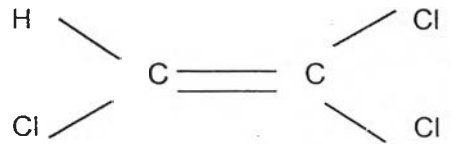
บทที่ 2

ทฤษฎี

คุณสมบัติทั่วไปของ Trichloroethylene **และ** Perchloroethylene[2,,4,5,6,16,17]

Trichloroethylene (TCE) มีสูตรทางเคมีคือ C_2HCL_3 เป็นสารที่ไม่มีในธรรมชาติ ถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกโดย Fisher ในปี คศ.1864 มีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี มีกลิ่นฉุน (กลิ่นคล้าย chloroform) ที่อุณหภูมิห้อง จัดเป็นสารอินทรีย์จำพวก organic halogen สำหรับ threshold ของการได้กลิ่น คือ 10 mg/l (ในน้ำ)

โครงสร้างทางเคมี



คุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของ TCE

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของ TCE

property		condition
Melting point (°c)	-84.8 (freeze)	
Boiling point (°c)	86.7	(760 mm Hg)
	-43.8	(1 mm Hg)
Specific gravity	1.46	(25/25 °C)
(vapour density ; air = 1)	4.53	(25 °C)
Vapour pressure (torr)	5.4	(-20 °C)
	20.1	(0 °C)
	57.8	(20 °C)
	305.7	(60 °C)

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง2.1 (ต่อ)

Viscosity (cP)	0.58	(20 °C)
Dielectric constant	3.42	(16 °C)
Surface tension(dyn/cm)	26.4	(20 °C)
Critical temperature(°c)	271	
Critical pressure(atm)	49.7	
Heat of combustion(kcal/g)	1.751	
Latent heat of vaporization (cal/g)	57.4	(86.7 °C)
n-octanol-water partition coefficient	2.42	
Solubility:		
In water(g/l)	1.07	(20 °C)
	1.24	(60 °C)
In organic solvent	สามารถละลายได้ในorganic solvent หลายชนิด	
In oil	ละลายได้	

การใช้ประโยชน์จากTCE

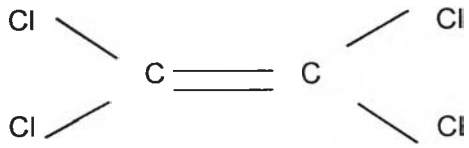
Trichloroethylene นำไปใช้เป็น solvent ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น ใช้ในการ metal degreasing หรือใช้ในการทำความสะอาดในอุตสาหกรรมสิ่งทอ ใช้เป็น solvent ในกระบวนการแยก (extraction process) ใช้ TCE เป็น carrier gas มีการใช้ trichloroethylene ทำเป็นเม็ดเพื่อกำจัดแมลง มีการใช้เป็น solvent ในการทำ waxes, resins ใช้ในการทำให้รู้สึกชา เช่น ยาชาสำหรับทันตกรรม ในครัวเรือนจะพบการใช้ trichloroethylene ในหมึกพิมพ์, ครีมขัดเงาต่าง ๆ , สี, แลคเกอร์ น้ำยาทำความสะอาดพรม ใช้ในการกำจัดคราบของน้ำมันและยางไม้ในพวกผ้าขนสัตว์ ใช้เป็น chain terminator ใน polyvinyl chloride และยังใช้เป็น intermediate ใน pentachloroethane

จากการสำรวจโดย New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) ได้สำรวจจากแหล่งนิคมอุตสาหกรรม 17 แห่งทั่วประเทศ พบว่ามีการใช้ปริมาณของ TCE คิดเป็น 45% ของโรงงานที่มีการใช้สาร Volatile Organic Compounds (VOCs) ทั้งหมด ซึ่งพบว่ามีการใช้ในแต่ละวันมีปริมาณประมาณ 2,560 ลิตร โดยส่วนใหญ่นำเข้ามาจากประเทศญี่ปุ่นและประเทศสหรัฐอเมริกา ประมาณ 6,190 ตันในปี 1996 และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในปีต่อ ๆ มา

Perchloroethylene(Tetrachloroethylene)

Tetrachloroethylene (C_2Cl_4) เป็นสารที่ไม่เกิดมีในธรรมชาติ เป็นสารที่ไม่ติดไฟ เป็นของเหลวใส ไม่มีสี มีกลิ่นหวาน

โครงสร้างทางเคมี



คุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของ PCE

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของ PCE

property		condition
odour	ethereal	
Relative molecular mass	165.82	
Melting point	-22 °C	
Boiling point	121 °C	
Water solubility	150 mg/l	20 °C

ตาราง 2.2 (ต่อ)

n-octanol-water partition coefficient	2.86	
Density	1.62 g/ml	20 °C
Relative vapour density	5.8	
Vapour pressure	1.9 kPa (14 mm Hg)	20 °C
Surface tension	32.32 dyne/cm^2	20 °C

การใช้ประโยชน์จากPCE

- ใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ (ซักแห้ง)
- ใช้ในการล้างและ vapor degreasing โลหะ
- ใช้เป็นตัว intermediate ในการสังเคราะห์ fluorocarbon

จากการสำรวจโดย New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) ได้สำรวจจากแหล่งนิคมอุตสาหกรรม 17 แห่งทั่วประเทศ พบว่ามีการใช้ปริมาณของ TCE คิดเป็น 4% ของโรงงานที่มีการใช้สาร Volatile Organic Compounds (VOCs) ทั้งหมด ซึ่งพบว่ามีการใช้ในแต่ละวันมีปริมาณประมาณ 91.1 ลิตร โดยส่วนใหญ่นำเข้ามาจากประเทศสหรัฐอเมริกา โดยในปี 1993 มีการนำเข้า PCE สูงที่สุดคือ 3680 ตันและมีแนวโน้มลดลงในปีต่อ ๆ มาจนถึงปี 1997

ตารางที่ 2.3 ปริมาณของTCE และ PCE ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ จากการสำรวจในประเทศไทย (หน่วยเป็น : ลิตร / วัน)

Industrials Group	TCE	PCE
Manufacture of rubber products	21	30
Manufacture of plastic products	275.53	0.75
Iron and steel basic industries	298	0
Non-ferrous metal basic industries	120	0
Manufacture of fabricated metal products	371.7	20
Manufacture of electrical machinery	1297.5	0.34
Manufacture of transport equipment	165.83	40

ผลกระทบของ Trichloroethylene และ Tetrachloroethylene ต่อสิ่งแวดล้อม

Trichloroethylene และ Tetrachloroethylene ส่วนใหญ่จะเล็ดลอดสู่สิ่งแวดล้อมทางอากาศ (ประมาณ 85 %) เนื่องจากการระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม เช่น ในอุตสาหกรรมซักแห้ง อุตสาหกรรม metal degresing นอกจากนี้อาจปลดปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมโดยไม่ได้ตั้งใจ ทั้งจากการทิ้งและการปล่อยสู่แหล่งน้ำ

ถ้า TCE และ PCE ถูกปล่อยสู่ดินจะมีการระเหยสู่ชั้นบรรยากาศ นอกจากนั้นยังมีการแทรกซึมสู่น้ำใต้ดิน และอาจส่งผลกระทบให้เกิดการเสื่อมสภาพของดินจากกระบวนการย่อยสลายของจุลินทรีย์ชนิด aenarobic ในดิน นอกจากนี้อาจทำให้เกิดการเสื่อมสภาพอย่างช้าๆ ของน้ำใต้ดิน ซึ่งเป็นที่อยู่จุลชีพที่ต้องปรับตัวให้เข้ากับสภาพแวดล้อม

ถ้า TCE และ PCE ถูกปล่อยสู่น้ำ จะส่งผลให้เกิดการระเหยอย่างรวดเร็ว ด้วยครึ่งชีวิตตั้งแต่ < 1 วัน จนถึงหลายสัปดาห์ ขึ้นอยู่กับขนาดของแหล่งน้ำ นอกจากนี้ PCE ยังไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำในดินในสภาวะแวดล้อมปกติมากนัก

ถ้า TCE และ PCE ถูกปล่อยสู่บรรยากาศ จะปรากฏในสถานะก๊าซ และจะเกิดปฏิกิริยา photooxidation ซึ่งมีครึ่งชีวิตในการสลายตัวตั้งแต่ 2 เดือน ลงมาถึง 1 ชม.

TCE และ PCE บางส่วนในบรรยากาศจะถูกชะล้างโดยฝน ซึ่งสามารถตรวจวัด PCE ในน้ำฝนได้

ตารางที่ 2.4 ผลการตรวจวัดคุณภาพน้ำบาดาล[2]

	พศ.	จำนวนตัวอย่างที่สำรวจ	จำนวนตัวอย่างที่เกินมาตรฐาน	มาตรฐานคุณภาพน้ำที่ยอมรับ (mg/l)
TCE	2534	6158	27	<0.03
	2535	4762	18	
	2536	4480	15	
	2537	3996	11	
PCE	2533	6158	44	<0.01
	2534	4762	35	
	2535	4480	24	
	2536	3998	29	

ผลกระทบของ Trichloroethylene และ Tetrachloroethylene ต่อมนุษย์

การแพร่กระจายสู่มนุษย์ จะมาจากการหายใจ โดยเฉพาะอากาศในเมืองใหญ่ที่มีการปนเปื้อน TCE และ PCE สูง เช่น บริเวณร้านซักรีด

การดื่มน้ำปนเปื้อน TCE และ PCE เช่น ดื่มน้ำประปาที่ท่อประปาจาก vinyl liner และการหายใจเอาอากาศที่ปนเปื้อน TCE และ PCE จากอุตสาหกรรมต่างๆเข้าไป

TCE และ CE จะถูกดูดซึมผ่านผิวหนังถ้ามีการสัมผัสโดยตรง

สำหรับคนงานในพื้นที่ที่มีการถ่ายเทอากาศไม่ดีที่หายใจเอา TCE และ PCE เข้าไป หรือคนที่ใช้ผลิตภัณฑ์ที่มี TCE และ PCE ปนอยู่จะมีอาการปวดศีรษะอาการทางระบบประสาทส่วนกลางนี้จะเกิดกับคนที่ดื่มน้ำที่มีส่วนผสมของ TCE และ PCE เข้าไปด้วย นอกจากนี้ยังอาจเกิดอาการระคายเคืองตา จมูก หรืออาจแสบคอด้วย

นอกจากนี้อาจมีอาการทางระบบประสาทส่วนกลาง ที่รุนแรงเกิดขึ้น เช่น อาการหมดสติ หรืออาจเสียชีวิตได้ถ้ามีการดื่มหรือหายใจเอา TCE และ PCE เข้าไปในปริมาณมาก

ผลต่อสุขภาพนั้นขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ได้รับปริมาณ TCE และ PCE เข้าไปในร่างกาย ข้อมูลนี้เห็นได้จากการศึกษาในสัตว์ โดยพบว่าถ้าสัตว์หายใจเอา TCE หรือ PCE เข้าไปในปริมาณที่สูงกว่าที่มีอยู่ในธรรมชาติจะมีผลต่อระบบประสาทส่วนกลางของสัตว์พบว่า ตับและไตถูกทำลายลง มีผลต่อระบบเลือด Tumor ของตับ, ไต, ปอดและอวัยวะสืบพันธุ์เพศชาย นอกจากนี้อาจทำให้เกิดมะเร็งในเม็ดเลือด (Leukemia)

ผลจากการศึกษาในสัตว์ที่กำลังตั้งท้องพบว่า สัตว์ที่รับเอา TCE หรือ PCE จากอากาศหรืออาหารที่กิน มีผลต่อสัตว์ในท้อง

จากการศึกษาของ Environmental Protection Agency (EPA) ในสัตว์พบว่า การหายใจเอาอากาศที่มี TCE และ PCE ผสมอยู่ 1 ppm ทุกวัน เป็นเวลา 70 ปี จะทำให้มีอัตราเสี่ยงเป็นมะเร็ง 93 คน ในประชากร 10,000 คน และการดื่มน้ำที่มีส่วนผสมของ TCE และ PCE เข้าไปทุกวันตลอดชั่วชีวิต จะทำให้มีอัตราเสี่ยงเป็นมะเร็งประมาณ 3 คน ในประชากร 10,000 คน

ระดับThresholdที่มนุษย์สามารถรับTrichloroethylene และ Perchloroethylene ได้[7,17,18]

องค์การอนามัยโลก (World Health Organization (WHO)) ได้กำหนดมาตรฐานน้ำดื่มว่า สามารถมี TCE ได้ไม่เกิน 30 ส่วนในพันล้านส่วนของน้ำ (30 ppb)
มาตรฐานของ PCE คือ สามารถมี PCE ได้ไม่เกิน 10 ส่วน ในพันล้านส่วนของน้ำ (10 ppb)

วิธีตรวจวิเคราะห์หาปริมาณ TCE และ PCE ในตัวกลางต่างๆ

ตารางที่ 2.4 วิธีตรวจวิเคราะห์หาปริมาณ TCEและPCEในตัวกลางต่างๆ

Medium	Specification	Sampling method	Analytical Method	Detection Limit
air	Ambient,breath	Air, breath: sorption on XAD-2	Elution by pentane-ether	Air : 0.01 μg/m^3
Solids	Food, tissues	Solid and liquid samples: stripping by nitrogen, sorption on XAD-2	Elution by pentane gas chromatography with electron capture detection	Food:0.2 μg/kg Wet-weight
Water			Gas chromatography with electron capture detection	0.05 μg/l
Water	Drinking		Gas chromatography with electron capture detection	0.5 μg/l
Food		Extraction by steam distillation in presence of 25% sulfuric acid	Gas chromatography with electron capture detection	2-5 μg/kg Wet-weight
Blood, Breath			Gas chromatography . with elelectron capture detection	0.06 mg/ litre blood 0.01 mg/m^3 air

ผลของรังสีที่มีต่อน้ำ[1]

เมื่อรังสีผ่านเข้าไปในน้ำ ก็จะทำให้โมเลกุลของน้ำเกิดการแตกตัวเป็นอิออน หรือโมเลกุลอยู่ในสภาวะถูกกระตุ้น ซึ่งจะเกิดขึ้นภายในช่วงเวลาประมาณ 10^{-18} ถึง 10^{-13} วินาที ภายหลังที่รังสีผ่าน และสามารถเขียนเป็นรูปสมการดังนี้

$$H_2O \longrightarrow H_2O^+, e^-, H_2O^*$$

อิเล็กตรอน (e) เมื่อเกิดขึ้นมาแล้วก็จะสูญเสียพลังงานโดยการชนกับอะตอม หรือโมเลกุลรอบ ๆ จนกระทั่งพลังงานถึงระดับที่เรียกว่า thermal energy (0.025 eV) อิเล็กตรอนนั้นก็จะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำ ซึ่งจะเรียกว่าอิเล็กตรอนนี้ว่า Solvated electron ใช้สัญลักษณ์ e^-_{aq} ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นประมาณ 10^{-11} วินาทีหลังจากที่รังสีผ่าน อาจเขียนในรูปของสมการได้ดังนี้

$$e^- + nH_2O \longrightarrow e^-_{aq}$$

อิออนบวก (H_2O^+) เมื่อเกิดขึ้นจะไม่อยู่ตัวจะสลายตัวกลายเป็น H^+ และ $OH^\bullet$ ภายในเวลา 10^{-13} วินาที หลังจากรังสีผ่าน ซึ่งอาจเขียนในรูปสมการได้ดังนี้

$$H_2O^+ \longrightarrow H^+ + OH^\bullet$$

หรือ

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^\bullet$$

โมเลกุลที่อยู่ในสภาวะถูกกระตุ้น (H_2O^*) เมื่อเกิดขึ้นจะไม่อยู่ตัวเช่นเดียวกันกับ H_2O^+ จะสลายให้ $H^\bullet$ และ $OH^\bullet$ และเกิดขึ้นภายในเวลา 10^{-13} วินาทีหลังจากรังสีผ่าน และสามารถเขียนในรูปสมการได้ดังนี้

$$H_2O^* \longrightarrow H^\bullet + OH^\bullet$$

ถ้าพิจารณาถึง e^-_{aq}, $H^\bullet$, $OH^\bullet$ และ H_3O^+ จะเกิดขึ้น ณ บริเวณที่รังสีผ่าน ดังนั้นจึงมีโอกาสที่สามารถจะทำปฏิกิริยาซึ่งกันและกันได้มาก และสามารถจะเขียนสมการแสดงถึงปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$H^\bullet + OH^\bullet \longrightarrow H_2O$$

$$e^-_{aq} + OH^\bullet \longrightarrow OH^-$$

$$e^-_{aq} + e^-_{aq} \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

$$H^\bullet + H^\bullet \longrightarrow H_2$$

$$OH^\bullet + OH^\bullet \longrightarrow H_2O_2$$

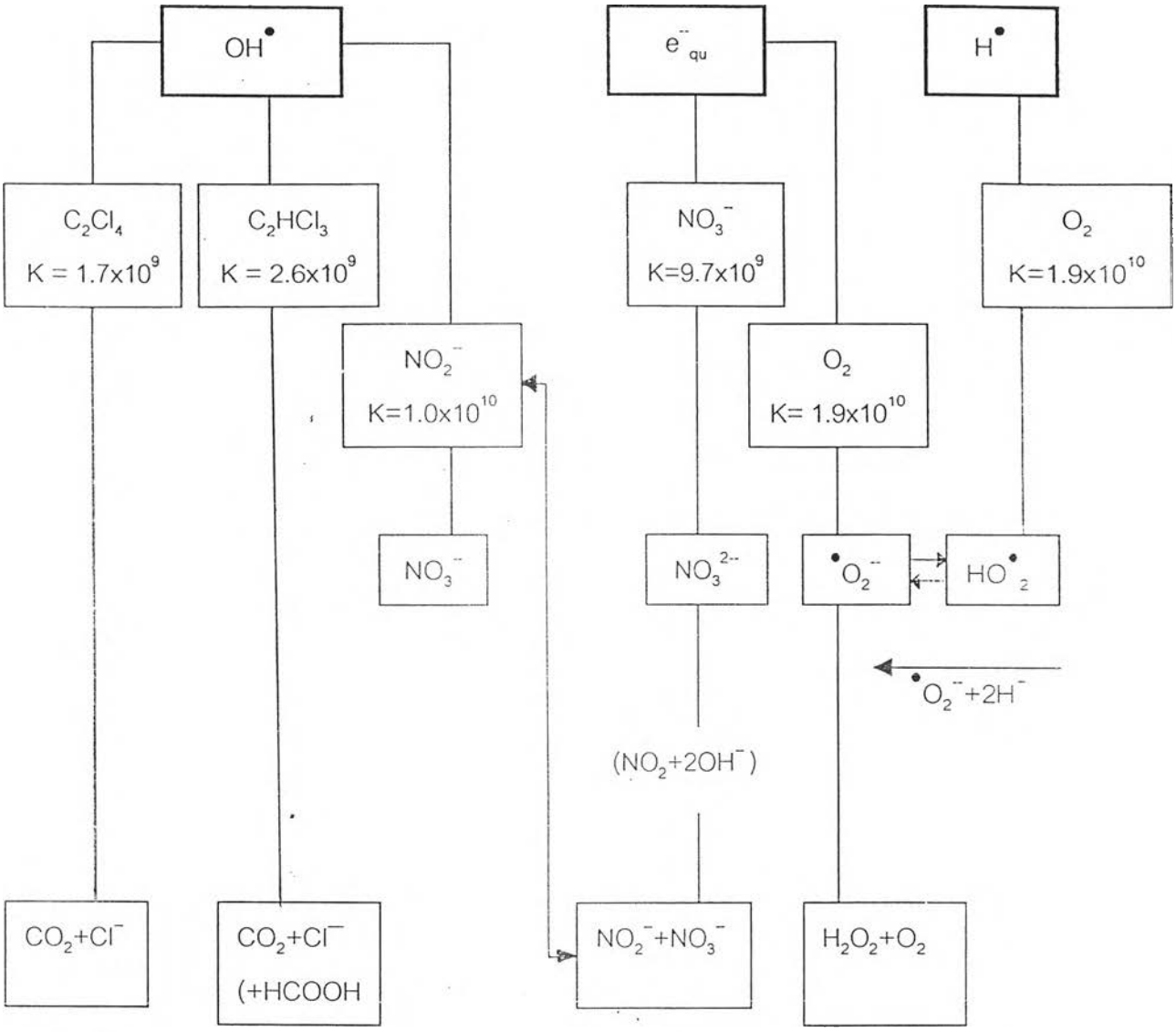
$$e^-_{aq} + H_3O^+ \longrightarrow H_3O^\bullet$$

ปฏิกิริยาทั้งหมดนี้จะเกิดขึ้นประมาณ 10^{-8} วินาที หลังจากรังสีผ่าน ดังนั้นเมื่อรังสีผ่านเข้าไปในน้ำ หลังจาก 10^{-8} วินาที ก็จะเกิดผลิตผลหลายชนิดดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งรวมเรียกว่า primary species โดยสามารถเขียนในรูปสมการสรุปได้ดังนี้

$$H_2O \longrightarrow e^-_{aq}, H^\bullet, OH^\bullet, H_2, H_2O_2 \text{ และ } H_3O^-$$

และ primary species เหล่านี้จะก่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีต่อไปอีกขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีที่มีน้ำเป็นตัวกลางอยู่

โดย $OH^\bullet$ เป็น active species ที่สำคัญในการสลาย micropollutant (TCE+PCE) ขณะที่ e^-_{aqu} และ $H^\bullet$ เป็น reducing species ที่ไม่มีส่วนช่วยในการสลาย micropollutant กล่าวคือ solvated electron (e^-_{aqu}) และ $H^\bullet$ ไม่ทำปฏิกิริยากับ TCE และ PCE แต่ $OH^\bullet$ สามารถทำปฏิกิริยากับ TCE และ PCE ได้ดี ดังรูปที่ 2.2

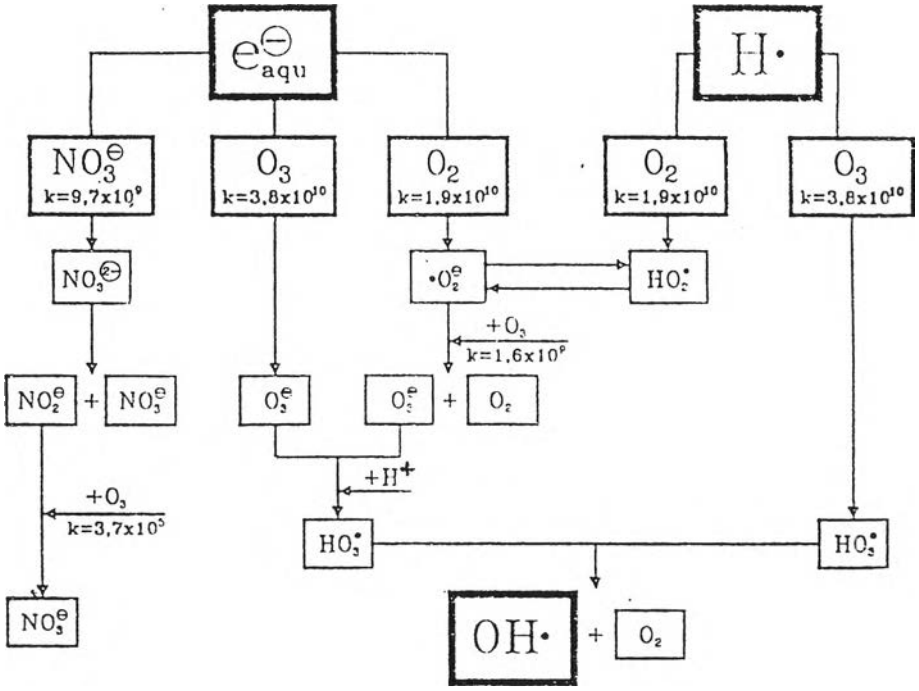


รูปที่ 2.2 การเกิดปฏิกิริยาของ hydroxy free radical ($OH^{\bullet}$), solvated electron (e^{-}_{aq}) และ $H^{\bullet}$[9,10,11,12,13]

Ozone ที่เติมลงไปก่อน หรือในช่วงการฉายรังสี จะมีผลทำให้ $OH^{\bullet}$ เพิ่มสูงขึ้น กล่าวคือ Ozone จะทำหน้าที่ช่วยในการเปลี่ยน reducing species ได้แก่ solvated electron และ Hydrogen radical ไปเป็น OH radical

สำหรับ solvated electron พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยากับ O_3 เกิดเป็น O_3^{-} (Ozonide anion) ซึ่งจะสลายไปเป็น OH radical ทันที

ในส่วนของ Hydrogen radical ($H^{\bullet}$) จะรวมตัวกับ O_3 เกิดเป็น HO_3 radical ($HO_3^{\bullet}$) หลังจากนั้น $HO_3^{\bullet}$ จะเปลี่ยนไปเป็น OH radical ดังรูปที่ 2.3

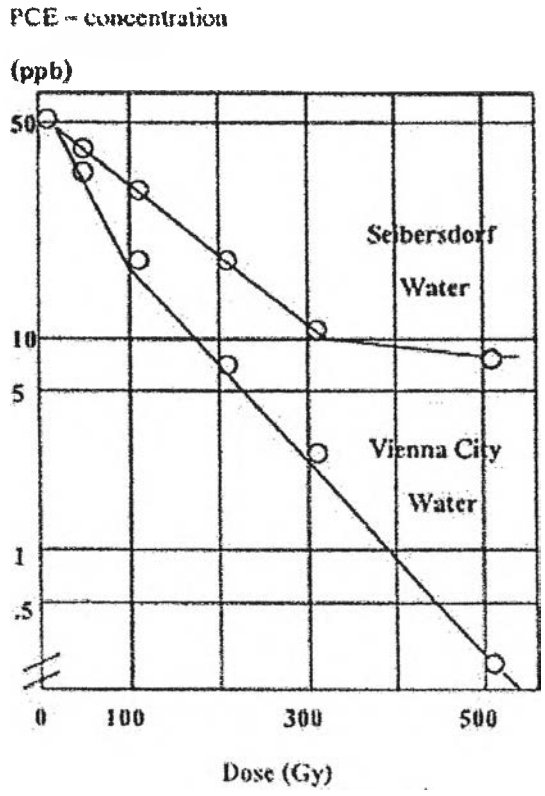


รูปที่ 2.3 การเกิดปฏิกิริยาของ Sovated electron (e^-_{aq}) และHydrogen radical ($H^{\bullet}$) กับ Ozone ในน้ำ (ค่า k คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาในหน่วย $M^{-1} S^{-1}$)

ดังนั้น Ozone จะมีส่วนช่วยในการเปลี่ยน reducing species ให้กลายเป็น OH radical ซึ่งเป็นอนุมูลที่สำคัญในการสลาย Micropollutant ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำ

โดยทั่วไปแล้วน้ำใต้ดินจะมี Nitrate และ Bicarbonate ผสมอยู่ ซึ่งเป็นคู่แข่งสำคัญของ OH radical ในการเข้าทำปฏิกิริยากับ TCE และPCE

กล่าวคือ ถ้าความเข้มข้นของ Nitrate > 5 mg/L แล้ว Nitrate จะทำปฏิกิริยากับ Solvated electron เกิดเป็น Nitrite ions ขึ้น ซึ่ง Nitrite ions นี้จะทำปฏิกิริยากับ OH radical ได้ค่อนข้างดี แต่ถ้าความเข้มข้นของ Nitrate < 5 mg/L แล้ว bicarbonate จะเป็นคู่แข่งของ OH radical ในการทำปฏิกิริยากับ TCE และ PCE แทน Nitrate เนื่องจากความเข้มข้นของ Nitrate ต่ำ



รูปที่ 2.4 การเปรียบเทียบการสลายตัวของ PCE ปริมาณ 50 ppb ในน้ำที่มีปริมาณ Nitrate และ Bicarbonate ต่างกัน

	VIENNA CITY WATER	SEIBERSDOFT WATER
Total hardness	4 mual/L	8.6 mual/L
Bicarbonate	195 ppm	252 ppm
Nitrate	6.5 ppm	60 ppm
Chloride	4.5 ppm	42 ppm
Sulfate	30.5 ppm	112 ppm

ตารางที่ 2.6 การเปรียบเทียบการสลายตัวของ PCE ปริมาณ 50 ppb ในน้ำที่ปริมาณ Nitrate และ Bicarbonate ต่างกันเมื่อได้รับการฉายรังสีแกมมา