมจิตร, 2557, การสืบหาแหล่งที่มาของสารอินทรีย์ละลายน้ำบริเวณอ่าวประจวบและบริเวณใกล้เคียงนิคมอุตสาหกรรมมาบตาพุด จังหวัดระยอง โดยเทคนิค 3D EEM Fluorescence Spectroscopy, การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์ทางทะเล ครั้งที่ 4, น. 189, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, สงขลา.
- [11] The International Tanker Owners Pollution Federation Limited, 2011, Fate of Marine Oil Spills: Technical Information

- Paper 2, United Kingdom, 12 p.
- [12] Bugden, J.B.C., Yeung, C.W., Kepkay, P.E. and Lee, K., 2008, Application of Ultraviolet fluorometry and excitation-emission matrix spectroscopy (EEMS) to fingerprint oil and chemically dispersed oil in seawater, *Mar. Pollut. Bull.* 56: 677-685.
- [13] Yan, Z., Sun, B., Yang, S., Liu, Y., Liu, H. and Wang, Q., 2014, Study of the characteristics of floating and sunken oil in seawater exposed to long term weathering, *Open Petro. Eng. J.* 7: 137-141.
- [14] Davis, S.E., Corronado-Molina, C., Childers, D.L. and Day, J.W., 2003, Temporally dependent C, N, and P dynamics associated with the decay of *Rhizophora mangle* L. leaf litter in oligotrophic mangrove wetlands of the southern everglades, *Aquat. Bot.* 75: 199-215.
- [15] Nagao, S., Suzuki, Y., Nakaguchi, Y., Senoo, M. and Hiraki, K., 1997, Direct measurement of the fluorescence characteristics of aquatic humic substances by a three-dimensional fluorescence spectrometer, *Bunseki Kagaku* 46: 335-342.
- [16] มารุต สุขสมจิตร, ไตรเทพ วิชัยโกวิทเพน และกฤติภูมิ์สุดา ภู่นาค, 2559, การศึกษาคุณลักษณะของสารอินทรีย์ละลายน้ำในแม่น้ำแม่กลองโดยใช้เทคนิค Fluorescence spectroscopy, การประชุมวิชาการมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 54, น. 1131-1138, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- [17] Stogiannidis, E. and Laane, R. 2015, Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: An overview of possibilities, *Rev. Environ. Contam. T.* 234: 49-133.
- [18] Baszanowska, E., Zielinski, O., Otremba, Z. and Toczek, H., 2013, Influence of oil-in-water emulsions on fluorescence properties as observed by excitation-emission spectra, *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public.* 8: 13069-1 - 13069-5.
- [19] Alostaz, M., Biggar, K., Donahue, R. and Hall, G., 2008, Petroleum contamination characterization and quantification using fluorescence emission excitation matrices (EEMs) and parallel factor analysis (PARAFAC), *J. Environ. Eng. Sci.* 7: 183-197.
- [20] Zhou, Z., Liu, Z. and Guo, L. 2013, Chemical evolution of Macando crude oil during laboratory degradation as characterized by fluorescence EEMs and hydrocarbon composition, *Mar. Pollut. Bull.* 66: 164-175.
- [21] Liu, Y., He, J., Song, C., Li, Y., Wang, S., Han, Y. and Wang, H., 2009, Oil fingerprinting by three-dimensional (3D) fluorescence spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), *Environ. Forensics* 10: 324-330.