การจำแนกลักษณะกลุ่มสารอินทรีย์ละลายน้ำในน้ำเสียการนิคมอุตสาหกรรมโดยการวิเคราะห์
ด้วยสเปคโตรฟลูโอโรมิสทรีและไพโรไลซิสจีซีเอ็มเอส

นายจรงค์พันธ์ มุสิกะวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549

ISBN 974-14-2706-9

Thesis Title	CHARACTERIZATION OF FRACTIONATED DISSOLVED ORGANIC MATTER IN INDUSTRIAL ESTATE WASTEWATER USING SPECTROFLUOROMETRY AND PYROLYSIS GC/MS ANALYSIS
By	Charongpun Musikavong
Field of Study	Environmental Management
Thesis Advisor	Assistant Professor Suraphong Wattanachira, D.Eng.
Thesis Co-Advisor	Professor Hiroaki Furumai, D.Eng.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree

....Dean of the Graduate School

(Assistant Professor M.R.Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

....Chairman

(Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

....Thesis Advisor

(Assistant Professor Suraphong Wattanachira, D.Eng.)

古米弘明..Thesis Co-Advisor

(Professor Hiroaki Furumai, D.Eng.)

....Member

(Associate Professor Chart Chiemchaisri, D.Eng.)

....Member

(Associate Professor Prasert Pavasant, Ph.D.)

....Member

(Assistant Professor Puangrat Kajitvichyanukul, Ph.D.)

....Member

(Assistant Professor Chavalit Ratanatamskul, Ph.D.)

จรงค์พันธ์ มุสิกะวงศ์:การจำแนกลักษณะกลุ่มสารอินทรีย์ละลายน้ำในน้ำเสียการนิคมอุตสาหกรรมโดยการวิเคราะห์ด้วยสเปคโตรฟลูโอโรมิสทรีและไพโรไลซิสจีซีเอ็มเอส (CHARACTERIZATION OF FRACTIONATED DISSOLVED ORGANIC MATTER IN INDUSTRIAL ESTATE WASTEWATER USING SPECTROFLUOROMETRY AND PYROLYSIS GC/MS ANALYSIS) อ. ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.สุรพงษ์ วัฒนะจีระ อ.ที่ปรึกษาร่วม: Prof.Hiroaki Furumai ISBN 974-14-2706-9.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาหาปริมาณสารอินทรีย์คาร์บอนละลายน้ำ โอกาสการก่อตัวของสารไตรฮาโลมีเทน(THMFP) และโอกาสการก่อตัวของสารไตรฮาโลมีเทนจำเพาะ (Specific THMFP) ของกลุ่มสารอินทรีย์ละลายน้ำในน้ำเสียการนิคมอุตสาหกรรมและน้ำที่ผ่านการบำบัดด้วยระบบบำบัดน้ำเสียรวมของการนิคมอุตสาหกรรมภาคเหนือ จังหวัดลำพูน ประเทศไทย ซึ่งประกอบด้วย บ่อเติมอากาศ บ่อแฟคคัลเททีฟ บ่อออกซิเดชั่น และบ่อดีเท็นชั่น ไพโรไลซิสจีซีเอ็มเอสและสเปคโตรฟลูโอโรมิสทรีได้ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์กลุ่มทางเคมีและกลุ่มสารอินทรีย์ที่สามารถวิเคราะห์ได้โดยสเปคโตรฟลูโอโรมิสทรีตามลำดับ น้ำตัวอย่างถูกเก็บจากน้ำเสียการนิคมอุตสาหกรรมและน้ำที่ผ่านการบำบัดแล้วจากแต่ละบ่อระหว่างเดือนมิถุนายน พ.ศ.2547 ถึง เดือนกรกฎาคม พ.ศ. 2548 กระบวนการเรซิ่นแฟรกชั่นเนชั่นด้วยเรซิ่น 3 ชนิดคือ DAX-8, AG-MP-50 และ WA-10 ถูกนำมาใช้ในการแบ่งกลุ่ม สารอินทรีย์ละลายน้ำ (DOM) ออกเป็น 6 กลุ่มได้แก่ ไฮโดรโฟบิกที่เป็นกลาง (HPON) ไฮโดรโฟบิกที่เป็นด่าง (HPOB) ไฮโดรโฟบิกที่เป็นกรด (HPOA) ไฮโดรฟิลิกที่เป็นด่าง (HPIB) ไฮโดรฟิลิกที่เป็นกรด (HPIA) และไฮโดรฟิลิกที่เป็นกลาง(HPIN)

จากการทดลองพบว่า HPOA และ HPIN เป็นสารอินทรีย์ที่พบมากที่สุด ในน้ำเสียและน้ำที่ผ่านการบำบัดโดยบ่อเติมอากาศ (ผลรวมของ HPOA และ HPIN มีค่ามากกว่า 50% ของ DOM ทั้งหมด) HPOA และ HPIA เป็นสารอินทรีย์ที่พบมากที่สุดใน น้ำที่ผ่านการบำบัดโดยบ่อแฟคคัลเททีฟ น้ำที่ผ่านการบำบัดโดยบ่อออกซิเดชั่น และน้ำที่ผ่านการบำบัดโดยบ่อดีเท็นชั่น (ผลรวมของ HPOA และ HPIA มีค่ามากกว่า 50% ของ DOM ทั้งหมด) ค่า THMFP ของ HPOA และ HPIA มีค่าค่อนข้างสูงเมื่อเปรียบเทียบกับค่า THMFP ของกลุ่มสารอินทรีย์ละลายน้ำกลุ่มอื่นๆ ส่วนค่า Specific THMFP ของ HPOA และ HPIA นั้นก็มีค่าค่อนข้างสูง สารอินทรีย์กลุ่มอลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน (ประมาณ 70%) พบมากในน้ำเสียและน้ำที่ผ่านการบำบัดแล้วจากบ่อต่างๆ (25-58%) สารอินทรีย์กลุ่มอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (ประมาณ 20-55%) และกลุ่มเอสเทอร์ (ประมาณ 5-21%) พบมากใน HPON สารอินทรีย์กลุ่มคาร์บอกซิลิก (ประมาณ 27-75%) พบมากใน HPOB สารอินทรีย์กลุ่มอลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน(ประมาณ 17-42%) และอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (ประมาณ 26-41%) พบมากใน HPOA สารอินทรีย์กลุ่มอลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน (ประมาณ 25-71%) พบมากใน HPIB, HPIA และ HPIN เมื่อพิจารณาโอกาสการก่อตัวของสารไตรฮาโลมีเทน สารอินทรีย์กลุ่มไฮโดรโฟบิกซึ่งประกอบด้วยสารอินทรีย์กลุ่มอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน คาร์บอกซิลิก ฟีนอล เอสเทอร์และสารอินทรีย์กลุ่มอลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน ($C_5 \leq$ อลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนแฟรกเม้น $\leq C_{11}$) เป็นสารอินทรีย์ที่ก่อให้เกิดสารไตรฮาโลมีเทนได้ค่อนข้างสูง ส่วนสารอินทรีย์กลุ่มอลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน ($C_{18} \leq$ อลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนแฟรกเม้น $\leq C_{24}$) และอลิฟาติกไนโตรเจนเป็นสารอินทรีย์ที่ก่อให้เกิดสารไตรฮาโลมีเทนได้ค่อนข้างต่ำ จากผลการวิเคราะห์ด้วยสเปคโตรฟลูโอโรมิสทรีพบว่าสารอินทรีย์กลุ่ม tyrosine-like และ tryptophan-like พบมากใน HPON ส่วนสารอินทรีย์กลุ่ม tyrosine-like และ humic and fulvic acids-like พบมากใน HPOA HPIA HPIB และ HPIN บ่อเติมอากาศ บ่อแฟคคัลเททีฟ สามารถลด HPON HPIB และ HPIN ได้ดี HPOA และ HPIA สามารถลดได้ดีโดยบ่อเติมอากาศ ส่วนบ่ออื่นๆ นั้นมีประสิทธิภาพในการลด HPOA และ HPIA ค่อนข้างต่ำ ระบบบำบัดน้ำเสียรวมของการนิคมอุตสาหกรรมภาคเหนือซึ่งประกอบด้วย บ่อเติมอากาศ บ่อแฟคคัลเททีฟ และบ่อออกซิเดชั่น สามารถลด HPON HPIN HPIB HPIA และ HPOA ได้ 73% 46% 60% 18% และ 11% ตามลำดับ

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่อนิสิต จรงค์พันธ์ มุสิกะวงศ์

ปีการศึกษา 2549 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Suraphong

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม 古米弘明

4689660620: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEY WORD: FRACTIONATED DISSOLVED ORGANIC MATTER/FLUORESCENT EXCITATION-EMISSION MATRIX/PYROLYSIS GC/MS/STABILIZATION PONDS/INDUSTRIAL ESTATE WASTEWATER

CHARONGPUN MUSIKAVONG: CHARACTERIZATION OF FRACTIONATED DISSOLVED ORGANIC MATTER IN INDUSTRIAL ESTATE WASTEWATER USING SPECTROFLUOROMETRY AND PYROLYSIS GC/MS ANALYSIS: THESIS ADVISOR: ASST.PROF. SURAPHONG WATTANACHIRA, D.Eng, THESIS CO-ADVOSOR: PROF.HIROAKI FURUMAI, D.Eng. 272 pp. ISBN 974-14-2706-9.

The aims of this research were to investigate the dissolved organic carbon (DOC) mass distribution, trihalomethane formation potential (THMFP) and specific THMFP of dissolved organic matter (DOM) fractions in industrial estate wastewater and effluent water from the aeration, facultative, oxidation and detention ponds of the central wastewater treatment plant of the Northern-Region Industrial Estate, Lamphun province, Thailand. Pyrolysis gas chromatography mass spectrometer and three-dimensional fluorescent spectroscopy (fluorescent excitation-emission matrix, FEEM) analysis were utilized on the DOM fractions of all water samples to identify the fluorescent organic matter and chemical classes, respectively. Industrial estate wastewater and treated effluent from each pond were collected from June 2004 to July 2005. The resin fractionation technique, used with three different types of resins (i.e. DAX-8, AG-MP-50 and WA-10), was employed to characterize the DOC in all water samples into six fractions, namely hydrophobic neutral (HPON), hydrophobic base (HPOB), hydrophobic acid (HPOA), hydrophilic base (HPIB), hydrophilic acid (HPIA), and hydrophilic neutral (HPIN).

The results showed that HPOA and HPIN were the major DOM fractions in the industrial estate wastewater and aeration pond effluent; summations of HPOA and HPIN were more than 50%. However, HPOA and HPIA were the dominant DOM fractions in the effluent from the facultative, oxidation, and detention ponds; summations of HPOA and HPIA were more than 50%. $THMFP_{HPOA}$ and $THMFP_{HPIA}$ were found in the largest quantities when compared with the THMFP of others species. In addition, the specific THMFPs of HPOA and HPIA were considerably high. The aliphatic hydrocarbon class (approx. 70%) was dominant in the industrial estate wastewater and in the treated effluent from each pond (25-58%). Aromatic hydrocarbon (20-55%) and ester (5-21%) were the major chemical classes of HPON; whereas carboxylic acid (27-75%) was the major chemical class of HPOB. Aliphatic (17-42%) and aromatic hydrocarbons (26-41%) were classified as the major chemical classes of HPOA. In the case of the hydrophilic organic (HPI) fraction, aliphatic hydrocarbon (45-71%) was identified as the major chemical class in HPIB, HPIA, and HPIN. Trihalomethanes could be easily associated with hydrophobic organic (HPO) fractions that are mainly composed of the aromatic hydrocarbon, carboxylic acids, phenol and ester classes, along with the aliphatic hydrocarbon class ($C_5 \leq$ aliphatic hydrocarbon fragments $\leq C_{11}$). The aliphatic hydrocarbon ($C_{18} \leq$ aliphatic hydrocarbon fragments $\leq C_{24}$) and organic nitrogen classes (mainly composed of aliphatic organic nitrogen fragments), when combined with chlorine could be inactive and fail to form THMs. With regard to the FEEM results, tyrosine-like and tryptophan-like substances were classified as major fluorescent organic matter in HPON. For HPOA, tyrosine-like and humic and fulvic acids-like substances were the major fluorescent organic matter. In the HPI fractions, tyrosine-like and humic and fulvic acids-like substances were the dominant fluorescent organic matter of HPIB, HPIA, and HPIN. With regard to DOM reductions, the aeration and facultative ponds were the main processes that reduced HPON, HPIN, and HPIB. Only the aeration ponds reduced HPOA and HPIA, however, only moderately. In total, the aeration + facultative + oxidation ponds] reduced HPON, HPIN, HPIB, HPOA, and HPIA by 73%, 46%, 60%, 18%, and 11%, respectively.

Field of study Environmental Management — Student's signature ....

Academic year 2006 — Advisor's signature ....

Co-advisor's signature ....古米弘明....

ACKNOWLEDGEMENTS

I am deeply indebted to my thesis advisor, Assistant Professor Dr. Suraphong Wattanachira at the Department of Environmental Engineering of Chiang Mai University for his valuable guidance, inspiration, utmost help and encouragement throughout this research. Special respect and thanks are also extended to Professor Dr. Hiroaki Furumai at the Department of Urban Engineering of the University of Tokyo for his valuable suggestions and guidance as a co-advisor. The author wishes to express his gratitude to Dr. Manaskorn Rachakornkij, Postgraduate Program Director of the International Postgraduate Programs in Environmental Management, Chulalongkorn University; Associate Professor Dr. Prasert Pavasant of the Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University; Associate Professor Dr. Chart Chiemchaisri of the Department of Environmental Engineering, Kasetsart University; Assistant Professor Dr. Puangrat Kajitvichyanukul of Department of Environmental Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi; and Assistant Professor Dr. Chavalit Ratanatamskul of Department of Environmental Engineering, Chulalongkorn University for their valuable advice.

I would like to sincerely thank the National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHWM), Chulalongkorn University for the financial support for this research work and the Northern-Region Industrial Estate of Lumphoon, Thailand for the permission to collect water samples.

Special thanks are also made to all friends at Chaing Mai University (especially Orapin Thapsingkeaw, Tansiporn Janhom, Thanun Poonsawat and Akkarawin Phumpaisanchai) for all their help during the experimentation and dissertation writing processes. I would like to express my sincere thanks to Ms. Akiko Uyeda and Mr. Warren Bogg at the NRC-EHWM, Chulalongkorn University for their kindness and valuable comments with regard to English correction.

Finally, I would like to express my deep sense of appreciation to my family and Jongkol Iammi for their strong support, encouragement and inspiration.

CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

AC	Activated carbon
AH	Aldehydes
AL	Aliphatic hydrocarbon
AMW	Apparent molecular weight
AR	Aromatic hydrocarbon
As	Amino sugars
Br	Bromide ion
°C	Degree Celsius
CH	Chloral hydrate
$CHBr_3$	Bromoform
$CHCl_3$	Chloroform
$CHCl_3$-FP	Chloroform formation potential
$CHCl_2Br$-FP	Dichlorobromoform formation potential
$CHClBr_2$-FP	Dibromochloroform formation potential
CH_3OH	Methanol
CP	Chloripicrin
DPD	N, N-decthyl-p-phenylenediamine
DBPFP	Disinfection by-product formation potential
DBPs	Disinfection by-products
DOC	Dissolved organic carbon
DOM	Dissolved organic matter
D/DBP rule	Disinfectant and disinfection by-product rule
ECD	Electron capture detector
EfOM	Effluent-derived organic matter
FEEM	Fluorescent excitation-emission matrix
FTIR	Fourier Transform Infrared
GAC	Granular activated carbon
GC	Gas chromatography
GC/MS	Gas chromatography mass spectrometer
GPC	Gel permeation chromatography
HAAs	Haloacetic acids

HANs	Haloacetonitriles
HCl	Hydrochloric acid
HKs	Haloketons
HOBr	Hypobromous acid
HOCl	Hypochlorite
HPI	Hydrophilic organic
HPIA	Hydrophilic acid
HPIB	Hydrophilic base
HPIN	Hydrophilic neutral
HPO	Hydrophobic organic
HPOA	Hydrophobic acid
HPOB	Hydrophobic base
HPON	Hydrophobic neutral
H_2SO_4	Sulfuric acid
KHP	Potassium hydrogen phthalate
KT	Ketones
MCL	Maximum contaminant level
mg/L	Milligram per liter
mL/min	Milliliter per minute
NaOH	Sodium hydroxide
NOM	Natural organic matter
nm	Nanometer
NTU	Nephelometric turbidity unit
ON	Organic Nitrogen
OM	Organic matter
PHA	Polyhydroxy aromatics
PN	Phenol
POC	Particulate organic carbon
Pr	Proteins
Ps	Polysaccharides
QSU	Quinine sulfate unit
psi	Pound square per inch
RO	Reverse osmosis
RW	Raw water

SUVA	Specific ultraviolet absorbance
THM	Trihalomethane
THMFP	Trihalomethane formation potential
THMs	Trihalomethanes
TOC	Total organic carbon
TOX	Total organic halides
TOXFP	Total organo-halide formation potential
TW	Treated wastewater
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultraviolet
UVA	Ultraviolet absorbent
µm	Micro meter
µs/cm	Microsemen per centimeter
µg/L	Microgram per liter