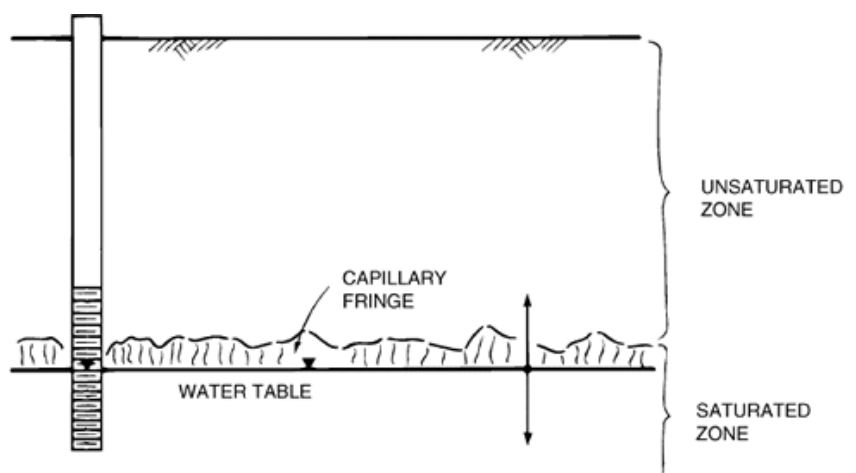


การตรวจเอกสาร

1. น้ำใต้ดิน

น้ำใต้ดิน (groundwater) มักหมายถึง น้ำที่อยู่ใต้ผิวดิน ใต้เส้นระดับน้ำใต้ดิน (water table) และในชั้นหินที่มีการอิ่มตัวของน้ำอย่างเต็มที่ แต่ในการศึกษาเกี่ยวกับระบบน้ำใต้ดินจะพิจารณา มากกว่านั้น นอกจากเรื่องของ ส่วนอิ่มตัวด้วยน้ำ (saturated) การไหลของน้ำใต้ดิน (groundwater flow) แล้ว ยังรวมถึงส่วนที่อยู่ใกล้ผิวดิน คือ ส่วนไม่อิ่มตัวด้วยน้ำ (unsaturated) และความชื้นในดิน ด้วย ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในวัฏจักรของน้ำ

ส่วนตั้งแต่ผิวดินลงไปจนถึงน้ำใต้ดินนั้น อาจแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วนใหญ่ๆ คือ ชั้นไม่อิ่มตัวด้วยน้ำ (unsaturated zone) และชั้นอิ่มตัวด้วยน้ำ (saturated zone) ซึ่งแบ่งแยกจากกันด้วย เส้นระดับน้ำใต้ดิน และเขตอิมิตัวเหนือระดับน้ำใต้ดิน (capillary fringe) ซึ่งอยู่เหนือเส้นระดับน้ำใต้ดิน ดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 ชั้นไม่อิ่มตัวด้วยน้ำ (unsaturated zone) และชั้นอิ่มตัวด้วยน้ำ (saturated zone)

ที่มา: Wei (2005)

1.1 ชั้นไม่อิ่มตัวด้วยน้ำ (unsaturated zone)

หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ชั้นอากาศ (aeration zone) หรือ vadose zone จากภาพที่ 1 ชั้นไม่อิ่มตัวด้วยน้ำนี้จะอยู่เหนือเส้นระดับน้ำใต้ดิน และเขตอ้อมตัวเหนือระดับน้ำใต้ดิน (capillary fringe) โดยในช่องว่างระหว่างเม็ดดินบางส่วนจะถูกบรรจุด้วยน้ำ บางส่วนจะถูกบรรจุด้วยอากาศ ดังนั้นปริมาณความชื้น (moisture content) จึงมีค่าน้อยกว่าความพรุน (porosity) แรงดันของไหล (fluid pressure) มีค่าน้อยกว่าความดันบรรยากาศ ทำให้ pressure head มีค่าน้อยกว่าศูนย์ ค่า hydraulic head สามารถวัดด้วยเครื่อง tensiometer และค่า hydraulic conductivity และปริมาณความชื้นเป็นฟังก์ชันของ pressure head

1.2 ชั้นอิ่มตัวด้วยน้ำ (saturated zone)

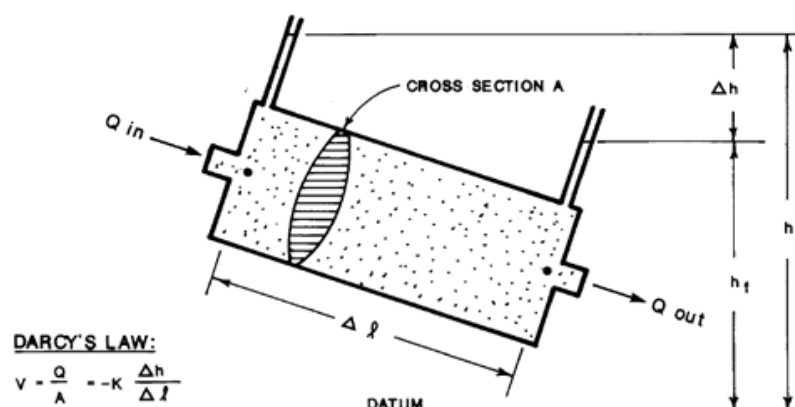
จะอยู่ใต้เส้นระดับน้ำใต้ดิน โดยช่องว่างระหว่างเม็ดดินทั้งหมดถูกบรรจุด้วยน้ำ ดังนั้นปริมาณความชื้นจึงมีค่าเท่ากับความพรุน แรงดันของไหลมีค่ามากกว่าความดันบรรยากาศ ทำให้ pressure head มีค่ามากกว่าศูนย์ ค่า hydraulic head ต้องวัดด้วยเครื่อง piezometer และค่า hydraulic conductivity เป็นค่าคงที่ไม่เป็นฟังก์ชันของ pressure head (Freeze and Cherry, 1979)

1.3 เขตอ้อมตัวเหนือระดับน้ำใต้ดิน (capillary fringe)

การคงอยู่ของน้ำตามช่องว่างของดินในส่วนนี้จะเกี่ยวข้องกับแรงตึงผิว (surface tension) แรงยึดแรงแปดลารี (capillary force) และพลังงานผิว (surface energy) น้ำส่วนใหญ่ที่อยู่ตามช่องว่างดินในส่วนนี้จะอยู่ด้วยแรงตึงผิว (ฉลอง, 2538); (วรรณัฐ, 2549)

1.4 การไหลของน้ำใต้ดิน (groundwater flow)

ปี 1856 Henry Darcy วิศวกรชาวฝรั่งเศส ทำการทดลอง ใช้ท่อรูปทรงกระบอก ความยาว L พื้นที่หน้าตัด A บรรจุด้วยตัวกลาง คือ ทราย ติดตั้ง manometer 1 คู่ เพื่อวัด head loss ที่หัวและท้ายของท่อ แล้วปล่อยน้ำไหลผ่านท่อด้วยอัตราการไหล Q ดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 รูปจำลองการทดลองของ Darcy

ที่มา: Wei (2006)

“อัตราการไหลของน้ำ (Q) [L^3/T] ผ่านตัวกลางพรุน (porous media) แปรผันตรงกับ head loss (Δh) พื้นที่หน้าตัดของท่อรูปทรงกระบอก (A) [L^2] และธรรมชาติของตัวกลางพรุนนั้นๆ (K) แปรผกผันกับความยาวของท่อรูปทรงกระบอก (Δl) [L] ตามแนวการไหล” (Freeze and Cherry, 1997)

จาก

$$v = Q/A \quad (1)$$

จากผลการทดลองของดาร์ซี พบว่า $v \propto -\Delta h$ และ $v \propto 1/\Delta l$

ดังนั้นจะได้เป็น $v = -K\Delta h/\Delta l$ หรือ $v = -Kdh/dl$

ในเทอมทั่วไป สมการ Darcy's law จะได้เป็น

$$v = Q/A = -Kdh/dl \quad (2)$$

เมื่อ v เป็น Darcy velocity [L/T]

K เป็น hydraulic conductivity [L/T]

h เป็น hydraulic head [L]

dh/dl เป็น hydraulic gradient [-]

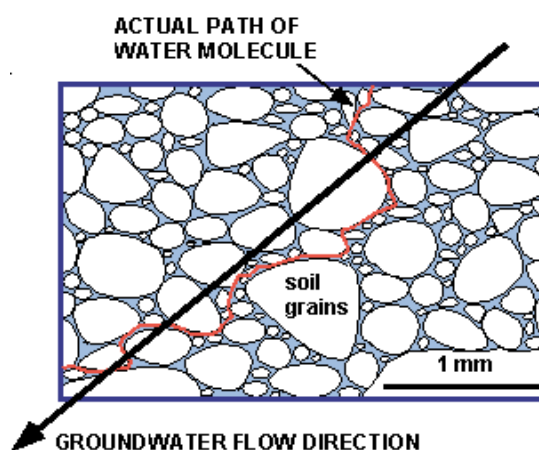
ความเร็ว v ในสมการข้างต้นเป็น Darcy velocity เพราะว่าเป็นการไหลผ่านพื้นที่ A ทั้งหมดของท่อรูปทรงกระบอกทราย รวมทั้งส่วนที่เป็นของแข็งและช่องว่างเข้าด้วยกัน ในสภาพที่แท้จริงน้ำสามารถไหลออกมาตามช่องว่างเท่านั้น ดังนั้นค่า average interstitial velocity จะเท่ากับ

$$v_a = Q/nA \quad (3)$$

เมื่อ n เป็น เปอร์เซ็นต์ความพรุนของตัวกลาง (porosity) [-]

n = ปริมาตรช่องว่าง/ปริมาตรรวมของตัวกลาง

ถ้าในทรายที่มีเปอร์เซ็นต์ความพรุน 33 เปอร์เซ็นต์ v_a จะเท่ากับ $3v$ นั่นแสดงว่าความเร็วจริงของการไหลควรจะคำนึงถึงโครงสร้างภายในของตัวกลางพรุนด้วย ยกตัวอย่างเช่น ถ้าน้ำไหลผ่านชั้นทราย ปริมาตรช่องว่างจะแตกต่างกันไปตามจุดต่างๆภายในเนื้อทรายนั่น นั่นคือความเร็วของน้ำจะไม่สม่ำเสมอขึ้นอยู่กับทิศทางที่ไหล และจุดภายในชั้นทราย ในธรรมชาติตัวกลางพรุนมีการไหลในสามมิติ ซึ่งยุ่งยาก และซับซ้อน ความเร็วจริงการไหลจึงพิจารณาในเชิงปริมาณเท่านั้น



ภาพที่ 3 การไหลของน้ำใต้ดิน

ที่มา: non-original Digital Atlas of Idaho materials (2005)

2. ปิโตรเลียม

ปิโตรเลียม (petroleum) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ได้มาจากธรรมชาติ โดยเกิดจากปฏิกิริยาเคมี และชีวเคมีของสารอินทรีย์ในชั้นใต้ดินลึกเป็นระยะเวลานานพันๆ ปี ซึ่งสารประกอบของปิโตรเลียมสามารถมีได้ 3 รูปแบบ ได้แก่ แบบก๊าซธรรมชาติ แบบน้ำมันดิบ และแบบของแข็งของยางมะตอย โดยปิโตรเลียมได้ถูกนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงรถยนต์เป็นส่วนมาก ทำให้อาจเกิดการรั่วไหลออกสู่สิ่งแวดล้อมตามสถานที่ต่างๆ ได้แก่ สถานีจำหน่ายน้ำมันที่ใช้ถังบรรจุน้ำมันอยู่ใต้ดิน เกิดผุกร่อน และรั่วไหลในที่สุด จนกระทั่งไหลสู่แหล่งน้ำใต้ดินต่อไป รอบรรทุกน้ำมันเกิดอุบัติเหตุรถพลิกคว่ำ ทำให้น้ำมันหกกระจายไปรอบบริเวณ และอาจเกิดไฟไหม้ และระเบิด ทำอันตรายต่อประชาชนที่อยู่รอบบริเวณนั้น หรือถึงก๊าซที่ใช้ตามบ้าน และร้านอาหาร อาจเกิดการรั่วไหลภายในบริเวณบ้าน และร้านอาหาร เมื่อเกิดประกายไฟขึ้นแม้เพียงนิดเดียว ก็จะระเบิดรุนแรง ทำอันตรายแก่ประชาชนที่อยู่รอบบริเวณนั้น (ธำรงและสุจิตต์, ม.ป.ป.)

ปิโตรเลียมมีองค์ประกอบหลักอยู่ 4 ชนิด ได้แก่

1. Paraffins ซึ่งเป็นพวก alkanes
2. Olefins ซึ่งเป็นพวก alkenes
3. Naphthenes ซึ่งเป็นพวก cycloalkanes
4. Aromatic ซึ่งเป็นพวก monocyclic aromatic hydrocarbons

ซึ่งโดยปกติน้ำมันดิบจะต้องถูกกลั่น หรือถูกเปลี่ยนสภาพไปเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมหลากหลาย เพื่อวัตถุประสงค์ของการใช้งาน โดยผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมสามารถถูกแบ่งออกได้ 2 ประเภทหลัก ได้แก่

1. น้ำมันเชื้อเพลิง
ได้แก่ พวกน้ำมันเบนซิน น้ำมันดีเซล ก๊าซ เป็นต้น
2. สารปิโตรเคมี
ได้แก่ ตัวทำละลาย ตัวทำพลาสติก ทินเนอร์ เป็นต้น

เมื่อสารปิโตรเลียมได้ผ่านกระบวนการกลั่นกรองแล้วจะมีผลผลิตได้หลายๆ ผลผลิต แสดงลักษณะของผลผลิตไว้ในตารางที่ 1 ซึ่งจะได้เห็นขนาดของสารไฮโดรคาร์บอน ได้ทราบช่วงอุณหภูมิกลั่นตัว และได้ทราบองค์ประกอบของแต่ละผลผลิต โดยที่ทราบว่ามีการอะไรบ้างเป็นองค์ประกอบของผลผลิตของสารปิโตรเลียม ทำให้เราสามารถทราบถึงวิธีกำจัด วิธีป้องกันอันตราย และผลกระทบต่อสุขภาพร่างกายของเรา และผู้อื่น (เกรียงศักดิ์, 2546)

ตารางที่ 1 ลักษณะของผลผลิตของสารปิโตรเลียม

ผลผลิต	ขนาดของไฮโดรคาร์บอน	ช่วงอุณหภูมิกลั่นตัว (°C)	องค์ประกอบ*
น้ำมันเบนซิน	C ₅ – C ₁₀	40 – 205	Alkanes, Isoalkanes, Cycloalkenes, Aromatics, BTX
น้ำมันดีเซล	C ₁₅ – C ₂₅	200 – 400	Alkanes, Isoalkanes, Cycloalkenes, PAHs
น้ำมันเชื้อเพลิง	C ₁₀ – C ₂₅	140 – 400	Alkanes, Isoalkanes, Cycloalkenes, BTX, PAHs
น้ำมันหล่อลื่น	C ₂₀ – C ₇₀	เป็นส่วนที่เหลือจาก การเผาไหม้ทางเคมี	Alkanes, PAHs

ที่มา: เกรียงศักดิ์ (2546)

* BTX= Benzene, Toluene, Ethylbenzene และ Xylene

PAHs = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

สารไฮโดรคาร์บอน มี 2 กลุ่ม ได้แก่

1. Aromatic hydrocarbons ได้แก่ พาก C₅ ไปถึง C₁₂ ของพวก alkanes เช่น n-hexane, n-octane, n-decane, cycloalkanes, alkylcycloalkanes เป็นต้น

2. Aliphatic hydrocarbons ในกลุ่มนี้ได้แก่ benzene, toluene, alkylbenzene และ xylene สารกลุ่มนี้โดยมากใช้เป็นน้ำมันเบนซิน ส่วนสาร xylene และ alkylbenzene จะใช้เป็นสารทำละลาย สำหรับการล้างทำความสะอาด และใช้เป็นสารสังเคราะห์โพลีเมอร์ต่างๆ

2.1 สารบีเท็กซ์ (BTEX)

Christensen and Elton (1996) ระบุว่า สารประกอบอินทรีย์ สามารถทำให้เกิดปัญหามลภาวะรุนแรงในน้ำใต้ดิน โดยจะก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพของคนทั่วไป และอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม หนึ่งในสารปนเปื้อนนี้ก็คือ สารบีเท็กซ์ ซึ่งรั่วไหลจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม เช่น ก๊าซโซลีน น้ำมันดีเซล น้ำมันหล่อลื่น ฯลฯ จากถังกักเก็บลงสู่ดิน และน้ำใต้ดิน ซึ่งเป็นผลจากการระเหย การดูดซึม การดูดซับ และกระบวนการย่อยสลายโดยจุลินทรีย์ โดยการระเหย (volatilization) ส่งผลให้บีเท็กซ์เข้มข้นขึ้น ในการวิเคราะห์การปนเปื้อนของก๊าซโซลีนในภาคสนาม สิ่งแรกที่เกิดขึ้น คือ การระเหยของก๊าซโซลีนบางส่วน ซึ่งทำให้สารนั้นมีมวลโมเลกุลต่ำ มีความดันไอสูง และมีความสามารถในการละลายมากขึ้น เมื่อสารนั้นละลายอยู่ในสภาพของเหลว ก็ย่อมจะเข้าสู่ น้ำใต้ดิน ได้ โดยการแทรกหรือแทนที่ที่อยู่ระหว่างสารอินทรีย์ และอนุภาคของดิน จากนั้นเกิดซึมซับโดยการสัมผัสกันของสารอินทรีย์ สู่ soil surface หรือโดยการนำเข้าไป (intake) จากสารอินทรีย์สู่เนื้อดิน (soil matrix) การซึมซับนี้มีลักษณะที่ควบคุมการปนเปื้อน เช่น การละลาย ค่าสัมประสิทธิ์การแบ่งแยกน้ำกับเฮกซานอล และจะเกี่ยวข้องกับระหว่างเนื้อดินกับของเหลวที่เป็นสื่อกลางด้วย สารบีเท็กซ์ซึมซับสู่เนื้อดินได้ง่ายกว่าสาร aliphatic components และปนเปื้อนในน้ำใต้ดินปริมาณมาก ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการซึมซับ และการเคลื่อนที่ไปปนเปื้อนก็คือ อัตราการไหลของน้ำใต้ดิน (groundwater flow)

น้ำมันเชื้อเพลิง (gasoline) ประกอบด้วย BTEX โดยน้ำหนัก ดังนี้ คือ benzene 11%, toluene 26%, m-xylene 31%, o-xylene 12%, p-xylene 9% และ ethylbenzene 11% (Technical Outreach Services for Communities: TOSC, 2005) ด้วยคุณสมบัติทางเคมีของบีเท็กซ์ คือ มีขั้ว (polarity) เล็กน้อย และละลายน้ำได้ดี จึงแทรกซึมเข้าสู่ดิน และน้ำใต้ดินได้ ทำให้เป็นปัญหาร้ายแรง และส่งผลกระทบต่อในระยะยาวอย่างเช่น สารเบนซินมีความเป็นพิษ คือ เป็นสารก่อมะเร็ง (carcinogen)

2.2 อันตรายของสารบีเท็กซ์

บีเท็กซ์สามารถเข้าสู่ร่างกายได้โดยการกิน ซึ่งปนเปื้อนจากพืช การดื่มน้ำ การสัมผัสผ่านทางผิวหนัง โดยการอาบน้ำที่มีสารนี้ปะปนอยู่ หรือการหายใจเอาไอสารซึ่งมาจากที่ซึมซับสู่ดิน

สารเบนซีนจะเป็นสารก่อมะเร็ง และสารนี้ยังเป็นสาเหตุของลิวคีเมีย (leukemia) หรือมะเร็งเม็ดเลือดขาว ซึ่งเป็นโรคเกี่ยวกับระบบเลือด นอกจากนี้เมื่อ สารเบนซีนเข้าสู่กระแสเลือด สารนี้สามารถไปยังเนื้อเยื่อไขมันต่างๆ ที่สามารถทำปฏิกิริยา และกลายเป็นฟีนอล (phenol) ซึ่งกลายเป็นสารก่อมะเร็งที่ร้ายแรงกว่าสารเบนซีน

การหายใจเอาสารโทลูอิน และไซลีน ในความเข้มข้น 0.4 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำให้มีอาการปวดศีรษะ วิงเวียนศีรษะ หน้ามืด และระคายเคืองต่อเนื้อเยื่อต่างๆ ถ้าได้รับปริมาณความเข้มข้นสูงๆ จะมีอาการร้ายแรงขึ้น ส่งผลต่อระบบประสาทส่วนกลาง และถ้าได้รับเป็นระยะเวลานานก็จะทำลายสมอง แต่ไม่พบว่าเป็นสารก่อมะเร็ง

ตารางที่ 2 ค่า LD₅₀ และ ค่า TLV ของ BTEX

สาร BTEX	LD ₅₀ (mg/kg)	TLV (ppm)
Benzene	3306	10
Toluene	5000	100
Ethylbenzene	3500	100
Xylene	5000	100

ที่มา: เกரியงศักดิ์ (2546)

LD₅₀ (Mean Lethal Dose 50) หมายถึง ปริมาณของสารพิษเป็นมิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ของน้ำหนักสัตว์ทดลอง ที่สามารถทำให้สัตว์ทดลองตายร้อยละ 50

TLV (Threshold Limit Value) หมายถึง ความเข้มข้นสูงสุดของสารมลพิษอากาศชนิดหนึ่ง หรือหลายชนิด โดยเชื่อว่า คนที่มีสุขภาพสมบูรณ์สามารถรับได้ในทุกวัน ไม่เกิน 8 ชั่วโมง โดยไม่มีผลร้าย

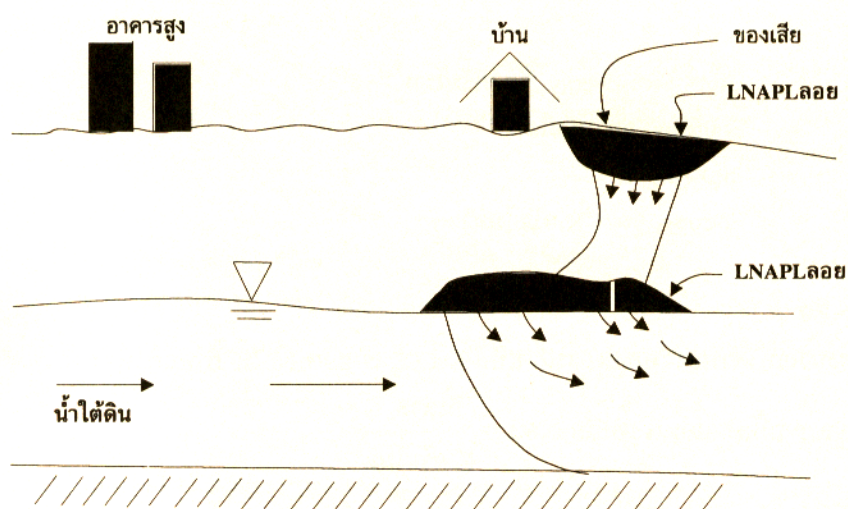
2.3 สารแยกตัวจากน้ำ (Non aqueous Phase Liquids, NAPLs)

สารแยกตัวจากน้ำในที่นี้ คือ สารเคมีเสี่ยงอันตรายที่ไม่ละลายน้ำ และเป็นของเหลวที่ไม่มีน้ำเจือปน แต่เป็นของเหลวสารเคมี ซึ่งมีชื่อย่อภาษาอังกฤษว่า NAPLs โดยสามารถแบ่งออกในเชิงความหนาแน่นได้ 2 ชนิด ดังนี้ (เกรียงศักดิ์, 2546)

LNAPLs (Light Non aqueous Phase Liquids) เป็นของเหลวชนิดที่มีน้ำหนักเบา หรือมีความหนาแน่นต่ำ โดยทั่วไปจะลอยอยู่บนผิวน้ำ เช่น styrene, gasoline, diesel, jet fuel เป็นต้น

DNAPLs (Dense Non aqueous Phase Liquids) เป็นของเหลวชนิดที่มีน้ำหนักมากกว่า LNAPLs หรือมีความหนาแน่นมาก โดยทั่วไปจะจมอยู่ใต้น้ำ เช่น PAHs, TCE, PCE เป็นต้น

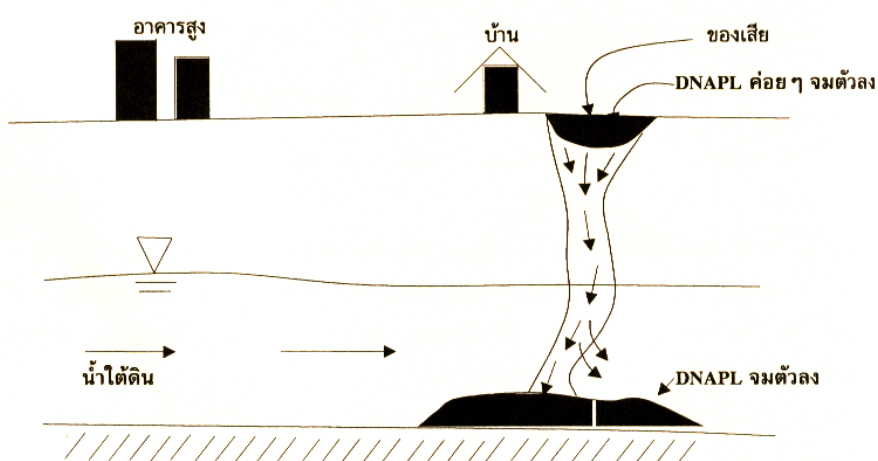
เมื่อพวก LNAPLs ถูกปล่อยทิ้งลงสู่พื้นดิน จะไหลซึมลงชั้นใต้ดิน พวกสาร LNAPLs จะลอยอยู่บนชั้นน้ำใต้ดินดังแสดงในภาพที่ 4 ซึ่งสามารถเก็บตัวอย่าง และวิเคราะห์ได้ง่าย เพราะมักจะอยู่บนผิวน้ำ ถ้าไหลผ่านบ่อน้ำตื้น จะพบเห็นสาร LNAPLs ได้ชัดเจน



ภาพที่ 4 แบบการเคลื่อนที่ของสาร LNAPLs

ที่มา: เกรียงศักดิ์ (2546)

สำหรับสาร DNAPLs ถูกปล่อยทิ้งลงสู่พื้นดิน จะไหลซึมลงชั้นใต้ดิน พวกสาร DNAPLs จะค่อยๆจมลงใต้ดินดังแสดงในภาพที่ 5 ซึ่งยากลำบากในการเก็บตัวอย่าง เพราะจะจมลงลึก และยากที่จะสูบขึ้นออก



ภาพที่ 5 แบบการเคลื่อนที่ของสาร DNAPLs

ที่มา: เกรียงศักดิ์ (2546)

3. การแพร่กระจายมลพิษของสารแยกตัวจากน้ำ

การแพร่กระจายของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ซึ่งไม่ผสมกับน้ำในน้ำใต้ดินอาจเกิดขึ้นได้ เช่น กรณีการรั่วซึมของถังเก็บน้ำมัน ท่อส่งน้ำมัน การเทน้ำมันเกาหึ่ง การเกิดอุบัติเหตุบนถนน จะเป็นปัญหาที่สลับซับซ้อนยุ่งยาก เพราะน้ำมัน และพวกน้ำมันเชื้อเพลิง (gasoline) มีความหนาแน่นต่ำกว่าน้ำ และไม่รวมตัวกับน้ำ การกระจายตัวของก๊าซอาจเกิดจากการระเหยของพวกสารละลายอินทรีย์ ซึ่งเคลื่อนที่ไป ระบบจะเป็นชนิดแยกสถานะระหว่างอากาศ น้ำ และ NAPLs การวิเคราะห์ระบบการกระจายตัวดังกล่าวจะยุ่งยาก เพราะสมการการไหลจะแยกแต่ละชนิดของเหลว และคุณสมบัติการไม่ผสมกลมกลืนกันระหว่างชนิดของของเหลว รวมทั้งต้องคำนึงถึงการกระทำระหว่างชนิดของเหลว (phase interaction) การเกิดความตึงผิวระหว่างชนิดของเหลว (interfacial tension) และแรงแคปิลลารี (capillary force)

แรกเริ่มน้ำมัน หรือผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมจะเคลื่อนที่ หรือไหลไปตามที่ราบ หรือซึมลงสู่ชั้นดินแห้ง หรือไม่อิ่มตัวด้วยน้ำ (unsaturated zone) ผลของ capillary effect อาจทำให้มีการกระจายของน้ำมันไปตามด้านข้าง น้ำมันบางส่วนจะเหลือติดค้างในดินตามช่องว่าง เนื่องจากแรงแคปิลลารี ในปริมาณที่แน่นอน หลังจากนั้นการระเหยของน้ำมันจะเกิดตามแนวการกระจาย ถ้าปริมาณน้ำมันมีน้อย หรือชั้นดินไม่อิ่มตัวด้วยน้ำลึกมาก น้ำมันทั้งหมดก็จะถูกดูดซับโดยกระบวนการแคปิลลารีจนหมดอยู่ในชั้นดินนี้ ไม่สามารถซึมลงถึงระดับน้ำใต้ดิน แต่ถ้าปริมาณน้ำมันมีมากพอ น้ำมันบางส่วนที่เหลือจากการดูดซับของชั้นดินเหนือระดับน้ำใต้ดินก็จะไหลลงสู่ระดับน้ำใต้ดิน เมื่อ NAPLs ถึงระดับน้ำใต้ดินแล้ว ก็จะกระจายอยู่บนผิวหน้าใต้ดิน และบริเวณเขตอิมมิดีวเหนือระดับน้ำใต้ดิน (capillary zone) น้ำมันจะกดให้ระดับน้ำใต้ดินต่ำกว่าปกติ หลังจากการสัมผัสระหว่างน้ำมัน และน้ำใต้ดิน น้ำมันบางส่วนอาจจะละลายตัว และเคลื่อนที่ไปกับน้ำใต้ดินด้วย ถ้าน้ำใต้ดินมีการไหล (ฉลอง, 2538)

ตารางที่ 3 ส่วนประกอบทางเคมีของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันเชื้อเพลิงและค่าความเข้มข้นสูงสุดที่ยอมให้มีในน้ำใต้ดิน

สารประกอบไฮโดรคาร์บอน	ค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำบาดาล (µg/l)
Benzene	5
Toluene	1000
Xylene	10000
Ethylbenzene	700

ที่มา: พระราชบัญญัติคุณภาพน้ำบาดาล (ปรับปรุง 2542)

4. การเกิดออกซิเดชันเคมี (Chemical oxidation)

การเกิดออกซิเดชันเคมีจะเป็นกระบวนการบำบัดสารอันตรายด้วยวิธีเคมี โดยมีวัตถุประสงค์หลัก คือ กำจัดความเป็นพิษของสารอันตราย ด้วยการใช้ออกซิไดซ์ วิธีออกซิเดชันเคมีเป็นวิธีที่อาศัยความรู้ทางเคมีค่อนข้างมาก วิธีนี้มีประสิทธิภาพสูง สามารถทำลาย หรือกำจัดพวกโมเลกุลสารอินทรีย์ได้หลายชนิด เช่น สาร VOCs ต่างๆ สารฟีนอล นอกจากนี้ยังสามารถกำจัดสารอนินทรีย์ได้ด้วย เช่น สารไซยาไนด์ สารซัลไฟด์ เป็นต้น

ในการเลือกใช้วิธีออกซิเดชันเคมีจะใช้กำจัดสารอันตรายที่มีความเข้มข้นต่ำ หรือต้องการกำจัดให้เหลือความเข้มข้นที่ต่ำด้วย สารอันตรายจะสามารถอยู่ในรูปของน้ำเสีย ของดิน และของน้ำใต้ดิน ถ้าเป็นของดิน หรือของน้ำใต้ดินอาจใช้วิธีบำบัดในที่เลย (*in situ remediation*) ไม่ต้องนำขึ้นมาบำบัด (pump and treat) เพราะจะมีราคาแพง (เกรียงศักดิ์, 2546)

นอกจากนี้ยังต้องพิจารณาด้วยว่า เมื่อมีการเกิดออกซิเดชันเคมีกับสารอันตรายซึ่งอาจเกิดได้หลายลักษณะ ดังต่อไปนี้

1. เกิดการย่อยสลายในโครงสร้างหลักของสารอันตราย
2. เกิดการย่อยสลายในโครงสร้างหลักของสารจนทำให้ความเป็นพิษลดลง
3. เกิดการย่อยสลายจนทำให้สารอินทรีย์คาร์บอนกลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

4. เกิดการย่อยสลายในโครงสร้างหลักจนทำให้สารอันตรายเพิ่มความเป็นพิษ

5. โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate; KMnO_4)

5.1 คุณสมบัติ

สารโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเป็นสารที่มีความสามารถออกซิไดซ์ได้ค่อนข้างมาก โดยเฉพาะในพีเอชสูงๆ แต่ก็สามารถเกิดปฏิกิริยาได้บ้างในพีเอชช่วงกว้าง (Walton *et al.*, 1991) โดยสารนี้จะอยู่ในสภาพเสถียรที่เป็นของแข็ง (Philip *et al.*, 1991) หรือในรูปของสารละลายเข้มข้น มีค่า Oxidation Reduction Potential (ORP) เท่ากับ 1.7 โวลต์

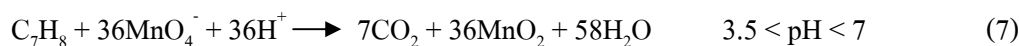
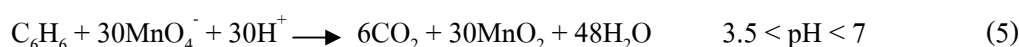
5.2 ทางปฏิบัติ

สารโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตใช้ในการกำจัดสารอันตรายได้ดีมาก โดยทำการออกซิเดชันสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ซึ่งได้ใช้กับโรงงานต่างๆ ได้แก่ เหล็กกล้า ขัดผิวโลหะ กระดาษ กลั่นน้ำมัน ทอผ้า เป็นต้น นอกจากนี้แล้วสารโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตยังสามารถกำจัดสารอันตรายอื่นๆอีกได้อย่างมาก ได้แก่ สารฟีนอล พวก aromatic compounds และพวก chlorinated aliphatics เป็นต้น

5.3 ปริมาณความต้องการใช้ของสารออกซิไดซ์

สารออกซิไดซ์ที่ใช้กำจัดสารอันตรายสามารถคำนวณหาปริมาณของสารออกซิไดซ์จากสมการเคมี และจากการทดลองในห้องปฏิบัติการ อย่างไรก็ตาม น้ำตัวอย่างทั่วไปจะมีสารปนเปื้อนหลายสาร ไม่ใช่มีเพียงสารปนเปื้อนสารเดียว ดังนั้น ผลการคำนวณจึงอาจคลาดเคลื่อนได้อย่างมาก ถ้ามีสารปนเปื้อนหลายๆสารในน้ำตัวอย่างหนึ่งๆ

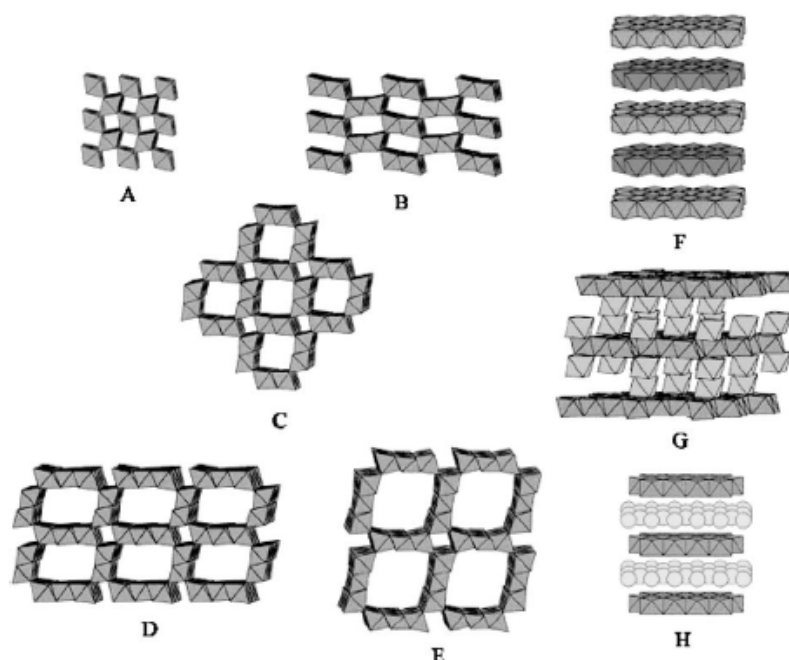
ตัวอย่างการเกิดออกซิเดชันทางเคมีโดยมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor) และโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเป็นตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) โดยสมการที่ (4) (5) (6) และ (7) เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างเบนซีน และโทลูอีนเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ตามลำดับ



โดยประสิทธิภาพของการเปลี่ยนโครงสร้างสารพิษขึ้นอยู่กับ ค่า free energy ของปฏิกิริยาเคมี ค่า Oxidation Reduction Potential (ORP) อุณหภูมิ และค่าพีเอช (pH)

6. แมงกานีสออกไซด์ (Manganese oxide)

Post (1999) กล่าวว่า แมงกานีสออกไซด์ส่วนใหญ่ในธรรมชาติมักมีสีน้ำตาลถึงสีดำ เป็นผงละเอียดขนาดเล็ก และไม่ค่อยเป็นผลึก ลักษณะโครงสร้าง และองค์ประกอบของแมงกานีสออกไซด์นั้นมีมากกว่า 30 ชนิด โดยทั่วไปแบ่งเป็นสองลักษณะใหญ่ๆ ได้แก่ โครงสร้างแบบสายหรือแบบช่อง (chain or tunnel structure) และโครงสร้างแบบชั้น (layer structure) ดังภาพที่ 6 แมงกานีสออกไซด์ทั้งสองชนิดนี้ประกอบขึ้นจาก MnO_6 octahedra โดยที่ว่างภายในแมงกานีสออกไซด์โครงสร้างแบบช่อง มักถูกเติมด้วยโมเลกุลของน้ำ และ/หรือไอออนบวกต่างๆ เช่นเดียวกับในที่ว่างระหว่างชั้นของแมงกานีสออกไซด์โครงสร้างแบบชั้น



ภาพที่ 6 โครงสร้างของแมงกานีสออกไซด์ A-E แบบสายหรือแบบช่อง F-H แบบชั้น
ที่มา: Post (1999)

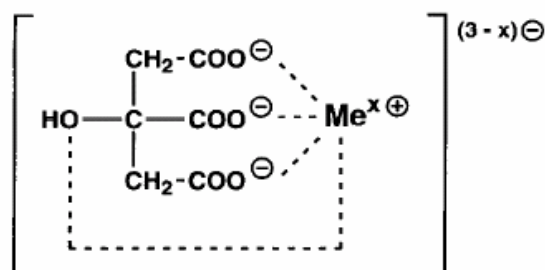
การบ่งบอกชนิดของแมงกานีสออกไซด์นั้นไม่ค่อยเป็นที่นิยมนัก เนื่องจากแมงกานีสออกไซด์นั้นไม่ค่อยตกผลึก (crystallized) เพียงพอ หรือตกผลึกได้ไม่ดี ไม่เป็นรูปเป็นร่าง (poorly crystalline as amorphous) เพียงพอที่จะนำไปวิเคราะห์ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งแมงกานีสออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ส่วนเทคนิคที่นิยมใช้ในการศึกษาโครงสร้างแมงกานีสออกไซด์ คือ X-ray Diffraction (XRD) เป็นเทคนิคหลัก ร่วมด้วยเทคนิคอื่นๆ เช่น Transmission Electron Microscope (TEM), Infrared (IR) Spectroscopy และ Electron Microscope เป็นต้น

ในสิ่งแวดล้อมนั้นแมงกานีสออกไซด์พบได้มากมายทั่วไปในดิน ในตะกอนใต้น้ำ และมีส่วนทำหน้าที่ในการควบคุมปฏิกิริยาเคมีต่างๆ เช่น ควบคุมโลหะหนัก หรือแร่ธาตุบางชนิดในดิน Janne, 1968 แสดงให้เห็นว่า แมงกานีสออกไซด์ที่ตกตะกอนใหม่ๆ มีค่าความจุในการดูดซับ (sorption capacity) โลหะหนักหลายๆตัวสูง เช่น ในทะเลนั้น การดูดซับของแมงกานีสออกไซด์เป็นกลไกหลักในการควบคุมความเข้มข้นของโลหะหนักโดยการปลดปล่อยโปรตอน (H^+) และรับเอาไอออนบวกจากโลหะหนักเข้าไปอยู่ภายในโครงสร้างแมงกานีสออกไซด์ (Murray, 1975) และเป็นตัวดูดซับ (adsorbent) ที่สำคัญในการดูดซับฟอสเฟตในน้ำธรรมชาติ นอกจากนี้การกระจายตัวของธาตุกัมมันตรังสีบางชนิด (คือ ^{234}Th , ^{228}Th , ^{228}Ra และ ^{226}Ra) ในดินก็ถูกควบคุมด้วยแมงกานีสออกไซด์และเหล็กออกไซด์ด้วย

แมงกานีสออกไซด์ที่พบมากในธรรมชาติ ได้แก่ แมงกานีสออกไซด์ชนิด Todorokite $(Ca,Na,K)_{3-5}[Mn(IV),Mn(III),Mg]_6O_{12} \cdot 3-4.5H_2O$ สำหรับโครงสร้างแบบสายหรือแบบช่อง รูป E ในภาพที่ 6 และแมงกานีสออกไซด์ชนิด Birnessite $[Na,Ca,Mn(II)]Mn_7O_{14} \cdot 2.8H_2O$ สำหรับโครงสร้างแบบชั้น รูป H ในภาพที่ 6 ซึ่งตะกอนแมงกานีสออกไซด์ชนิด Birnessite นี้เป็นตะกอนที่มักเกิดขึ้นอย่างง่ายดายจากปฏิกิริยาเคมีต่างๆ เช่น oxidation-reduction reaction, cation-exchange reaction ซึ่งทำหน้าที่หลักในการควบคุมเคมีของดินและน้ำใต้ดิน Birnessite โดยทั่วไปมีลักษณะเป็นผงละเอียดขนาดเล็ก ไม่ค่อยเป็นผลึก (poorly crystalline) ทำให้ยากต่อการศึกษารายละเอียดของโครงสร้าง ผลึกโครงสร้างสังเคราะห์ของ Na-, K- และ Mg-birnessite-like phases สามารถศึกษาได้ด้วย เทคนิค TEM และ XRD จากการศึกษาทำให้ทราบได้ว่าหน่วยโครงสร้างพื้นฐานมีลักษณะเป็นแผ่น (sheet) ของ MnO_6 octahedra และมีโมเลกุลของน้ำและ/หรือ ไอออนบวกแทรกอยู่ในตำแหน่งต่างๆระหว่างชั้น (interlayer) ไอออนที่พบมาก คือ Ca และ Mn(II) ตามลำดับ

7. กรดซิตริก (Citric acid)

กรดซิตริก (citric acid) หรือกรดมะนาว มีชื่อทางเคมีว่า 2-hydroxy-1, 2, 3-propane tricarboxylic acid [$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2\text{CO}_2\text{H}$] สำหรับกรดซิตริกไร้ น้ำ (anhydrous, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 153 องศาเซลเซียส ส่วนกรดซิตริกที่มีน้ำหนึ่งโมเลกุล (monohydrate, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) มีจุดหลอมเหลวที่ 100 องศาเซลเซียส กรดซิตริกมีคุณสมบัติสามารถละลายน้ำได้ มีรสเปรี้ยว และมีกลิ่นหอม มีคุณสมบัติเป็นตัวคีเลต (chelating agent) หรือ polydentate ligand ซึ่งมีอิเล็กตรอนคู่ว่างหลายตำแหน่ง เกิดพันธะโคออดิเนตโคเวเลนต์ได้มากกว่า 1 ตำแหน่ง ทำให้เกิดสารประกอบโคออดิเนชัน (coordination) หรือสารประกอบเชิงซ้อน (complex compounds) โดยมีไอออนของโลหะ (ไอออนบวก) เป็นอะตอมกลาง หรือเป็นผู้รับอิเล็กตรอน ดังภาพที่ 7 และไอออนบวกของจุลธาตุที่อยู่ในคีเลตนี้ จะไม่ตกตะกอนไม่ว่าจะอยู่ในสภาพใด สามารถละลายน้ำได้ และยังสามารถที่จะแลกเปลี่ยนกับไอออนของโลหะ หรือไอออนบวกอื่นๆ ได้อย่างซ้ำๆ



ภาพที่ 7 สูตรทั่วไปของคีเลตของกรดซิตริก (Me = ไอออนของโลหะ)

ที่มา: Muller *et al.* (1997)

ในธรรมชาติ กรดซิตริกเป็นกรดที่พบในผลไม้จำพวกซิตรีส (citrus fruits) ตระกูล (family) *Rutaceae* จำพวก *Citrus* มักพบในเขตร้อน เช่น เอเชียตะวันออกเฉียงใต้ ตัวอย่างของผลไม้จำพวกนี้อาทิ ส้ม มะนาว เกรปฟรุท รวมถึงผลไม้ในตระกูลเบอร์รี่ต่างๆ (*Herperidum*) เป็นต้น ซึ่งมีปริมาณกรดซิตริกค่อนข้างมาก เช่น มะนาวมีกรดซิตริกประมาณ 8% ของน้ำหนักแห้ง (Nagy *et al.*, 1977) จึงน่าจะเป็นไปได้ที่จะปรับใช้กรดซิตริกที่มาจากธรรมชาติมาใช้ในการกระบวนการละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ได้

8. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Klewicky *et al.* (1999) ศึกษาการละลายอนุภาค β -MnOOH ด้วยลิแกนด์ของ pyrophosphate ($P_2O_7^{2-}$), EDTA ($EDTA^{4-}$) และ citrate (CIT^{3-}) พบว่า การละลายอนุภาค β -MnOOH ด้วยลิแกนด์ของ pyrophosphate ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ $Mn(III)HP_2O_7(aq)$ กลไกในการเกิดปฏิกิริยาการละลายของ EDTA เป็นแบบ reductive dissolution ไม่พบสารประกอบเชิงซ้อนของ $Mn(III)$ ส่วนกลไกในการเกิดปฏิกิริยาของ citrate เป็นแบบ ligand promoted dissolution ได้ $Mn(III)CIT(aq)$ และเกิดการรีดักชันได้เป็น $Mn(II)$ อัตราการละลายด้วย pyrophosphate ประมาณ 8×10^{-8} ถึง 6×10^{-7} mol/g•s ที่ pH 8 และ 6.5 อัตราการละลายด้วย EDTA ประมาณ 8×10^{-7} ถึง 2×10^{-6} mol/g•s ที่ pH 8 และ 7 อัตราการละลายด้วย citrate ประมาณ 6×10^{-6} mol/g•s ที่ pH 6.3

Huang *et al.* (2001) ศึกษาการออกซิไดซ์ Trichloroethylene (TCE) ในสถานะสารละลาย และสารละลายบริสุทธิ์ ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) ใน sandy aquifer matrix และศึกษาผลของปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดไฮโดรเจนไอออน (H^+) และ แมงกานีสออกไซด์กับ pH การปลดปล่อยไอออนโลหะ และความสามารถในการซึมผ่านของตัวกลาง โดยใช้คอลัมน์จำลองในการทดลอง ผลปรากฏว่า โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตสามารถ dechlorinate TCE ได้อย่างสมบูรณ์ โดยการตรวจวัดคลอไรด์ไอออน (Cl^-) ได้ประมาณ 100%

ดังสมการ



ส่วนการศึกษาผลของไฮโดรเจนไอออน และ แมงกานีสออกไซด์ในตัวกลางพบว่า มีการลดลงของ pH ในน้ำออกอย่างชัดเจน (เช่น จาก 6.7 เป็น 2 เป็นต้น) และมีตะกอนสีน้ำตาลของ แมงกานีสออกไซด์จำนวนมากอยู่ในคอลัมน์ การลดลงของ pH ทำให้ปริมาณเหล็กในน้ำออกเพิ่มมากขึ้นด้วย เมื่อทำ Bromide tracer tests พบว่า การตกตะกอนของแมงกานีสออกไซด์ทำให้ช่องว่างในตัวกลางลดลง 20% และจากการศึกษาลักษณะของแมงกานีสออกไซด์ ด้วย X-Ray diffraction (XRD) และ Infrared (IR) spectroscopy พบว่า เป็นแมงกานีสออกไซด์ชนิด Birnessite

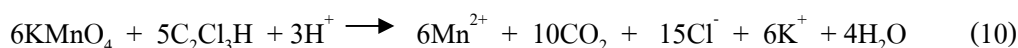
Schroth *et al.* (2001) ศึกษาการบำบัดสาร DNAPLs จำพวก Trichloroethylene (TCE) และ Perchloroethylene (PCE) ในตัวกลางพรุน (porous media) โดยใช้ KMnO_4 เป็นสารออกซิไดซ์ ในงานวิจัยนี้สนใจตะกอนที่เกิดจากออกไซด์ของเปอร์แมงกาเนต (Manganese oxide; MnO_2) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ซึ่งเกิดขึ้นจากการบำบัด

ดังสมการ



สารทั้งสองชนิดนี้มีผลต่อความพรุนของตัวกลางพรุน (porous media) โดยศึกษาจากค่า aqueous phase relative permeability (k_{rw}) ซึ่งวัดได้จากอัตราการไหล (flow rate) และค่า aqueous phase pressure head (h) วัดได้จาก tensiometer จากการทดลองพบว่า ถ้าใช้ 5 mM KMnO_4 เพียงอย่างเดียว ทำให้ค่า k_{rw} ลดลงประมาณ 96% และ h มากกว่า 1000 cm H_2O ส่วนการทดลองที่ใช้ 5 mM KMnO_4 ร่วมกับ 300 mM Na_2HPO_4 ทำให้ค่า k_{rw} ลดลงประมาณ 53% และ h น้อยกว่า 15 cm H_2O ปฏิกริยานี้เกิดขึ้นที่สภาวะกรด

ดังสมการ



มีผลทำให้การตกตะกอน MnO_2 ช้า เนื่องจาก MnO_4^- ถูกเปลี่ยนเป็น Mn^{2+} ซึ่งจัดได้ว่าเป็นการเกิดออกซิเดชันในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (Phosphate-buffered solution, pH = 8)

Brown *et al.* (2003) ศึกษาการบำบัด Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) ได้แก่ anthracene, benzo (a) pyrene, chrysene, fluoranthrene, phenanthrene และ pyrene ที่ปนเปื้อนในดินด้วยสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตความเข้มข้น 130 mM เป็นเวลา 30 นาที พบว่า benzo (a) pyrene, pyrene, phenanthrene และ anthracene มีความเข้มข้นลดลงได้ดี คือ ลดลง 72.1%, 64.2%, 56.2% และ 53.8% ตามลำดับ ส่วน fluoranthrene และ chrysene ลดลงเพียง 13.4% และ 7.8% ตามลำดับ จัดเรียงความสัมพันธ์ chemical reactivity order สำหรับเปอร์แมงกาเนตได้ดังนี้ benzo (a) pyrene > pyrene > phenanthrene > anthracene > fluoranthrene > chrysene

Li and Schwartz (2004a) ศึกษาการบำบัด Trichloroethylene (TCE) ด้วย KMnO_4 พบว่า ตะกอนแมงกานีสออกไซด์ (MnO_x) ที่เกิดขึ้นในตัวกลางพรุน (porous media) ทำให้ความสามารถในการซึมน้ำลดลง ส่งผลต่อการกำจัด DNAPLs เนื่องจากการตกตะกอนของแมงกานีสออกไซด์ ซึ่งเป็นชนิด potassium-rich birnessite มีลักษณะเป็นชั้นๆ (layer) แต่ละชั้นมีช่องว่าง $7.3 \text{ \AA}$ มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) $23.6 \pm 0.82 \text{ m}^2/\text{g}$ มี point zero charge (PZC) 3.7 ± 0.4

เมื่อทำการทดลองละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ด้วยกรดซิตริก (citric acid) กรดออกซาลิก (oxalic acid) และ ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) ใน batch experiments พบว่า อัตราการละลายของแมงกานีสออกไซด์ในกรดซิตริกเท่ากับ $0.126 \text{ mM/m}^2 \cdot \text{h}$ ในกรดออกซาลิกเท่ากับ $1.35 \text{ mM/m}^2 \cdot \text{h}$ และใน EDTA เท่ากับ $5.176 \text{ mM/m}^2 \cdot \text{h}$ เปรียบเทียบกับในกรดไนตริก (nitric acid) pH 2 เท่ากับ $0.0025 \text{ mM/m}^2 \cdot \text{h}$ พบว่า กรดอินทรีย์ละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์อย่างรวดเร็ว และมีอัตราเร็วเพิ่มมากขึ้นถ้าความเข้มข้นของกรดอินทรีย์เพิ่มมากขึ้น เมื่อทดลองด้วยกรดซิตริก และเกิดกลไกการละลายแบบ ligand-promoted dissolution สำหรับกรดซิตริก และกรดออกซาลิก และกลไกแบบ ligand-promoted and reductive dissolution สำหรับ EDTA ซึ่งกลไกแบบ reductive dissolution เป็นกลไกที่ทำให้กระบวนการละลายของของแข็งมีประสิทธิภาพมากที่สุด

Li and Schwartz (2004b) ทำการศึกษา laboratory experiments และ field pilot tests เกี่ยวกับการตกตะกอนของแมงกานีสออกไซด์ซึ่งทำให้เกิดปัญหาการอุดตัน เนื่องจากการซึมน้ำลดลง และเกิดการไหลผ่าน (flow bypassing) ประสิทธิภาพการบำบัดจึงลดลง โดยใช้ 2-D glass flow tank บรรจุด้วยตัวกลาง silica sand และ source zone ของ Trichloroethylene (TCE) ย้อมสีฟ้า แล้วทำการชะด้วย 200 mg/l KMnO_4 เมื่อเกิดการอุดตันซึ่งความสามารถในการซึมน้ำต่ำลงก็ทำการชะด้วยกรดซิตริก หรือกรดออกซาลิก เพื่อละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ organic ligands ละลายตะกอนของ แมงกานีสออกไซด์อย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นทำการชะต่อไปเป็นวัฏจักร $\text{MnO}_4^-/\text{acid}$ จนสีฟ้าของ TCE หายไปหมด และวิเคราะห์ปริมาณทางเคมีว่า DNAPL ถูกกำจัดหมด