



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA และความสัมพัทธ์กับมลพิษในน้ำผิวดิน
กรณีศึกษาสำหรับแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง

โดย อ.ดร. สุวรรณ (กิจชาติ) บุญตานนท์

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA และความสัมพัทธ์กับมลพิษในน้ำผิวดิน
กรณีศึกษาสำหรับแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง

ผู้วิจัย

อ.ดร. สุวรรณ (กิจผาติ) บุญตานนท์

สังกัด

มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5080281

ชื่อโครงการ: การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA และความสัมพัทธ์กับมลพิษในน้ำผิวดิน
กรณีศึกษาสำหรับแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน: อ.ดร. สุวรรณ (กิจผาติ) บุญตานนท์
สังกัดภาควิชาวิศวกรรมโยธาและสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

อีเมล: egskp@mahidol.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 กรกฎาคม 2550 ถึง 1 กรกฎาคม 2554

บทคัดย่อ

หนึ่งในสารมลพิษตกค้างยาวนานชนิดใหม่สำหรับปี 2552 ที่ถูกบรรจุเข้าในรายการของสารเคมีที่ต้องควบคุมภายใต้อนุสัญญาสตอกโฮล์ม ได้แก่ Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) และอีกหนึ่งสารที่ได้รับความสำคัญไม่น้อยกว่าก็คือ Perfluorooctanoic Acid (PFOA) ได้ถูกนำมาใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลายนานมากกว่าครึ่งศตวรรษ ถูกตรวจพบว่ามีความเป็นพิษ คงทนต่อการย่อยสลาย สะสมในสิ่งมีชีวิต ทั่วโลกจึงได้ให้ความสำคัญต่อการปนเปื้อนที่ตรวจพบในสิ่งแวดล้อมต่างๆ โครงการวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการสำรวจและวิเคราะห์การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง และเพื่อให้เข้าใจถึงผลที่เกิดจากลักษณะการใช้พื้นที่และฤดูกาลรวมถึงความสัมพันธ์กับดัชนีชี้วัดคุณภาพน้ำพื้นฐาน โดยทำการสำรวจอย่างเป็นระบบ ทั้งหมด 6 ครั้ง 31 จุดเก็บตัวอย่างรวมจำนวนตัวอย่างทั้งหมดกว่า 300 ตัวอย่าง และทำการตรวจวัดด้วยเทคนิควิธีการสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction) ผสมกับเทคนิคการแยกชนิด และวิเคราะห์สารด้วยน้ำหนักโมเลกุลของสาร (LC-MS/MS) ผลที่ได้จากการศึกษาพบการปนเปื้อนในทุกตัวอย่าง โดยมีความเข้มข้น <math><LOQ - 20.1 \text{ ng/L}</math> สำหรับ PFOS และ $0.7 - 20.4 \text{ ng/L}$ สำหรับ PFOA ที่ค่าเฉลี่ย 1.70 และ 3.76 ng/L สำหรับ PFOS และ PFOA ตามลำดับ ลักษณะการใช้พื้นที่อยู่อาศัยและพาณิชยกรรม และอุตสาหกรรมส่งผลให้ค่าความเข้มข้นที่บริเวณท้ายน้ำในใจกลางเมืองกรุงเทพมหานครมีค่าสูงที่สุด และมีค่าสูงกว่าบริเวณต้นน้ำ และมีค่าความเข้มข้นในฝั่งตะวันออกของแม่น้ำเจ้าพระยามากกว่า ฝั่งตะวันตกที่มีลักษณะการใช้พื้นที่ส่วนมากเพื่อการเกษตร ค่าความเข้มข้นของ PFOA พบการเปลี่ยนแปลงที่ค่อนข้างสัมพันธ์กับฤดูกาล ในขณะที่ PFOS ความสัมพันธ์กับฤดูกาลไม่ชัดเจน โดยพบความสัมพันธ์ในเชิงบวกระหว่างค่าการปนเปื้อน PFOS และ PFOA กับค่าแอมโมเนียไนโตรเจน และค่าการนำไฟฟ้า แสดงให้เห็นว่าการปนเปื้อน PFOS และ PFOA นั้นมักจะมาพร้อมกับความสกปรกของน้ำ เมื่อเปรียบเทียบค่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาพบว่ามีความต่ำกว่าน้ำผิวดินในประเทศมาเลเซีย จีน ไต้หวัน สิงคโปร์ และญี่ปุ่น แต่มีค่าสูงกว่า ในประเทศเวียดนาม แสดงให้เห็นว่าระดับการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA สอดคล้องกับระดับการพัฒนาของชุมชน และอุตสาหกรรม

คำหลัก : PFOS, PFOA, แม่น้ำเจ้าพระยา, ลักษณะการใช้พื้นที่, ฤดูกาล

Abstract

Project Code : MRG5080281

Project Title : Presence of PFOS and PFOA and their Relationship to Pollutants in Surface Water: A Case Study of Downstream Chaopraya River

Investigator : Dr. Suwanna Kitpati Boontanon, Civil and Environmental Engineering Department, Faculty of Engineering, Mahidol University

E-mail Address : egskp@mahidol.ac.th

Project Period : July 2, 2007 – July 1, 2011

Abstract

Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) was added to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) and listed in Annex B restriction in 2009. Another important chemical is Perfluorooctanoic Acid (PFOA). Both PFOS and PFOA have been used in numerous applications of industries for more than 50 years. They are persistent in the environment, transboundary movement, toxic and bioaccumulated in living things. The contamination in environment of these chemicals have been in concerns since 2000. This research aims to investigate the contamination of PFOS and PFOA in the lower part of Chao Phraya River in order to understand the spatial and seasonal effect to the PFOS and PFOA contamination, including their relation to basic water quality indices. More than 300 samples from 6 times monitoring with 31 sampling sites were investigated. Solid phase extraction (SPE) couple with HPLC-ESI-MS/MS was used for the analysis of these compounds. PFOS and PFOA were detected in all samples. The concentrations were varied in the range of $<LOQ - 20.1$ ng/L for PFOS and $0.7 - 20.4$ ng/L for PFOA with the average of 1.6 and 3.5 ng/L for PFOS and PFOA, respectively. Land uses of residential and commercial area and industrial area affected to the contamination of PFOS and PFOA resulting the highest contamination found at the central of Bangkok city. The concentration gradually increased from the upstream to the river outlet. Higher concentration found in the eastern part of Chao Phraya River rather than the western part where land use is high in agricultural purpose. No seasonal variations were apparent for PFOS, while PFOA showed seasonally affected. The positive relations of PFOS and PFOA with ammonia nitrogen and conductivity were observed, indicating higher water contamination, higher PFOS and PFOA concentration. Contamination of PFOS and PFOA in Chao Phraya River of Thailand presented lower level than of Malaysia, China, Singapore Taiwan and Japan except Vietnam (Hanoi), reflecting the urbanization and industrialization effect to the level of PFOS and PFOA contamination.

Keywords : PFOS, PFOA, Chao Phraya River, Land Use, Season

Executive Summary

รหัสโครงการ: MRG5080281

ชื่อโครงการ: การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA และความสัมพันธ์กับมลพิษในน้ำผิวดิน
กรณีศึกษาสำหรับแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง
Presence of PFOS and PFOA and their Relationship to Pollutants in Surface
Water: A Case Study of Downstream Chaopraya River

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน: อ.ดร. สุวรรณ (กิจชาติ) บุญตานนท์
สังกัดภาควิชาวิศวกรรมโยธาและสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

อีเมล: egskp@mahidol.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 กรกฎาคม 2550 ถึง 1 กรกฎาคม 2554

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร

Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) และ Perfluorooctanoic Acid (PFOA) ถูกนำมาใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลายนานมากกว่าครึ่งศตวรรษ โดยนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบและป้องกันพื้นผิว (surface treatment) เช่น การผลิตพรม การผลิตชิ้นส่วนเคมีคอนดักเตอร์ การเคลือบผิวบนถ้วยหรือจานกระดาษหรือถูกใช้เป็นส่วนผสม emulsifier เช่น Teflon ที่ใช้ในการเคลือบผิวกระทะ หรือถูกใช้เป็นส่วนผสม surfactant เช่น สบู่ หรือ แชมพู (OECD, 2002; U.S.EPA, 2002) ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2543 (ค.ศ. 2000) เริ่มมีการตระหนักถึงความเป็นอันตรายของ PFOS และ PFOA โดยบริษัท 3M ซึ่งเป็นผู้ผลิตหลักได้หยุดการผลิต PFOS เนื่องจากพบการปนเปื้อนของ PFOS ในเลือดของพนักงาน และในปี พ.ศ. 2552 PFOS ได้ถูกบรรจุเข้าในรายการของสารเคมีที่ต้องควบคุมภายใต้อนุสัญญาสตอกโฮล์มว่าด้วยสารมลพิษตกค้างยาวนาน (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants: POPs) ในภาคผนวก B เนื่องจากมีคุณสมบัติที่มีความเป็นพิษ (toxic) สะสมในสิ่งมีชีวิต (bioaccumulative) และคงทนต่อการย่อยสลาย (persistent) รวมไปถึงมีการปนเปื้อนอย่างกว้างขวาง (transboundary movement) มีแนวโน้มของการเป็นสารก่อมะเร็ง (International POPs Elimination Network, 2009) หากแต่ยังมีการอนุญาตให้ใช้ในอุตสาหกรรมบางประเภทซึ่งแสดงให้เห็นถึงว่าจะยังมีแนวโน้มของการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมอีกต่อไป ไม่ว่าจะเป็นการปนเปื้อนจากการปล่อยน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรม หรือจากการที่คนเราใช้และชะล้างผลิตภัณฑ์ในชีวิตประจำวันสู่สิ่งแวดล้อม ดังนั้นประเด็นปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากสาร PFOS และ PFOA จึงถือว่าเป็นประเด็นปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่อันตรายเร่งด่วนอย่างมากในปัจจุบันนี้และในอนาคตอันใกล้

ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะตรวจประเมินถึงการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่างช่วงกรุงเทพมหานครและ ปริมณฑลครอบคลุมจังหวัดปทุมธานี นนทบุรี กรุงเทพมหานคร และสมุทรปราการ เนื่องจากเป็นแม่น้ำสายหลักที่รองรับน้ำทิ้งจากเขตชุมชนเมือง

ธุรกิจ และอุตสาหกรรม และยังเป็นแหล่งน้ำที่สำคัญในการผลิตน้ำประปา ซึ่งถ้ามีการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ก็จะเป็นอันตรายต่อสุขภาพของคนเนื่องจากเกิดการสะสมในสิ่งมีชีวิต และมีแนวโน้มของการเป็นสารก่อมะเร็ง งานวิจัยนี้จึงได้ทำการเก็บตัวอย่างและวิเคราะห์อย่างเป็นระบบ โดยพิจารณาผลที่อาจจะเกิดในเชิงพื้นที่และเวลา และความสัมพันธ์ของ PFOS และ PFOA กับดัชนีชี้วัดคุณภาพน้ำพื้นฐาน

จากผลการสำรวจการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่างตั้งแต่จังหวัด ปทุมธานี นนทบุรี กรุงเทพมหานคร และ สมุทรปราการ ทั้งหมด 6 ครั้ง 31 จุดเก็บตัวอย่าง ผนวกกับการสำรวจและเก็บตัวอย่างในแม่น้ำบางปะกง น้ำดื่ม น้ำประปา น้ำเสียอุตสาหกรรม รวมจำนวนตัวอย่างทั้งหมดกว่า 300 ตัวอย่าง และการตรวจวัดด้วยเทคนิควิธีการสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction) ผนวกกับเทคนิคการแยกชนิด และวิเคราะห์สารด้วยน้ำหนักโมเลกุลของสาร (LC-MS/MS) ในห้องปฏิบัติการสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

(1) ปริมาณการปนเปื้อนในแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง: ตรวจพบการปนเปื้อนในทุกตัวอย่าง โดยมีความเข้มข้น <math>< LOQ - 20.1 \text{ ng/L}</math> สำหรับ PFOS และ $0.7 - 20.4 \text{ ng/L}$ สำหรับ PFOA ที่ค่าเฉลี่ย 1.70 และ 3.76 ng/L สำหรับ PFOS และ PFOA ตามลำดับ พบว่าความเข้มข้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจากต้นแม่น้ำไปตามการไหลของลำน้ำจนถึงท้ายน้ำ โดยพบความเข้มข้นสูงสุดที่บริเวณท่าเรือ กรุงเทพมหานคร และพบความเข้มข้นสูงในบริเวณใจกลางของกรุงเทพมหานคร และบริเวณโดยรอบ ซึ่งอาจจะเป็นไปได้ว่ามีแหล่งของโรงงานอุตสาหกรรม หรือชุมชนจำนวนมากในบริเวณนี้ เป็นเหตุให้เกิดการปนเปื้อนสะสม

(2) ผลกระทบจากลักษณะการใช้พื้นที่: เมื่อเปรียบเทียบการปนเปื้อนของ PFOA ระหว่างต้นน้ำ และท้ายน้ำจะพบการปนเปื้อนเพิ่มขึ้นตามลำน้ำ และพบมากที่สุดที่บริเวณท้ายน้ำซึ่งอยู่ใจกลางเมือง กรุงเทพมหานคร โดยมีความสัมพันธ์กับลักษณะพื้นที่อยู่อาศัยและพาณิชยกรรม และ อุตสาหกรรมที่มีอยู่มากในบริเวณนี้ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างฝั่งตะวันตกและตะวันออกของแม่น้ำเจ้าพระยาจะพบว่าลักษณะการใช้พื้นที่มีผลกระทบต่อค่าการปนเปื้อนของ PFOA อย่างชัดเจนโดยพบว่าฝั่งตะวันออกซึ่งมีลักษณะการใช้พื้นที่บริเวณโดยรอบแม่น้ำเจ้าพระยาเพื่ออยู่อาศัยและพาณิชยกรรม และเพื่ออุตสาหกรรม จะพบค่าการปนเปื้อนสูงกว่าอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับจุดเก็บตัวอย่างในฝั่งตะวันตกซึ่งมีลักษณะการใช้พื้นที่เพื่อการเกษตรเป็นหลัก

(3) ผลกระทบจากฤดูกาล: ค่าความเข้มข้นของ PFOA มีการเปลี่ยนแปลงที่ค่อนข้างสัมพันธ์กับฤดูกาล ในขณะที่ PFOS ความสัมพันธ์กับฤดูกาลไม่ชัดเจน

(4) ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA กับดัชนีชี้วัดคุณภาพน้ำพื้นฐาน: พบว่าเมื่อน้ำตัวอย่างในแม่น้ำมีความสกปรกมาก ก็จะมีแนวโน้มที่จะพบการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในปริมาณที่มากตามไปด้วย โดยพบความสัมพันธ์ในเชิงบวกกับแอมโมเนียไนโตรเจน ค่าการนำไฟฟ้า สำหรับ DO และ BOD ซึ่งมักใช้เป็นดัชนีชี้วัดความสกปรกในลำน้ำนั้นพบเห็นว่ามีค่าความสัมพันธ์เล็กน้อยพอให้เห็นได้ว่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA นั้นมักจะมาพร้อมกับความสกปรกของน้ำ แต่ไม่พบว่ามีค่าความสัมพันธ์กับค่าฟอสฟอรัสทั้งหมด

(5) รูปแบบสัดส่วนการปนเปื้อนของ PFCs 10 ชนิด (PFOS, PFOA, PFPA, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA และ PFHxS): รูปแบบการปนเปื้อนของ PFCs แต่ละชนิดมีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดในแง่ของประเภทของน้ำตัวอย่างเปรียบเทียบระหว่างน้ำเสีย น้ำในแม่น้ำ น้ำประปา และ น้ำMilliQ ผลที่ได้พบว่า ในน้ำประปามีการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA เป็นหลัก หากเปรียบเทียบกับสัดส่วนที่พบในแม่น้ำเจ้าพระยาซึ่งเป็นแหล่งน้ำที่ใช้ในการผลิตน้ำประปา พบว่ามีการปนเปื้อนของ PFCs หลากหลายชนิดซึ่งแสดงให้เห็นถึงรูปแบบสัดส่วนความเข้มข้นของ PFCs ที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนระหว่างน้ำในแม่น้ำและน้ำประปา ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดการเปลี่ยนรูปของสารตั้งต้น (precursor) ในแหล่งน้ำไปเป็น PFOS และ PFOA ระหว่างกระบวนการบำบัดน้ำในโรงผลิตน้ำประปา ทั้งนี้จำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติม

(6) การเปรียบเทียบการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาเมื่อเทียบกับแหล่งน้ำผิวดินในประเทศอื่น ๆ: พบว่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาจะมีค่าต่ำกว่าน้ำผิวดินในประเทศมาเลเซีย จีน ไต้หวัน สิงคโปร์ และญี่ปุ่น แต่มีค่าสูงกว่าในประเทศเวียดนาม แสดงให้เห็นว่าระดับการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA สอดคล้องกับระดับการพัฒนาของชุมชนและอุตสาหกรรม

(7) การปนเปื้อนในน้ำเสียอุตสาหกรรม: ความเข้มข้นสูงสุดพบในน้ำเสียอุตสาหกรรมที่ระดับ 6,199.8 และ 6,355.7 ng/L สำหรับ PFOS และ PFOA ตามลำดับ ระบบบำบัดน้ำเสียส่วนมากที่ใช้ในปัจจุบัน เช่น ระบบตะกอนเร่งไม่สามารถกำจัด PFOS และ PFOA ได้ ส่งผลให้เกิดการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในแหล่งน้ำที่รองรับน้ำทิ้ง และใช้สำหรับผลิตน้ำประปาของเขตอุตสาหกรรมนั้นๆ การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในน้ำดื่มบรรจุขวดพบว่ามีค่ามากกว่าในน้ำประปาสำหรับบ้านเรือน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง PFOA พบว่ามีค่ามากกว่าน้ำในแม่น้ำเจ้าพระยา แสดงให้เห็นว่าระบบการผลิตน้ำดื่มบรรจุขวดที่ใช้ในบ้านเราซึ่งเป็นระบบ Reverse osmosis (RO) ไม่สามารถกำจัด PFOS และ PFOA ในระดับความเข้มข้นน้อยๆ ได้ (trace level) อีกทั้งยังมีแนวโน้มของการปนเปื้อนเพิ่มมากขึ้นด้วย

จากผลการทดลองทำให้ทราบถึงการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแหล่งน้ำธรรมชาติมีผลกระทบและสอดคล้องกับระดับการพัฒนาของชุมชนและอุตสาหกรรม การปนเปื้อนในอุตสาหกรรมเป็นแหล่งที่สำคัญในการก่อให้เกิดการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในสิ่งแวดล้อม รวมถึงวิธีการในการบำบัดน้ำและน้ำเสียที่ใช้ในปัจจุบันไม่มีความสามารถในการบำบัด PFOS และ PFOA ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคตดังต่อไปนี้

- ศึกษาเพิ่มเติมเพื่อหาพารามิเตอร์หรือดัชนีคุณภาพน้ำอย่างง่ายที่สามารถใช้ทำนายการปนเปื้อน PFOS และ PFOA
- ศึกษาและประเมินความเสี่ยง (Risk assessment) ของ PFOS และ PFOA ที่อาจเกิดขึ้นกับสุขภาพของคนในชุมชน

- พัฒนารูปแบบการบำบัดน้ำและน้ำเสียที่ปนเปื้อน PFOS และ PFOA โดยควรทำการทดลองในน้ำเสียที่เกิดขึ้นจริง เพราะการทดลองในน้ำเสียสังเคราะห์มีการดำเนินการวิจัยไปพอสมควรแล้วในต่างประเทศ
- ศึกษาการปนเปื้อนในน้ำเสียอุตสาหกรรมที่คาดว่าจะเปื้อนแหล่งการปนเปื้อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในโรงงานขนาดกลางและขนาดเล็ก (SMEs)

จากผลการวิจัยที่ได้นี้ถือได้ว่าเป็นข้อมูลพื้นฐานใหม่ของการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในประเทศไทย ซึ่งมีความสำคัญต่อการควบคุม ดูแล และจัดการสำหรับหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง รวมถึงสร้างความเข้าใจและความตระหนักถึงพิษภัย ต่อประชาชน เพื่อให้เกิดการพัฒนาอย่างยั่งยืนต่อไป

รายงานผลการวิจัย

รหัสโครงการ: MRG5080281

ชื่อโครงการ: การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA และความสัมพันธ์กับมลพิษในน้ำผิวดิน
กรณีศึกษาสำหรับแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง
Presence of PFOS and PFOA and their Relationship to Pollutants in Surface
Water: A Case Study of Downstream Chaopraya River

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน: อ.ดร. สุวรรณ (กิจผาดิ) บุญตานนท์
สังกัดภาควิชาวิศวกรรมโยธาและสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

อีเมล: egskp@mahidol.ac.th

ชื่อนักวิจัยที่ปรึกษา: ศาสตราจารย์ ดร. เชตติยาพพาน วิสวานาทาน (Prof Chettiyappan
Visvanathan) และ ศาสตราจารย์ ดร. ชิเกโอะ ฟุจิจิ (Prof. Shigeo Fujii)

ระยะเวลาโครงการ: 2 กรกฎาคม 2550 ถึง 1 กรกฎาคม 2554

(1) ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) และ Perfluorooctanoic Acid (PFOA) ถูกนำมาใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลายนานมากกว่าครึ่งศตวรรษ โดยนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบและป้องกันพื้นผิว (surface treatment) เช่น การผลิตพรม การผลิตชิ้นส่วนเคมีคอนดักเตอร์ การเคลือบผิวบนถ้วยหรือจานกระดาษหรือถูกใช้เป็นตัว emulsifier เช่น Teflon ที่ใช้ในการเคลือบผิวกระทะ หรือถูกใช้เป็นตัว surfactant เช่น สบู่ หรือ แชมพู (OECD, 2002; U.S.EPA, 2002) ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2543 (ค.ศ. 2000) เริ่มมีการตระหนักถึงความเป็นอันตรายของ PFOS และ PFOA โดยบริษัท 3M ซึ่งเป็นผู้ผลิตหลักได้หยุดการผลิต PFOS เนื่องจากพบการปนเปื้อนของ PFOS ในเลือดของพนักงาน และในปี พ.ศ. 2552 PFOS ได้ถูกบรรจุเข้าในรายการของสารเคมีที่ต้องควบคุมภายใต้อนุสัญญาสตอกโฮล์มว่าด้วยสารมลพิษตกค้างยาวนาน (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants: POPs) ในภาคผนวก B เนื่องจากมีคุณสมบัติที่มีความเป็นพิษ (toxic) สะสมในสิ่งมีชีวิต (bioaccumulative) และคงทนต่อการย่อยสลาย (persistent) รวมไปถึงมีการปนเปื้อนอย่างกว้างขวาง (transboundary movement) มีแนวโน้มของการเป็นสารก่อมะเร็ง (International POPs Elimination Network, 2009) หากแต่ยังมีการอนุญาตให้ใช้ในอุตสาหกรรมบางประเภทซึ่งแสดงให้เห็นถึงว่าจะยังมีแนวโน้มของการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมอีกต่อไป ไม่ว่าจะเป็นการปนเปื้อนจากการปล่อยน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรม หรือจากการที่คนเราใช้และชะล้างผลิตภัณฑ์ในชีวิตประจำวันสู่สิ่งแวดล้อม ดังนั้น

ประเด็นปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากสาร PFOS และ PFOA จึงถือว่าเป็นประเด็นปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่อันตรายเร่งด่วนอย่างมากในปัจจุบันนี้และในอนาคตอันใกล้

เนื่องจากการพัฒนาอย่างรวดเร็วทางด้านเศรษฐกิจและอุตสาหกรรมของกรุงเทพมหานครและพื้นที่ใกล้เคียง จึงทำให้มีการนำสารเคมีหลากหลายชนิดมาใช้เป็นจำนวนมากรวมถึง PFOS และ PFOA โดยที่ไม่ได้มีการคำนึงถึงพิษภัยที่อาจจะเกิดขึ้นของสารเคมีเหล่านั้น โดยเมื่อไม่กี่ปีมานี้จึงเริ่มมีการรายงานผลการปนเปื้อน PFOS และ PFOA เพิ่มมากขึ้นในระดับที่ควรให้ความตระหนักถึงในประเทศที่พัฒนาแล้ว เช่น ญี่ปุ่น และ อเมริกา โดยพบการปนเปื้อนในอ่าวโตเกียว (Tokyo bay) ของ PFOS สูงสุดอยู่ที่ 59 ng/L หรือที่ค่าเฉลี่ย 26 ng/L สำหรับอ่าวโตเกียว และ 7.4 ng/L สำหรับอ่าวโอซาก้า (Osaka bay) (Saito *et al.*, 2004) ส่วนการปนเปื้อนในน้ำผิวดินของเมืองนิวยอร์กค่อนข้างสูงมากอยู่ที่ 10-1,090 ng/L (Sinclair *et al.*, 2004) เนื่องจากมีการปล่อยน้ำเสียอุตสาหกรรมในบริเวณใกล้เคียง โดยมีรายงานการปนเปื้อน PFOS สูงถึง 1,650 mg/L ในน้ำเสียอุตสาหกรรมประเภทเคมีคอนดักเตอร์ในประเทศอเมริกา ทั้งนี้ยังพบการปนเปื้อน ของ PFOS และ PFOA ในตัวอย่างเลือดของคนและเพิ่มขึ้นตามเวลา (Olsen *et al.*, 2005; Harada *et al.*, 2006) พบการปนเปื้อนในน้ำนมของคน (So *et al.*, 2006)

สำหรับในประเทศไทยการวิจัยหรือความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับ PFOS และ PFOA ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม ในแหล่งน้ำผิวดิน (แม่น้ำ, ลำคลอง) ถือว่ามีน้อยมาก โดยผู้ผลิตหรือผู้ใช้ผลิตภัณฑ์ที่มีสารประกอบ PFOS และ PFOA ไม่มีความรู้ความเข้าใจถึงอันตรายของสารประกอบเหล่านี้ จึงทำให้ไม่เกิดความตระหนักถึงปัญหาที่อาจจะเกิดขึ้นต่อสิ่งแวดล้อมในอนาคตอันใกล้นี้ ในระดับสากลยังไม่มีงานวิจัยใดที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA กับดัชนีชี้วัดคุณภาพน้ำพื้นฐาน ซึ่งอาจทำให้สามารถวิเคราะห์แนวโน้มของ PFOS และ PFOA ในแหล่งน้ำอื่นได้อย่างรวดเร็วและประหยัดกว่า เนื่องจากการวัดหาค่า PFOS และ PFOA ต้องใช้เทคนิคขั้นสูงและเครื่องมือราคาแพง

ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะตรวจประเมินถึงการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแหล่งน้ำธรรมชาติของประเทศไทย โดยเลือกแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่างช่วงกรุงเทพมหานครและปริมณฑลครอบคลุมจังหวัดปทุมธานี นนทบุรี กรุงเทพมหานคร และสมุทรปราการ เป็นพื้นที่ตัวอย่างในการศึกษา เนื่องจากเป็นแม่น้ำสายหลักที่รองรับน้ำทิ้งจากเขตชุมชนเมือง ธุรกิจ และอุตสาหกรรม และยังถือเป็นแหล่งน้ำที่สำคัญในการผลิตน้ำประปา ซึ่งถ้ามีการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ก็จะเป็นอันตรายต่อสุขภาพของคนเนื่องจากเกิดการสะสมในสิ่งมีชีวิต และมีแนวโน้มของการเป็นสารก่อมะเร็ง งานวิจัยนี้จึงได้ทำการเก็บตัวอย่างและวิเคราะห์อย่างเป็นระบบ โดยพิจารณาผลที่อาจจะเกิดในเชิงพื้นที่และเวลา และความสัมพันธ์ของ PFOS และ PFOA กับดัชนีชี้วัดคุณภาพน้ำพื้นฐานเพื่อก่อให้เกิดองค์ความรู้ใหม่และเป็นข้อมูลพื้นฐาน ซึ่งมีความสำคัญต่อการควบคุมดูแล และจัดการสำหรับหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง รวมถึงสร้างความเข้าใจและความตระหนักถึงพิษภัยต่อประชาชนเพื่อให้เกิดการพัฒนาอย่างยั่งยืนต่อไป

(2) วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อให้ทราบถึงปริมาณการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง ตั้งแต่จังหวัด ปทุมธานี นนทบุรี กรุงเทพฯ และสมุทรปราการ และเข้าใจถึงผลที่เกิดจากลักษณะการใช้พื้นที่และฤดูกาล
2. เพื่อให้เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA กับดัชนีชี้วัดคุณภาพน้ำพื้นฐาน

(3) ขอบเขตของโครงการวิจัย

- เป็นการศึกษาการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในน้ำผิวดิน โดยใช้แม่น้ำเจ้าพระยา ตอนล่างตั้งแต่จังหวัดอยุธยา นนทบุรี ปทุมธานี กรุงเทพมหานคร และสมุทรปราการ เป็นพื้นที่ในการศึกษา
- เป็นการศึกษาปริมาณ PFOS และ PFOA ในน้ำที่ไม่รวมอยู่ในสารแขวนลอย (suspended solids)
- ทำการสำรวจภาคสนามในฤดูแล้ง (3 ครั้ง) และฤดูฝน (3 ครั้ง)

(4) วิธีการดำเนินงานวิจัย

(4.1) สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- Perfluorooctane sulfonate, PFOS standard 98% purity, $500.13 \text{ g mol}^{-1}$, (#328 - 61592, Wako Company, Japan)
- Perfluorooctanoic acid, PFOA standard > 95% purity, $414.07 \text{ g mol}^{-1}$, (#163 - 09542, Wako Company, Japan)
- Methanol, HPLC grade, > 99.99% purity (MERCK Inc., Germany)
- Acetonitrile, HPLC grade, > 99.8% purity (MERCK Inc., Germany)
- Methanol, ACS grade, > 97% purity (MERCK Inc., Germany)

(4.2) เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- Liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), Agilent 1200 SL HPLC and Agilent 6400 MS/MS, Agilent Technologies, Japan
- Solid Phase Extraction Unit, Waters, Japan
- Accelerated Solvent Extraction, Dionex ASE 200 model
- Nitrogen purge, Eylea MG 2200 model

- Total Organic Carbon Analyzer (TOC), Shimadzu VCSH model

(4.3) การสำรวจและพื้นที่เก็บตัวอย่าง

ในงานวิจัยนี้ได้ดำเนินการเก็บตัวอย่างน้ำในแม่น้ำเจ้าพระยาและคลองหรือลำน้ำสาขาที่เชื่อมกับแม่น้ำเจ้าพระยาตั้งแต่จังหวัดปทุมธานี นนทบุรี กรุงเทพมหานคร และสมุทรปราการ โดยมีจำนวนจุดเก็บตัวอย่างในแม่น้ำสายหลัก เท่ากับ 15 จุดและจำนวนจุดเก็บในคลองหรือลำน้ำสาขาเท่ากับ 16 จุด รวมทั้งหมด 31 จุดเก็บตัวอย่าง รายละเอียดการเก็บตัวอย่างทั้ง 6 ครั้ง ที่ดำเนินการในวันที่ 6 ธันวาคม 2549, 19 กันยายน 2550, 26 พฤษภาคม 2551, 4 สิงหาคม 2551, 24 พฤษภาคม 2551 และ 20 กรกฎาคม 2552 โดยมีจำนวนตัวอย่างในแต่ละครั้งการเก็บตัวอย่างเท่ากับ 15, 23, 15, 15, 15, 15 ตัวอย่างตามลำดับ และจำนวนตัวอย่างรวมทั้งหมดเท่ากับ 98 ตัวอย่าง ซึ่งครอบคลุมทั้งฤดูแล้งและฤดูฝน ดังแสดงไว้ในตารางที่ 1 และตำแหน่งของจุดเก็บตัวอย่างแสดงไว้ในรูปที่ 1 ในส่วนของตารางที่ 2 แสดงถึงรายละเอียดของจุดเก็บตัวอย่างซึ่งรหัสจุดเก็บตัวอย่างในแม่น้ำสายหลัก ได้อ้างอิงตำแหน่งเดียวกับการเก็บตัวอย่างของกรมควบคุมมลพิษ โดยการเก็บตัวอย่างในครั้งที่ 2 – 6 ได้ดำเนินการเก็บตัวอย่างพร้อมกับการเก็บตัวอย่างของกรมควบคุมมลพิษ ซึ่งดำเนินการเก็บตัวอย่างน้ำเป็นประจำทุก ๆ 3 เดือน ซึ่งมีผลต่อการวิเคราะห์ถึงความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA กับดัชนีชี้วัดคุณภาพน้ำพื้นฐานซึ่งตรวจวัดโดยกรมควบคุมมลพิษ

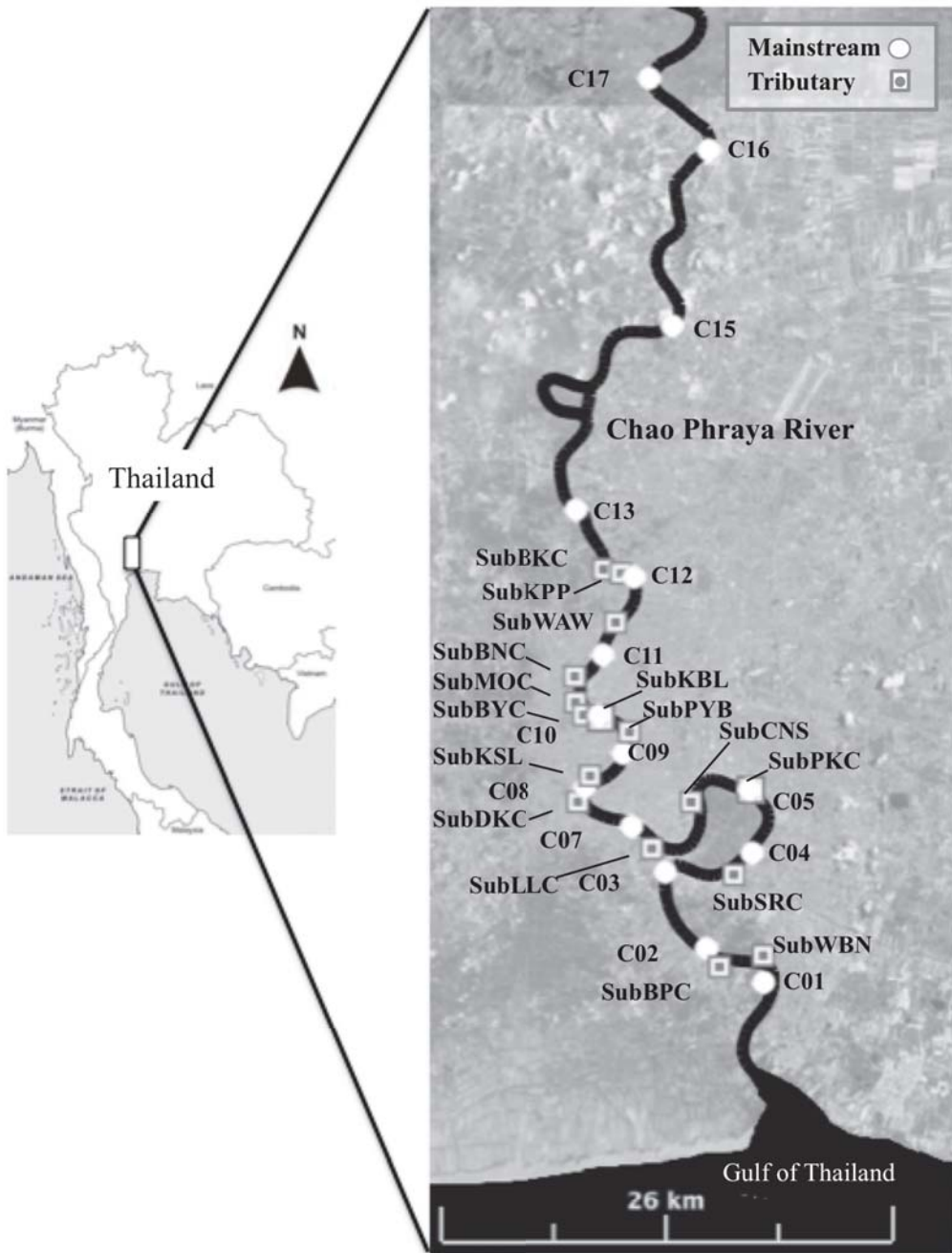
ตารางที่ 1 รายละเอียดการเก็บตัวอย่างในแม่น้ำเจ้าพระยา

การสำรวจครั้งที่	วันที่	พื้นที่เก็บตัวอย่างในแม่น้ำเจ้าพระยา	จำนวนตัวอย่าง
1	6 ธค. 2549	แม่น้ำสายหลัก (Mainstream)	15
2	19 กย. 2550	แม่น้ำสายหลัก และลำน้ำสาขา (Mainstream and tributaries)	23
3	26 พค. 2551	แม่น้ำสายหลัก และลำน้ำสาขา (Mainstream and tributaries)	15
4	4 สค. 2551	แม่น้ำสายหลัก และลำน้ำสาขา (Mainstream and tributaries)	15
5	24 พย. 2551	แม่น้ำสายหลัก และลำน้ำสาขา (Mainstream and tributaries)	15
6	20 กค. 2552	แม่น้ำสายหลัก และลำน้ำสาขา (Mainstream and tributaries)	15
รวมจำนวนตัวอย่างทั้งหมด			98

นอกเหนือจากการเก็บตัวอย่างตามขอบเขตของโครงการวิจัยนี้ (เฉพาะแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง) ผู้วิจัยยังได้แสดงจุดเก็บตัวอย่างอื่นๆ และผลการวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ผู้วิจัยได้ดำเนินการและเป็นหัวหน้าโครงการมาแสดงไว้ในรายงานฉบับนี้ด้วย เพื่อให้การรายงานผลการวิจัยนี้เป็นไปได้ด้วยความสมบูรณ์ และสามารถเปรียบเทียบให้เห็นภาพถึงระดับการปนเปื้อนในน้ำประเภทอื่นๆ

โดยได้ทำการสำรวจและเก็บตัวอย่างอย่างมีระบบ ในแม่น้ำเจ้าพระยา แม่น้ำบางปะกง น้ำประปาที่ใช้สำหรับบ้านเรือน น้ำประปาและน้ำเสียจากเขตอุตสาหกรรม 10 เขต (IZ1-IZ10)

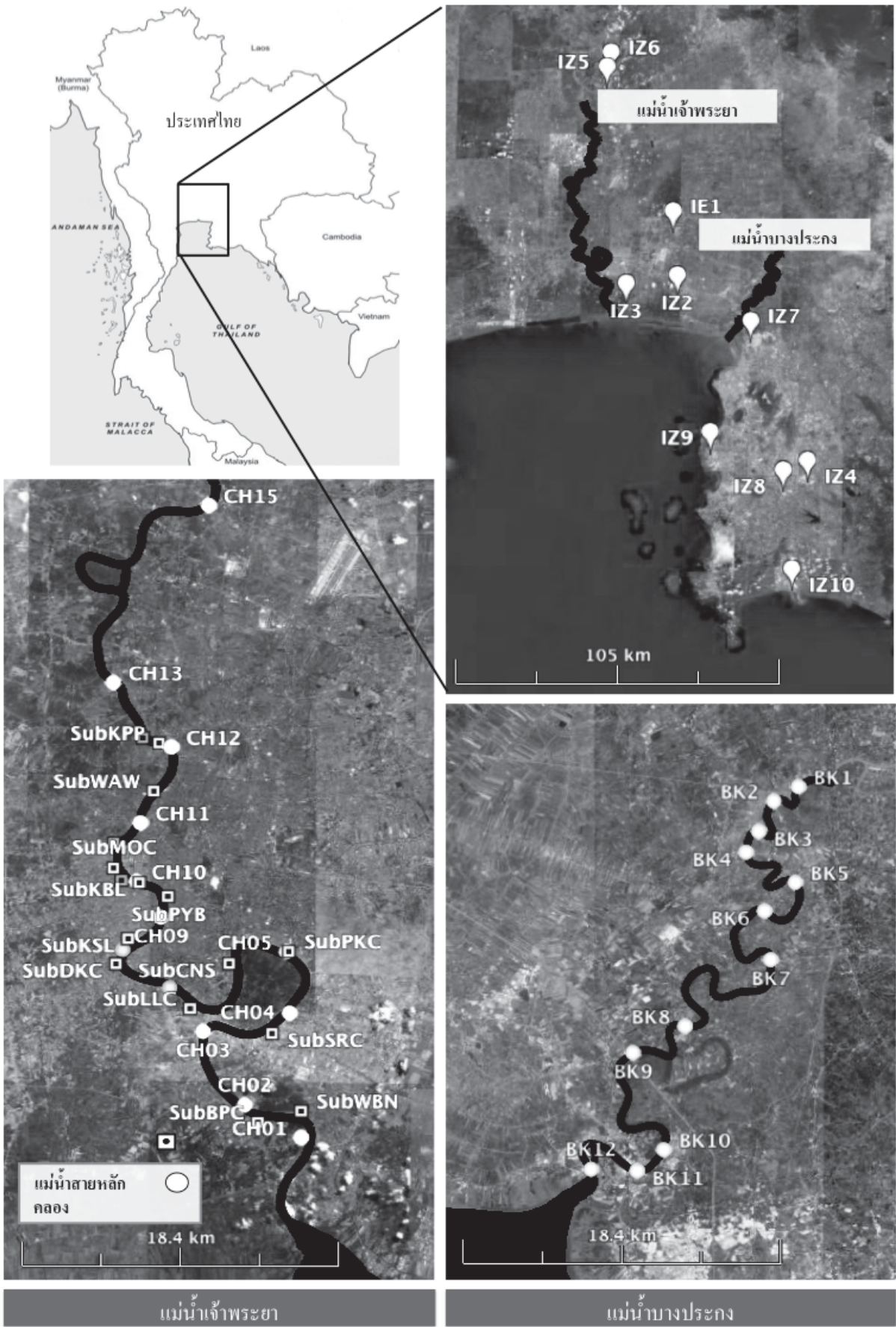
ในกรุงเทพมหานครและพื้นที่โดยรอบ ดังแสดงในรูปที่ 2 โดยสำหรับในแม่น้ำบางปะกงได้ทำการสำรวจในวันที่ 7 ธ.ค. 2550 ทั้งหมด 12 จุดเก็บตัวอย่าง และได้ทำการเก็บน้ำเสียที่ปล่อยออกจากโรงงานอุตสาหกรรม น้ำเสียที่เข้าและผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดน้ำเสียส่วนกลาง ตั้งแต่เดือนพฤษภาคม 2550 จนถึงเดือนตุลาคม 2551 รวมทั้งหมด 118 ตัวอย่าง โดยได้ทำการเก็บตัวอย่างแบบสุ่มสำหรับน้ำประปาที่ใช้สำหรับบ้านเรือนและน้ำดื่มบรรจุขวดทั้งหมดอย่างละ 14 จุดเก็บตัวอย่าง โดยเก็บจุดละ 2 ตัวอย่างระหว่างวันที่ 27-29 ม.ค. 2552



รูปที่ 1 ตำแหน่งจุดเก็บตัวอย่างในแม่น้ำเจ้าพระยา

ตารางที่ 2 รายละเอียดจุดเก็บตัวอย่าง (เรียงลำดับจากต้นน้ำ (upstream) ถึงท้ายน้ำ (downstream))

ลำดับ	รหัสจุดเก็บตัวอย่าง	ชื่อจุดเก็บตัวอย่าง	แม่น้ำสายหลัก / ลำน้ำสาขา	GPS-N	GPS-E
1	CH17	สามโคก	แม่น้ำสายหลัก	14 04.701	100 31.337
2	CH16	สถานีสูบน้ำสำแล	แม่น้ำสายหลัก	14 02.427	100 33.279
3	CH15	สะพานนนทบุรี	แม่น้ำสายหลัก	13 56.834	100 32.151
4	CH13	วัดเฉลิมพระเกียรติ	แม่น้ำสายหลัก	13 50.965	100 29.108
5	SubBKC	คลองบางกรวย	ลำน้ำสาขา	13 49.157	100 30.090
6	SubKPP	คลองพิพัฒน์	ลำน้ำสาขา	13 48.991	100 30.611
7	CH12	สะพานพระราม 6	แม่น้ำสายหลัก	13 48.840	100 30.995
8	SubWAW	วัดอาวุธ	ลำน้ำสาขา	13 47.403	100 30.452
9	CH11	ปากน้ำเทเวศน์	แม่น้ำสายหลัก	13 46.334	100 30.011
10	SubBNC	คลองบางกอกน้อย	ลำน้ำสาขา	13 45.679	100 29.176
11	SubMOC	คลองมอญ	ลำน้ำสาขา	13 44.855'	100 29.168'
12	SubBYC	คลองบางกอกใหญ่	ลำน้ำสาขา	13 44.453'	100 29.428'
13	CH10	สะพานพุทธ	แม่น้ำสายหลัก	13 44.400	100 29.895
14	SubKBL	คลองบางลำภู	ลำน้ำสาขา	13 44.376	100 30.004
15	SubPYB	สะพานพิทยเสถียร	ลำน้ำสาขา	13 43.925	100 30.921
16	CH09	สะพานตากสิน	แม่น้ำสายหลัก	13 43.216	100 30.688
17	SubKSL	คลองสำแล	ลำน้ำสาขา	13 42.524	100 29.653
18	CH08	สะพานกรุงเทพ	แม่น้ำสายหลัก	13 42.134	100 29.457
19	SubDKC	คลองดาวคะนอง	ลำน้ำสาขา	13 41.691'	100 29.265'
20	CH07	สะพานพระราม 9	แม่น้ำสายหลัก	13 40.889	100 30.980
21	SubLLC	คลองลัดหลวง	ลำน้ำสาขา	13 40.227'	100 31.662'
22	SubCNS	ช่องนนทรี	ลำน้ำสาขา	13 41.716	100 32.913
23	CH05	ท่าเรือกรุงเทพ	แม่น้ำสายหลัก	13 42.095	100 34.743
24	SubPKC	คลองพระโขนง	ลำน้ำสาขา	13 42.127'	100 34.825'
25	CH04	วัดโยธินประดิษฐ์	แม่น้ำสายหลัก	13 40.075	100 34.844
26	SubSRC	คลองสำโรง	ลำน้ำสาขา	13 39.417'	100 34.300'
27	CH03	ที่ว่าการอำเภอพระประแดง	แม่น้ำสายหลัก	13 39.451	100 32.224
28	CH02	พระนครใต้	แม่น้ำสายหลัก	13 37.028	100 33.409
29	SubBPC	คลองบางปลากด	ลำน้ำสาขา	13 36.483'	100 33.860'
30	SubWBN	วัดบางนาเกร็ง	ลำน้ำสาขา	13 36.857	100 35.249
31	CH01	พระสมุทรเจดีย์	แม่น้ำสายหลัก	13 35.966	100 35.239



รูปที่ 2 ตำแหน่งจุดเก็บตัวอย่างในแม่น้ำเจ้าพระยา แม่น้ำบางปะกง และน้ำเสียอุตสาหกรรม

(4.4) วิธีการเก็บและการเตรียมตัวอย่าง

ในการเก็บตัวอย่างภาชนะที่ใช้คือถังพลาสติกหรือสแตนเลส โดยบรรจุน้ำตัวอย่างไว้ในขวด PET การเก็บตัวอย่างควรหลีกเลี่ยงการใช้ขวดแก้วเนื่องจาก แก้วมีคุณสมบัติในการดูดซับ PFOS และ PFOA ตลอดการเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์ต้องพยายามหลีกเลี่ยงการปนเปื้อนจากขวด ภาชนะ จุกปิด และสายยางที่ทำจากเทฟลอน (Teflon) ตัวอย่างจะถูกนำมากรองและสกัดทันทีหลังจากที่กลับมาถึงห้องปฏิบัติการ หรือเก็บไว้ในตู้เย็นเพื่อรอการกรองภายใน 24 ชั่วโมง หลังการเก็บตัวอย่าง น้ำตัวอย่าง ประมาณ 500-1,000 mL จะถูกกรองผ่านกระดาษกรองใยแก้ว (Glass Fiber Filter, GF/B, Whatman) และสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction)

(4.5) วิธีการวิเคราะห์

(4.5.1) ขั้นตอนการวิเคราะห์

ขั้นตอนการวิเคราะห์แสดงดังในรูปที่ 2 ประกอบด้วย วิธีการสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction) ผสมกับเทคนิคการแยกชนิดและวิเคราะห์สารด้วยน้ำหนักโมเลกุลของสาร (LC-MS/MS) น้ำตัวอย่างที่ผ่านการกรองแล้ว จะนำไปผ่านตัวดูดซับ Presep-C Agri Cartridge (Wako) ด้วยอัตราการไหล 10 mL/min หลังจากนั้นนำ Cartridge ที่ดูดซับ แล้วไปทำการชะ (Elution) สารที่ถูกดูดซับออกด้วย Methanol 3 mL และทำแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน จากนั้นละลายตัวอย่างใหม่ด้วย Acetonitrile จำนวน 0.5 - 1 mL แล้วจึงทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วย LC-MS/MS (Agilent Zorbax C-18 column) ที่ $m/z = 499$ สำหรับ PFOS anion ($C_8F_{17}SO_3^-$) และ $m/z = 413$ สำหรับ PFOA anion ($C_7F_{15}CO_2^-$) โดยมี Limit of Quantification (LOQ) เท่ากับ 0.2 ng/L สำหรับ PFOS และเท่ากับ 0.5 ng/L สำหรับ PFOA ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 พารามิเตอร์ในการวัดวิเคราะห์ PFOS และ PFOA ด้วยเครื่อง LC-MS/MS

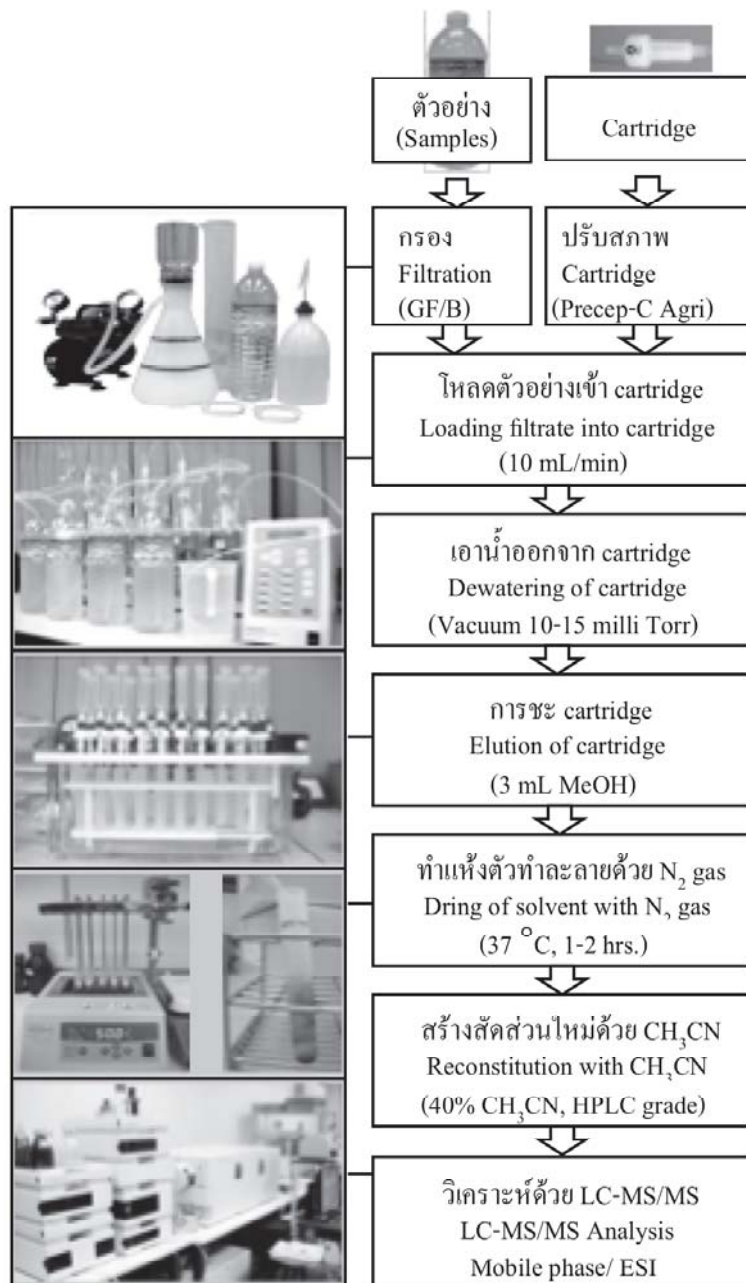
สารประกอบ	จำนวนคาร์บอน	Retention time (นาที)	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Collision energy (V)	LOQ ^a (ng/L)	LOD ^b (ng/L)
PFOS	C8-S	11.0	499	80	55	0.04	0.01
PFOA	C8-A	4.8	413	369	5	0.03	0.01

^a LOQ : Limit of Quantification

^b LOD : Limit of Detection

(4.5.2) การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง LC-MS/MS

การวิเคราะห์ตัวอย่างทั้งหมดนั้นใช้เครื่อง LC-MS/MS, Agilent 1200 SL high performance liquid chromatography (HPLC, Agilent Technologies, United States)) ร่วมกับ an Agilent 6400 triple quadrupole mass spectrometer (MS/MS, Agilent Technologies, United States) โดยรายละเอียดต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4



รูปที่ 2 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและการวัดวิเคราะห์

ตารางที่ 4 รายละเอียดการตั้งค่าเครื่อง LC-MS/MS ที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

	Parameters	Operating Conditions						
LC	Instrument	Agilent 1200 SL HPLC						
	Column	Agilent Eclipse XDB - C ₁₈ , 4.6 x 50 mm, 1.8 μm and Plus C ₁₈ , 2.1 x 100 mm, 1.8 μm						
	Mobile phase	A: 10mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O B: CH ₃ CN						
	Gradient	Time (min)	0.0	5.0	5.5	10.0	15.0	
		% CH ₃ CN	45	50	60	60	90	
	Flow	0.25 (mL min ⁻¹)						
	Injection volume	10 μL						
	Column temp.	40°C						
	MS/MS	Instrument	Agilent 6400 triple quadrupole mass spectrometer					
		Type	Triple state quadrupole					
MS/MS operation		MRM (multiple reaction mode)						
Source		ESI (electrospray ionization)						
Polarity		Negative						
Gas temp.		300°C						
Gas flow		10 L min ⁻¹						
Nebulizer		50 psi						
Capillary voltage		3500 V						

(5) ผลการทดลองและวิจารณ์

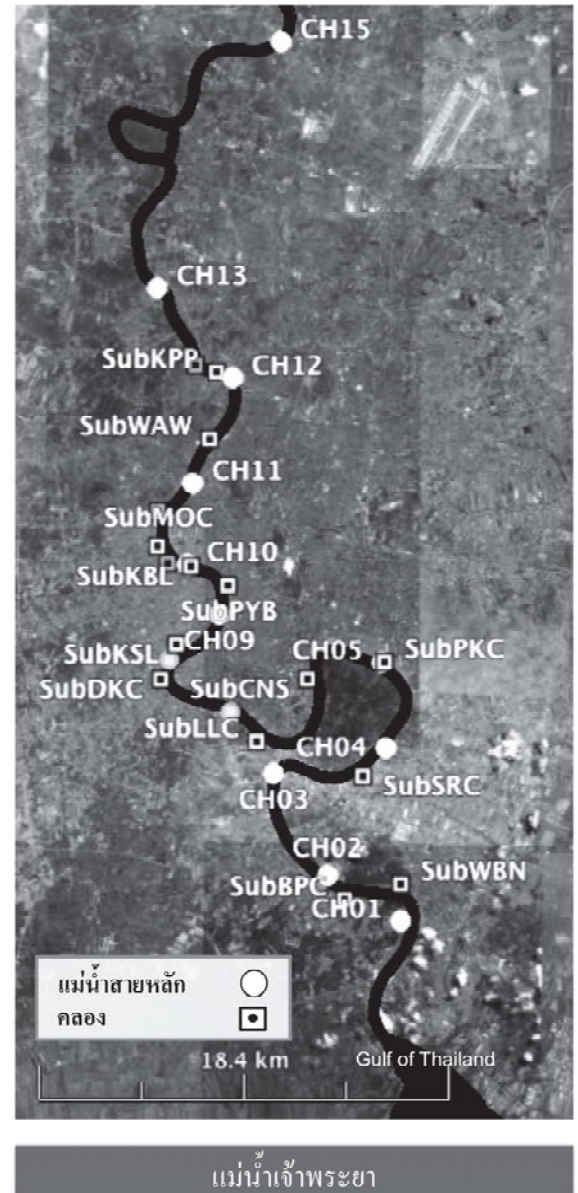
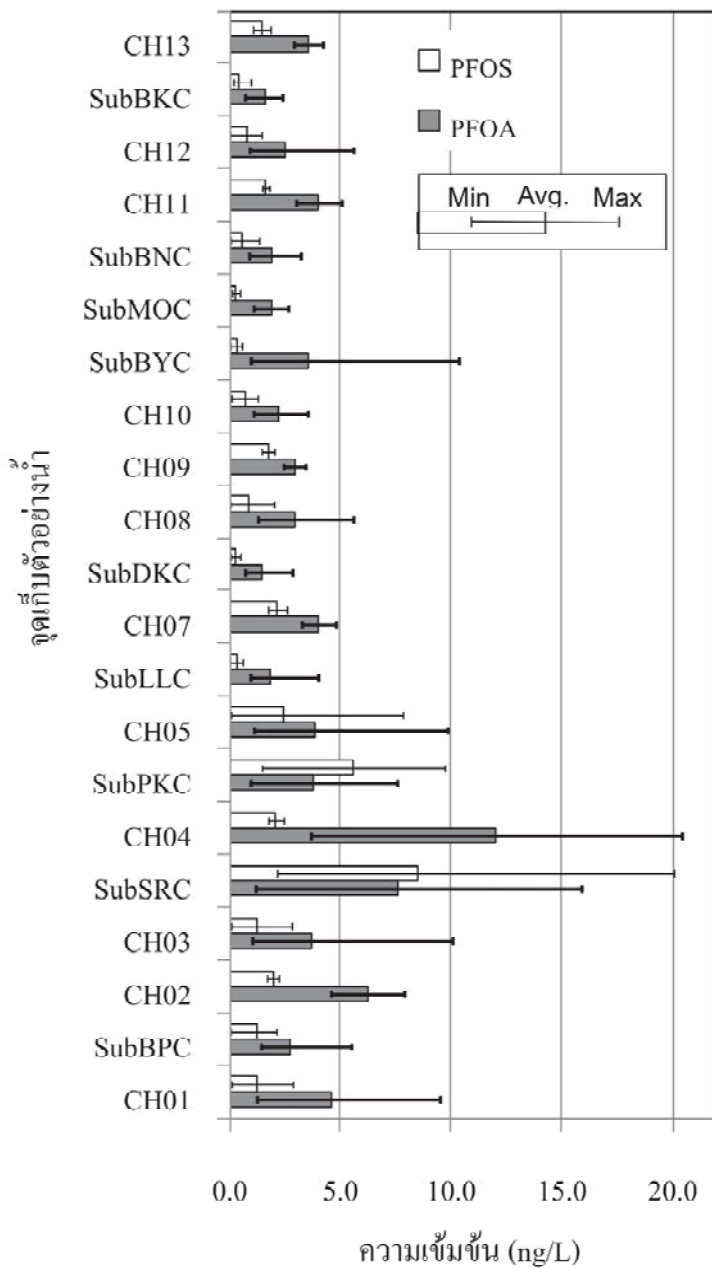
จากการสำรวจและเก็บตัวอย่างอย่างเป็นระบบในแม่น้ำเจ้าพระยา 6 ครั้ง 31 จุดเก็บตัวอย่าง ผนวกกับการสำรวจและเก็บตัวอย่างในแม่น้ำบางปะกง น้ำดื่ม น้ำประปา น้ำเสียอุตสาหกรรม รวมจำนวนตัวอย่างทั้งหมดกว่า 300 ตัวอย่าง สามารถนำมาวิเคราะห์ผลการทดลองเพื่อแสดงให้เห็นถึงปริมาณการปนเปื้อนในแม่น้ำสำคัญของประเทศไทย และศึกษาถึงผลกระทบที่เกิดจากลักษณะการใช้พื้นที่และฤดูกาล โดยได้แสดงความสัมพันธ์ของ PFOS และ PFOA กับดัชนีวัดคุณภาพน้ำพื้นฐานด้วย ซึ่งจะมีประโยชน์ในการคาดการณ์แนวโน้มของการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA โดยดูจากดัชนีคุณภาพน้ำตัวอื่นๆ รวมไปถึงนำผลการตรวจวัดที่ได้เปรียบเทียบกับปริมาณการปนเปื้อนในแหล่งน้ำอื่นในประเทศต่างๆ โดยแสดงผลการดำเนินการที่ได้ดังต่อไปนี้

(5.1) การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยา และแม่น้ำบางปะกง (Concentration of PFOS and PFOA in Chao Phraya and Bangpakong River)

จากตารางที่ 5 และ รูปที่ 3 แสดงให้เห็นการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง ซึ่งตรวจพบการปนเปื้อนในทุกตัวอย่าง โดยมีความเข้มข้น <math><LOQ - 20.1 \text{ ng/L}</math> สำหรับ PFOS และ สำหรับ PFOA ที่ค่าเฉลี่ย 1.70 และ $3.76 \text{ ng/L}</math> สำหรับ PFOS และ PFOA ตามลำดับ พบว่าความเข้มข้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจากต้นแม่น้ำไปตามการไหลของลำน้ำจนถึงท้ายน้ำ โดยพบความเข้มข้นสูงสุดที่บริเวณท่าเรือกรุงเทพมหานคร และพบความเข้มข้นสูงในบริเวณใจกลางของกรุงเทพมหานคร และบริเวณโดยรอบ ซึ่งอาจจะเป็นไปได้ว่ามีแหล่งของโรงงานอุตสาหกรรมหรือชุมชน จำนวนมาก ในบริเวณนี้เป็นเหตุให้เกิดการปนเปื้อนสะสม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้วิเคราะห์ผลกระทบเชิงการใช้พื้นที่เพื่อวิเคราะห์ถึงแนวโน้มลักษณะการใช้พื้นที่อย่างไรในบริเวณพื้นที่ศึกษาซึ่งสามารถแสดงผลการวิเคราะห์ไว้ในหัวข้อที่ 5.4 สำหรับในแม่น้ำบางปะกงซึ่งเป็นแม่น้ำที่อยู่ในพื้นที่นอกเมืองพบระดับการปนเปื้อน PFOS และ PFOA น้อยกว่าในแม่น้ำเจ้าพระยาที่ระดับเฉลี่ย $0.7 \text{ ng/L}</math> สำหรับทั้ง PFOS และ PFOA โดยมีระดับความเข้มข้นสูงสุดที่พบคือ $1.7 \text{ ng/L}</math> สำหรับ PFOS และ $1.2 \text{ ng/L}</math> PFOA โดยสามารถตรวจวัดค่าการปนเปื้อนในตัวอย่างน้ำได้เพียง 58 เปอร์เซ็นต์ของตัวอย่างทั้งหมดที่เก็บมา เมื่อเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นปนเปื้อนเฉลี่ยจะพบว่ามี การปนเปื้อนน้อยกว่าในแม่น้ำโยโด เมืองโอซาก้า ประเทศญี่ปุ่น ซึ่งเป็นแม่น้ำในประเทศที่พัฒนาแล้วหรือประเทศอุตสาหกรรม ($10.8 \text{ ng/L}</math> สำหรับ PFOS $1,540.8 \text{ ng/L}</math> สำหรับ PFOA) แต่มีค่ามากกว่าการปนเปื้อนที่พบในแม่น้ำพอง บริเวณภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทย ซึ่งเป็นแม่น้ำในบริเวณชนบท ($0.2 \text{ ng/L}</math> สำหรับ PFOS $1.0 \text{ ng/L}</math> สำหรับ PFOA) (Lien, 2007) จากผลที่พบนี้จะเห็นได้ว่าในบริเวณที่มีการเจริญเติบโตของชุมชนและอุตสาหกรรมค่อนข้างมากจะพบว่ามี การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA มากตามไปด้วย (Lien, 2007)$$$$$$$$

ตารางที่ 5 ความเข้มข้นของ PFOS และ PFOA ปนเปื้อนในแม่น้ำเจ้าพระยา
(แม่น้ำสายหลักและลำน้ำสาขา)

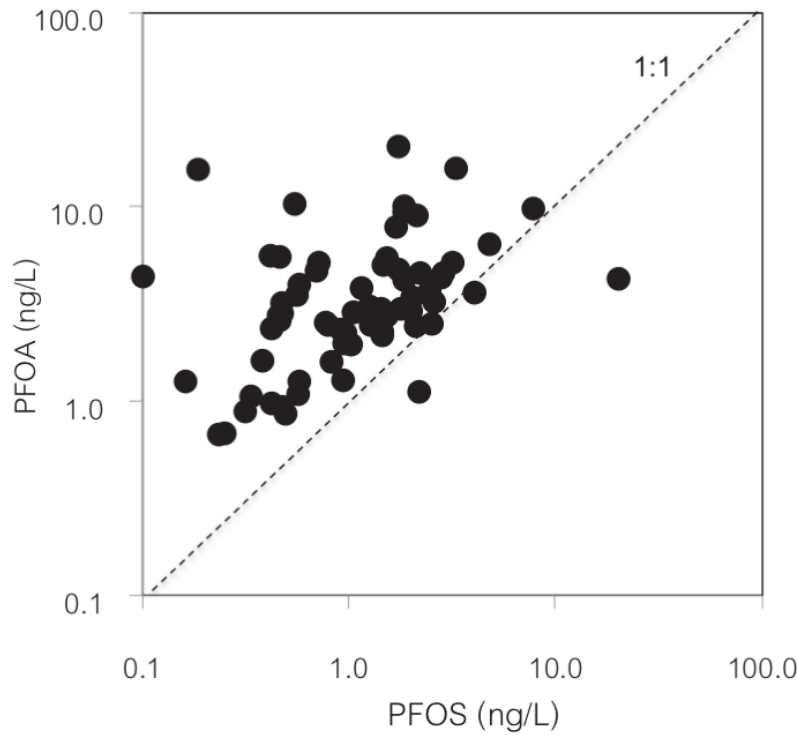
Sampling Sites	PFOA (ng/L)		PFOS (ng/L)	
	Average	(min - max)	Average	(min - max)
CH13	3.54	(2.89-4.2)	1.44	(1.05-1.84)
SubBKC	1.58	(0.68-2.37)	0.44	(0.16-0.95)
CH12	2.50	(0.89-5.58)	0.77	(0.01-1.43)
CH11	4.02	(2.99-5.05)	1.62	(1.46-1.78)
SubBNC	1.87	(0.87-3.2)	0.58	(0.03-1.32)
SubMOC	1.91	(1.07-2.63)	0.30	(0.1-0.46)
SubBYC	3.56	(0.94-10.33)	0.35	(0.03-0.54)
CH10	2.20	(1.07-3.52)	0.70	(0.07-1.26)
CH09	2.92	(2.43-3.41)	1.72	(1.43-2.01)
CH08	2.99	(1.27-5.57)	0.84	(0.02-2)
SubDKC	1.45	(0.68-2.82)	0.25	(0.04-0.48)
CH07	4.01	(3.25-4.78)	2.15	(1.73-2.58)
SubLLC	1.84	(0.93-3.98)	0.34	(0.01-0.58)
CH05	3.83	(1.08-9.83)	2.41	(0.06-7.81)
SubPKC	3.79	(0.93-7.55)	5.58	(1.45-9.71)
CH04	12.03	(3.66-20.41)	2.09	(1.74-2.44)
SubSRC	7.60	(1.16-15.87)	8.49	(2.13-20.05)
CH03	3.70	(1.01-10.05)	1.27	(0.06-2.8)
CH02	6.22	(4.57-7.87)	1.94	(1.68-2.21)
SubBPC	2.77	(1.41-5.48)	1.22	(0.03-2.1)
CH01	4.61	(1.22-9.48)	1.25	(0.08-2.85)
Average ± SD	3.76 ± 2.42		1.70 ± 1.95	



รูปที่ 3 ความเข้มข้นของ PFOS และ PFOA ปนเปื้อนในแม่น้ำเจ้าพระยา (แม่น้ำสายหลักและลำน้ำสาขา)

(5.2) ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA (Relation of PFOS and PFOA)

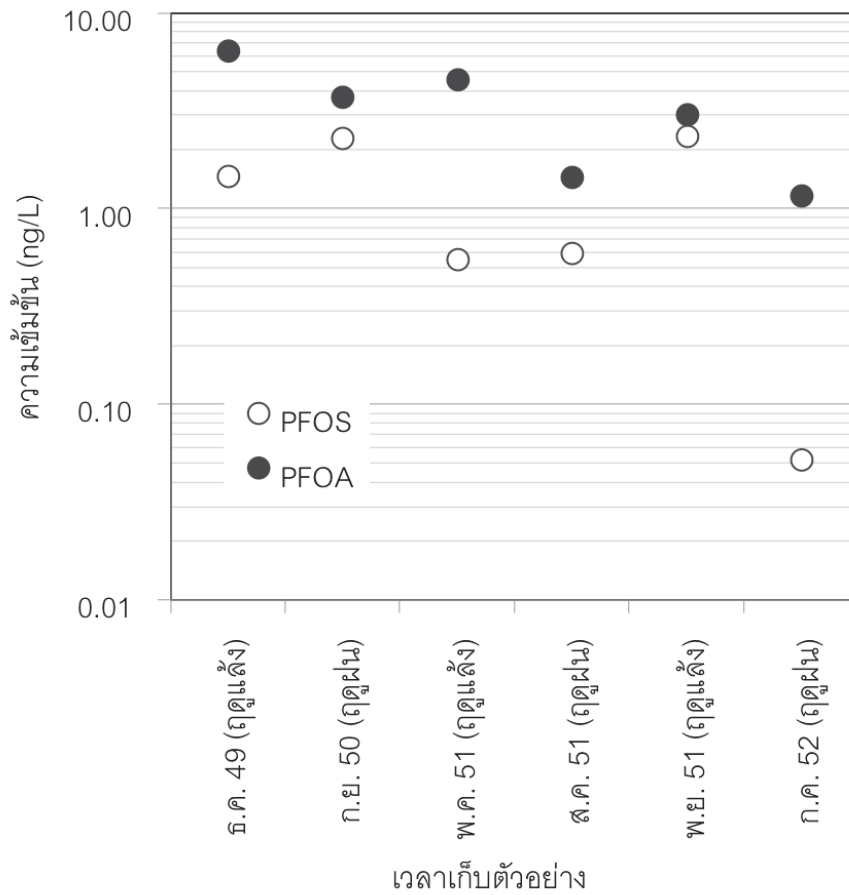
จากรูปที่ 4 พบว่าในกรณีของแม่น้ำเจ้าพระยา (น้ำผิวดิน) ปริมาณ PFOA มีค่าค่อนข้างสูงกว่าปริมาณ PFOS ซึ่งสอดคล้องกับผลที่พบได้ในหลายๆ ประเทศ เช่น ในแม่น้ำโยโด ประเทศญี่ปุ่น (Lien, 2007) และสอดคล้องกับคุณลักษณะของสารทั้งสองตัวนี้ที่ว่า PFOA มีค่าการละลายน้ำได้มากกว่า PFOS หรืออาจมีการใช้ PFOA มากกว่า PFOS ในประเทศไทย



รูปที่ 4 ปริมาณ PFOS เทียบกับปริมาณ PFOA

(5.3) ผลกระทบจากฤดูกาล (Effect of Season)

รูปที่ 5 แสดงความเข้มข้นโดยเฉลี่ยของ PFOS และ PFOA ในตัวอย่างน้ำที่เวลาการเก็บตัวอย่างที่แตกต่างกัน โดยเปรียบเทียบระหว่างฤดูแล้ง และฤดูฝน จากผลที่ได้ไม่พบความสัมพันธ์ของฤดูกาลกับความเข้มข้นของ PFOS แต่พบว่าค่าความเข้มข้นของ PFOA มีการเปลี่ยนแปลงที่ค่อนข้างสัมพันธ์กับฤดูกาลโดยมีความเข้มข้นต่ำลงในฤดูฝนซึ่งอาจเกิดจากการเจือจางที่มากขึ้นในน้ำฝนพบว่าผลของการวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้ทำในประเทศอังกฤษ (Atkinson *et al.*, 2008) และจากกราฟจะเห็นได้ว่าค่าความเข้มข้นของ PFOA มีค่ามากกว่า PFOS โดยเหตุผลที่อาจเป็นไปได้ถึงการพบปนเปื้อนของ PFOA ที่มากกว่าและมีความสัมพันธ์กับฤดูกาลก็คือความสามารถในการละลายน้ำของ PFOA ที่มีค่ามากกว่า PFOS (Berger *et al.*, 2004)



รูปที่ 5 การปนเปื้อน PFOS และ PFOA ตามเวลาการเก็บตัวอย่าง

(5.4) ผลกระทบจากลักษณะการพื้นที่ (Effect of Landuse)

รูปที่ 6 แสดงถึงการปนเปื้อน PFOA ตามระยะทางจุดเก็บตัวอย่างเปรียบเทียบกับจากต้นน้ำถึงท้ายน้ำของแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง และรูปที่ 7 แสดงถึงการปนเปื้อน PFOA ตามจุดเก็บตัวอย่างเปรียบเทียบกับระหว่างฝั่งตะวันตกและฝั่งตะวันออกของแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง โดยทำการเปรียบเทียบในลักษณะที่พิจารณาถึงผลกระทบที่เกิดจากลักษณะการใช้พื้นที่ (Landuse) ซึ่งได้แบ่งลักษณะการใช้พื้นที่ออกเป็น 10 กลุ่ม ดังแสดงในตารางที่ 5

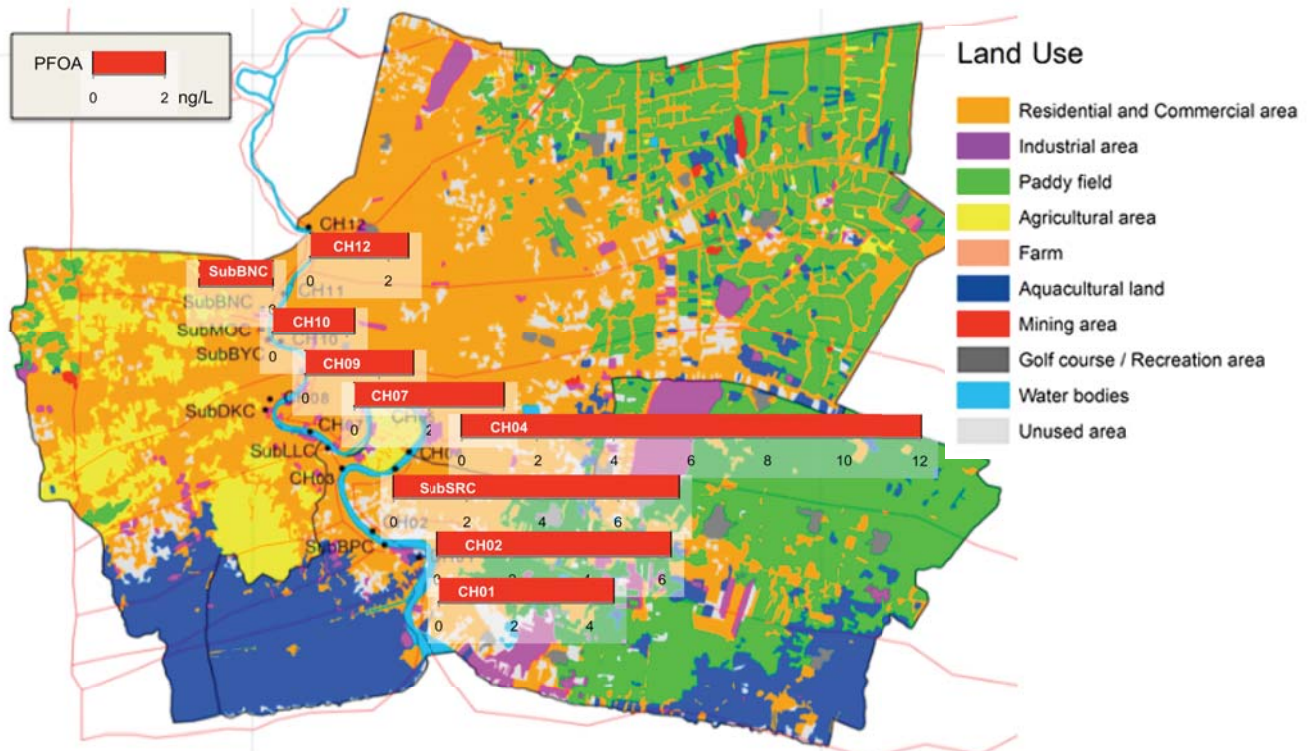
จากรูปที่ 6 พบว่าการปนเปื้อนของ PFOA จะเพิ่มขึ้นตามทิศทางการไหลของน้ำและพบการปนเปื้อนสูงสุดที่จุดเก็บตัวอย่าง CH04 ซึ่งเป็นตำแหน่งจุดเก็บตัวอย่างที่อยู่ใจกลางเมืองกรุงเทพมหานคร และมีการใช้พื้นที่ในลักษณะพื้นที่อยู่อาศัยและพาณิชยกรรม (สีส้ม) และ พื้นที่อุตสาหกรรม (สีม่วง) อยู่เป็นหลัก จากจุดเก็บตัวอย่าง CH09 เป็นต้นไปจะเห็นได้ว่ามีพื้นที่อุตสาหกรรม (สีม่วง) เพิ่มมากขึ้นตลอดแม่น้ำเจ้าพระยา และพบพื้นที่อุตสาหกรรมหนาแน่นในบริเวณจังหวัดสมุทรปราการ และใจกลางเมืองกรุงเทพมหานคร ซึ่งก็สอดคล้องกับค่าการปนเปื้อนของ PFOA ซึ่งตรวจวัดได้สูงในจุดเก็บตัวอย่างบริเวณดังกล่าว

สำหรับรูปที่ 7 พบว่าเมื่อทำการเปรียบเทียบค่าการปนเปื้อน PFOA ระหว่างฝั่งตะวันตก และฝั่งตะวันออกของแม่น้ำเจ้าพระยาจะพบว่าลักษณะการใช้พื้นที่มีผลกระทบต่อค่าการปนเปื้อนของ PFOA อย่างชัดเจนโดยพบว่าฝั่งตะวันออกซึ่งมีลักษณะการใช้พื้นที่บริเวณโดยรอบแม่น้ำเจ้าพระยาเพื่ออยู่อาศัย และพาณิชยกรรม และเพื่ออุตสาหกรรม จะพบค่าการปนเปื้อนสูงกว่าอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับจุดเก็บตัวอย่างในฝั่งตะวันตกซึ่งมีลักษณะการใช้พื้นที่เพื่อการเกษตรเป็นหลัก

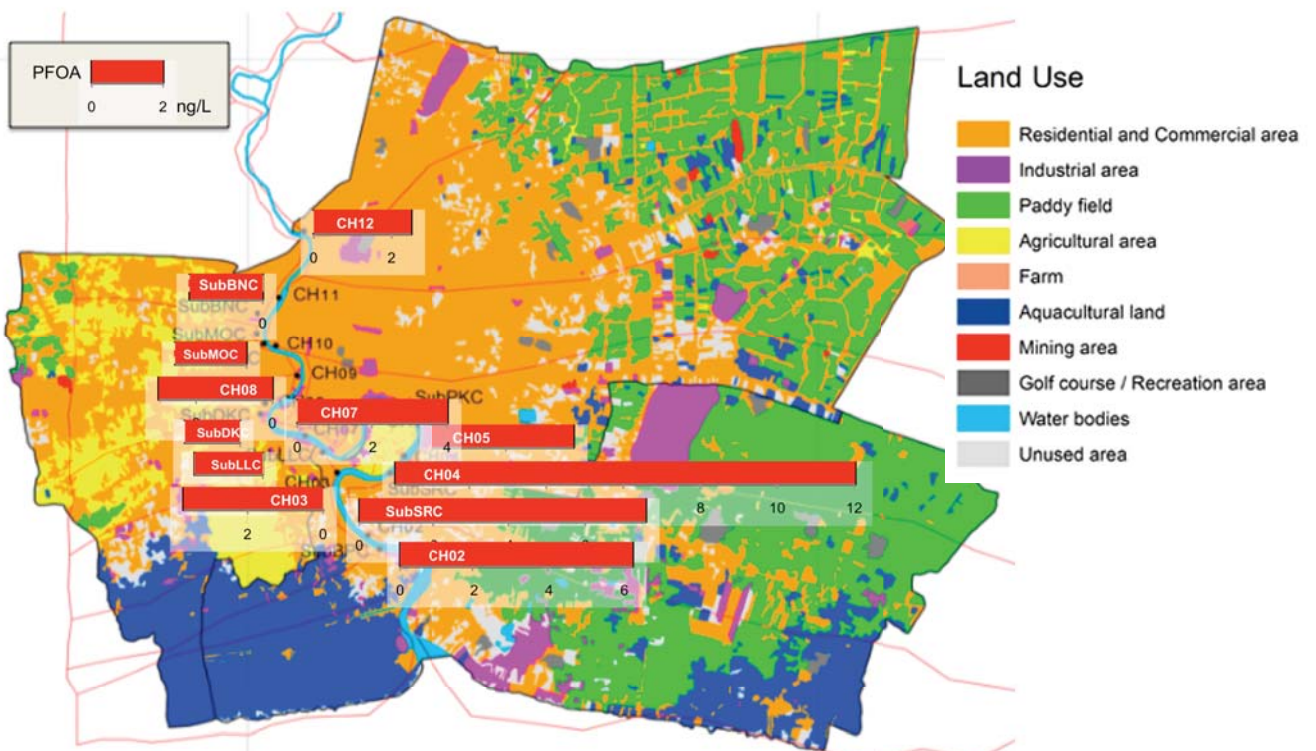
ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า ลักษณะการใช้พื้นที่ (Land Use) มีผลอย่างมากต่อค่าการปนเปื้อน PFOA ของน้ำในแม่น้ำเจ้าพระยา โดยจุดเก็บตัวอย่างที่พบค่าการปนเปื้อนสูง จะพบว่ามีการใช้พื้นที่เพื่ออุตสาหกรรมอยู่ในบริเวณใกล้เคียง

ตารางที่ 5 สัดส่วนการใช้พื้นที่

การใช้พื้นที่	กรุงเทพมหานคร		อยุธยา		ปทุมธานี		สมุทรปราการ		รวม	
	ตร.กม.	%	ตร.กม.	%	ตร.กม.	%	ตร.กม.	%	ตร.กม.	%
1 พื้นที่อาศัยและพาณิชยกรรม (Residential and Commercial area)	875.62	55.55	364.20	14.38	303.07	19.88	198.45	21.19	1741.34	26.50
2 พื้นที่อุตสาหกรรม (Industrial area)	37.61	2.39	33.80	1.33	29.84	1.96	62.34	6.66	163.59	2.49
3 พื้นที่นา (Paddy field)	308.68	19.58	1978.32	78.09	770.04	50.50	352.75	37.67	3409.80	51.89
4 พื้นที่เกษตรกรรม (Agricultural area)	138.03	8.76	42.92	1.69	310.94	20.39	10.92	1.17	502.82	7.65
5 พื้นที่เลี้ยงสัตว์ (Farm)	1.46	0.09	3.28	0.13	2.48	0.16	0.14	0.01	7.36	0.11
6 พื้นที่เพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ (Aquacultural land)	92.42	5.86	18.57	0.73	19.44	1.27	215.42	23.00	345.85	5.26
7 พื้นที่ทำเหมือง (Mining area)	4.74	0.30	4.47	0.18	1.26	0.08	0.00	0.00	10.46	0.16
8 พื้นที่สนามกอล์ฟและพักผ่อนหย่อนใจ (Golf course/Recreation area)	14.76	0.94	1.66	0.07	16.31	1.07	19.27	2.06	52.01	0.79
9 แหล่งน้ำ (Water bodies)	11.06	0.70	61.32	2.42	11.96	0.78	20.01	2.14	104.35	1.59
10 พื้นที่ไม่ได้ใช้งาน (Unused area)	91.76	5.82	24.71	0.98	59.42	3.90	57.15	6.10	233.03	3.55
Total	1576.15		2533.26		1524.76		936.44		6570.60	



รูปที่ 6 การปนเปื้อน PFOA ตามระยะทางจุดเก็บตัวอย่าง
เปรียบเทียบจากต้นน้ำถึงท้ายน้ำของแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง



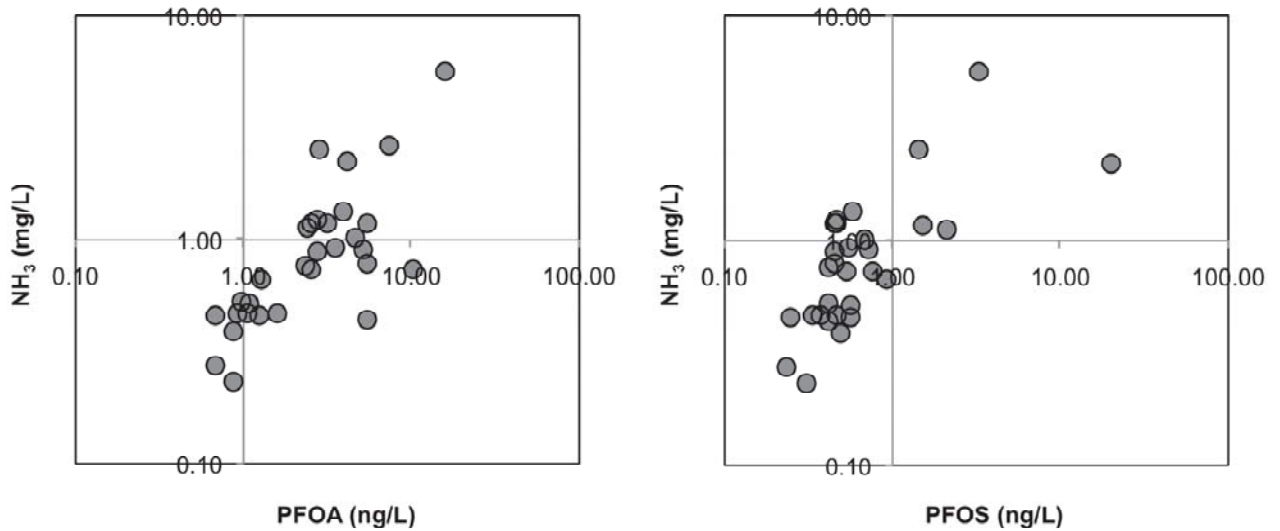
รูปที่ 7 การปนเปื้อน PFOA ตามจุดเก็บตัวอย่าง
เปรียบเทียบระหว่างฝั่งตะวันตกและฝั่งตะวันออกของแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง

(5.5) ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA กับดัชนีวัดคุณภาพน้ำพื้นฐาน

เนื่องจากวิธีการตรวจวัดค่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA มีความจำเป็นที่จะต้องใช้อุปกรณ์และเครื่องมือที่มีความละเอียด ราคาสูง และมักไม่มีในห้องปฏิบัติการทั่วไป ดังนั้นการตรวจวัดค่าการปนเปื้อนจึงยังไม่แพร่หลายมากนักโดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเทศไทย หากแต่การตรวจวัดการปนเปื้อนก็มีความจำเป็นไม่ว่าจะเป็นการปนเปื้อนในน้ำ น้ำเสีย หรือในผลิตภัณฑ์ต่างๆ เนื่องจาก PFOS และ PFOA เป็นสารที่มีความเป็นพิษส่งผลต่อสุขภาพชีวิตของสิ่งมีชีวิต หากสามารถพัฒนาวิธีการที่ง่าย รวดเร็ว ถูกต้อง แม่นยำ ในการหา ปริมาณ PFOS และ PFOA กว่าวิธีที่ใช้ในปัจจุบัน ก็จะเป็นประโยชน์ในวงกว้างซึ่งเป็นสิ่งที่ควรที่จะศึกษาและพัฒนาเพิ่มเติม ในงานวิจัยนี้หนึ่งในวัตถุประสงค์ก็คือการศึกษาเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA กับดัชนีวัดคุณภาพน้ำพื้นฐานอื่นๆ เพื่อเป็นแนวทางให้สามารถคาดการณ์ ได้ถึงแนวโน้มของการปนเปื้อน หรือความเป็นไปได้ที่น้ำในแม่น้ำนั้นจะมีการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA อยู่ การวิเคราะห์ข้อมูลได้ใช้ข้อมูลจากการสำรวจครั้ง 3, 4 และ 5 ที่ได้ทำการสำรวจพร้อมกับกรมควบคุมมลพิษ ใช้ค่าการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ที่ตรวจวัดได้จากที่มวิจัย และค่าดัชนีวัดคุณภาพน้ำพื้นฐานที่ตรวจวัดได้ด้วยกรมควบคุมมลพิษ ได้แก่ แอมโมเนียไนโตรเจน ($\text{NH}_3\text{-N}$) ค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity) ของแข็งทั้งหมด (TS) ของแข็งแขวนลอย (SS) ออกซิเจนละลายน้ำ (DO) และ บีโอดี (BOD) ฟอสฟอรัสทั้งหมด (TP)

(5.5.1) แอมโมเนียไนโตรเจน ($\text{NH}_3\text{-N}$)

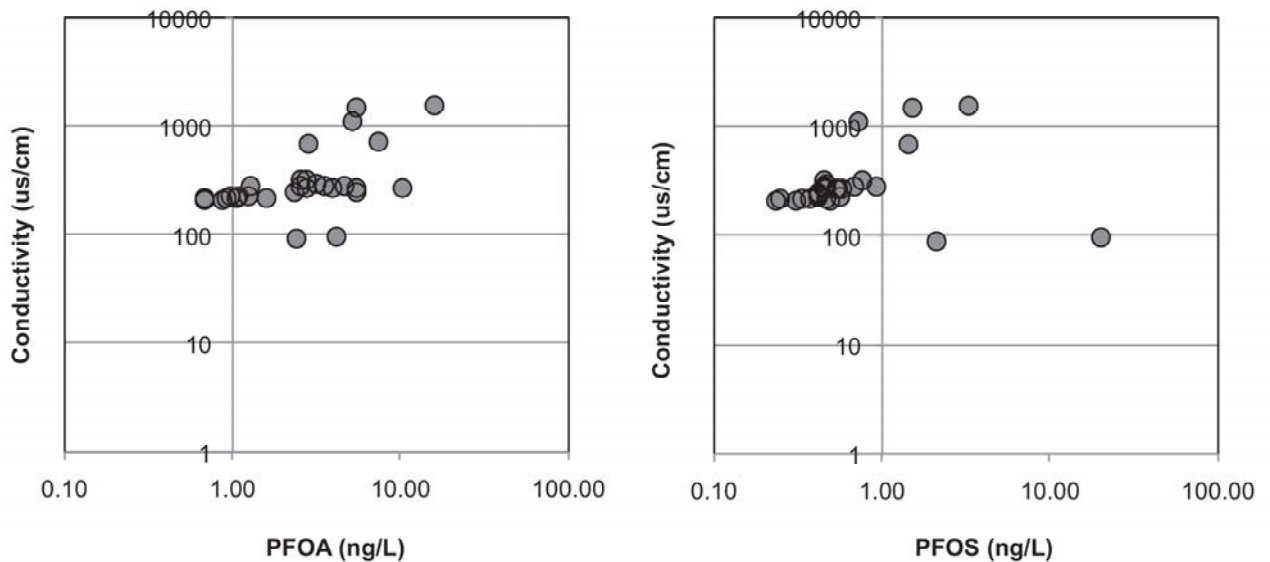
จากผลของความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นของแอมโมเนียไนโตรเจนและ PFOS และ PFOA ดังแสดงในรูปที่ 8 พบว่ามีแนวโน้มของความสัมพันธ์กันในเชิงบวกทั้ง PFOS และ PFOA สาเหตุของความสัมพันธ์ในเชิงบวกอาจเนื่องมาจากแอมโมเนียถูกใช้ในหลายๆ กิจกรรมในชีวิตประจำวันของคนไม่ว่าจะในบ้านเรือนหรือในอุตสาหกรรม เช่น ถูกใช้เป็นสารเพื่อทำความสะอาด (Household ammonia) หรือใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอในรูปแบบ Liquid ammonia เพื่อเป็นตัวทำละลาย (Solvent) หรือใช้เพื่อทำความสะอาดผ้าฝ้าย (Cotton materials) (Wlochowicz and Stelmasiak, 1983) โดยทั่วไปน้ำในธรรมชาติจะมีปริมาณแอมโมเนียไม่มากนัก (มาตรฐานน้ำผิวดินของไทยอยู่ที่ 0.5 mg/L (กรมควบคุมมลพิษ, 2537) ถ้าพบในปริมาณที่มากก็แสดงให้เห็นว่ามีการปนเปื้อนจากน้ำเสียชุมชน เนื่องจากแอมโมเนียเกิดจากการย่อยสลายทางชีวภาพของสารอินทรีย์ไนโตรเจน (มันสิน, 2551) แสดงให้เห็นว่าถ้าตรวจพบค่าการปนเปื้อนของแอมโมเนียไนโตรเจนสูงน้ำตัวอย่างนั้นก็จะมีแนวโน้มที่พบค่าการปนเปื้อน PFOS และ PFOA สูงเนื่องจากในน้ำนั้นถูกปนเปื้อนจากกิจกรรมของมนุษย์ซึ่งแสดงให้เห็นได้ว่าบริเวณนั้นมีการใช้พื้นที่เพื่ออยู่อาศัยหรือเพื่ออุตสาหกรรมอยู่มาก



รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA กับแอมโมเนียไนโตรเจน

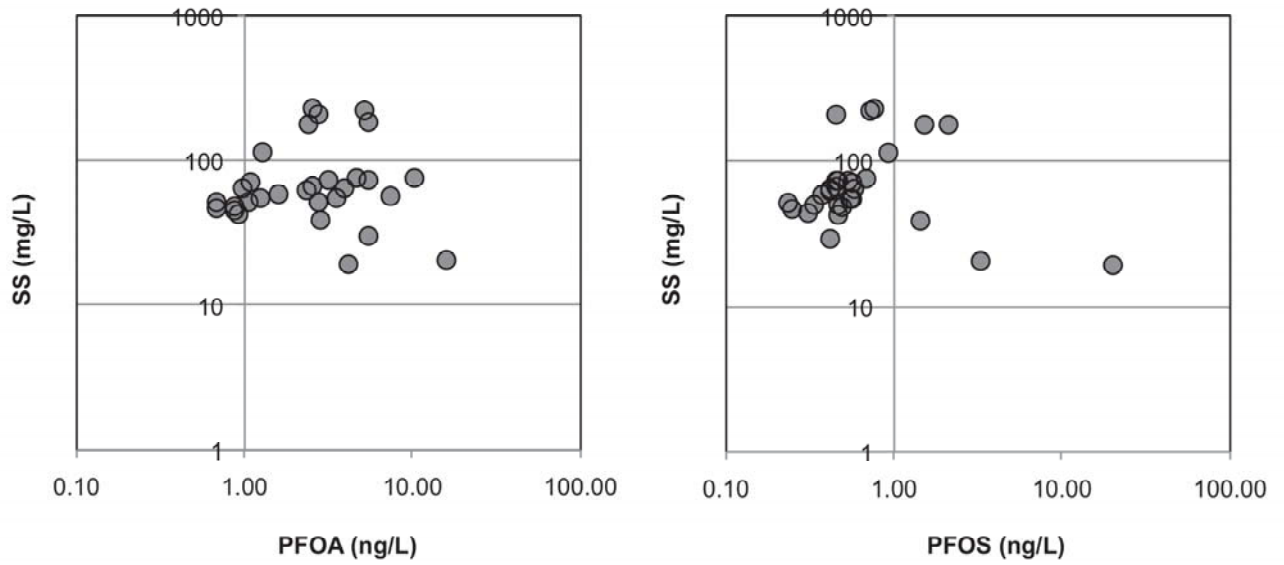
(5.5.2) ค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity)

จากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ PFOS, PFOA และ ค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity) ที่วิเคราะห์ได้พบว่ามีแนวโน้มของความสัมพัทธ์กันเล็กน้อยในเชิงบวกดังแสดงในรูปที่ 9 แสดงให้เห็นว่า ถ้ามีความไม่บริสุทธิ์ในน้ำตัวอย่างมาก (ค่าการนำไฟฟ้ามาก) ก็จะมีแนวโน้มที่จะพบ PFOS และ PFOA ในปริมาณที่มากด้วย

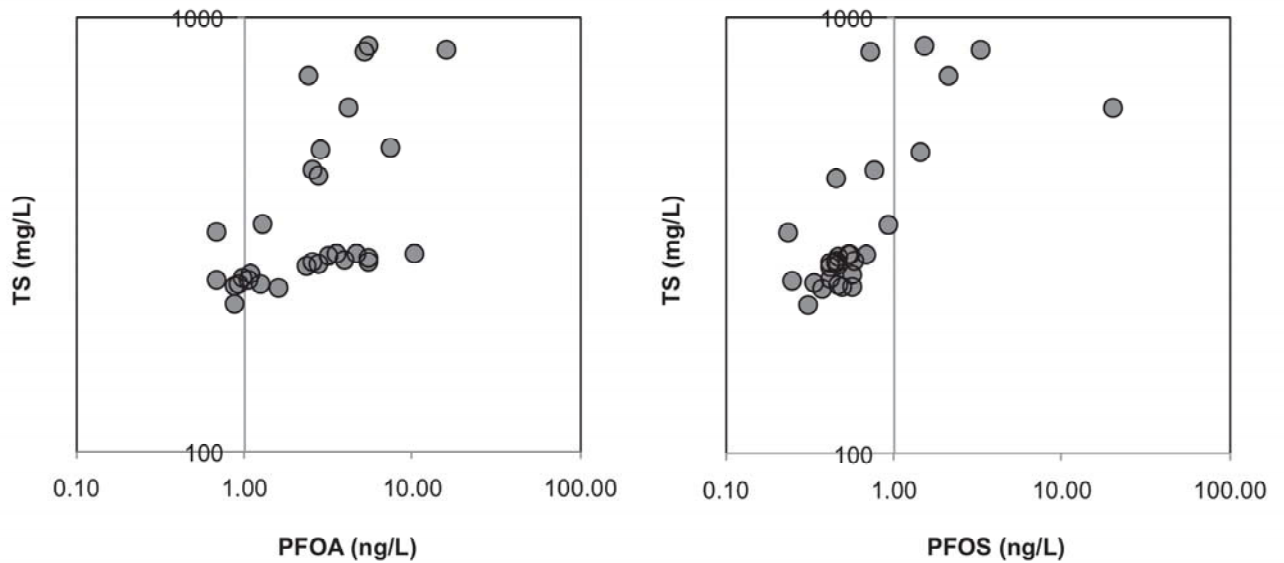


รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA กับค่าการนำไฟฟ้า

(5.5.3) ของแข็งทั้งหมด (TS) และ ของแข็งแขวนลอย (SS)



รูปที่ 10 ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA กับของแข็งแขวนลอย



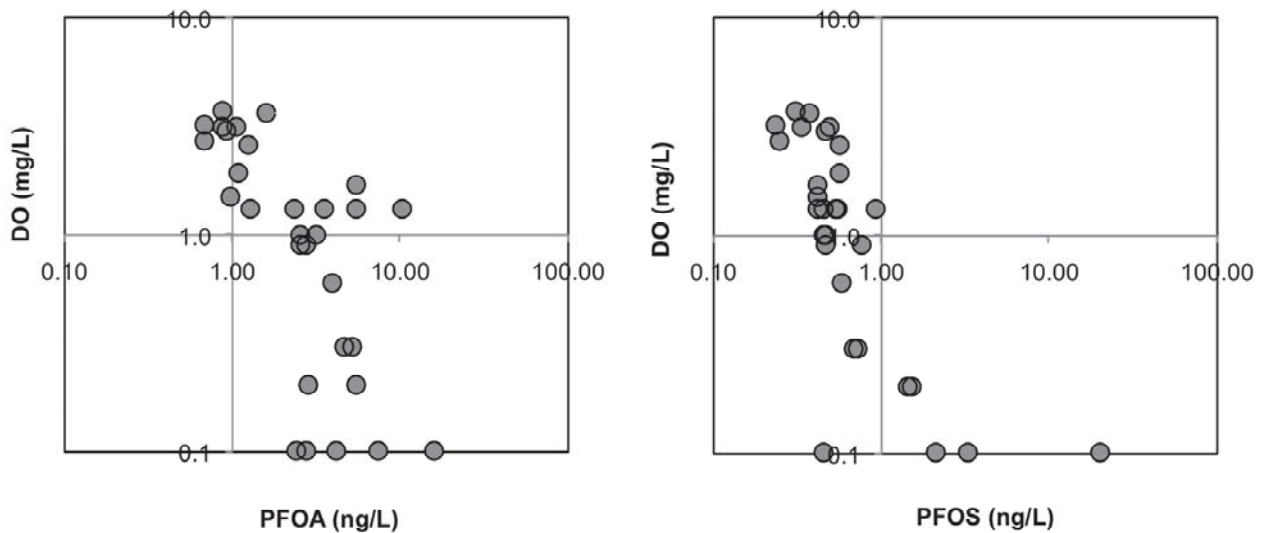
รูปที่ 11 ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA กับของแข็งทั้งหมด

รูปที่ 10 และ รูปที่ 11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ PFOS และ PFOA กับของแข็งแขวนลอย (Suspended solids) และ ของแข็งทั้งหมด (Total solids) ตามลำดับ จากกราฟพบว่า PFOS และ PFOA ไม่แสดงความสัมพันธ์กับของแข็งแขวนลอยเนื่องจากว่า ค่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ที่ตรวจวัดจะเป็นการตรวจวัดในน้ำที่ถูกกรองเอาของแข็งแขวนลอยออกแล้ว หรืออีกนัยหนึ่งคือ เป็นค่าปนเปื้อนในตัวอย่างส่วนที่เป็นของเหลวไม่ได้รวมถึงการปนเปื้อนในส่วนที่เป็นของแข็ง ดังนั้น

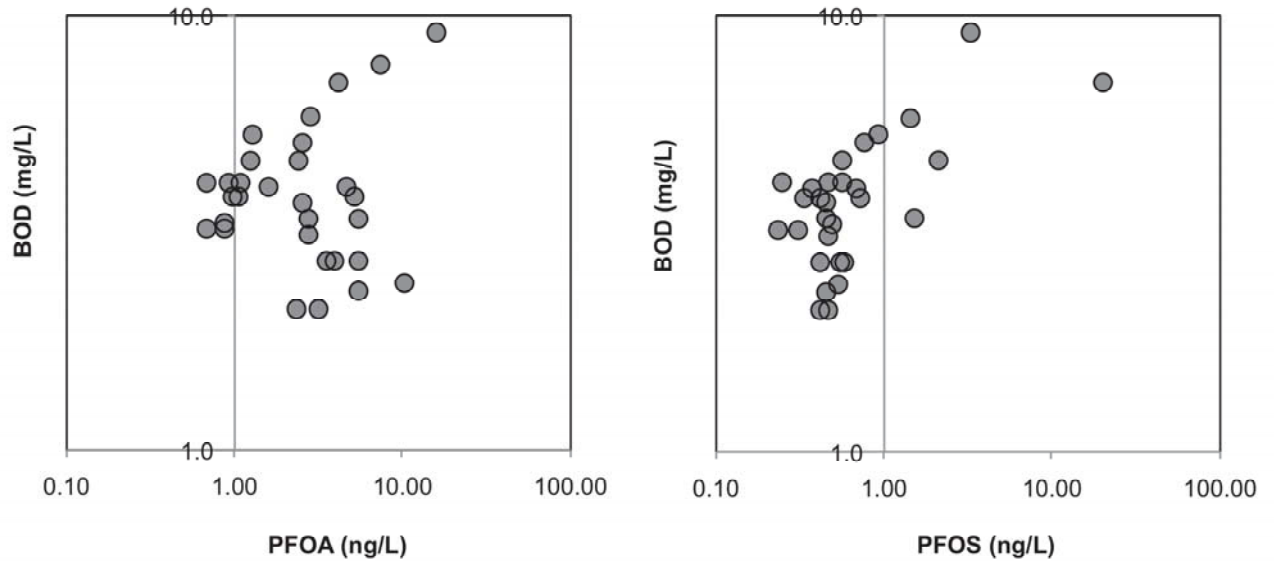
จึงไม่แสดงความสัมพันธ์ต่อกัน หากแต่ในรูปที่ 11 แสดงแนวโน้มของความสัมพันธ์เล็กน้อยกับของแข็งทั้งหมด ซึ่งน่าจะมาจากความสัมพันธ์ของการปนเปื้อนในส่วนหนึ่งของของแข็งละลายน้ำที่มีความสัมพันธ์เชิงบวกเล็กน้อยกับค่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในตัวอย่างน้ำหลังการกรอง ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้ในส่วนของการสัมพันธ์กับค่าการนำไฟฟ้า

(5.5.4) ออกซิเจนละลายน้ำ (DO) และ บีโอดี (BOD)

ค่าออกซิเจนละลายน้ำ (Dissolved Oxygen) และค่าบีโอดี (Biochemical Oxygen Demand) เป็นอีกดัชนีชี้วัดคุณภาพน้ำที่แสดงให้เห็นว่าถ้าตรวจพบว่าน้ำตัวอย่างมีความสกปรกมาก (DO มีค่าน้อย BOD มีค่ามาก) ก็จะพบว่ามีแนวโน้มของการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในปริมาณที่มากด้วย ดังแสดงในรูปที่ 12 และ รูปที่ 13 ถึงแม้ว่า PFOS และ PFOA จะมีคุณสมบัติที่ย่อยสลายได้ยากทางชีววิทยาก็ตามแต่ดัชนีชี้วัดทั้ง DO และ BOD เป็นดัชนีที่สามารถแสดงให้เห็นได้ว่าในแม่น้ำมีความสกปรกและมีแหล่งของน้ำเสียปนเปื้อนของลุ่มแม่น้ำลำคลองไม่ว่าจะเป็นทั้งน้ำเสียชุมชน หรือน้ำเสียอุตสาหกรรม ซึ่งแหล่งการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ก็สามารถปนเปื้อนมาจากน้ำเสียชุมชนที่อาจเกิดจากการชะล้าง หลุดลอกออกจาก วัสดุอุปกรณ์ เสื้อผ้า หรือผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ในชีวิตประจำวัน หรืออีกแหล่งที่สำคัญในการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ก็คือจากกระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการใช้ PFOS และ PFOA ในการผลิตหรือเกิดเปลี่ยนแปลงรูปของสารตั้งต้น (precursors) ปนเปื้อนกลายเป็นน้ำเสียที่มี PFOS และ PFOA เป็นส่วนประกอบ



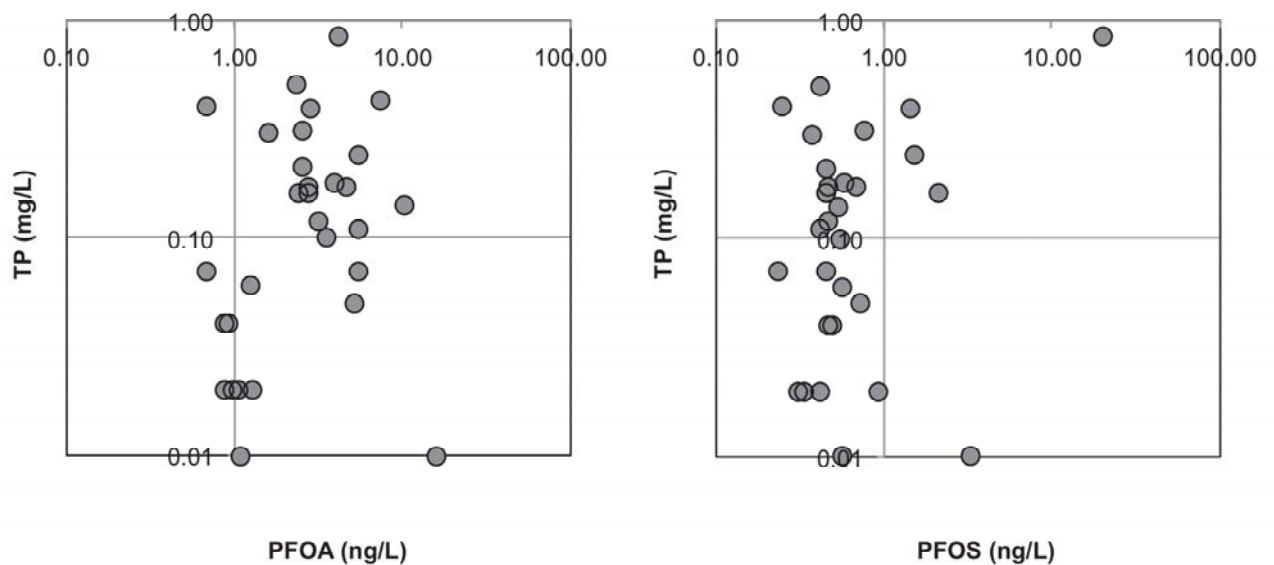
รูปที่ 12 ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA กับออกซิเจนละลายน้ำ



รูปที่ 13 ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA กับบีโอดี

(5.5.5) ฟอสฟอรัสทั้งหมด (TP)

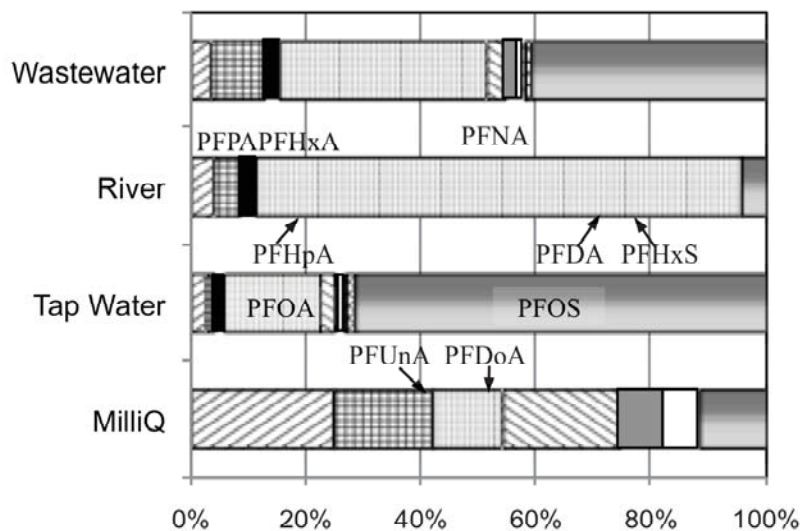
จากรูปที่ 14 ไม่พบแนวโน้มของความสัมพันธ์ระหว่างค่าฟอสฟอรัสทั้งหมด (TP) กับ PFOS และ PFOA สาเหตุอาจเนื่องมาจากแหล่งของการปนเปื้อนฟอสฟอรัสมาได้จากหลายแหล่งไม่ว่าจะเป็นจากกิจกรรมการเกษตร น้ำเสียชุมชน การย่อยสลายของซากพืชซากสัตว์ แต่โดยรวมแล้วแหล่งการปนเปื้อนส่วนใหญ่ของฟอสฟอรัสในแม่น้ำลำคลองหรือน้ำผิวดินประเภทอื่นเช่นน้ำในทะเลสาบการปนเปื้อนเกิดจากกิจกรรมทางด้านการเกษตรเป็นส่วนใหญ่ (Randall *et al*, 2002) ซึ่งไม่ใช่กิจกรรมหลักหรือแหล่งการปนเปื้อนสำคัญของ PFOS และ PFOA



รูปที่ 14 ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA กับฟอสฟอรัสทั้งหมด

(5.6) สัดส่วนการปนเปื้อน PFCs ในสิ่งแวดล้อมทางน้ำ (PFCs Contribution in Water Environment)

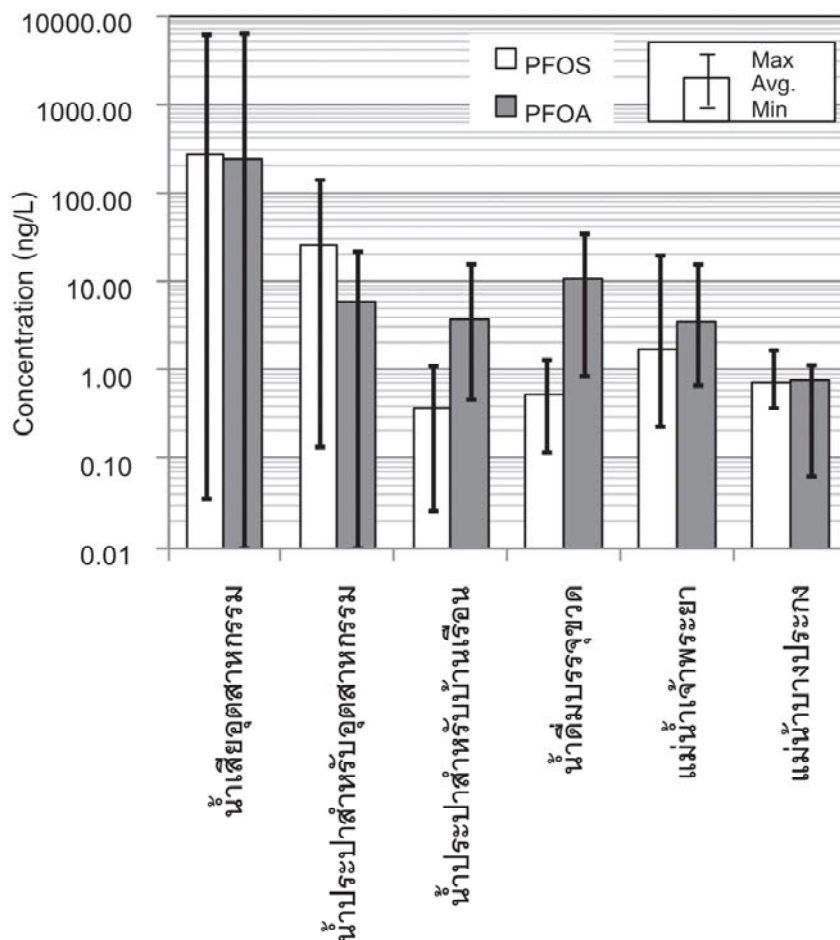
ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้มีการวิเคราะห์สารประกอบ Perfluorinated Compounds (PFCs) อื่นนอกเหนือจาก PFOS และ PFOA ซึ่งได้แก่ PFPA, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFHxS เปรียบเทียบกับผลงานวิจัยอื่น ที่หัวหน้าโครงการนี้ได้กำลังดำเนินการอยู่ จากรูปที่ 15 พบว่ารูปแบบสัดส่วนความเข้มข้นของ PFCs แต่ละชนิดมีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดจนในแต่ละประเภทของน้ำตัวอย่าง ได้แก่ น้ำเสีย น้ำในแม่น้ำ น้ำประปา และ น้ำMilliQ โดยสารประกอบหลักที่พบในน้ำเสีย ได้แก่ PFOA, PFHxA และ PFOS ตามลำดับ ในขณะที่ PFPA, PFHpA, PFNA และ PFDA ถูกตรวจพบในทุกๆ ตัวอย่าง ในขณะที่ PFHxS, PFUnA and PFDoA ถูกตรวจพบในบางตัวอย่างน้ำเท่านั้น ทั้งนี้รูปแบบของสัดส่วนความเข้มข้นของ PFCs เป็นผลมาจากการใช้ของสารประกอบเหล่านี้ในอุตสาหกรรม หากแต่ผลที่น่าสนใจที่พบคือ รูปแบบสัดส่วนในน้ำประปาพบว่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA เป็นหลัก หากเปรียบเทียบกับสัดส่วนที่พบในแม่น้ำเจ้าพระยาซึ่งเป็นแหล่งน้ำที่ใช้ในการผลิตน้ำประปา พบว่าการปนเปื้อนของ PFCs หลากหลายชนิด ซึ่งเป็นรูปแบบที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนระหว่างแม่น้ำและน้ำประปา ผลที่ได้จากการวิเคราะห์นี้แสดงให้เห็นว่ามีความเป็นไปได้ที่จะเกิดการเปลี่ยนรูปของสารตั้งต้น (precursor) ในแหล่งน้ำไปเป็น PFOS และ PFOA ระหว่างกระบวนการบำบัดน้ำในโรงผลิตน้ำประปา



รูปที่ 15 สัดส่วนความเข้มข้นของสารประกอบ PFCs แต่ละชนิด

(5.7) การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในสิ่งแวดล้อมทางน้ำ (PFOS and PFOA Contamination in Water Environment)

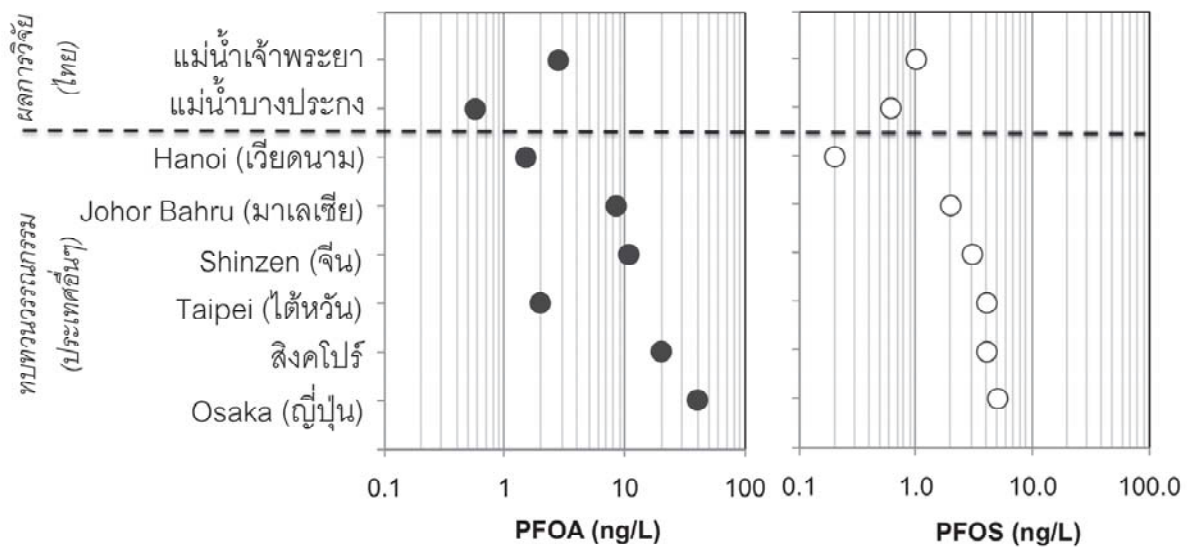
จากการสำรวจการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในน้ำประเภทต่างๆ สามารถสรุปความเข้มข้นดังแสดงในรูปที่ 16 ความเข้มข้นสูงสุดพบในน้ำเสียอุตสาหกรรมที่ระดับ 6,199.8 และ 6,355.7 ng/L สำหรับ PFOS และ PFOA ตามลำดับ การปนเปื้อนในน้ำประปาที่เก็บได้จากเขตอุตสาหกรรม พบว่ามีค่าการปนเปื้อนมากกว่าน้ำประปาที่เก็บได้จากบ้านเรือน สาเหตุที่อาจเป็นไปได้ก็คือน้ำประปาที่ใช้ในเขตอุตสาหกรรมส่วนมากนำมาจากแหล่งน้ำที่ใกล้บริเวณเขตอุตสาหกรรมนั้นๆ ซึ่งรองรับน้ำทิ้งที่ผ่านการบำบัดแล้วจากเขตอุตสาหกรรม โดยที่ระบบบำบัดน้ำเสียส่วนมากที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน เช่น ระบบตะกอนเร่งไม่สามารถกำจัด PFOS และ PFOA ได้ (Nozoe *et al.*, 2008; Suwanna *et al.*, 2008; Sinclair *et al.*, 2006) ส่งผลให้เกิดการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในแหล่งน้ำที่รองรับน้ำทิ้งและใช้สำหรับผลิตน้ำประปาของเขตอุตสาหกรรมนั้นๆ ระดับการปนเปื้อนของ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาและน้ำประปาสำหรับบ้านเรือนมีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในน้ำดื่มบรรจุขวดพบว่ามีค่ามากกว่าในน้ำประปาสำหรับบ้านเรือน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง PFOA พบว่ามีค่ามากกว่าน้ำในแม่น้ำเจ้าพระยา แสดงให้เห็นว่าระบบการผลิตน้ำดื่มบรรจุขวดที่ใช้ในบ้านเราซึ่งเป็นระบบ Reverse osmosis (RO) ไม่สามารถกำจัด PFOS และ PFOA ในระดับความเข้มข้นน้อยๆ ได้ (trace level) (Takagi *et al.*, 2008) อีกทั้งยังมีแนวโน้มของการปนเปื้อนเพิ่มมากขึ้นด้วย



รูปที่ 16 การปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในน้ำประเภทต่าง ๆ

(5.8) การเปรียบเทียบการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาเมื่อเทียบกับแหล่งน้ำผิวดินในประเทศอื่น ๆ (Comparison of PFOS and PFOA contamination in Chao Phraya river and other surface water in other countries)

รูปที่ 17 แสดงความเข้มข้นเฉลี่ยเรขาคณิต (Geometric mean) ในตัวอย่างน้ำผิวดินที่ได้จากการศึกษาจากงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับน้ำผิวดินในประเทศเวียดนาม มาเลเซีย จีน ไต้หวัน สิงคโปร์ และญี่ปุ่น (Lien, 2007) พบว่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาจะมีค่าต่ำกว่าประเทศอื่นทุกประเทศยกเว้นเวียดนาม (เมืองฮานอย) แสดงให้เห็นว่าระดับการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA สอดคล้องกับระดับการพัฒนาของชุมชนและอุตสาหกรรม โดยจากกราฟจะเห็นได้ว่าการปนเปื้อนของ PFOA ในประเทศสิงคโปร์และญี่ปุ่น (เมืองโอซาก้า) จะมีค่าค่อนข้างสูงมากเมื่อเทียบกับแม่น้ำบางปะกง (70 เท่า) และแม่น้ำเจ้าพระยา (17 เท่า) ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่ามีการใช้ PFOS และ PFOA อย่างต่อเนื่องในประเทศที่พัฒนาแล้วมากกว่าประเทศที่กำลังพัฒนา



รูปที่ 17 การปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในน้ำผิวดินเทียบกับประเทศอื่น ๆ

(6) สรุปผลการทดลอง

จากผลการสำรวจการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่างตั้งแต่จังหวัด ปทุมธานี นนทบุรี กรุงเทพมหานคร และ สมุทรปราการ ทั้งหมด 6 ครั้ง 31 จุดเก็บตัวอย่าง ผนวกกับการสำรวจและเก็บตัวอย่างในแม่น้ำบางปะกง น้ำดื่ม น้ำประปา น้ำเสียอุตสาหกรรม รวมจำนวนตัวอย่างทั้งหมดกว่า 300 ตัวอย่าง และการตรวจวัดด้วยเทคนิค วิธีการสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction) ผนวกกับเทคนิคการแยกชนิด และวิเคราะห์สารด้วยน้ำหนักโมเลกุลของสาร (LC-MS/MS) ในห้องปฏิบัติการสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

(1) ปริมาณการปนเปื้อนในแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง: ตรวจพบการปนเปื้อนในทุกตัวอย่าง โดยมีความเข้มข้น <math>< LOQ - 20.1 \text{ ng/L}</math> สำหรับ PFOS และ $0.7 - 20.4 \text{ ng/L}$ สำหรับ PFOA ที่ค่าเฉลี่ย 1.70 และ 3.76 ng/L สำหรับ PFOS และ PFOA ตามลำดับ พบว่าความเข้มข้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจากต้นแม่น้ำไปตามการไหลของลำน้ำจนถึงท้ายน้ำ โดยพบความเข้มข้นสูงสุดที่บริเวณท่าเรือกรุงเทพมหานคร และพบความเข้มข้นสูงในบริเวณใจกลางของกรุงเทพมหานคร และบริเวณโดยรอบ ซึ่งอาจจะเป็นไปได้ว่ามีแหล่งของโรงงานอุตสาหกรรม หรือชุมชนจำนวนมากในบริเวณนี้เป็นเหตุให้เกิดการปนเปื้อนสะสม

(2) ผลกระทบจากลักษณะการใช้พื้นที่: เมื่อเปรียบเทียบการปนเปื้อนของ PFOA ระหว่างต้นน้ำและท้ายน้ำจะพบการปนเปื้อนเพิ่มขึ้นตามลำน้ำ และพบมากที่สุดที่บริเวณท้ายน้ำซึ่งอยู่ใจกลางเมืองกรุงเทพมหานคร โดยมีความสัมพันธ์กับลักษณะพื้นที่ที่อยู่อาศัยและพาณิชยกรรม และ อุตสาหกรรมที่มีอยู่มากในบริเวณนี้ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างฝั่งตะวันตกและตะวันออกของแม่น้ำเจ้าพระยาจะพบว่าลักษณะการใช้พื้นที่มีผลกระทบต่อค่าการปนเปื้อนของ PFOA อย่างชัดเจนโดยพบว่าฝั่งตะวันออกซึ่งมีลักษณะการใช้พื้นที่บริเวณโดยรอบแม่น้ำเจ้าพระยาเพื่ออยู่อาศัยและพาณิชยกรรม และเพื่ออุตสาหกรรมจะพบค่าการปนเปื้อนสูงกว่าอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับจุดเก็บตัวอย่างในฝั่งตะวันตกซึ่งมีลักษณะการใช้พื้นที่เพื่อการเกษตรเป็นหลัก

(3) ผลกระทบจากฤดูกาล: ค่าความเข้มข้นของ PFOA มีการเปลี่ยนแปลงที่ค่อนข้างสัมพันธ์กับฤดูกาล ในขณะที่ PFOS ความสัมพันธ์กับฤดูกาลไม่ชัดเจน

(4) ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA กับดัชนีชี้วัดคุณภาพน้ำพื้นฐาน: พบว่าเมื่อน้ำตัวอย่างในแม่น้ำมีความสกปรกมาก ก็จะมีแนวโน้มที่จะพบการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในปริมาณที่มากตามไปด้วย โดยพบความสัมพันธ์ในเชิงบวกกับแอมโมเนียไนโตรเจน ค่าการนำไฟฟ้า สำหรับ DO และ BOD ซึ่งมักใช้เป็นดัชนีชี้วัดความสกปรกในลำน้ำนั้นพบเห็นว่ามีความสัมพันธ์เล็กน้อยพอให้เห็นว่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA นั้นมักจะมาพร้อมกับความสกปรกของน้ำ แต่ไม่พบว่ามีสัมพันธ์กับค่าฟอสฟอรัสทั้งหมด

(5) รูปแบบสัดส่วนการปนเปื้อนของ PFCs 10 ชนิด (PFOS, PFOA, PFPA, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA และ PFHxS): รูปแบบการปนเปื้อนของ PFCs แต่ละชนิดมีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดเจนในแต่ละประเภทของน้ำตัวอย่างเปรียบเทียบระหว่างน้ำเสีย น้ำในแม่น้ำ น้ำประปา และ น้ำMilliQ ผลที่ได้พบว่า ในน้ำประปามีการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA เป็นหลัก หากเปรียบเทียบกับสัดส่วนที่พบในแม่น้ำเจ้าพระยาซึ่งเป็นแหล่งน้ำที่ใช้ในการผลิตน้ำประปา พบว่ามีการปนเปื้อนของ PFCs หลากหลายชนิดซึ่งแสดงให้เห็นถึงรูปแบบสัดส่วนความเข้มข้นของ PFCs ที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนระหว่างน้ำในแม่น้ำและน้ำประปา ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดการเปลี่ยนรูปของสารตั้งต้น (precursor) ในแหล่งน้ำไปเป็น PFOS และ PFOA ระหว่างกระบวนการบำบัดน้ำในโรงผลิตน้ำประปา

(6) การเปรียบเทียบการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาเมื่อเทียบกับแหล่งน้ำผิวดินในประเทศอื่น ๆ: พบว่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาจะมีค่าต่ำกว่าน้ำผิวดินในประเทศมาเลเซีย จีน ไต้หวัน สิงคโปร์ และญี่ปุ่น แต่มีค่าสูงกว่าในประเทศเวียดนาม แสดงให้เห็นว่าระดับการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA สอดคล้องกับระดับการพัฒนาของชุมชนและอุตสาหกรรม

(7) ข้อเสนอแนะสำหรับการวิจัยในอนาคต

จากผลการทดลองทำให้ทราบถึงการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแหล่งน้ำธรรมชาติมีผลกระทบและสอดคล้องกับระดับการพัฒนาของชุมชนและอุตสาหกรรม การปนเปื้อนในอุตสาหกรรมเป็นแหล่งที่สำคัญในการก่อให้เกิดการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในสิ่งแวดล้อม รวมถึงวิธีการในการบำบัดน้ำและน้ำเสียที่ใช้อยู่ในปัจจุบันไม่มีความสามารถในการบำบัด PFOS และ PFOA ดังนั้นข้อเสนอแนะสำหรับการวิจัยในอนาคตจึงสรุปได้ดังนี้

1. พัฒนารูปแบบการบำบัดน้ำและน้ำเสียที่ปนเปื้อน PFOS และ PFOA โดยควรทำการทดลองในน้ำเสียที่เกิดขึ้นจริง เพราะการทดลองในน้ำเสียสังเคราะห์มีการดำเนินการวิจัยไปพอสมควรแล้วในต่างประเทศ
2. ศึกษาการปนเปื้อนในน้ำเสียอุตสาหกรรมที่คาดว่าเป็นแหล่งการปนเปื้อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในโรงงานขนาดกลางและขนาดเล็ก (SMEs)
3. ศึกษาเพิ่มเติมเพื่อหาพารามิเตอร์หรือดัชนีคุณภาพน้ำอย่างง่ายที่สามารถใช้ทำนายการปนเปื้อน PFOS และ PFOA
4. ศึกษาและประเมินความเสี่ยง (Risk assessment) ของ PFOS และ PFOA ที่อาจเกิดขึ้นกับสุขภาพของคนในชุมชน

(8) เอกสารอ้างอิง

- Atkinson, C., Blake, S., Hall, T., Kanda, Rakesh., Rumsby, P., (2008). Survey of the prevalence of Perfluorooctane Sulphonate (PFOS), Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and related compounds in drinking water and their sources, WRc Ref: DEFRA 7585
- Berger, U., Jamberg, U., Kallenborn, R., (2004). Perfluorinated Alkylated substances (PFAS) in the European Nordic environment, Organohalogen Compounds, vol.66, pp.4046-4052.
- Gyles Randall, Dave Mulla, George Rehm, Lowell Busman, John Lamb, and Michael Schmitt (2002), Phosphorus transport to and availability in surface waters, University of Minnesota. Retrieved August 20, 2011, <http://www.extension.umn.edu/distribution/cropsystems/DC6796.html>
- Harada K, Koizumi A, Saito N, Inoue K, Yoshinaga T, Date C, et al 2006. Historical and geographical aspects of the increasing perfluorooctanoate and Perfluorooctane Sulfonate contamination in human serum in Japan. Chemosphere 2006
- International POPs Elimination Network 2009, New / Candidate POPs, available online: <http://www.ipen.org/ipenweb/poprc/newpops.html>
- K.B. Suwanna, N. Boontanon, C. Kunacheva, C. Musirat, S. Fujii and B.R. Shivakoti, (2008), Perfluorinated Compounds (PFCs) in Industrial Discharges and Central Wastewater Treatment Plants, Proceeding of International Symposium on Environmental Management (iSEM 2008), 22-23 September, 2008, Nakhon Nayok, Thailand

- Lien, N.P.H., (2007). Study on distribution and behavior of PFOS (Perfluorooctane Sulfonate) and PFOA (Perfluorooctanoate) in water environment, PhD Dissertation, Kyoto University, 143 pp.
- Nozoe, M., Fujii, S., Hu, J., Tanaka, S. (2008). Behavior of Perfluorinated Organic Compounds in Several Wastewater Treatment Plants, *Advances in Asian Environ. Eng.*, vol. 7(1), pp. 41 – 46.
- OECD 2002, Hazard assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its salt. Environmental Directorate, Organization for Economic Co-operation and Development, ENV/JM/RD (2002)17/Final. JT00135607, Brussels
- Olsen GW, Huang HY, Helzlsouer KJ, Hansen KJ, Butenhoff JL, Mandel JH 2005. Historical comparison of Perfluorooctane Sulfonate and other fluorochemicals in human blood. *Environ Health Perspect.* 2005; 113(5): 539-45
- Saito N., Harada K., Inoue K., Sasaki K, Yoshinaga T., & Koizumi A. 2004 Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan, *Journal of Occupational Health*, 46, 49-59.
- Sinclair E., Taniyasu S., Yamashita N. & Kannan K. 2004 Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in Michigan and New York waters. *Organohalogen Compd.* 66, 4069-4073.
- Sinclair, E., Kannan, K. (2006). Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants, *Environ Sci Technol*, vol.40(5), pp. 1408 – 1414.
- So MK, Yamashita N, Taniyasu S, Jiang Q, Giesy JP, Chen K, et al 2006. Health risks in infants associated with exposure to perfluorinated compounds in human breast milk from Zhoushan, China *Environ Sci Technol.* 2006; 40(9): 2924-9.
- Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Mimura, M., Watanabe, I., Tanabe, S., Kannan, K. (2008). "Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan". *Chemosphere*, vol.72, pp.1409-1412.
- U.S.EPA 2002 Revised draft hazard assessment of perfluorooctanoic acid and its salts. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Risk Assessment Division, Washington DC.
- Wlochowicz, A.; Stelmasiak, E. (1983). Change in thermal properties of wool after treatment with liquid ammonia. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 26 (1): 17. doi:10.1007/BF01914084
- กรมควบคุมมลพิษ (2537), มาตรฐานคุณภาพน้ำผิวดิน, Retrieved August 20, 2011, http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_water05.html
- มันสิน ตัณฑุลเวศม์ (2551), คู่มือวิเคราะห์คุณภาพน้ำ, พิมพ์ครั้งที่ 5, บริษัท แชน อี. 68 แลป จำกัด,

(9) Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

(9.1) ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ ในรายงานการประชุมวิชาการนานาชาติและระดับชาติ (เอกสารแนบท้ายในภาคผนวก)

วารสารวิชาการระดับนานาชาติ

Suwanna Kitpati Boontanon, Chinagarn Kunacheva, Narin Boontanon, Natchuda Musirat, Shigeo Fujii. Occurrence of Perfluorooctane Sulfonate in the Water Environment of Bangkok, Thailand, Submitted to *Journal of Environmental Engineering*, 2012 (In review)

Chinagarn Kunacheva, **Suwanna Kitpati Boontanon**, Shigeo Fujii, Shuhei Tanaka, Chanatip Musirat, Chattakarn Artsalee, Thana Wongwattana. Contamination of Perfluorinated Compounds (PFCs) in Chao Phraya River and Bangpakong River, *Water Science and Technology*, Vol.60, No.4, p. 975-982, 2009

การประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

Suwanna Kitpati Boontanon, Chinagarn Kunacheva, Chanatip Musirat, Narin Boontanon, Binaya Raj Shivakoti, Shigeo Fujii and Shuhei Tanaka. (2009), New POPs: Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Contamination in Water System of Bangkok, Thailand, *Proceeding of 2nd International Conference on Green and Sustainable Innovation 2009*, Chiang Rai, Thailand, 2-4 December 2009

Musirat N, **Suwanna K. B**, Kunacheva C, Boontanon N, and Fujii S. (2009), Contamination of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Industrial Wastewater and Removal Efficiency of Wastewater Treatment Plants, *Proceeding of 2nd International Conference on Green and Sustainable Innovation 2009*, Chiang Rai, Thailand, 2-4 December 2009

K.B. Suwanna, N. Boontanon, C. Kunacheva, C. Musirat, S. Fujii and B.R. Shivakoti, (2008), Perfluorinated Compounds (PFCs) in Industrial Discharges and Central Wastewater Treatment Plants, *Proceeding of International Symposium on Environmental Management (iSEM 2008)*, 22-23 September, 2008, Nakhon Nayok, Thailand

Chinagarn Kunacheva, **Suwanna Kitpati Boontanon**, Shigeo Fujii, Shuhei Tanaka, Chanatip Musirat, Chattakarn Artsalee, and Thana Wongwattana. (2008), Contamination of Perfluorinated Compounds (PFCs) in Chao Phraya River and Bangpakong River, Thailand,

Proceeding of 12th International Conference on Integrated Diffuse Pollution Management
(IWA DIPCON 2008), Khon Kaen, Thailand, 25-29 August 2008

การประชุมวิชาการระดับชาติ

Suwanna Kitpati Boontanon, Narin Boontanon, Chinagarn Kunacheva, Natchuda Musirat, Somrutai Poothong and Shigeo Fujii. (2010), PFOS/PFOA: Emerging Chemical Pollutants in Bangkok Water Environment, *Proceeding of the 15th National Convention on Civil Engineering*, Ubonratchathani, Thailand, 12-14 May 2010.

Natchuda Musirat, **Suwanna Kitpati Boontanon**, Narin Boontanon, Chinagarn Kunacheva, and Shigeo Fujii. (2010), Sources of PFOS and PFOA Contamination From Industrial Zones, *Proceeding of the 15th National Convention on Civil Engineering*, Ubonratchathani, Thailand, 12-14 May 2010.

Suwanna Kitpati Boontanon, Chinagarn Kuncheva, Chanatip Musirat, Shigeo Fujii, C. Visvanathan. (2009), Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) Polluted in the Lower Part of Chao Phraya River, *Proceeding of the 14th National Convention on Civil Engineering*, Nakhonratchasima, Thailand, 13-15 May 2009

Suwanna Kitpati Boontanon, Chinagarn Kuncheva, Narin Boontanon, Shigeo Fujii, Binaya Raj Shivakoti, Shuhei Tanaka. (2008), Contamination of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Industrial Wastewater, *Proceeding of the 13th National Convention on Civil Engineering*, Pattaya, Thailand, 6 pages, May 2008

(9.2) การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

(9.2.1) เชิงนโยบาย (มีการกำหนดนโยบายอิงงานวิจัย/เกิดมาตรการใหม่/เปลี่ยนแปลงระเบียบข้อบังคับ)

ได้รับเชิญเข้าร่วมแสดงความคิดเห็นในโครงการลด เลิกการใช้สารเคมีและวัตถุอันตรายภาคอุตสาหกรรม จัดโดยสถาบันสิ่งแวดล้อมอุตสาหกรรม และ สมาคมอุตสาหกรรมแห่งประเทศไทย ซึ่ง PFOS ถูกเลือกให้เป็น 1 ใน 9 ของสารที่อยู่ภายใต้โครงการ

(9.2.2) เชิงสาธารณะ (มีเครือข่ายความร่วมมือ/สร้างกระแสความสนใจในวงกว้าง)

หัวหน้าโครงการและทีมวิจัยได้มีความเชื่อมโยงทางวิชาการกับนักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ ดังนี้

ในประเทศ:

1. ศ.ดร. จงรัชต์ ผลประเสริฐ (Sirindhorn International Institute of Technology (SIIT))
2. Prof. C. Visvanathan (Asian Institute of Technology)
3. อ.ดร. นรินทร์ บุญตานนท์ (คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล)
4. ดร. วิลาสินี ศักดิ์เทวินทร์ (กรมควบคุมมลพิษ)

ต่างประเทศ:

1. Prof. Shigeo Fujii (Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University)
2. Assistant Prof. Shuhei Tanaka (Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University)
3. Dr. Norimitsu Saito (Research Institute for Environmental Sciences and Public Health of Iwate Prefecture)
4. Prof. Akio Koizumi (Department of Health and Environmental Sciences, Graduate School of Medicine, Kyoto University)
5. Dr. Kouji Harada (Department of Health and Environmental Sciences, Graduate School of Medicine, Kyoto University)

(9.2.3) เชิงวิชาการ (มีการพัฒนาการเรียนการสอน/สร้างนักวิจัยใหม่)

ในการดำเนินการวิจัยนี้ได้มีการพัฒนาเชิงวิชาการในหลายๆ ด้าน เนื่องจากในการดำเนินการวิจัยต้องใช้วิธีและเครื่องมือวัดขั้นสูงเพื่อตรวจสอบวัดสารที่มีความเข้มข้นในปริมาณน้อยมาก ซึ่งได้มีการถ่ายทอดเทคโนโลยีเหล่านี้ โดยการสอดแทรกในด้านการเรียนการสอนระดับปริญญาโทสาขาวิศวกรรมศาสตร์สิ่งแวดล้อมและทรัพยากรน้ำ มหาวิทยาลัยมหิดล และในการสร้างนักวิจัยใหม่โดยสามารถนำมาต่อยอดผลิตมหาบัณฑิตที่วิจัยเกี่ยวกับ PFOS และ PFOA จำนวน 3 คน (จบการศึกษาในปี 2554) และอยู่ในระหว่างทำวิจัยอีก 4 คน

Journal of Environmental Engineering

Occurrence of Perfluorooctane Sulfonate in the Water Environment of Bangkok, Thailand

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Full Title:	Occurrence of Perfluorooctane Sulfonate in the Water Environment of Bangkok, Thailand
Article Type:	Technical Paper
Corresponding Author:	Suwanna Kitpati Boontanon, Ph.D Mahidol University Phuttamonthon, Nakhon Pathom THAILAND
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	Mahidol University
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Suwanna Kitpati Boontanon, Ph.D
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Suwanna Kitpati Boontanon, Ph.D Chinagarn Kunacheva, Ph.D Narin Boontanon, Ph.D Natchuda Musirat, M.Eng Shigeo Fujii, Ph.D
Order of Authors Secondary Information:	
Abstract:	<p>Persistent organic pollutants (POPs) are organic substances that have characteristics of: persistence in the environment; transboundary movement, or the ability to travel long distances via air and water; toxicity; and bioaccumulation in living things. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) was added to the Stockholm Convention on POPs and was listed in the Annex B restrictions, with many exemptions to continue using PFOS, a toxic chemical that never breaks down. This study focused on the occurrence of PFOS in the water system of Bangkok, Thailand, including the Chao Phraya and Bang Pakong Rivers, tap water in industrial zones and residential areas, drinking water and industrial wastewater. Solid phase extraction (SPE) coupled with HPLC-ESI-MS/MS was used for the analysis of these compounds. PFOS was detected in most of water samples. The average concentration of PFOS in the Chao Phraya River (urban area) was 1.70 ng/L, while lower concentrations were detected in the Bang Pakong River (suburban area), residential tap water and bottled drinking water, with averages of 0.7 ng/L, 0.4 ng/L and 0.5 ng/L, respectively. Higher concentrations (an average of 25.1 ng/L) were found in industrial tap water, whose sources were from surface water near the industrial zones. Much higher concentrations were detected in industrial wastewater, with an average of 264.3 ng/L. These results indicated that industrial wastewater was one of the major sources of PFOS contamination in the water system of the city of Bangkok. This study provided data on the spatial occurrence and distribution of PFOS in the water environment of Bangkok and surrounding areas.</p>
Suggested Reviewers:	Hu JIANGYONG National University of Singapore esehujy@nus.edu.sg She is working on emerging contaminants detection and removal including PFOS Thammarat Koottatep Asian Institute of Technology thamarat@ait.ac.th

	He is an expert in environmental health and sanitation, water and wastewater treatment and management in Thailand
	Kouji Harada Department of Health and Environmental Sciences, Kyoto University kharada-hes@umin.ac.jp He is investigating PFOS and PFOA contamination in long term.
Opposed Reviewers:	

December 22, 2011

Dear Sir,

Subject: Submission of original manuscript entitled "Occurrence of Perfluorooctane Sulfonate in the Water Environment of Bangkok, Thailand"

Enclosed is a manuscript titled "Occurrence of Perfluorooctane Sulfonate in the Water Environment of Bangkok, Thailand" with 2,502-word count. We are pleased to submit this manuscript prepared by Suwanna Kitpati Boontanon, Chinagarn Kunacheva, Narin Boontanon, Natchuda Musirat, Shigeo Fujii for your perusal. In consultation with all the authors, I am submitting this work to get your possible consideration for publication in this journal.

In spite of growing concerns of PFOS contamination in water environment in developed countries, there is less research reports continuously investigated the PFOS occurrences to observe the seasonal and site effect in water environment of developing countries like Thailand. The submitted paper illustrates the occurrences of PFOS in various types of water: industrial wastewater, industrial tap water, residential tap water, drinking water, two rivers in urban and sub urban area. The study detected very high concentration in industrial wastewater more than 6000 ng/L, resulting PFOS contamination of tap water in industrial area was 100 times higher than in residential area. The surveys in Chao Phraya river were systematically investigated in 29 sampling sites for six times in dry and wet seasons for 3 years to understand its site and seasonal effect

The research results in this manuscript are expected to be an essential database of PFOS and PFOA contamination in water environment of Bangkok, Thailand and provide more information on site and seasonal effect to PFOS concentration.

We ensure that this article has not been submitted and published in any journal. This submission is to transfer the copyright from the author to the publisher.

Thank you in advance.

Sincerely yours,

Suwanna Kitpati Boontanon, Ph.D

Lecturer

Civil and Environmental Engineering Department,

Faculty of Engineering, Mahidol University,

Tel: +66 2 8892138 ext 6390 Fax: +66 2 8892138 ext 6390

E-mail address: egskp@mahidol.ac.th

1 Occurrence of Perfluorooctane Sulfonate in the Water Environment 2 of Bangkok, Thailand

3
4 Suwanna Kitpati Boontanon^{1,*}, Chinagarn Kunacheva², Narin Boontanon³,
5 Natchuda Musirat¹, Shigeo Fujii²

6
7 ¹ Faculty of Engineering, Mahidol University, 25/25 Phuttamonthon 4 Rd., Salaya,
8 Phuttamonthon, Nakhon Pathom 73170, Thailand

9 ² Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, Yoshida-Honmachi,
10 Sakyo-ku, Kyoto, 606-8510, Japan

11 ³ Faculty of Environment and Resource Studies, Mahidol University, 999 Phuttamonthon 4 Rd.,
12 Salaya, Phuttamonthon, Nakhon Pathom 73170, Thailand

13
14 *Corresponding author: egskp@mahidol.ac.th

15 Tel.: +66-2889-2138 ext. 6390; fax: +66-2889-2138 ext. 6388

16

17

18 **ABSTRACT**

19 Persistent organic pollutants (POPs) are organic substances that have characteristics of:

20 persistence in the environment; transboundary movement, or the ability to travel long distances

21 via air and water; toxicity; and bioaccumulation in living things. Perfluorooctane sulfonate

22 (PFOS) was added to the Stockholm Convention on POPs and was listed in the Annex B

23 restrictions, with many exemptions to continue using PFOS, a toxic chemical that never breaks

24 down. This study focused on the occurrence of PFOS in the water system of Bangkok, Thailand,

1 including the Chao Phraya and Bang Pakong Rivers, tap water in industrial zones and residential
2 areas, drinking water and industrial wastewater. Solid phase extraction (SPE) coupled with
3 HPLC-ESI-MS/MS was used for the analysis of these compounds. PFOS was detected in most of
4 water samples. The average concentration of PFOS in the Chao Phraya River (urban area) was
5 1.70 ng/L, while lower concentrations were detected in the Bang Pakong River (suburban area),
6 residential tap water and bottled drinking water, with averages of 0.7 ng/L, 0.4 ng/L and 0.5 ng/L,
7 respectively. Higher concentrations (an average of 25.1 ng/L) were found in industrial tap water,
8 whose sources were from surface water near the industrial zones. Much higher concentrations
9 were detected in industrial wastewater, with an average of 264.3 ng/L. These results indicated
10 that industrial wastewater was one of the major sources of PFOS contamination in the water
11 system of the city of Bangkok. This study provided data on the spatial occurrence and
12 distribution of PFOS in the water environment of Bangkok and surrounding areas.

13
14 *Keywords:* Chao Phraya River; Drinking water; Industrial wastewater; PFOS; PFOA; Tap water

15 16 **1. Introduction**

17
18 Perfluorinated compounds (PFCs), especially perfluorooctane sulfonate (PFOS) and
19 perfluorooctanoic acid (PFOA), are chemicals of concern in the 21st century. Due to their
20 abilities to repel both water and oil, and because they possess chemical and thermal stability,
21 they have been used in numerous applications (Kissa, 2001; Schultz *et al.*, 2003) including stain
22 repellents, corrosion inhibitors, surfactants, fire-fighting foams, and photolithographic film
23 (Giesy and Kannan, 2002). PFOS and PFOA have drawn the most attention because they have
24 been demonstrated to be the most abundant PFCs in environmental samples, and are regarded as
25 the terminal degradation end-products. PFOS was added to the Stockholm Convention on POPs

1 and listed in the Annex B restrictions, with many exemptions to continue using PFOS, a toxic
2 chemical that never breaks down (International POPs Elimination Network, 2011).

3 Along with the rapid urbanization and industrialization in the Bangkok metropolitan area,
4 a wide range of chemicals are still being manufactured and widely used, including PFOS. In
5 recent years, a number of researchers have reported the presence of PFOS in significant
6 concentrations in the water environments of several countries, including Japan, the United States,
7 Germany and Italy (Nakayama *et.al.*, 2007; Lien *et.al.*, 2008; Becker *et.al.*, 2008; Loos *et.al.*,
8 2008). Little information is available on PFOS concentrations in Thailand. The objective of this
9 study was to determine the occurrence of PFOS in the greater metropolitan Bangkok water
10 system, including the Chao Phraya and Bang Pakong Rivers, tap water, bottled drinking water
11 and industrial wastewater in the city and surrounding areas.

12

13 **2. Materials and methods**

14

15 *2.1. Sampling areas*

16

17 Field surveys were conducted of the Chao Phraya River, Bang Pakong River, residential
18 tap water, and ten industrial zones (IZ1–IZ10) in Bangkok city and surrounding areas, as shown
19 in Fig. 1. Samples were collected from 29 sampling sites on the mainstream and tributaries in the
20 lower part of the Chao Phraya River on: Dec. 6, 2006 (only from the mainstream); September 19,
21 2007; May 26, 2008; August 4, 2008; November 24, 2008; and July 20, 2009. The numbers of
22 samples collected on each occasion were 13, 23, 15, 15, 15 and 15, respectively. Twelve
23 sampling sites on the mainstream of the Bang Pakong River were investigated on December 7,
24 2007. Additionally, from December 2007 to October 2008, 118 samples were collected from
25 wastewater discharges of selected industries, as well as samples of the influents, aeration and

1 effluents of central wastewater treatment plants (WWTPs). Tap water samples from each
2 industrial zone were also collected.

3 Residential tap water and bottled drinking water from different locations around the city
4 of Bangkok (14 samples of each type of water) were collected during January 27–29, 2009.

6 2.2. *Sample collection*

7
8 Teflon bottles and any suspected fluoropolymer materials were avoided throughout the
9 analysis. Plastic buckets or stainless steel containers were used for sample collection, and
10 samples were stored in PET bottles. Samples were extracted within 24 h after collection.

12 2.3. *Sample extraction*

13
14 Water samples (1–2 L) firstly were filtered with a glass fiber filter (GF/B, Whatman), and
15 then proceeded to solid-phase extraction (SPE). The filtrate was loaded onto a Presep-C Agri
16 (C18) cartridge (Wako Pure Chemical Industries, Japan), which was conditioned with methanol
17 followed by Milli-Q water (Saito *et.al.*, 2003). The cartridge was then dried, eluted by HPLC-
18 grade methanol, evaporated to dryness with nitrogen gas, and reconstituted into 40% HPLC-
19 grade acetonitrile for HPLC-ESI-MS/MS measurement.

21 2.4. *Instrumental analysis and quantification*

22
23 High performance liquid chromatography (HPLC), using an Agilent 1200SL HPLC
24 interfaced with a triple quadrupole Agilent 6400 MS/MS system (Agilent Technologies, Japan),
25 was applied to detect water samples in the electrospray negative ionization mode (ESI). Extract
26 (10 μ L) was injected into a 2.1 \times 100 mm (5 μ m) Agilent Eclipse XDB-C18 column. Mobile

1 phase consisted of (A) 5 mM ammonium acetate in ultrapure water (HPLC grade), and (B) 100%
2 acetonitrile (HPLC grade). At a flow rate of 0.25 mL/min, the separation process started with an
3 initial condition of 30% (B), increased to 50% (B) at 16.5 min, then to 70% (B) at 16.6 min, was
4 held at 70% (B) for 3.4 min, went up to 90% (B) at 21 min, was kept at 90% (B) for 1 min, and
5 then ramped down to 30% (B). The analysis procedure is shown in Fig. 2.

6

7

8 2.5. Method validation

9

10 Potassium salts of PFOS (95% purity) and PFOA (98% purity) (Wako Pure Chemical
11 Industries, Japan) were used to prepare standard solutions. Calibration curves in HPLC solvent
12 proved the linearity of seven points covering 0.05 to 25 µg/L with determination coefficients
13 (R^2) > 0.999. The limit of detection (*LOD*) for HPLC-ESI-MS/MS was defined as a
14 concentration with a signal-to-noise ratio (*S/N*) equal to 3:1. Practically, the limit of
15 quantification (*LOQ*) was used for quantifying the analyte, which was defined by *S/N* equal to
16 10:1 [9]. The *LOQ* of PFOS and PFOA were 0.04 and 0.03 ng/L, respectively. The *LOD* for
17 both PFOS and PFOA was 0.01 ng/L

18

19 3. Results and discussion

20

21 3.1. Occurrence of PFOS and PFOA in the Chao Phraya River and Bang Pakong River

22

23 The lower part of the Chao Phraya River (urban area) and the Bang Pakong River
24 (suburban area) – the main surface water sources of central Thailand – were monitored for PFOS
25 and PFOA contamination. Figure 3 and Table 1 show the average concentrations of PFOS and
26 PFOA along the Chao Phraya River. PFOS and PFOA were detected in all samples. The

1 concentrations varied in a range of <LOQ - 20.1 ng/L for PFOS and 0.7–20.4 ng/L for PFOA,
2 with averages of 1.70 and 3.76 ng/L for PFOS and PFOA, respectively. The concentrations
3 gradually increased from the upstream areas to the river outlet. The highest concentrations were
4 found at the port area, where the water was combined with discharge from one of Bangkok's
5 WWTPs. In addition, samples with high concentrations were mainly found in Bangkok down to
6 the river outlet, which implies the existence of contamination sources. In the Bang Pakong River,
7 lower concentrations were observed than in the Chao Phraya River, with an average of 0.7 ng/L
8 for both PFOS and PFOA. Maximum concentrations were 1.7 ng/L for PFOS and 1.2 ng/L for
9 PFOA. PFOS and PFOA contamination was detected in only 58% of the samples. These results
10 indicated that urbanization has a significant effect on water contamination by PFOS and PFOA.

11

12 3.2. Effect of season

13

14 Figure 4 shows the average concentrations of PFOS and PFOA at different sampling
15 times, representing the dry and wet seasons. No seasonal variations were apparent for PFOS,
16 while PFOA levels showed a seasonal effect. Similar results have also been observed in England
17 and Wales (Atkinson *et.al.*, 2008). Moreover, PFOA levels were higher than those of PFOS. The
18 predominance of PFOA in water and its seasonal effect might possibly be due to its higher water
19 solubility than PFOS (Berger *et.al.*, 2004).

20

21 3.3. PFOS concentrations in different types of water

22

23 PFOS concentrations in different types of water are shown in Fig. 5. The highest
24 concentration was observed in industrial wastewater samples, with an average of 264.3 ng/L
25 (maximum: 6,199.8 ng/L). The average concentration in tap water collected from industrial
26 zones was up to 69-fold higher than samples from residential zones. PFOS was a contaminant in

1 tap water from industrial zones because most of the industrial zones were using the nearby
2 surface water, which received the treated industrial wastewater, as their water sources for tap
3 water production. Tap water from residential areas presented the lowest PFOS concentration,
4 with a maximum level at 1.1 ng/L; this is approximately four times lower than water samples
5 from the Chao Phraya River, which is the main water resource for Bangkok. In Thailand, bottled
6 drinking water, in most cases, is produced by reverse osmosis (RO), ozonation and/or UV
7 disinfection systems. The results show that PFOS concentration in bottled drinking water was
8 slightly higher than in residential tap water, suggesting that these advanced treatment processes
9 were not effective in removing trace levels of PFOS (Takagi *et.al.*, 2008).

10

11 3.4. Comparison of contamination in other countries

12

13 Figure 6 shows the geometric mean of PFOS and PFOA concentrations in river samples
14 in Bangkok compared with those of other countries (Japan, Singapore, Taiwan, China, Malaysia
15 and Vietnam) (Lien, 2007). PFOS and PFOA contamination of the surface water in Thailand was
16 present in lower levels compared to other countries, except Vietnam (Hanoi), reflecting the effect
17 of urbanization on the level of contamination. In developed countries like Japan (Osaka) and
18 Singapore, PFOA concentrations were much higher than elsewhere in the region, especially the
19 Bang Pakong River (up to 70-fold lower) and the Chao Phraya River (up to 17-fold lower).
20 PFOS concentrations in the Chao Phraya River were five-fold lower than the Yodo River in
21 Osaka, Japan. This indicated that the usage of PFOS and PFOA in developed countries is higher
22 than in developing countries.

23

24 4. Conclusion

25

1 The results from this study provided an overview of the occurrence and distribution of
2 PFOS and PFOA in different types of water in the Bangkok metropolitan area, including surface
3 water, tap water, drinking water and industrial wastewater. The highest concentration was
4 observed in industrial wastewater samples. The concentration of PFOS in tap water collected
5 from industrial zones was much higher than in samples from residential zones. This reflects the
6 contamination of surface waters near industrial zones by treated industrial wastewater; these
7 contaminated surface waters are then used as water sources for tap water production. PFOS
8 concentration in bottled drinking water was slightly higher than in residential tap water.
9 Concentrations of PFOS and PFOA in Bangkok surface water were lower than those reported in
10 developed countries such as Japan and Singapore. PFOS and PFOA were detected in most
11 samples collected, indicating their ubiquitous presence in the water system of Bangkok.

12

13 **Acknowledgements**

14

15 This research was supported by the New Energy and Industrial Technology Development
16 Organization (NEDO, Fund No. 0410005), and by the Thailand Research Fund (Contract No.
17 MRG5080281).

18

19 **References**

20

- 21 Kissa, E. (2001). *Fluorinated surfactants and repellents*, 2nd ed. Marcel Dekker, New York.
- 22 Schultz, M.M., Barofsky, D.F., Field, J.A. (2003). Fluorinated alkyl surfactants. *Environmental*
23 *Engineering Science* 20, 487–501.
- 24 Giesy, J.P., Kannan, K. (2002). Perfluorochemical surfactants in the environment.
25 *Environmental Science & Technology* 36, 146a–152a.

1 International POPs Elimination Network (2011). New/Candidate POPs. Available online:
2 <http://www.ipen.org/ipenweb/poprc/newpops.html>

3 Lien, N.P.H., Fujii, S., Tanaka, S., Nozoe, M., Tanaka, H. (2008). Contamination of
4 perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in surface water of the
5 Yodo River basin (Japan). *Desalination* 226, 338–347.

6 Nakayama, S., Strynar, M.J., Helfant, L., Egeghy, P., Ye, X., Lindstrom, A.B. (2007).
7 Perfluorinated compounds in the Cape Fear Drainage Basin in North Carolina. *Environmental*
8 *Science & Technology* 41, 5271–5276.

9 Becker, A.M., Gerstmann, S., Frank, H. (2008). Perfluorooctane surfactants in waste-waters, the
10 major source of river pollution. *Chemosphere* 72, 115–121.

11 Loos, R., Locoro, G., Huber, T., Wollgast, J., Christoph, E.H., de Jager, A., Gawlik, B.M.,
12 Hanke, G., Umlauf, G., Zaldivar, J.M. (2008). Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and
13 other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy. *Chemosphere*
14 71, 306–313.

15 Saito N., Sasaki K., Nakatome K., Harada K., Yoshinaga T., Koizumi A. (2003). Perfluorooctane
16 sulfonate concentrations in surface water in Japan. *Archives of Environmental Contamination*
17 *and Toxicology* 45(2), 149–158.

18 Atkinson, C., Blake, S., Hall, T., Kanda, R., Rumsby, P. (2008). *Survey of the prevalence of*
19 *perfluorooctane sulphonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and related compounds*
20 *in drinking water and their sources.* (WRc Ref: DEFRA 7585/14612-0.) WRc, Swindon, UK.

21 Berger, U., Järnberg, U., Kallenborn, R. (2004). Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in
22 the European Nordic environment. *Organohalogen Compounds* 66, 4046–4052.

23 Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Mimura, M., Watanabe, I., Tanabe,
24 S., Kannan, K. (2008). Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap
25 water from Osaka, Japan. *Chemosphere* 72, 1409–1412.

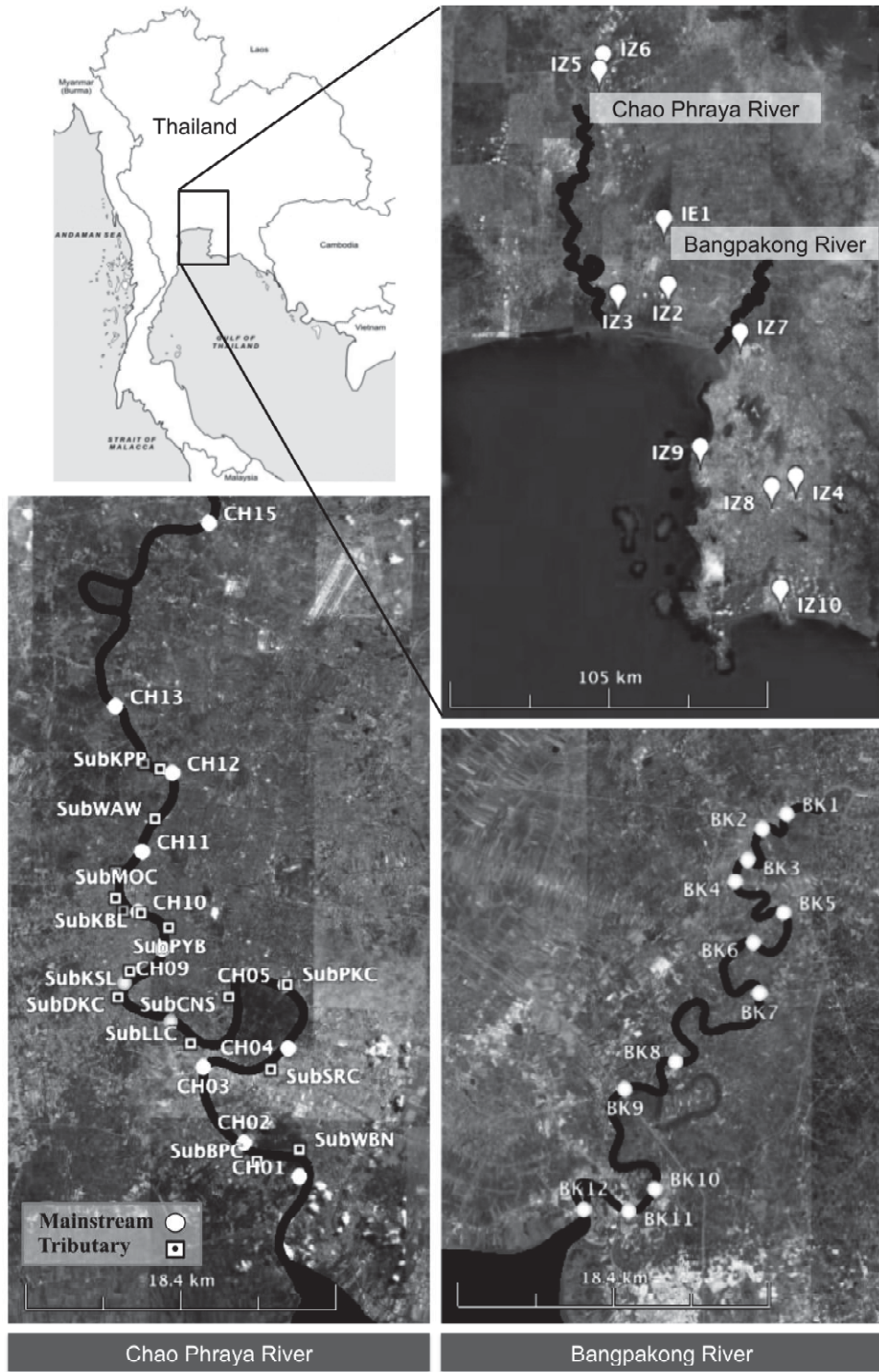
1 Lien, N.P.H. (2007). Study on distribution and behavior of PFOS and PFOA in water
2 environment. Doctoral thesis, Kyoto University, Japan.

3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26

1 Table 1: PFOS and PFOA concentration in mainstream and tributary of Chao Phraya river

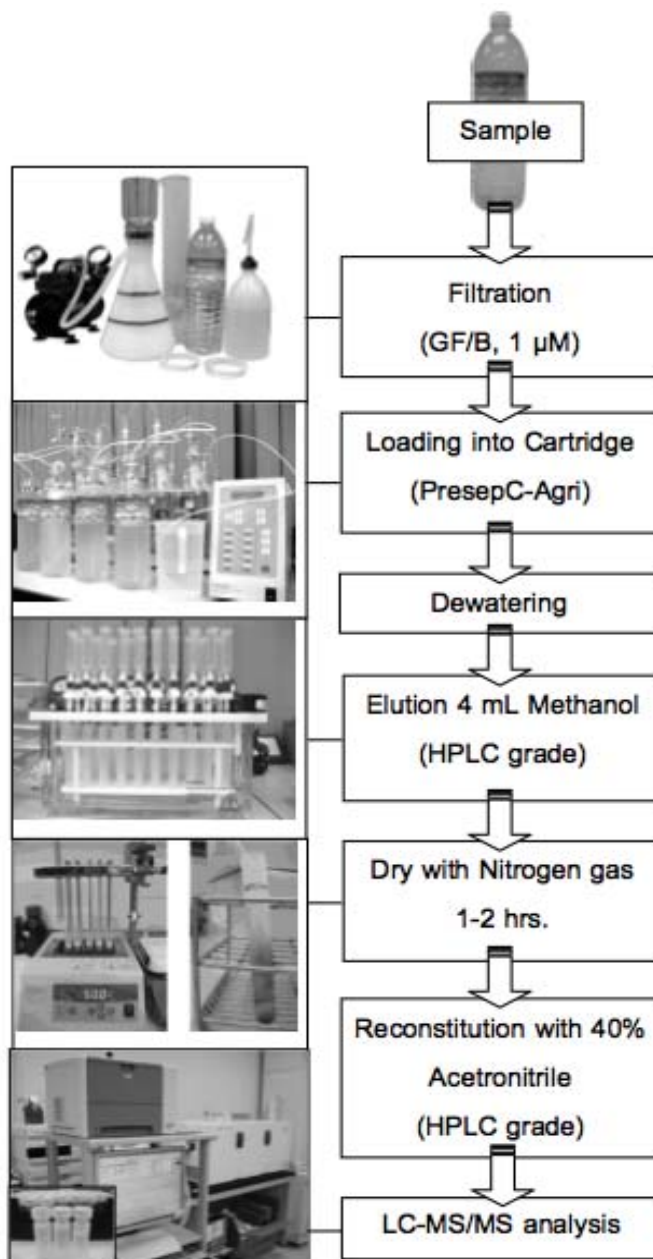
Sampling Sites	PFOA (ng/L)		PFOS (n/gL)	
	Average	(min - max)	Average	(min - max)
CH13	3.54	(2.89-4.20)	1.44	(1.05-1.84)
SubBKC	1.58	(0.68-2.37)	0.44	(0.16-0.95)
CH12	2.50	(0.89-5.58)	0.77	(<LOQ-1.43)
CH11	4.02	(2.99-5.05)	1.62	(1.46-1.78)
SubBNC	1.87	(0.87-3.20)	0.58	(<LOQ -1.32)
SubMOC	1.91	(1.07-2.63)	0.30	(0.10-0.46)
SubBYC	3.56	(0.94-10.33)	0.35	(<LOQ -0.54)
CH10	2.20	(1.07-3.52)	0.70	(0.07-1.26)
CH09	2.92	(2.43-3.41)	1.72	(1.43-2.01)
CH08	2.99	(1.27-5.57)	0.84	(<LOQ -2.00)
SubDKC	1.45	(0.68-2.82)	0.25	(0.04-0.48)
CH07	4.01	(3.25-4.78)	2.15	(1.73-2.58)
SubLLC	1.84	(0.93-3.98)	0.34	(<LOQ -0.58)
CH05	3.83	(1.08-9.83)	2.41	(0.06-7.81)
SubPKC	3.79	(0.93-7.55)	5.58	(1.45-9.71)
CH04	12.03	(3.66-20.41)	2.09	(1.74-2.44)
SubSRC	7.60	(1.16-15.87)	8.49	(2.13-20.05)
CH03	3.70	(1.01-10.05)	1.27	(0.06-2.8)
CH02	6.22	(4.57-7.87)	1.94	(1.68-2.21)
SubBPC	2.77	(1.41-5.48)	1.22	(<LOQ -2.1)
CH01	4.61	(1.22-9.48)	1.25	(0.08-2.85)
Average ± SD	3.76 ± 2.42		1.70 ± 1.95	

<LOQ = lower than Limit of Quantification



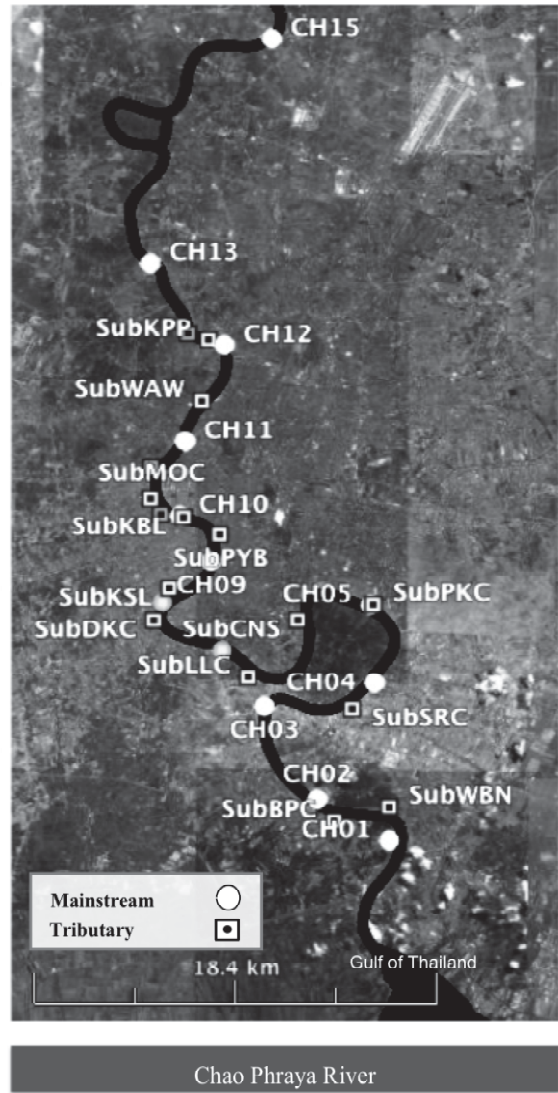
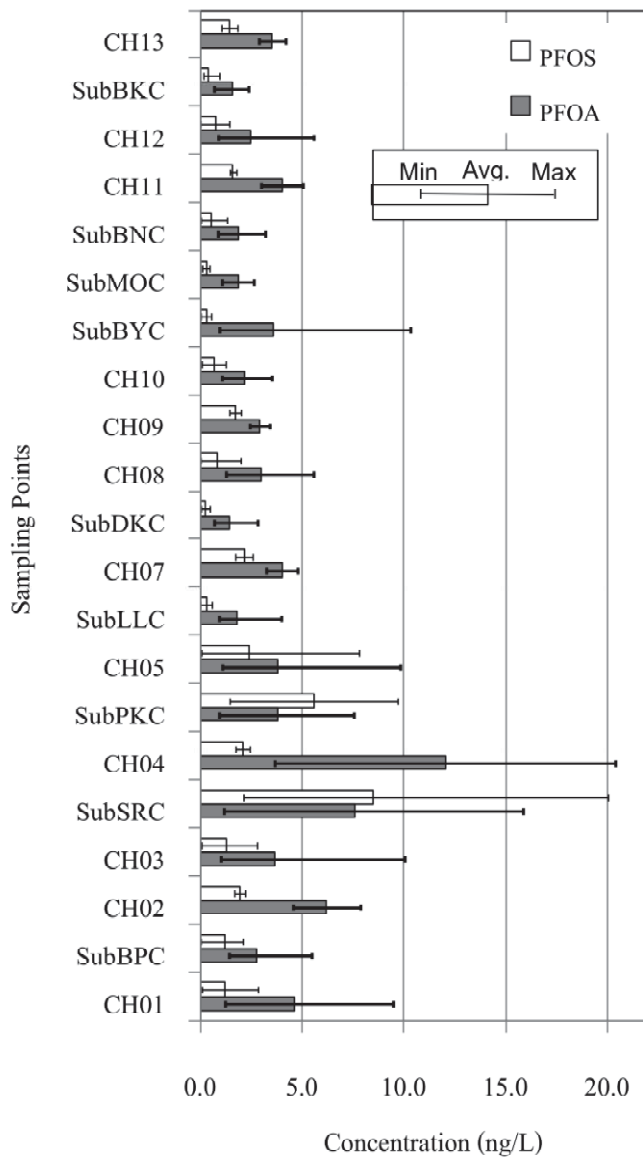
1
2
3

Figure 1: Sampling Points



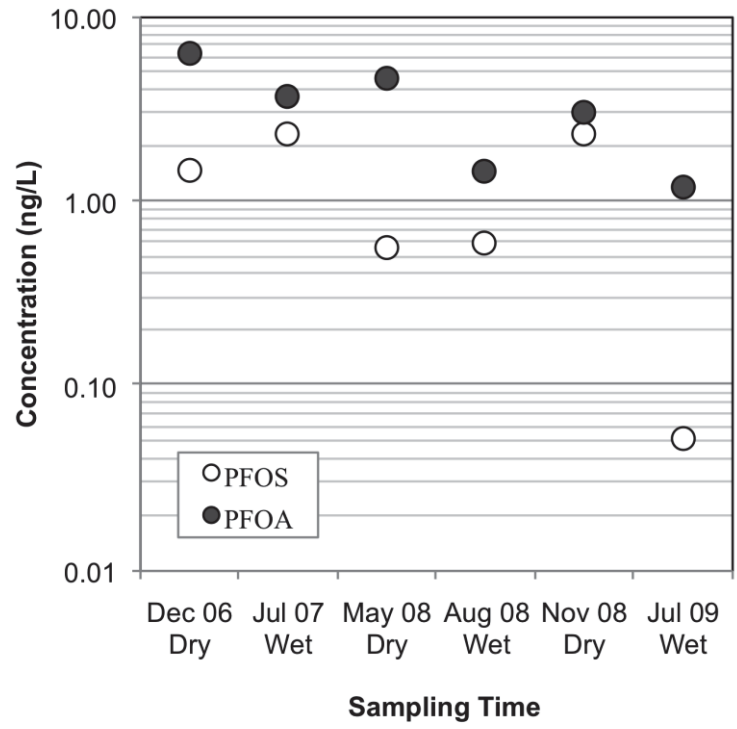
1
2
3
4
5
6
7
8

Figure 2: PFOS and PFOA analytical procedure



1
2
3
4
5
6
7
8
9

Figure 3: PFOS and PFOA concentration in the lower part of Chao Phraya River



1

2

Figure 4: PFOS and PFOA concentration in 6 sampling times for dry and wet season

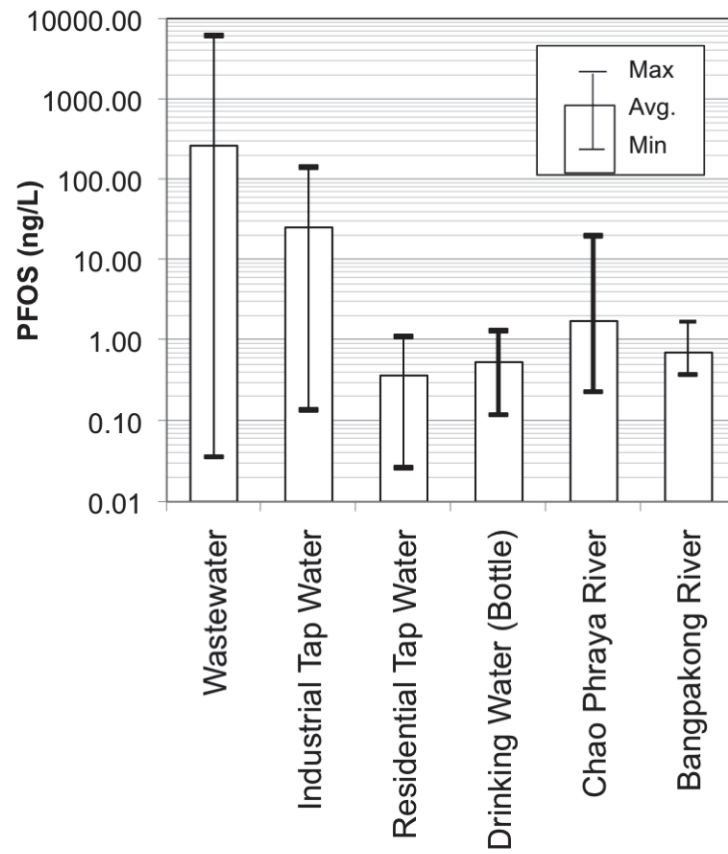
3

4

5

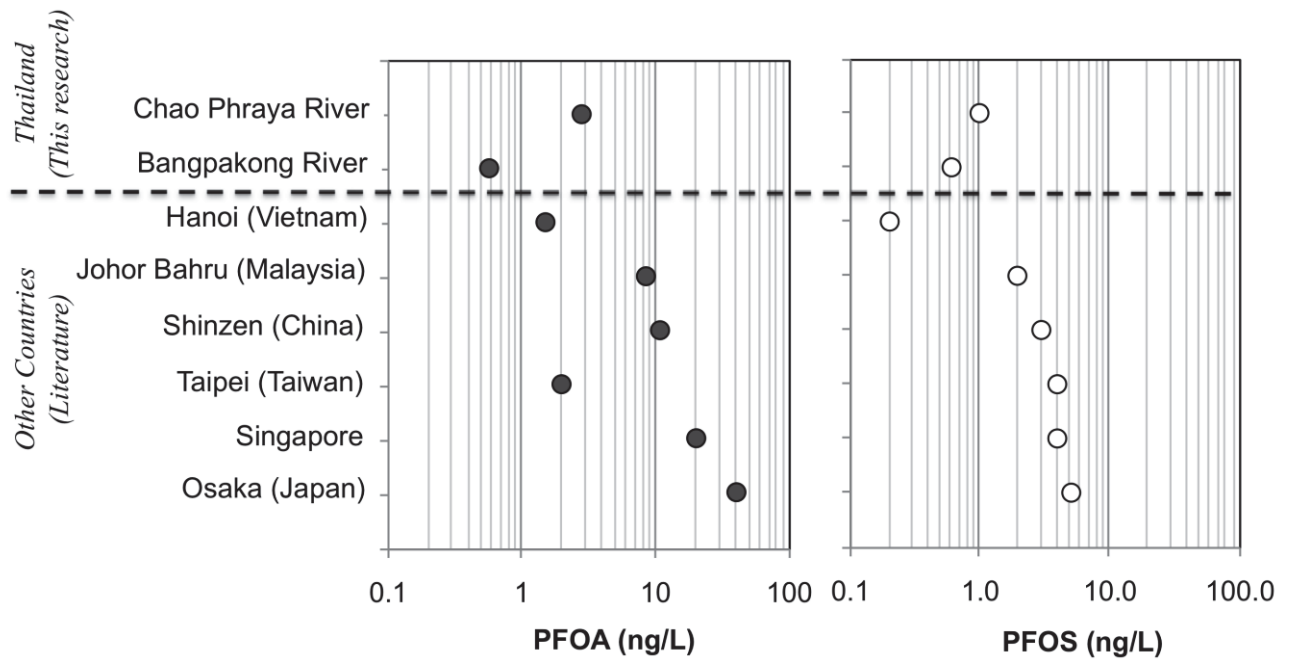
6

7



1
2
3
4
5
6
7
8
9

Figure 5: PFOS concentration in different water types



1
2
3

Figure 6: Comparison of PFOS and PFOA concentration with other countries

Contamination of perfluorinated compounds (PFCs) in Chao Phraya River and Bangpakong River, Thailand

Chinagarn Kunacheva, Suwanna Kitpatii Boontanon, Shigeo Fujii, Shuhei Tanaka, Chanatip Musirat, Chattakarn Artsalee and Thana Wongwattana

ABSTRACT

Perfluorinated compounds (PFCs) have been used for many years, and are distributed all over the world. This study focused on occurrences of PFCs, especially perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in Thai rivers and industrial estate discharges, while comparing results with rivers of other Asian countries (Japan, China, and Malaysia). Surveys were conducted in Chao Phraya River, Bangpakong River and three industrial estates. A solid phase extraction (SPE) and HPLC-ESI-MS/MS were used for the analysis of these chemicals. The average concentrations of PFOS and PFOA were 1.9 and 4.7 ng/L, respectively in Chao Phraya River, while lower concentrations were detected in Bangpakong River with the averages of 0.7 ng/L for both PFOS and PFOA. Higher concentrations were detected in all industrial estate discharges with the averages of 64.3 ng/L for PFOA and 17.9 ng/L for PFOS. Total loadings from three industrial estates were 1.93 g/d for PFOS and 11.81 g/d for PFOA. The concentration levels in Thai rivers were less than rivers in Japan, China, and Malaysia. However, PFCs loading rate of Chao Phraya River was much higher than Yodo River (Japan), due to the higher flow rate. The other six PFCs were found above the Limit of Quantification (LOQ) in most samples. PFHxS and PFNA were also highly detected in some river samples.

Key words | industry, perfluorinated compounds (PFCs), PFOA, PFOS, river, Thailand

INTRODUCTION

PFCs are used in a wide variety of industrial and commercial applications. They have been used for producing daily life products such as carpets, leather, textile, paper and packaging, coating materials, cleaning products, pesticides, insecticides, and fire fighting foams (EC 2006). Among variation of PFCs, perfluorooctane sulfonate (PFOS) ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$) and perfluorooctanoic acid (PFOA) ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^-$) are the most dominant PFCs. Currently, these chemicals are concerned as new Persistent Organic Compounds (POPs) which are resistant, bio-accumulating, and having potential of causing adverse

effects to humans and environment (USEPA 2006a). As a result, many PFCs-related regulations have been released to minimize PFCs contamination (EC 2006; USEPA 2006b). However, products containing PFCs are still being manufactured and used, which could be the main reason why they are still observed in the environment and biota (Saito *et al.* 2003; Berger *et al.* 2004; Sinclair *et al.* 2004). The literatures have reported the PFCs contamination from all over the world, especially in developed countries. Prevedouros *et al.* (2006) indicated that industrial sectors are the major source of releasing PFCs into the surface water.

Chinagarn Kunacheva
Shuhei Tanaka
Research Center for Environmental Quality
Management,
Kyoto University,
1-2 Yumihama,
Otsu, Shiga 520-8011,
Japan
E-mail: ckbezz@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp;
t-shuhei@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp

Suwanna Kitpatii Boontanon
Chanatip Musirat
Chattakarn Artsalee
Thana Wongwattana
Department of Civil Engineering,
Mahidol University,
25/25 Puttamonthon 4 Rd. Salaya,
Puttamonthon,
Nokornpathom 73170,
Thailand
E-mail: egskp@mahidol.ac.th;
zkizor@hotmail.com;
oum_omae@hotmail.com;
atippatt@gmail.com

Shigeo Fujii
Graduate School of Global Environmental Studies,
Kyoto University,
Yoshida-honmachi,
Sakyo-ku, Kyoto 606-8510,
Japan
E-mail: fujii@eden.env.kyoto-u.ac.jp

Recently, the major PFCs manufacturers have shifted their factories to developing countries especially in the Southeast Asian region. To understand the global perspective of PFCs contamination in the water environment, the research should be conducted in this region too. The objectives of this field study were (1) to identify the contamination of PFCs in Thai surface waters, (2) to find the influences of industrial estate discharges, and (3) to compare the contamination with that in other countries.

MATERIALS AND METHODS

Sampling areas

Field surveys were conducted in two major rivers (Chao Phraya and Bangpakong River) and industrial estates in Central and Eastern Thailand (Bangkok and Chonburi provinces) where many industrial estates are located. Figure 1 shows the sampling sites.

The lower reach of Chao Phraya River, which flows through Bangkok city, was selected. There are dense residential, commercial and industrial areas along sides of the river. Bangpakong River, which surrounded by irrigation and residential area, was selected as another sampling area. The sampling in Chao Phraya River was conducted on 2006/12/6 and 2007/9/19. In the first sampling, 12 samples were collected only from the mainstream, but 12 mainstream samples and nine from the tributaries were

collected in the second sampling. The survey in Bangpakong River was conducted on 2007/12/7 in Bangpakong River, where only 12 samples were collected from the mainstream.

Three industrial estates (IE1-IE3) in these two river basins were also selected as the target area to find the influences of industrial estate discharges into the rivers. IE1 and IE3 discharged their effluents into the tributaries of Chao Phraya River, while IE2 discharged into Bangpakong River. The survey was conducted on 2007/5/25 at IE1, 2007/8/24 at IE2, and 2007/9/18 at IE3. Samples were collected from tap water and the effluents of central wastewater treatment plant (WWTP) in each industrial estate.

Sample collection

All samples were collected by grab-sampling using a plastic container. New 1.5 L narrow-neck PET bottles with screw caps were used as sample containers. Glass bottles and glassware apparatuses were avoided during the experiment as target compounds could attach to the glass (Hansen *et al.* 2002). Teflon materials were also avoided in the experiment because interferences may be introduced from it.

Solid phase extraction

A collected sample was filtered by 1 μm GF/B glass fiber filter to prevent suspended solids clogging in the SPE

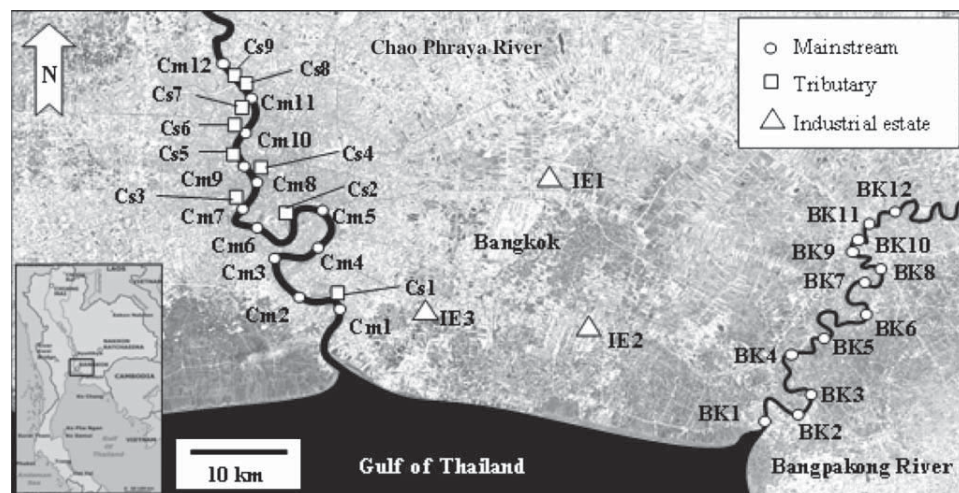


Figure 1 | Sampling Sites.

cartridges. Then, SPE process was used for concentrating PFCs. The filtrate was passed at a flow rate of 10 mL/min through a PresepC-Agri (C18) cartridge (Waters, Japan), which was able to separate PFCs from liquid samples (Saito *et al.* 2003; Lien 2007). Before loading, the cartridge was pre-conditioned by passing 10 mL of methanol (LC/MS grade, WAKO, Japan) followed by 10 mL Milli-Q water manually. The above procedures were completed in Thailand and the cartridges were brought back to Japan for further analysis. In Japan, each cartridge was dried, eluted with 3 mL methanol (LC/MS grade), evaporated to dryness with nitrogen gas, and reconstituted into the HPLC mobile phase (25% Acetonitrile) for LC/MS/MS analysis.

Instrumental analysis and quantification

Prior to detection, the extract was separated by a HPLC system with a 2.1 × 150 mm (5 μm) Agilent Eclipse XDB-C18 column. The mobile phase consisted of (A) 10 mM ammonium acetate in *ultrapure* water and (B) 100% Acetonitrile. The separation process started with initial condition of 45% (B) at flow rate of 0.1 mL/min, increased to 100% (B) at 11 min, and then returned back to 45% (B). The total running time was 18 min for each sample. For quantitative determination, Finnigan MAT TSQ7000 (ThermoQuest, USA) mass spectrometer was used with the electrospray ionization (ESI) negative mode. The analytical parameters of PFCs are shown in Table 1.

Calibration and validation

The calibration curves for quantification, consisting of six points covering 1–100 μg/L, generally provided linearity with determination coefficients (R^2) more than 0.99. Limit of Detection (LOD) for LC/MS/MS was defined as concentration with signal to noise ratio (S/N) equal to 3:1. Practically, Limit of Quantification (LOQ), which was defined by S/N 10:1, was used for quantifying analytes (Hansen *et al.* 2001; Saito *et al.* 2003). The identified LOQ was 0.2 ng/L for PFOS and 0.5 ng/L for PFOA. PFCs standards were spiked into the duplicated samples before LC/MS/MS analysis to find the MS detection efficiency. The average recoveries of PFOS and PFOA were 81% ± 14 and 77% ± 20 of all samples. The duplicated analysis was also performed on all samples and coefficients of variations (CV) of concentrations were below 20%.

RESULTS AND DISCUSSION

Occurrences of PFOS and PFOA

The river surveys were conducted in the lower reach of Chao Phraya River (urban area) and Bangpakong River (semiurban area). Figure 2 shows PFOS and PFOA contamination profiles in Chao Phraya River mainstream and tributaries. From two Chao Phraya River surveys, PFOS and PFOA were detected with the concentrations above LOQ in all samples.

Table 1 | Analytical parameters of analyzed PFCs by LC/MS/MS analysis

Compound	No. of Carbon	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	CE [*] (eV)	Retention time (min.)	LOQ (ng/L)
PFHxS	C6-S	399	80	−90	7.86	0.4
PFHpA	C7-A	363	319	−15	4.84	0.3
PFOA	C8-A	413	369	−15	6.19	0.5
PFOS	C8-S	499	80	−90	13.78	0.2
PFNA	C9-A	463	419	−15	8.58	0.4
PFDA	C10-A	513	469	−15	12.33	0.2
PFUnA	C11-A	563	519	−15	14.16	0.3
PFDoA	C12-A	613	569	−17	15.39	0.2

Note: *CE = Collision Energy.

S = Perfluorinated sulfonates (PFCSS), A = Perfluorinated carboxylic acids (PFCAs).

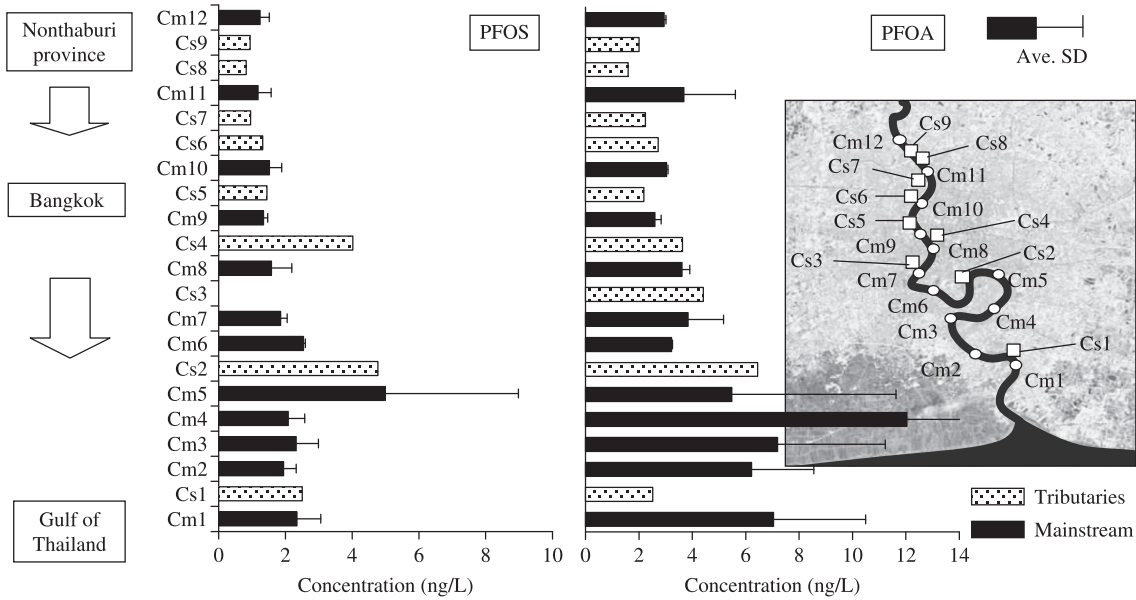


Figure 2 | PFOS and PFOA concentration in Chao Phraya River. Note: < LOQ = Less than Limit of Quantification.

The concentrations in the mainstream were varied in the range of < LOQ – 5.0 ng/L for PFOS and 1.6–12.1 ng/L for PFOA with the average 1.9 ng/L for PFOS and 4.7 ng/L for PFOA. The concentrations were gradually increasing from Cm12 (Nonthaburi Province) to Cm1 (Gulf of Thailand, river outlet). PFOS increased from 1.2 to 2.4 ng/L and PFOA was also steadily rising from 2.9 to 7.0 ng/L, showing that there should be many contamination

sources along the river including point sources and non-point sources. Elevated concentration was detected at site Cm5 for PFOS and at site Cm4 for PFOA. Cm5 was located just downstream of tributary Cs2. Cs2 could be an important source of contamination because it is located in the port area and receives discharges from one of Bangkok’s wastewater treatment plants, which could be the source of contamination.

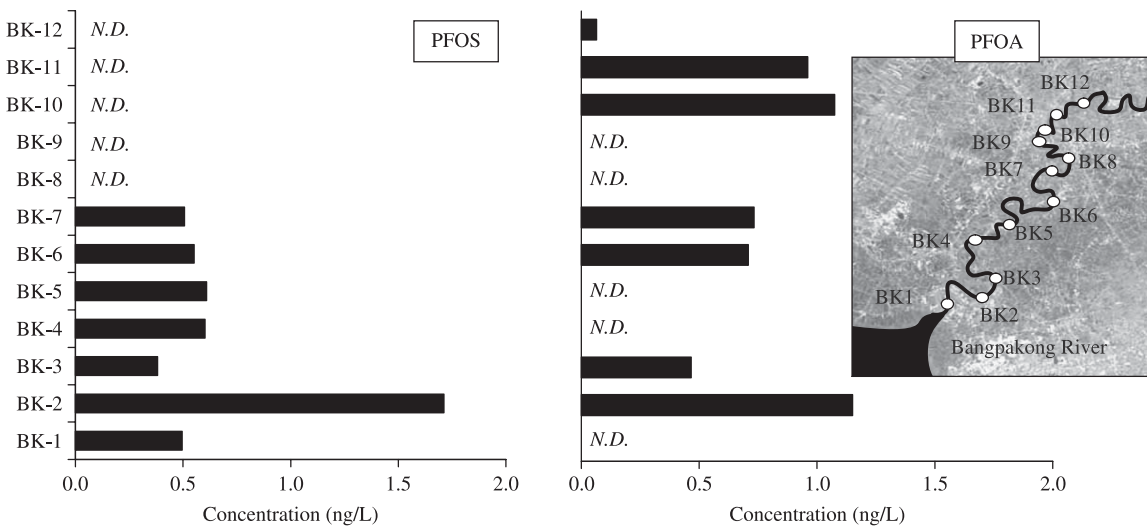


Figure 3 | PFOS and PFOA concentration in Bangpakong River. Note: N.D. = Not detected.

Figure 3 shows the results of Bangpakong river survey (semiurban area), where 12 mainstream samples were collected. Different from Chao Phraya River, only 7 (58%) samples were detected with PFOS and PFOA above the LOQ. The lower concentrations in the mainstream ranged from N.D. to 1.7 ng/L (PFOS) and N.D. to 1.2 ng/L (PFOA). The concentration along the river was generally low with average 0.7 ng/L for both PFOS and PFOA. The detectable PFOS level was observed in the downstream of sampling site BK7. The highest concentration (PFOS = 1.7 ng/L, PFOA = 1.2 ng/L) was detected in BK2, where an industrial estate is located near the upstream of this site could have potentially released the contaminants.

To calculate the PFCs mass loading, river flow rate data were obtained from Royal Irrigation Department, Thailand (RID 2008). Flow rates (monthly average) of Chao Phraya River were reported to be $33.3 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ in 2006/12 and $70.2 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ in 2007/9. Flow rate of Bangpakong River was $10.8 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ in 2007/12. PFOS and PFOA loadings from Chao Phraya River were calculated from the concentrations at site Cm1, where PFOS concentrations were 2.85 ng/L in 2006/12 and 1.84 ng/L in 2007/9 of PFOS, and PFOA concentrations were 4.6 ng/L in 2006/12 and 9.48 ng/L in 2007/9. Loading from Bangpakong River was calculated based on the PFOS (1.71 ng/L) and PFOA (1.15 ng/L) concentrations at BK-2. Average loading of PFOS and PFOA from Chao Phraya River were 112 g/d and 409 g/d, respectively. As a result, loading rates of PFOS and PFOA from two rivers were roughly estimated as 131 g/d and 422 g/d, respectively.

Comparison of first and second surveys in Chao Phraya River

Repeated sampling in Chao Phraya River was conducted. Figure 4 shows the relationships between first and second surveys on PFOS and PFOA concentrations in Chao Phraya River at the same sampling points. The plots are varied around the linear line 1:1 showing that PFCs were continuously discharged to the environment at the comparable level. It was indicated that PFOS and PFOA were still in use in the manufacturing processes and discharged into water environment.

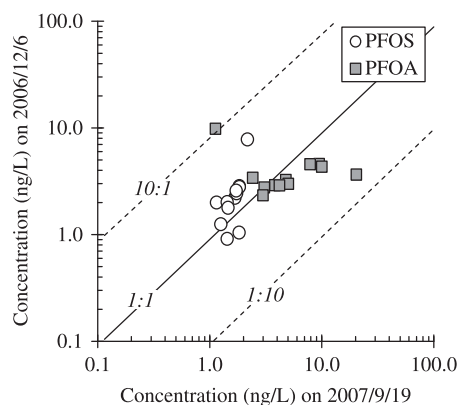


Figure 4 | Concentrations of PFOS and PFOA in first survey vs. second survey in Chao Phraya River.

Influences of industrial estate discharges

The surveys were conducted in three industrial estates (IE1, IE2, and IE3) in these two river basins. The industrial estates have central WWTP (biological processes). The central WWTP of industrial estates receive discharges from many factories, such as chemical, electronics, coating and clothing industries, some of which have the potential of discharging PFCs (EC 2006). Samples were collected from effluents of the treatment plant of each industrial estate. Tap water sample from each industrial estate was also collected to identify the initial PFCs concentrations before industrial activities. PFOS and PFOA concentrations in tap water and effluent from each industrial estate are shown in Figure 5.

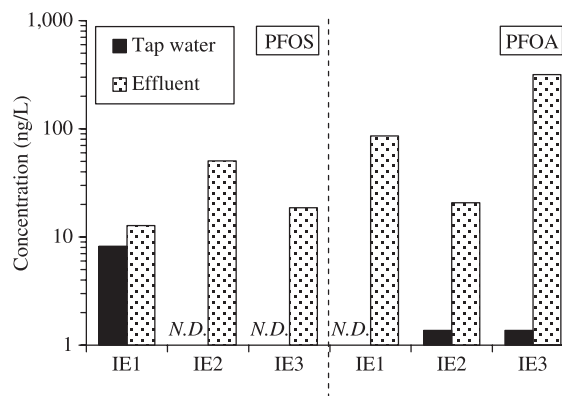


Figure 5 | PFOS and PFOA concentrations of tap water and effluent in industrial estates. Note: N.D. = Not detected.

The results of industrial estate effluents showed higher range of PFOS (12.8–50.6 ng/L) and PFOA (20.7–316.3 ng/L) than those of river samples. IE2 effluent was found to contain the highest PFOS (50.6 ng/L) and IE3 effluent contained the highest PFOA (316.3 ng/L). Concentrations in tap water were generally not so high except for PFOS in IE1, which contained 8 ng/L of PFOS. The results indicated that the major part of PFCs contamination was not derived from their source water (tap water), but from the industrial production processes releasing these compounds.

Table 2 shows PFOS and PFOA loading discharges from the industrial estates. PFCs loadings were calculated from concentration and flow rate (m³/d). From three industrial estates, total loading was 1.93 g/d for PFOS and 11.81 g/d for PFOA. IE2 was releasing the highest PFOS loading (1.06 g/d), while IE3 was the major industrial estate that discharged high amount of PFOA into the water environment (9.14 g/d). The combined loadings from three industrial estates correspond to approximately 2% of sum loading of Chao Phraya River and Bangpakong River. As more than 20 industrial estates are located in the area, they could be considered as one of the most important source of PFOS and PFOA releasing into the water environment.

Presences of other PFCs

In this study, six other PFCs (C6 to C12) were also measured in order to find their relationship with PFOS and PFOA. Figure 6 shows their concentrations in several samples. In Chao Phraya River mainstream sample, the

Table 2 | PFCs loading discharges from industrial estates

IE	Treatment processes*	Flow rate (m ³ /d)	PFOS		PFOA	
			Conc. (ng/L)	Loading (g/d)	Conc. (ng/L)	Loading (g/d)
IE1	AS	26,000	12.7	0.33	86.0	2.24
IE2	AS	21,000	50.6	1.06	20.7	0.44
IE3	AS, RBC	28,900	18.6	0.54	316.3	9.14
Total				1.93		11.81

Note: *AS = Activated Sludge, RBC = Rotating Biological Contactor. Source: IEAT, 2008 (<http://www.ieat.go.th>).

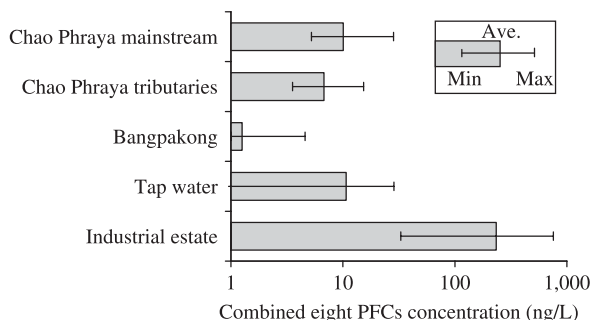


Figure 6 | Combined eight PFCs concentration.

average combined eight PFCs concentration was 9 ng/L, with the highest in Cm5 (28 ng/L). Bangpakong River samples showed lower combined eight PFCs concentration (average 1.2 ng/L). Combined PFCs in the tap water in the area was detected with the average 10 ng/L that was comparable to Chao Phraya River, which is the major source of water in this area. Highest PFCs concentration was observed in industrial estates samples with the average 233 ng/L.

In Figure 7, percentages of PFCs in river, tap water, and industrial estate samples are summarized. In Chao Phraya River, the dominant PFCs were PFOA (40%), PFOS (22%), PFNA (17%), and PFHxS (10%). The similar PFCs percentage was present in the tributaries samples, showing that PFCs contamination in the mainstream were mainly originated from the tributaries.

In Bangpakong River, the dominant PFCs in this river were PFOA (36%), PFOS (34%), PFDA (17%) and PFNA (9%). However, in the effluent of industrial estates, PFOA

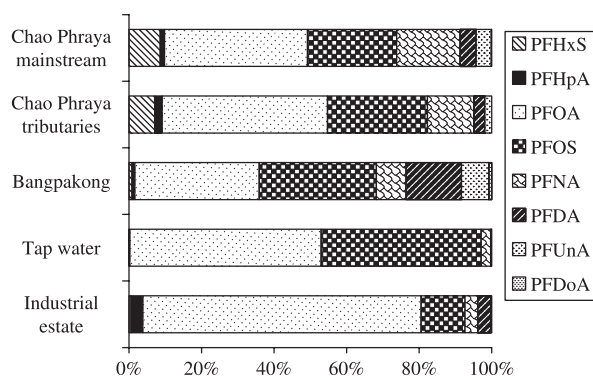


Figure 7 | Percentages of PFCs.

and PFOS were the only dominant compounds with the average of 78% and 16%, respectively.

From above results, the percentage patterns among river, tap water, and industrial samples were different. It seems that only PFOS and PFOA were mainly used in the industries and subsequently released through effluents of central WWTPs of industrial estates, while river samples contained many kinds of PFCs besides PFOS and PFOA. Chao Phraya and Bangpakong Rivers are the sources of water supply (tap water) in this area. However, the percentage patterns were different between the source of water (rivers, influent) and tap water (effluent). This may demonstrate the transformation of the precursor to be PFOS and PFOA in the water treatment plant. Further study should focus on the behavior of PFCs in water treatment systems.

Comparison to other countries

Figure 8 shows median of PFOS and PFOA concentrations in river samples in Thailand comparing with major rivers in the other countries (Japan, China, and Malaysia) (Lien 2007). White dot graph indicates the data from this study and gray indicates the data from other countries. The illustration shows Bangpakong River had the lowest PFOS and PFOA concentrations. In Chao Phraya River, PFOS concentration levels were comparable to the rivers in the

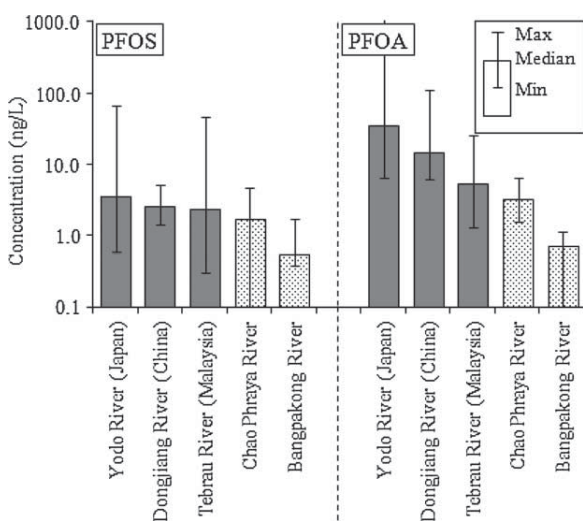


Figure 8 | Comparing PFOS and PFOA concentration in river samples with other countries.

other countries. In contrast, PFOA showed the different situation. PFOA levels in Japan (Yodo River basin), and Dongjiang River (China) were higher. It was indicated that the usages of PFCs were different among countries.

Although less PFCs concentrations were detected in Thai rivers, we could not conclude that PFCs discharge in Thai water environments is less than other countries. The flow rate has an effect in PFCs concentration level. The PFCs concentrations in Thai major rivers were less than rivers in other countries such as Yodo River in Japan. However, PFOS (131 g/d) and PFOA (422 g/d) loading in Chao Phraya River were much higher than in Yodo River (PFOS 40 g/d and PFOA 330 g/d, Lien *et al.* 2008) due to the higher flow rate in previous. PFOS and PFOA were released daily from the these rivers into the Gulf of Thailand, where many important sea food sources for domestic use and exports are located. It is possible that this amount of PFCs might enter into the food chain and causes some effects to biota and human.

CONCLUSIONS

The study demonstrates the PFCs contamination in surface waters in industrialized areas in Thailand. The average PFOS and PFOA in Chao Phraya River were 1.9 and 4.7 ng/L, respectively, while lower concentrations were detected in Bangpakong River with average concentration of 0.7 ng/L of both PFOS and PFOA. The loading rates of PFOS and PFOA from two Thai rivers were estimated as 131 g/d and 422 g/d, respectively. Surveys were also conducted in three industrial estates in these two river basins. Comparing to river samples, industrial estate effluents showed higher range of PFOS (12.8–50.6 ng/L) and PFOA (20.7–316.3 ng/L). From three industrial estates, total PFOS loading was 1.93 g/d and 11.81 g/d for PFOA. The concentration levels in Thai rivers were less than rivers in Japan, China, and Malaysia. However, PFCs loading rate of Chao Phraya River was much higher than Yodo River (Japan), due to the higher flow rate. The other six PFCs were found in most samples above the LOQ. PFHxS and PFNA were also highly detected in some river samples.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was partially supported by New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO, Fund No. 0410005, 2007) and the Thailand Research Fund, contract no. MRG5080281.

REFERENCES

- Berger, U., Järnberg, U. & Kallenborn, R. 2004 Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the European Nordic environment. *Organohalogen Comp.* **66**, 4046–4052.
- European Commission (EC), 2006 “Directive of the European Parliament and of the Council: relating to restrictions on the marketing and use of perfluorooctane sulfonates” (Amendment of Council Directive 76/769/EEC). *Commission of the European Communities*.
- Hansen, K. J., Clemen, L. A., Ellefson, M. E. & Johnson, H. O. 2001 Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in bio-logical matrices. *Environ. Sci. Technol.* **35**(4), 766–770.
- Hansen, K. J., Johnson, H. O., Eldridge, J. S., Butenhoff, J. L. & Dick, L. A. 2002 Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1681–1685.
- Lien, N. P. H. 2007 *Study on Distribution and Behavior of PFOS and PFOA in Water Environment*. PhD Thesis, Urban and Environmental Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan.
- Lien, N. P. H., Fujii, S., Tanaka, S., Nozoe, M. & Tanaka, H. 2008 Contamination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in surface water of the Yodo River Basin (Japan). *De-salination* **226**, 338–347.
- Prevedouros, K., Cousins, T. I., Buck, C. R. & Korzeniowski, H. S. 2006 Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* **40**(1), 32–34.
- Royal Irrigation Department (RID), 2008 “Run off Data: Chao Phraya River” <http://hydro-5.com/> (accessed June, 2008).
- Saito, N., Sasaki, K., Nakatome, K., Harada, K., Yoshinaga, T. & Koizumi, A. 2003 Perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **45**(2), 149–158.
- Sinclair, E., Taniyasu, S., Yamashita, N. & Kannan, K. 2004 Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane-sulfonate in Michigan and New York waters. *Organohalogen Comp.* **66**, 4069–4073.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA) 2006a “Persistent Organic Pollutants (POPs)”. <http://www.epa.gov/opplead1/international/pops.htm> (accessed Jan 2007).
- United States Environmental Protection Agency (USEPA) 2006b “Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Fluorinated Telomers: 2010/2015 PFOA Stewardship program.” <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfoastewardship.htm> (accessed Feb 2008).

Copyright of *Water Science & Technology* is the property of IWA Publishing and its content may not be copied or emailed to multiple sites or posted to a listserv without the copyright holder's express written permission. However, users may print, download, or email articles for individual use.

New POPs: Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Contamination in Water System of Bangkok, Thailand

Suwanna Kitpati Boontanon^{1*}, Chinagarn Kunacheva², Chanatip Musirat¹, Narin Boontanon³,
Binaya Raj Shivakoti², Shigeo Fujii² and Shuhei Tanaka²

¹ Faculty of Engineering, Mahidol University, 25/25, Puttamonthon 4 Rd., Salaya, Puttamonthon, Nakorn Pathom, 73170, Thailand

² Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8510, Japan

³ Faculty of Environment and Resource Studies, Mahidol University, 999, Puttamonthon 4 Rd., Salaya, Puttamonthon, Nakorn Pathom, 73170, Thailand

*Corresponding Author: egskp@mahidol.ac.th, Tel. +66-2889-2138 Ext 6390, Fax. +66-2889-2138 Ext 6388

Abstract

Persistent Organic Pollutants (POPs) are organic substances that have characteristics of persistence in the environment, transboundary movement or the ability to travel long distances via air and water, toxicity and bioaccumulation in living things. Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) was added to the Stockholm Convention on POPs and listed in Annex B restriction, with many exemptions to continue using PFOS, a toxic chemical that never breaks down. This study focused on occurrences of PFOS in water system including Chao Phraya and Bangpakong River, tap water in industrial zone and residential area, drinking water and industrial wastewater. Solid phase extraction (SPE) couple with HPLC-ESI-MS/MS was used for the analysis of this compound. PFOS was detected in all water samples. The average concentration of PFOS in Chao Phraya River (urban area) was 1.6 ng/L while lower concentrations was detected in Bangpakong River (suburban area), residential tap water and bottled drinking water with the average of 0.7 ng/L, 0.4 ng/L and 0.5 ng/L, respectively. Higher concentration was found in industrial tap water, which its water sources were from surface water nearby industrial zones, with the average of 25.1 ng/L. Much higher concentration was detected from industrial wastewater with the average of 264.3 ng/L. These results indicated that industrial wastewater was one of the major sources of PFOS contamination in water system of Bangkok city. The study provided data on spatial occurrence and distribution of PFOS in water environment of Bangkok city and surrounding areas.

Keywords: PFOS, PFOA, Chao Phraya River, Tap water, Drinking water, Industrial wastewater

1. Introduction

Perfluorinated Compounds (PFCs) especially Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and

Perfluorooctanoic acid (PFOA) are chemicals of concern in the 21st century. Due to their abilities to repel both water and oil, chemical and thermal

stability, they have been used in numerous applications [1, 2] including stain repellents, corrosion inhibitors, surfactants, fire-fighting foams, and photolithographic film [3]. PFOS and PFOA have drawn the most attention because they have been demonstrated as most abundance in environmental samples and

regarded as the terminal degradation end-products. PFOS was added to the Stockholm Convention on POPs and listed in Annex B restriction, with many exemptions to continue using PFOS, a toxic chemical that never breaks down, [4].

As rapid urbanization and industrialization

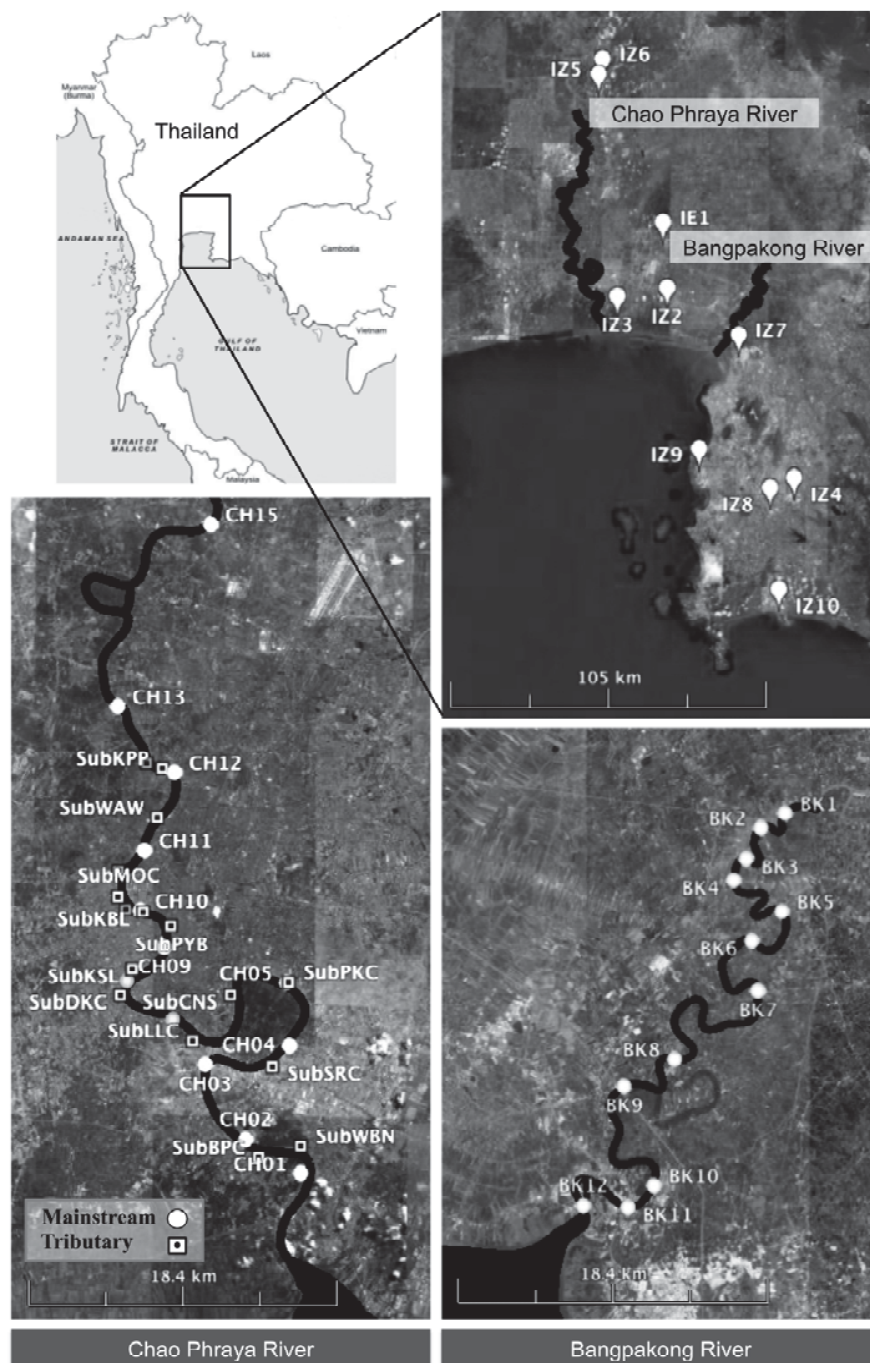


Fig. 1 Sampling Sites

in Bangkok city, a wide range of chemicals are still being manufactured and used including PFOS. In recent years, a number of researchers have reported the presence of PFOS at significant concentrations in the water environment of several countries including Japan, the United States, Germany and Italy, [5 – 8]. Little information is available on PFOS concentrations in Thailand. The objective of this study was to determine the occurrences of PFOS in water system including Chao Phraya River, tap water, drinking water and industrial wastewater of Bangkok city and surrounding areas.

2. Materials and Methods

2.1 Sampling Areas

Field surveys were conducted in Chao Phraya River, Bangpakong River, residential tap water, and ten industrial zones (IZ1 – IZ10) in Bangkok city and surrounding areas as shown in Fig. 1. Samples were repeatedly collected from 29 sampling sites of mainstream and tributary in the lower part of Chao Phraya river on 2006/12/6 (only in mainstream), 2007/9/19, 2008/5/26, 2008/8/4, 2008/11/24 and 2009/7/20 with the number of 13, 23, 15, 15, 15 and 15, respectively. 12 sampling sites of mainstream were investigated in Bangpakong River on 2007/12/7. 118 samples were collected from wastewater discharges of selected industries; influent, aeration and effluents of central wastewater treatment plants (WWTPs) during the period from Dec 2007 to Oct 2008. Tap water samples, used in each industrial zone were also collected.

Residential tap water and bottled drinking water from different locations around Bangkok city were collected with the number of 14 samples for both types of water during 2009/1/27-29.

2.2. Sample collection

Teflon bottles, and any suspected fluoropolymer materials were avoided throughout the analysis. A plastic bucket or stainless steel was used for sample collection and samples were stored in PET bottles. Samples were extracted within 24 hours after collection.

2.3. Sample Extraction

1 – 2 liters of water samples firstly were filtered by glass fiber filter (GF/B, Whatman) and then proceeded to solid phase extraction (SPE). The filtrate was loaded to PresepC-Agri (C18) cartridge (Wako Pure Chemical Industries, Japan), which was conditioned with methanol followed by Milli-Q water [9]. The cartridge was then dried, eluted by HPLC grade methanol, evaporated to dryness with nitrogen gas and reconstituted into 40 % HPLC grade acetonitrile for HPLC-ESI-MS/MS measurement.

2.4. Instrumental Analysis and Quantification

High Performance Liquid Chromatograph (HPLC), using Agilent 1200SL HPLC interfaced with an triple quadruple Agilent 6400 MS/MS (Agilent Technologies, Japan) was applied to detect water samples in the electrospray negative ionization mode (ESI). Extract 10 μ L was injected to a 2.1 \times 100 mm (5 μ m) Agilent Eclipse XDB-C18 column. Mobile phase consisted of (A) 5mM ammonium acetate in ultrapure water (HPLC grade) and (B) 100% acetonitrile (HPLC-grade). At a flow rate of 0.25 mL/min, the separation process started with initial condition of 30% (B), increased to 50% (B) at 16.5 min, then to 70% (B) at 16.6, held at 70% (B) for 3.4 min, went up to 90% (B) at 21 min, kept at 90% (B) for 1 min, and then ramped down to 30% (B). The analysis procedure is shown in Fig.2.

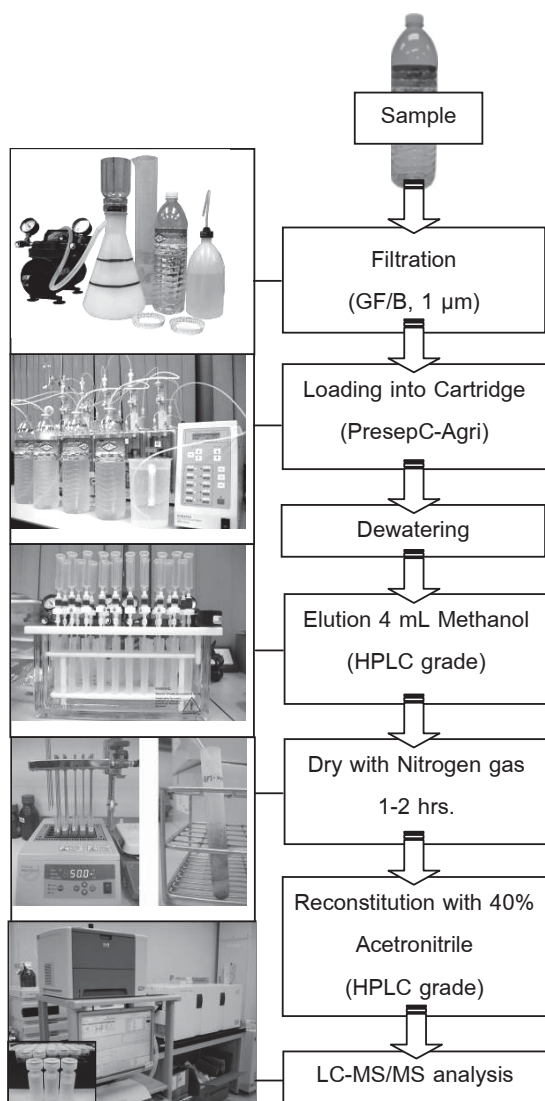


Fig. 2 PFOS and PFOA analytical procedure

2.5. Method Validation

Potassium salt of PFOS (95% purity) and PFOA (98% purity) (Wako Pure Chemical Industries, Japan) were used to prepare standard solutions. Calibration curves in HPLC solvent proved the linearity of seven points covering 0.05 to 25 $\mu\text{g/L}$ with determination coefficients (R^2) > 0.999. Limit of detection (LOD) for HPLC-ESI-MS/MS was defined as concentration with signal to noise ratio (S/N) equal to 3:1. Practically, limit of quantification (LOQ) was used for quantifying analyte, which was defined by S/N 10:1 [9]. LOQ

of PFOS and PFOA were 0.2 and 0.5 ng/L, respectively.

3. Results and Discussion

3.1 Occurrence of PFOS and PFOA in Chao Phraya River and Bangpakong River

The lower part of Chao Phraya River (urban area) and Bangpakong River (suburban area), the main surface water sources of central Thailand, were monitored for PFOS and PFOA contamination. Figure 3 shows the average concentration of PFOS and PFOA along the Chao Phraya River. PFOS and PFOA were detected in all samples. The concentrations were varied in the range of <LOQ – 20.1 ng/L for PFOS and 0.7 – 20.4 ng/L for PFOA with the average of 1.6 and 3.5 ng/L for PFOS and PFOA, respectively. The concentration gradually increased from the upstream to the river outlet. The highest concentration was found at the port area combined with discharge from one of Bangkok's WWTPs. In addition, high concentration samples were mainly found in Bangkok down to the river outlet which implies existence of contamination sources. In Bangpakong River, lower concentrations than Chao Phraya River were observed with the average of 0.7 ng/L for both PFOS and PFOA and the maximum concentration were 1.7 ng/L for PFOS and 1.2 ng/L for PFOA, which only 58% of samples were detected the contamination of PFOS and PFOA. These results indicated that the urbanization effects to the contamination of PFOS and PFOA.

3.2 Effect of Season

Figure 4 shows the average concentration of PFOS and PFOA in different sampling times, represented for dry and wet season. No seasonal variations were apparent for

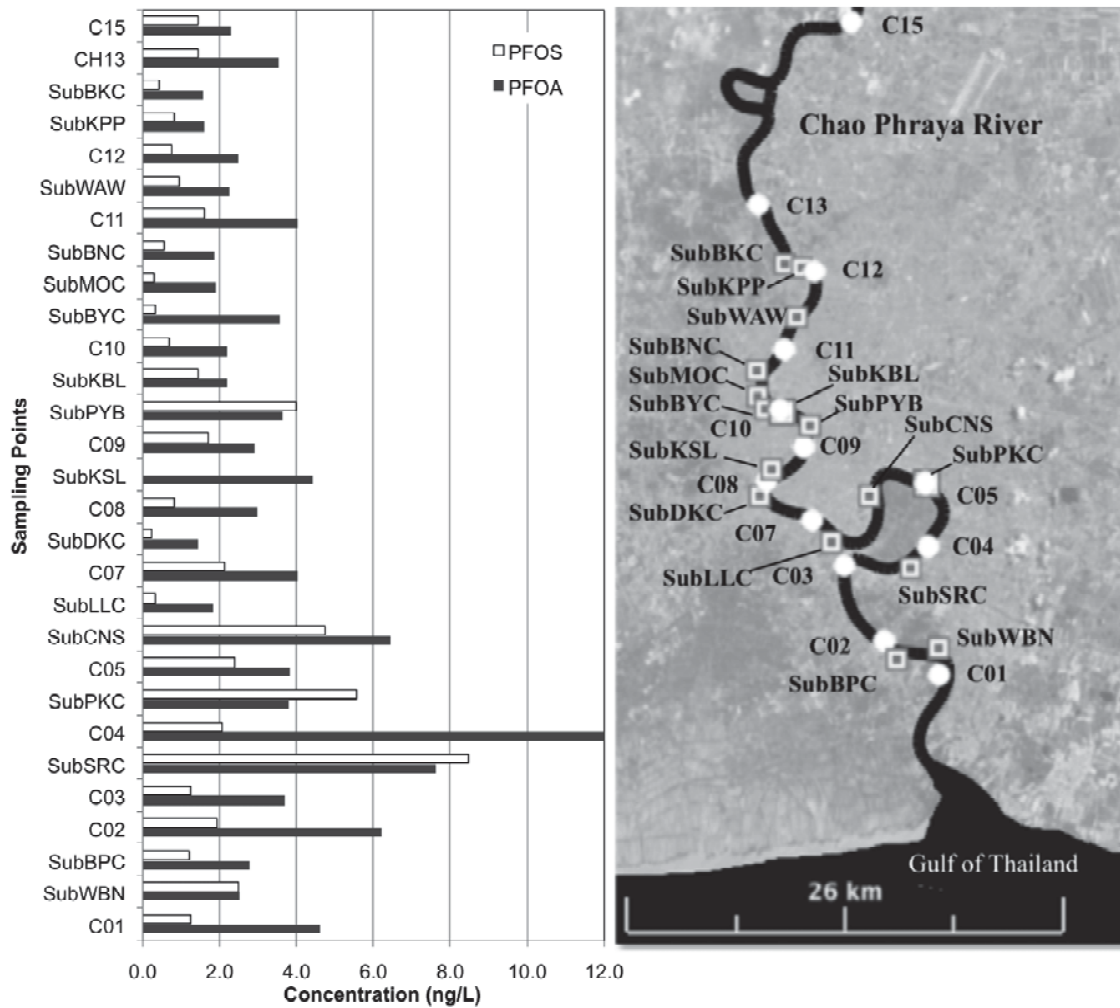


Fig. 3 PFOS and PFOA concentration in Chao Phraya River

PFOS, while PFOA showed seasonally affected. Similar results were also observed in England and Wales [10]. Moreover, PFOA level were higher than that of PFOS. The predominance of PFOA in water and its seasonal effect might be possibly due to its higher water solubility than PFOS [11].

3.3 PFOS Concentrations in Different Types of Water

PFOS concentrations in different types of water were shown in Fig 5. The highest concentration was observed in industrial wastewater samples with the average of 264.3 ng/L (maximum: 6199.8 ng/L). Average concentration

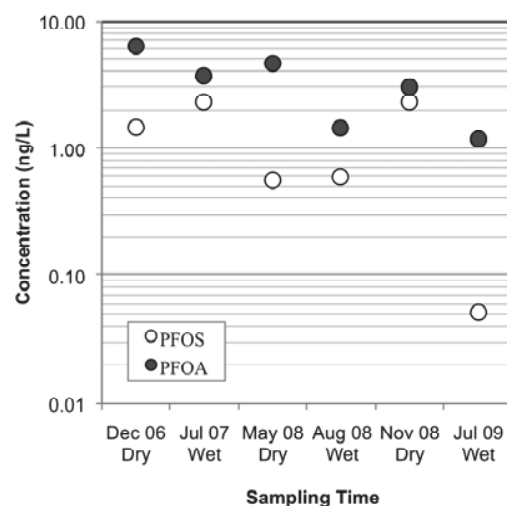


Fig. 4 PFOS and PFOA concentration in 6 sampling times for dry and wet season

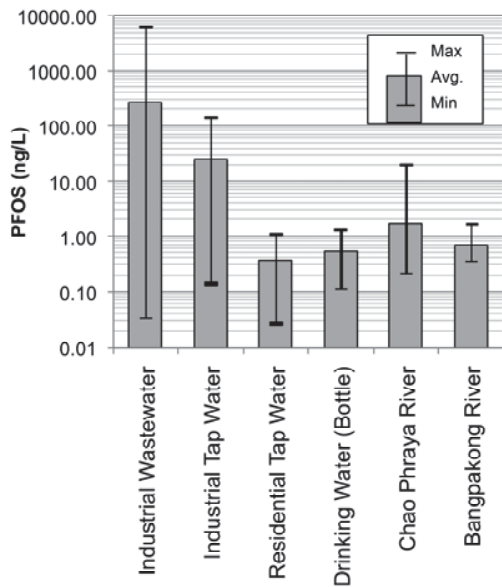


Fig. 5 PFOS concentration in different water types

of tap water collected from industrial zones was up to 69-fold higher than those from residential zone. PFOS was contaminated in tap water from industrial zones because most of industrial zones were using the nearby surface water, which receiving the treated wastewater, as their water sources for tap water production. Tap water from the residential area presented the lowest PFOS concentration with the maximum level at 1.1 ng/L

and approximately 4-fold lower than those from Chao Phraya River, where is the main water resource for Bangkok. In Thailand, bottled drinking water, in most cases, are produced by reverse osmosis (RO), ozonation and/ or UV disinfection system. The results show that PFOS concentration in bottled drinking water was slightly higher than in residential tap water, suggesting that the advanced treatment processes was not effective to remove PFOS at trace level [12].

3.4 Comparison of Contamination to Other Countries

Figure 6 shows the geometric mean of PFOS and PFOA concentrations in river samples in Thailand comparing with other countries (Japan, Singapore, Taiwan, China, Malaysia and Vietnam) [13]. Contamination of PFOS and PFOA in surface water of Thailand presented lower level than of other countries except Vietnam (Hanoi), reflecting the urbanization effect to the level of contamination. In developed countries like Japan (Osaka) and Singapore, PFOA concentrations were much higher than others especially

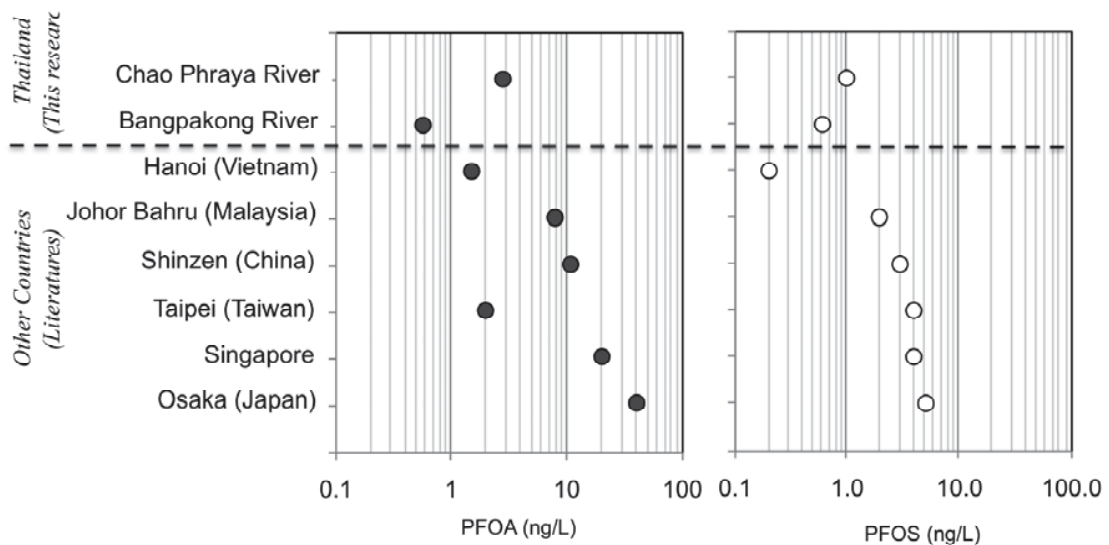


Fig. 6 Comparison of PFOS and PFOA concentration with other countries

Bangpakong River (up to 70-fold) and Chao Phraya River (up to 17-fold). PFOS concentrations in Chao Phraya were 5-fold lower than Yodo River in Osaka (Japan). This indicated that the usage of PFOS and PFOA in developed countries were being higher than in developing countries.

4. Conclusion

The results from this study provided an overview of occurrence and distribution of PFOS and PFOA in different types of water including surface water, tap water, drinking water and industrial wastewater. The highest concentration was observed in industrial wastewater samples. Concentration of PFOS in tap water collected from industrial zones was much higher than those from residential zones, reflecting the contamination of surface water nearby industrial zones which received the treated industrial wastewater and used as water sources for tap water production. PFOS concentration in bottled drinking water was slightly higher than in residential tap water. Concentration of PFOS and PFOA in surface water were lower than those reported in developed countries such as Japan and Singapore. PFOS and PFOA were detected in most collected samples, indicating ubiquitous presence in water system of Bangkok.

5. Acknowledgement

This research was supported by New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO, Fund No. 0410005, 2007) and the Thailand Research Fund, contract no. MRG5080281.

6. References

- [1] Kissa, E., (2001). *Fluorinated surfactants and repellents*, second ed. Marcel Dekker, New York.
- [2] Schultz, M.M., Barofsky, D.F., Field, J.A., (2003). Fluorinated alkyl surfactants, *Environ. Eng. Sci.*, vol.20, pp.487–501.
- [3] Giesy, J.P., Kannan, K., (2002). Perfluorochemical surfactants in the environment, *Environmental Science & Technology*, vol.36, pp.146a–152a.
- [4] International POPs Elimination Network, *New / Candidate POPs*, available online: <http://www.ipen.org/ipenweb/poprc/newpops.html>
- [5] Lien, N.P.H., Fujii, S., Tanaka, S., Nozoe, M., Tanaka, H., (2008). Contamination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in surface water of the Yodo River basin (Japan), *Desalination*, vol. 226, pp.338–347.
- [6] Nakayama, S., Strynar, M.J., Helfant, L., Egeghy, P., Ye, X.B., Lindstrom, A.B., (2007). Perfluorinated compounds in the Cape Fear Drainage Basin in North Carolina, *Environmental Science & Technology*, vol.41, pp.5271–5276.
- [7] Becker, A.M., Gerstmann, S., Frank, H., (2008). Perfluorooctane surfactants in wastewaters, the major source of river pollution, *Chemosphere*, vol.72, pp.115–121.
- [8] Loos, R., Locoro, G., Huber, T., Wollgast, J., Christoph, E.H., De Jager, A., Gawlik, B.M., Hanke, G., Umlauf, G., Zaldivar, J.M., (2008). Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the river Po watershed in Italy, *Chemosphere*, vol. 71, pp.306–313.
- [9] Saito N., Sasaki K., Nakatome K., Harada K., Yoshinaga T. and Koizumi A., (2003). Perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol.45 (2), pp.149-158.
- [10] Atkinson, C., Blake, S., Hall, T., Kanda, Rakesh., Rumsby, P., (2008). Survey of the prevalence of Perfluorooctane Sulphonate

(PFOS), Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and related compounds in drinking water and their sources, WRc Ref: DEFRA 7585

[11] Berger, U., Jamberg, U., Kallenborn, R., (2004). Perfluorinated Alkylated substnaces (PFAS) in the European Nordic environment, *Organohalogen Compounds*, vol.66, pp.4046-4052.

[12] Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Mimura, M., Watanabe, I., Tanabe,

S., Kannan, K., (2008). "Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan". *Chemosphere*, vol.72, pp.1409-1412.

[13] Lien, N.P.H, (2007). "Study on Distribution and Behavior of PFOS and PFOA in Water Environment" Doctoral Thesis, Kyoto University, Japan.

Contamination of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Industrial Wastewater and Removal Efficiency of Wastewater Treatment Plants

Musirat N.¹, Suwanna K. B.^{1,*}, Kunacheva C.², Boontanon N.³, and Fujii S.²

¹ Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Mahidol University, 25/25, Salaya, Nakorn Pathom, 73170

² Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, 1-2 Yumihama, Otsu, Shiga, 520-0811, Japan

³ Faculty of Environment and Resource Studies, Mahidol University, 999, Salaya, Nakorn Pathom, 73170

* Corresponding Author: egskp@mahidol.ac.th, Tel. +66-2889-2138 Ext. 6390, Fax +66-2889-2138 Ext. 6388

Abstract

Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic acid (PFOA) are a family of fluorine-containing chemicals with were concerned as new persistent organic pollutants. PFOS and PFOA are heat stable, extremely resistant to degradation, and repel both water and oil. These properties make them widely used in production of surfactants, repellents, additives, fire-fighting foams, polymer emulsifiers and insecticides. This research aims to study on the contamination of PFOS and PFOA in the different types of industrial wastewater and their removal efficiency in wastewater treatment plants (WWTPs). Solid phase extraction (SPE) followed by HPLC coupled with tandem MS (HPLC-MS/MS) was developed to quantitatively identify PFOS and PFOA. From results, Electronic industries, Air-conditioner industries, and Glass industries presented high concentration of both PFOS with the maximum levels of 17.79 ng/L, 9.78 ng/L, and 5.07 ng/L, respectively and PFOA with the maximum levels of 6,355.67 ng/L, 90.49 ng/L, and 89.15 ng/L, respectively. These types of industry could be the important sources to generate PFOS and PFOA into the environment. Activated sludge (AS) treatment systems (n=4) and sequencing batch reactor (SBR) treatment system (n=1) were found an ineffective to remove both of PFOS and PFOA in aqueous phase. From the characteristics of PFOS that were adsorbed to activated sludge, two out of five treatment plants presented the removal efficiency of PFOS more than 85%, while others presented much lower removal efficiency in both PFOS and PFOA. This indicated that the conventional wastewater treatment processes such as activated sludge process and sequencing batch reactor process were required more proper techniques to remove PFOS and PFOA.

Keywords: PFOS, PFOA, Perfluorinated compounds, Industrial wastewater.

1. Introduction

Perfluorinated compounds (PFCs) are used in a wide variety of industrial and commercial applications and applied as surfactants, repellents, additives, fire-fighting foams, polymer emulsifiers and insecticides for almost half a century. These chemicals are resistant, bioaccumulated, and have potential to cause adverse effects on humans and the environment. Some of dominant PFCs such as perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) are globally distributed in water environment, air, soil, biota, food and human body [1,2]. United Nations Environment Programme (UNEP) included Perfluorooctane sulfonate (PFOS) in the list of persistent organic compounds (POPs) in May, 2009 [3].

Occurrences of PFOS and PFOA in wastewater treatment plant (WWTP) effluents have been reported in US, Europe and Japan [4]. The conventional wastewater treatment plants (WWTPs) seemed ineffective to remove PFOS and PFOA. Some treatment processes even increased PFOS [5] or PFOA [6,7], and accumulated

them in activated sludge [5,8].

The purposes of this study were (1) to study the contamination of PFOS and PFOA in different types of industrial wastewater, and (2) to study the removal efficiency of wastewater treatment plant systems by activated sludge (AS) and sequencing batch reactor (SBR).

2. Materials and Methods

2.1 Sampling Sites

Field surveys were conducted in five industrial zones (IZ) of Thailand which defined as IZ1 - IZ5 (2008/8/22 for IZ1 and IZ2; 2008/8/29 for IZ3 and IZ4; 2008/6/27 for IZ5). Samples were collected from influent (Inf), aeration tank (Ae), and effluent (Eff) of central industrial wastewater treatment plants (WWTPs) where received wastewater from many industries. Four activated sludge (AS) treatment systems and one sequencing batch reactor (SBR) treatment plant system were observed (Fig.1). Five different types of industrial wastewater (air conditioning industry, electronic industry, glass industry, paint colour industry, and plastic industry) were collected from IZ1, IZ2, and IZ5.

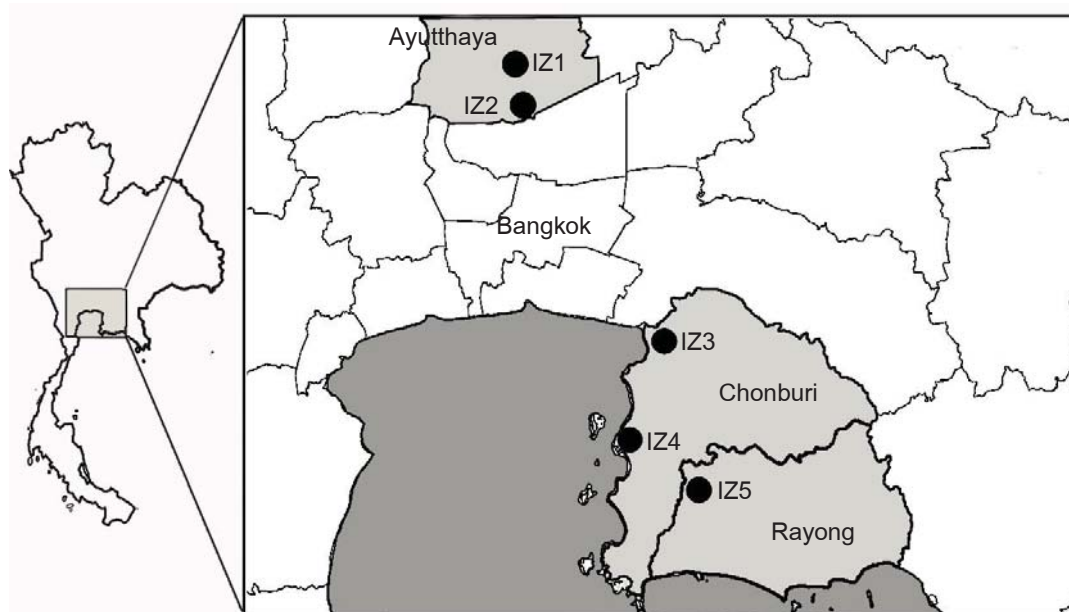


Fig. 1 Sampling Sites of Wastewater Treatment Plants

2.2 Sample Collection

According to the sampling protocol [9], glass and TEFLON materials were minimized during the whole sampling and analysis procedure because PFOS and PFOA may bind to the glass in aqueous solution and TEFLON materials may introduce interferences. Sampling materials were rinsed with methanol and dry to avoid cross contamination among different sampling. Disposable (polyethylene terephthalate) PET bottles having volume of 1.5 Liter were used as sampling bottles. Bottles were rinsed by samples three times before collection.

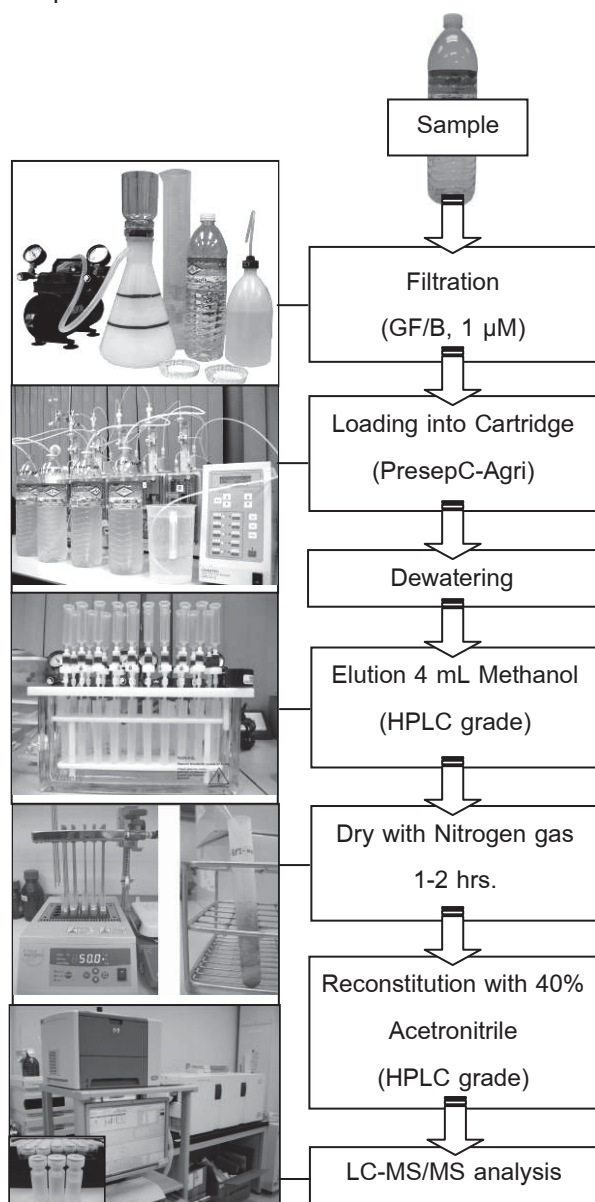


Fig. 2 PFOS and PFOA Analysis Procedure

2.3 Solid Phase Extraction

Figure 2 shows the analytical procedure of PFOS and PFOA. A collected sample was filtered by 1 μm GF/B glass fiber filter to remove suspended solids. Then, solid phase extraction (SPE) process was used for concentrating PFOS and PFOA. The filtrate was passed at a flow rate of 10 mL/min through a Presep C-Agri (C18) cartridge (Wako Pure Chemical Industries Ltd, Japan), which was able to separate PFOS and PFOA from liquid sample. Before loading, the cartridge was conditioned by passing 10 mL of methanol (HPLC grade) followed by 20 mL Ultrapure water manually. The cartridge was dried, eluted with 4 mL methanol (HPLC grade), evaporated to dryness with nitrogen gas, and reconstituted into the HPLC mobile phase (40% Acetonitrile) for LC-MS/MS analysis.

2.4 Instrumental Analysis and Quantification

Prior to detection, the extract was separated by the HPLC system with a 2.1x100 mm (5 μm) Agilent Eclipse XDB-C18 column. The mobile phase consisted of (A) 5 mM ammonium acetate in ultrapure water and (B) 100% Acetonitrile. At a flow rate of 0.25 mL/min, the separation process started with initial condition of 30% (B), increased to 50% (B) at 16.5 min, then to 70% (B) at 16.6, held at 70% (B) for 3.4 min, went up to 90% (B) at 21 min, kept at 90% (B) for 1 min, and then ramped down to 30% (B). The total running time was 34 min for each sample. The

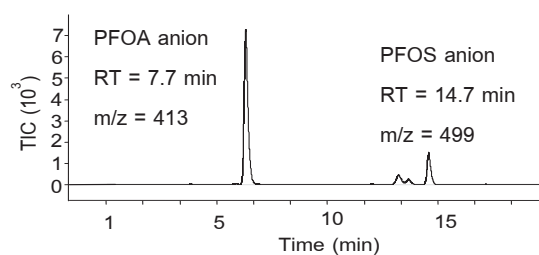


Fig. 3 Mass Chromatographs of PFOS and PFOA at 10 ppb

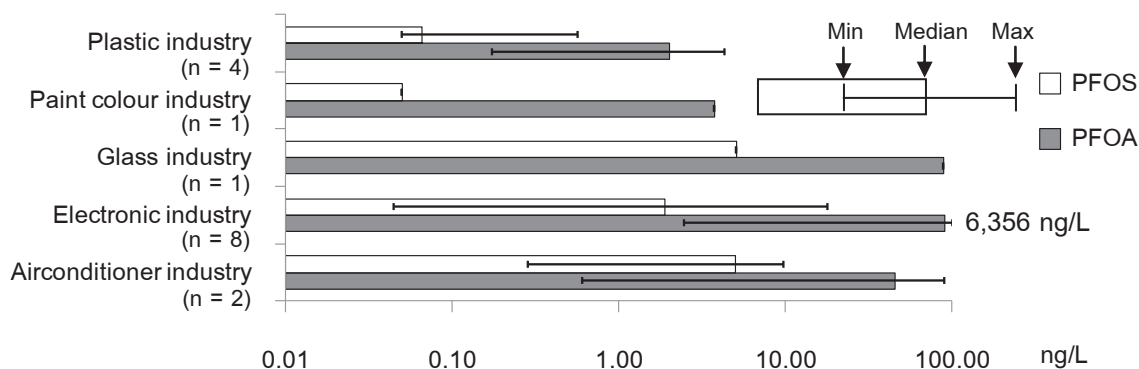


Fig. 4 Concentration of PFOS and PFOA in Industrial Wastewater (Aqueous phase)

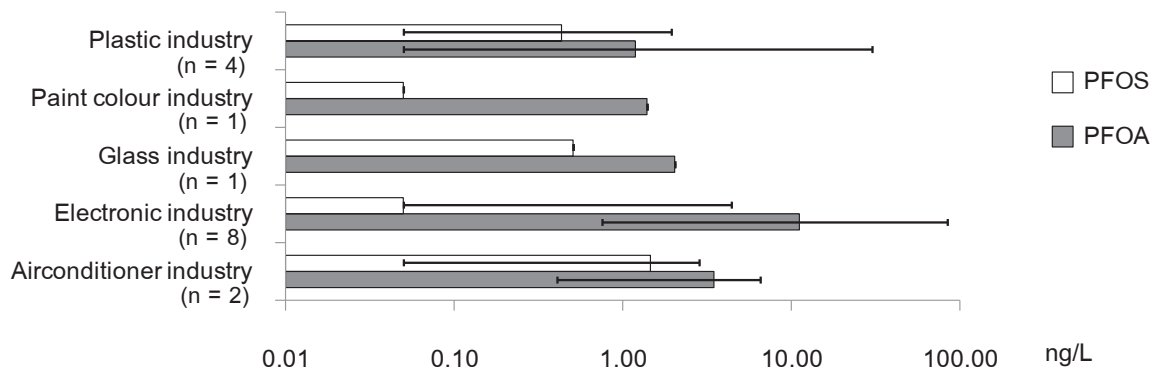


Fig. 5 Concentration of PFOS and PFOA in Industrial Wastewater (Particulate phase)

retention time (RT) of PFOA was 7.7 minutes and retention time of PFOS was 14.7 minutes as shown in Fig. 3. For quantitative determination, Agilent 6410 Triple Quad mass spectrometer was used with electrospray ionization (ESI) negative mode.

2.5 Calibration and Validation

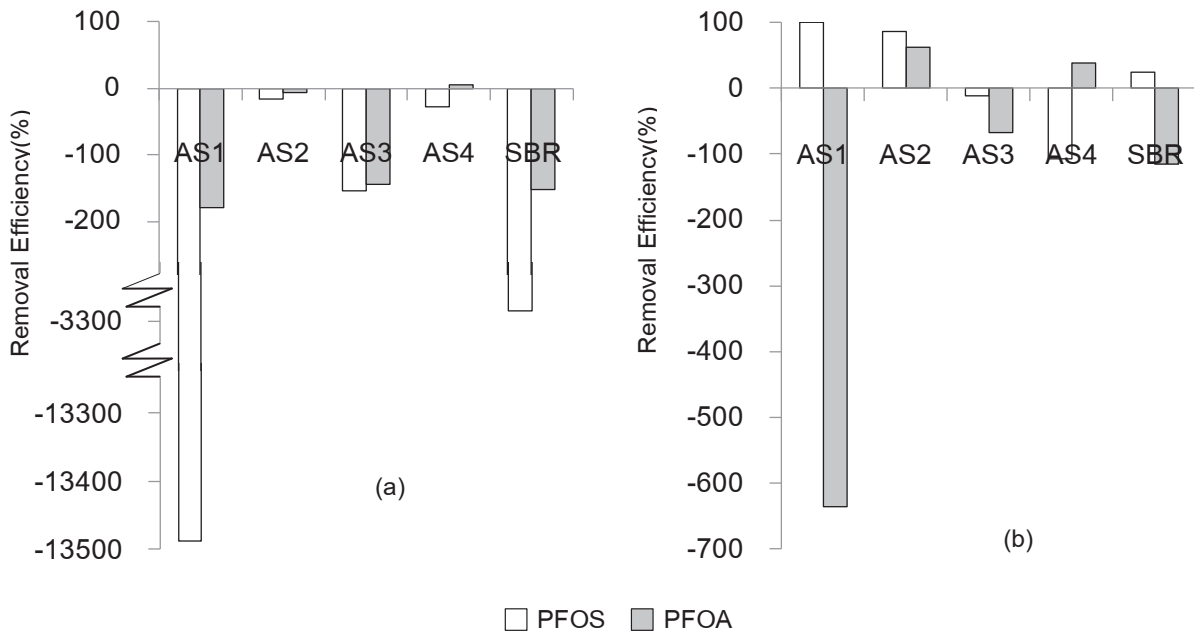
PFOS and PFOA standards were ordered from Wako Pure Chemical Industries Ltd. with purities of 95~98%. Stock solution was prepared at 100 mg/L in pure methanol. Each sample was spiked by PFOS and PFOA standards before SPE process to calculate process recoveries. The process recoveries for both of PFOS and PFOA were 70 - 130%. The calibration curves for quantification, consisting of five points covering 0.1 - 25 µg/L, generally provided linearity with determination coefficients (R^2) more than 0.999. Limit of detection (LOD) was defined as concentration with signal to noise ratio (S/N) equal to 3:1. Limit of Quantification (LOQ) was defined

by S/N 10:1 [9,13], which LOQ for PFOS was 0.2 ng/L and PFOA was 0.5 ng/L.

3. Results and Discussions

3.1 Contamination of PFOS and PFOA in industrial wastewater

Totally 31 samples of industrial wastewater were collected from wastewater discharges of air conditioning, electronic, glass, paint colour, plastic industries and central wastewater treatment plants. Figure 4 and 5 show the median and range concentration of PFOS and PFOA in aqueous phase and particulate phase, respectively. In aqueous phase as shown in Fig.4, the highest level of PFOS median concentrations were found in glass industry and air conditioning industry at 5.07 ng/L and 5.03 ng/L, respectively. Lower level of PFOS median concentrations were found in the electronic industry, plastic industry, and paint colour industry at the level of 1.90 ng/L, 0.07 ng/L, and 0.05 ng/L, respectively.



AS = Activated Sludge System, SBR = Sequencing Batch Reactor System

Fig. 6 PFOS and PFOA Removal Efficiency in Central Wastewater Treatment Plants

(a) Aqueous Phase; (b) Particulate Phase

However, the maximum concentration of PFOS was found in electronic industry at the level of 17.79 ng/L. Lin *et al.*, [10] reported that high concentrations of PFOS in aqueous phase were found in all of electronic industrial wastewater samples (n=18), with the range of 1.0 – 51.4 µg/L, which the level of contaminations were much higher than our study. More samples were needed to be observed.

In Fig. 5, the highest level of median concentration of PFOS in particulate phase was found in air conditioning industry at 1.45 ng/L. However, the maximum concentration of PFOS was found in electronic industry at the level of 4.47 ng/L. Lower level of PFOS median concentration were found in electronic industry, glass industry, paint colour industry, and plastic industry in the range of 0.05 – 0.87 ng/L.

From Fig. 4 and 5, PFOA concentrations in both aqueous phase and particulate phase were found higher than PFOS concentrations in all

samples, which were similar to the previous study [10], that the concentration of PFOA in electronic industrial wastewater samples were found higher than concentration of PFOS in 16 out of the 18 samples. High concentration of PFOA in aqueous phase was found in all samples of five types of industry, which the highest level of PFOA median concentration was found in electronic industry at 91.10 ng/L and was found in glass industry at 89.15 ng/L. The maximum concentration of PFOA was found in electronic industrial wastewater at the level of 6,356 ng/L. The median concentrations of PFOA in air conditioning industry, paint colour industry, and plastic industry were found in the range of 2.01 – 45.55 ng/L. Comparing between aqueous phase and particulate phase in all types of industry, the concentration of PFOA in particulate phase were found lower than in aqueous phase. The highest level of PFOA median concentration in particulate phase was found in electronic industry

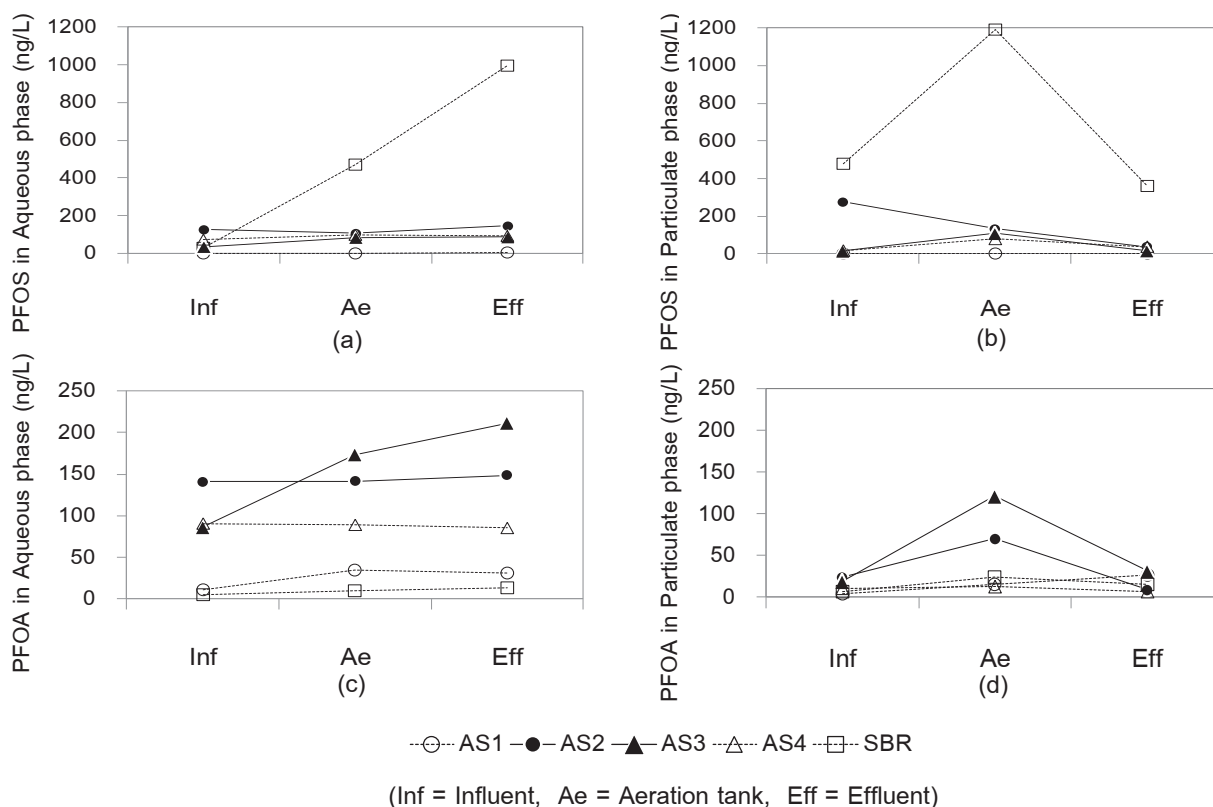


Fig. 7 Concentration of PFOS and PFOA in Wastewater Treatment Plants

at 11.11 ng/L, which was also found as the maximum concentration at 84.76 ng/L. The median concentrations of air conditioning industry, glass industry, paint colour industry, and plastic industry were found in the range of 1.18 – 3.47 ng/L for particulate phase.

Some researchers reported the sources of PFOS and PFOA were from manufacturing processes, especially semiconductor industries, electrical industries, and electronic industries [10,11]. The results from this study were also found that, electronic industry discharged the highest concentration of PFOS and PFOA in both of aqueous phase and particulate phase. These types of industry could be the important source to generate both of PFOS and PFOA in the environment.

3.2 Removal Efficiency

Some studies reported the current wastewater treatment plant processes were

ineffective to remove PFOS and PFOA, even the mass fluxes of them increased from influent to effluent [12,13]. Figure 6 shows removal efficiency of PFOS and PFOA in five wastewater treatment plants (WWPTs).

In case of aqueous phase as shown in Fig.6 (a), both of PFOS and PFOA could not be removed from WWTPs, except 6% removal efficiency of PFOA in activated sludge (AS) 4. In case of particulate phase, AS1 and AS2 could remove PFOS with removal efficiency more than 85 %. As the characteristics of PFOS and PFOA were strong hydrophobic properties, they were accumulated in activated sludge [14] and existed in the circulation of activated sludge process.

Figure 7 shows the concentration of PFOS and PFOA in influent, aeration tank, and effluent of wastewater treatment plants. In aqueous phase, PFOS and PFOA were found accumulated in aeration tank and increased in the range of

0.9 – 52.0 times from raw influent. Some studies reported the accumulation of PFOS and PFOA in aeration tank, which were significantly increased during aeration [15,16]. Moreover, PFOS and PFOA were increased in final effluent in the range of 0.9 – 2.8 times higher than that in raw influent. Previous research also reported the concentration of PFOS in final effluent was 1.5 – 3.8 times higher than that in raw influent, and PFOA was 1.2 – 2.0 times higher than that raw influent [15]. An increasing of PFOS and PFOA might be explained by the biodegradation of some precursors, which were contributed to increase the concentration of PFOS and PFOA in wastewater [15,17,18].

In particulate phase, the concentration of PFOS and PFOA were significantly increased in aeration tank for 0.1 – 7.9 times higher than other locations. Concentration of PFOS in particulate phase was higher than concentration of PFOA, which indicated that PFOS could be adsorbed on activated sludge more strongly than PFOA [15].

From Fig. 7 (a) and (b), concentration of PFOS in sequencing batch reactor (SBR) system, collected from industrial zone (IZ) 3, was higher than other activated sludge (AS) systems, collected from IZ1, IZ2, IZ4, and IZ5. These might be related to the number of the possible sources such as air conditioning, chemical, coating, electronic, electric, foam, glass, and surfactant industries, discharged wastewater contaminated PFOS to WWTP of each industrial zone. From the data of each industrial zone, it was found that IZ3 has numbers of these types of industries around 4 times higher than other industrial zones (IZ1, IZ2, IZ4, and IZ5). In addition, the results of our study in the previous section found that wastewater from electronic industries presented

highest concentration of PFOS and PFOA. IZ3 was found numbers of electronic industry 3.3 times higher than other industrial zones. This result suggests that numbers and types of industry are effect to the concentration of PFOS and PFOA in central wastewater treatment plants and in the environment as well.

4. Conclusions

Main conclusions in this study were as follows:

- 1) In five different types of industrial wastewater, both of PFOS and PFOA were detected in all samples and the concentration of PFOA was higher than PFOS.
- 2) Electronic industry was generated the highest concentration of both PFOS and PFOA. However, air conditioning industry and glass industry also found the high concentration of PFOS and PFOA.
- 3) In aqueous phase, concentration of PFOS and PFOA were increased from influent to effluent, which indicated ineffective removal of PFOS and PFOA in conventional treatment processes.
- 4) In particulate phase, concentration of PFOS and PFOA were increased in aeration tank and accumulated in activated sludge process.
- 5) The proper wastewater treatment techniques for PFOS and PFOA are indeed required. The prevention of PFOS and PFOA use in industries should be concerned.

5. Acknowledgement

This research was partially supported by New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO, Fund No. 0410005, 2007) and the Thailand Research Fund, contract no. MRG5080281.

6. References

- [1] Giesy, J.P., Kannan, K. (2002). Perfluorochemical surfactants in the environment, *Environ sci technol.*, vol. 36(7), April 2002, pp. 146A - 152A.
- [2] Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H. (2006). Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates, *Environ sci technol.*, vol. 40(1), January 2006, pp. 32 - 44.
- [3] Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2009). *COP4 - Geneva, 4 May 2009*, available online: <http://chm.pops.int>
- [4] Nozoe, M., Fujii, S., Tanaka, S., Tanaka, H., Yamashita, N. (2006). Investigation of PFOS and PFOA in a Wastewater Treatment Plant, *Environmental Engineering Research*, vol. 43, pp. 105 - 111.
- [5] Schultz, M.M., Higgins, C.P., Huset, C.A., Luthy, R.G., Field, J.A. (2006). Behavior of fluorochemicals during wastewater treatment, *Environ sci technol.*, vol. 40(23), January 2006, pp. 7350 - 7357.
- [6] Schultz, M.M., Barofsky, D.F., Field, J.A. (2006). Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry-characterization of municipal wastewaters, *Environ sci technol.*, vol. 40(1), January 2006, pp. 289 - 295.
- [7] Boulanger, B., Vargo, J.D., Schnoor, J.L., Hornbuckle, K.C. (2005). Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product, *Environ sci technol.*, vol. 39(15), August 2005, pp. 5524 - 5530.
- [8] Higgins, C.P., Field, J.A., Criddle, C.S., Luthy, R.G. (2005). Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge, *Environ sci technol.*, vol. 39(11), June 2005, pp. 3946 - 3956.
- [9] Lien, N. P. H. (2007). 'Study on distribution and behavior of PFOS (Perfluorooctane Sulfonate) and PFOA (Pefluorooctanoate) in water environment, Doctoral Dissertation, School of Engineering, Kyoto University, Japan.
- [10] Lin, A. Y., Panchangam, S. C., Lo, C. (2009). The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers, *Environmental Pollution*, vol. 157(4), April 2009, pp. 1365 – 1372.
- [11] Hazardous substances of specific concern to the Baltic Sea Final report of the HAZARDOUS project (2009) (BSEP No. 119), pp. 44 - 56.
- [12] Lien, N. P. H., Fujii, S., Tanaka, S. Nozoe, M., Tanaka, H. (2008). Contamination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in Surface water of the Yodo River basin (Japan), *Desalination*, vol.226, January 2007, pp. 338 – 347.
- [13] Qiu, Y. (2007). Study on Treatment Technologies for Perfluorochemicals in Wastewater, Doctoral Dissertation, School of Engineering, Kyoto University, Japan.
- [14] Qiu, Y., Fujii, S., Tanaka, S., Nozoe, M., Kimura, K. (2007). Performances of Wastewater Treatment Plant Processes on Removal of Perfluorochemicals (PFCs), *Organohalogen Compounds*, vol.69, pp. 2832 – 2835.
- [15] Nozoe, M., Fujii, S., Hu, J., Tanaka, S. (2008). Behavior of Perfluorinated Organic Compounds in Several Wastewater Treatment Plants, *Advances in Asian Environ. Eng*, vol. 7(1), pp. 41 – 46.
- [16] Becker, A. M., Gerstman, S., Frank, H. (2008). Perfluorooctanoic acid and Perfluorooctane Sulfonate in sediment of the Roter Main River, Bayreuth, Germany, *Environmental Pollution*, vol.156(3), December 2008, pp. 818 – 820.
- [17] Suwanna, K. B., Boontanon, N., Kunacheva, C., Musirat, C., Fujii, S., Shivakoti, B. R., Tanaka, S. (2008). Perfluorinated Compounds (PFCs) in Industrial Discharges and Central Wastewater Treatment Plants, *Environmental protection/treatment technology EPT014*, pp. 28 – 29.
- [18] Murakami, M., Shinihara, H., Takada, H. (2009). Evaluation of Wastewater and Street Runoff as Sources of Perfluorinated Surfactants (PFSs), *Chemosphere*, vol.74(4), January 2009, pp. 487 – 493.

PERFLUORINATED COMPOUNDS (PFCs) IN INDUSTRIAL DISCHARGES AND CENTRAL WASTEWATER TREATMENT PLANTS

K.B. Suwanna¹, N. Boontanon², C. Kunacheva³, C. Musirat¹, S. Fujii⁴, B.R. Shivakoti³,
and S. Tanaka³

¹ Faculty of Engineering, Mahidol University, Nakhon Pathom 73170 Thailand

² Faculty of Environment and Resource Studies, Mahidol University, Nakhon Pathom 73170 Thailand

³ Research Center for Environmental Quality Management, Kyoto University, Otsu 520-0811 Japan

⁴ Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, Kyoto 606-8501 Japan

1. Introduction

Perfluorinated compounds (PFCs) are emerging pollutants with increasing public health and environmental concern due to recent reports of their worldwide distribution, environmental persistence and bioaccumulation potential^{1,2}. They have been used in a wide variety of applications such as coatings for textiles, papers, packaging, semiconductor, Teflon pan, etc. Perfluorooctane sulfonate (PFOS, C₈F₁₇SO₃H) and Perfluorooctanoic acid (PFOA, C₇F₁₅COOH) are the most important anionic PFCs detected in the environment³. There are fewer articles have been reported on PFCs contaminations in water environment and much less about wastewater and their treatment.

The objective of this study is to indentify PFCs contamination especially PFOS and PFOA in various types of industrial discharges and investigate the possibility of their removal in central wastewater treatment plants of industrial estates.

2. Materials and Methods

2.1 Sampling Locations and Sample Collection

Six industrial estates (IE1-IE6) in central provinces of Thailand and Chao Phraya River were investigated from May 2007 to February 2008. Almost 120 samples were collected from tap water, river, wastewater discharges of various types of industry, influent and effluent of central wastewater treatment plants (TPs). A plastic bucket or stainless steel was used for sample collection and samples were stored in PET bottles. Glass bottle, Teflon bottles, and any suspected fluoropolymer materials were avoided throughout the analysis. 0.5-1L wastewater samples were firstly filtered by glass fiber filter (GF/B, Whatman) and then proceeded to SPE (Solid Phase Extraction).

2.2 Analytical Methods

Solid phase extraction (SPE) followed by HPLC coupled with tandem MS (HPLC/MS/MS) was applied to quantitatively identify PFCs (PFPA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFHxS, PFOS). The limited of quantification (LOQ) was 0.2 ng/L for PFOS and 0.5 ng/L for PFOA. A filtrate was loaded on a Presep-C Agri cartridge (Wako, Japan) at a flow rate of 10 mL/min. The cartridge was then eluted with 3 mL methanol and the collected solvent was dried under N₂ gas flow. Finally the sample was reconstituted with a volume of 0.5 mL methanol for LC/MS/MS quantification.

3. Results and Discussion

3.1 Occurrence and Distribution of PFCs

Figure 1 shows that PFOA was the predominant contaminant in wastewater samples (<0.2-6,355.7 ng/L), followed by PFHxA (0.4-1,710.8 ng/L) and PFOS (<0.5-304.4 ng/L).

PFPA, PFHpA, PFNA and PFDA, were detected in most of the samples, whereas PFHxS, PFUnDA and PFDoDA were detected in very few samples.

The distribution patterns among wastewater, river, tap water and MilliQ water were different. The PFCs pattern of wastewater depended on their uses in industries. Chao Phraya River (source of water supply) samples contained various kinds of PFCs while tap water mostly composed of PFOS and PFOA, reflecting the possibility of transformation of the precursor contribute to PFOS and PFOA in water treatment plant.

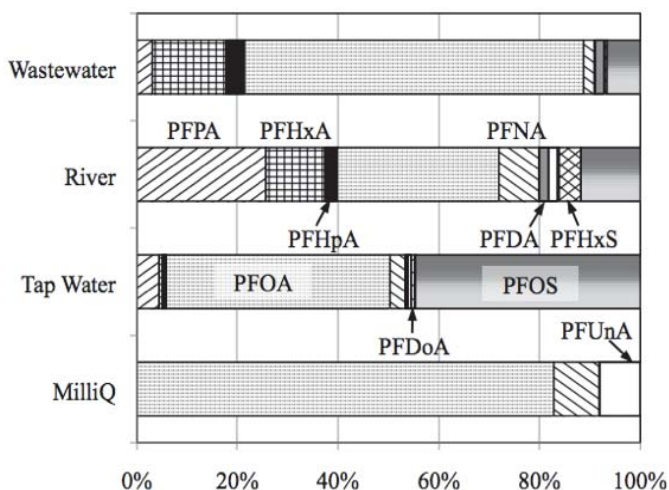


Fig. 1. Distribution of PFCs

3.2 PFOS and PFOA Removal in Central Wastewater Treatment Plants

Concentrations of some PFCs, particularly PFOA and PFOS, were slightly higher in effluent than in influent (Figure 2), suggesting that biodegradation of some precursors contributes to the increase in PFOA and PFOS concentrations in wastewater treatment processes. This shows the difficulty of PFCs removal by typical wastewater treatment systems such as activated sludge process, rotating biological contactor (RBC) and constructed wetland.

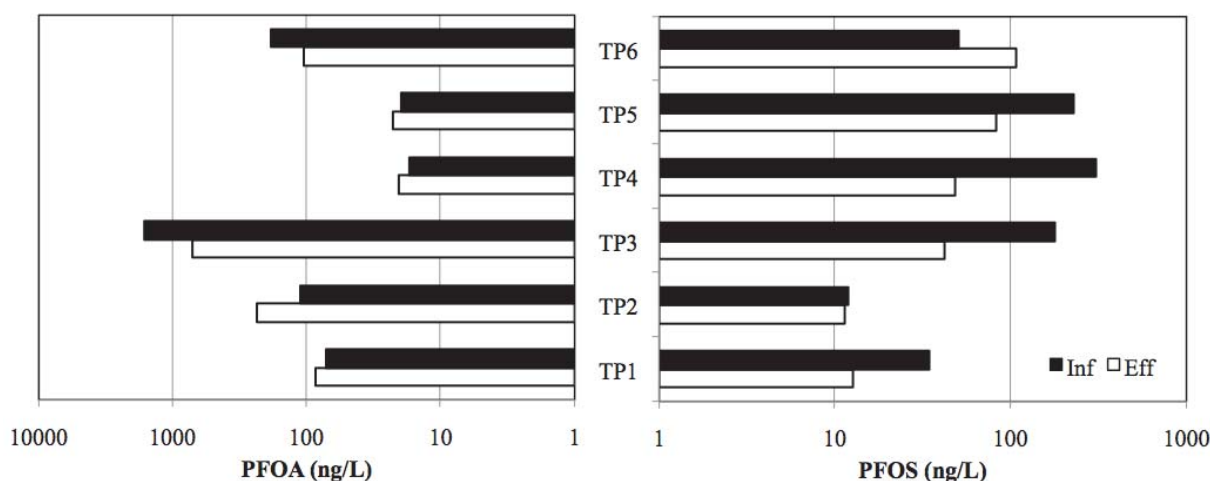


Fig. 2. PFOS and PFOA in Influent and Effluent from different wastewater treatment plants

4. Conclusions

Perfluorinated compounds especially PFOS and PFOA were detected in all collected samples from industrial discharges. Concentrations of PFOS and PFOA were slightly higher in effluent than in influent, indicating that the proper wastewater treatment is indeed needed.

Acknowledgements

This research was financially supported by NEDO (No. 0410005) and the Thailand Research Fund (MRG5080281).

References

1. V. Ochoa-Herrera & R. Sierra-Alvarez, *Chemosphere*, **72**, 1588-1593, (2008).
2. E. Kissa, *Marcel Dekker*, New York (2001).
3. C. Lau, K. Anitolv, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens & J.Seed, *Toxicol. Sci*, **99**, 366–394 (2007).

Contamination of Perfluorinated Compounds (PFCs) in Chao Phraya River and Bangpakong River, Thailand

Chinagarn Kunacheva^{1*}, Suwanna Kitpati Boontanon², Shigeo Fujii³, Shuhei Tanaka¹,
Chanatip Musirat² Chattakarn Artsalee², and Thana Wongwattana²

¹ Research Center for Environmental Quality Management, Kyoto University, Otsu, Japan

² Faculty of Engineering, Mahidol University, Nakhon Pathom, Thailand

³ Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, Kyoto, Japan

*E-mail: ckbezz@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp

Abstract

Perfluorinated compounds (PFCs) have been used for many years, and are distributed all over the world. This study focused on occurrences of PFCs, especially perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in Thai rivers and industrial estate discharges, comparing results with those of other Asian countries (Japan, Singapore, Taiwan, China, Vietnam, Turkey, and Malaysia). Surveys were conducted in Chao Phraya River, Bangpakong River and three industrial estates. A solid phase extraction (SPE) and HPLC-ESI-MS/MS were used for the analysis of these chemicals. Six other PFCs (Perfluoroheptanoic acid [PFHpA], Perfluorohexane sulfonate [PFHxS], Perfluoronanoic acid [PFNA], Perfluorodecanoic acid [PFDA], Perfluoroundecanoic acid [PFUnA], and Perfluorododecanoic acid [PFDoA]) were also measured to examine their relationship with PFOS and PFOA in distribution. The average concentrations of PFOS and PFOA were respectively 1.9 and 4.7 ng/L in Chao Phraya River (urban area), while lower concentrations were detected in Bangpakong River

(suburban area) with the averages of 0.7 ng/L for both PFOS and PFOA. Higher concentrations were detected in all industrial estate discharges with the averages of 64.3 ng/L for PFOA and 17.9 ng/L for PFOS. The level of these concentrations in Thailand was comparable to those in Malaysia, Vietnam, Turkey, and Taiwan but much lower than those in Singapore and Japan. The other six PFCs were found in most samples above the Limit of Quantification (LOQ). PFHxS and PFNA were also highly detected in some river samples.

Keywords: Perfluorinated compounds (PFCs), Thailand, rivers, PFOS, PFOA

1. Introduction

PFCs, especially PFOS and PFOA, are used in a wide variety of industrial and commercial applications, but they recently began to get concerns as new persistent organic compounds (POPs) that are resistant, bioaccumulated, and have potential to cause adverse effects on humans and the environment [1]. As a result, many PFCs-related regulations have been passed to minimize PFCs contamination [2],[3]. However,

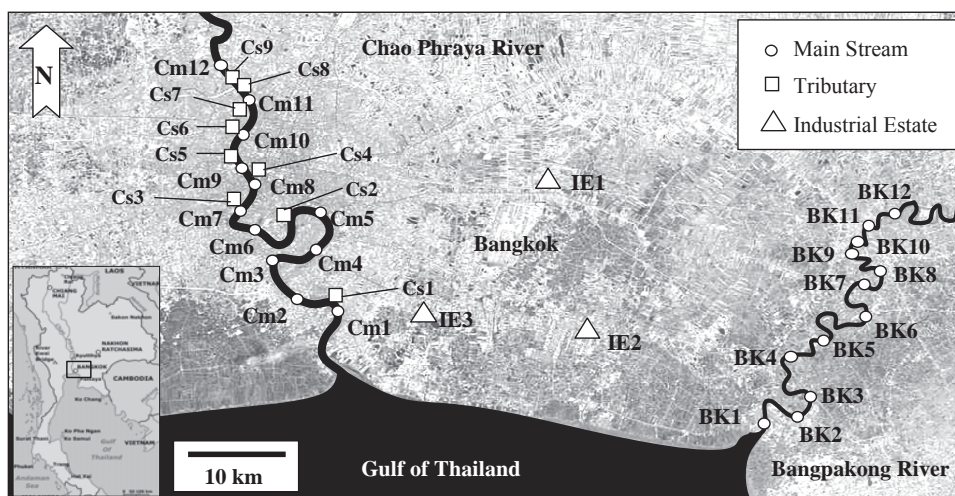


Figure 1 Sampling sites

products containing PFCs are still being manufactured and used, which could be the main reason why they are still observed in the environment and biota [4],[5],[6]. Literatures also reported that the major sources of them seem to be related to industrial activities [7],[8].

Recently, the major PFCs manufacturers have shifted their factories to developing countries especially in the Southeast Asian region, where few researches have reported PFCs contamination. The purposes of this field study were (1) to identify the contamination of PFCs in Thai surface waters (2) to find the influences of industrial estate discharges and (3) to compare the contamination with that in other countries.

2. Materials and Methods

2.1 Sampling Areas

Field surveys were conducted in two major rivers and industrial estates in Central and Eastern Thailand (Bangkok and Choburi provinces) where many industrial estates are located. Figure 1 shows the sampling sites.

Chao Phraya River downstream, which flows through Bangkok, was selected as an urban area river in the survey, while Bangpakong River was as a suburban area one. The sampling in Chao Phraya River was conducted on December 6, 2006 and September 19, 2007. In the first sampling, 12 samples were collected only in the mainstream, but in the second sampling, twelve mainstream samples and nine ones in tributaries were collected. The survey in Bangpakong river was conducted on December 7, 2007, collecting 12 samples only in the mainstream.

Three industrial estates (IE1-IE3) in these two river basins were also selected as the target area to find the influences of industrial estates discharges to the rivers, and the survey was conducted on 2007/5/25 at IE1, on 2007/8/24 at IE2, and 2007/9/18 at IE3. Samples were collected from tap water and the effluent of central wastewater treatment plant in each industrial estate.

2.2 Sample Collection

All samples were collected by grab-sampling using a plastic container. New 1.5 L narrow-neck PET bottles with screw caps were used as sample containers. Glass bottles and glassware apparatuses were avoided during the experiment as target compounds could attach to the glass. Teflon materials were also avoided in the experiment because interferences may be introduced from it.

2.3 Solid Phase Extraction

A collected sample was filtered by 1 μm GF/B glass fiber filter to remove suspended solids. Then, SPE process was used for concentrating PFCs. The filtrate was passed at a flow rate of 10 mL/min through a PresepC-Agri (C18) cartridge (Waters, Japan), which was able to separate PFCs from liquid samples [5],[8]. Before loading, the cartridge was conditioned by

passing 10 mL of methanol (LC/MS grade, WAKO, Japan) followed by 10 mL *Milli-Q* water manually. The above procedures were completed in Thailand and the cartridges were brought back to Japan for further analysis. In Japan, each cartridge was dried, eluted with 3 mL methanol (LC/MS grade), evaporated to dryness with nitrogen gas, and reconstituted into the HPLC mobile phase (25% Acetonitrile) for LC/MS/MS analysis. Figure 2 shows the analytical procedure of PFCs.

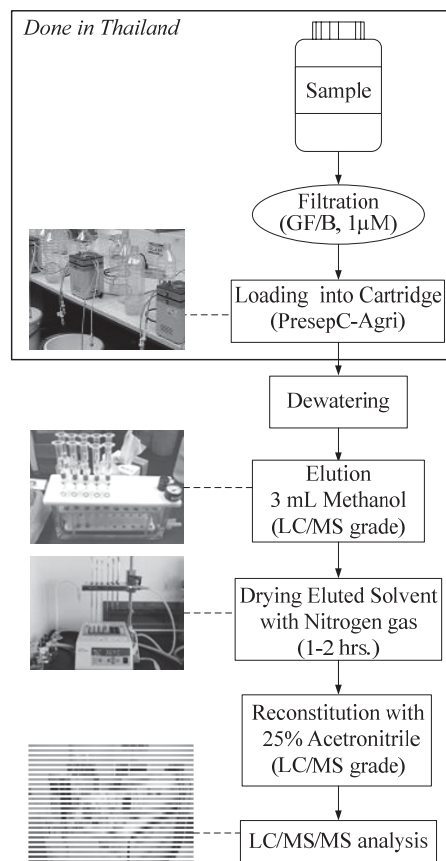


Figure 2 Analytical procedures of PFCs

2.4 Instrumental Analysis and Quantification

Prior to detection, the extract was separated by a HPLC system with a 2.1x150 mm (5 μm) Agilent Eclipse XDB-C18 column. The mobile phase consisted of (A) 10mM ammonium acetate in *ultrapure* water and (B) 100% Acetonitrile. The separation process started with initial condition of 45% (B) at flow rate of 0.1 mL/min, increased to 100% (B) at 11 min, and then returned back to 45% (B). The total running time was 18 min for each sample. For quantitative determination, Finnigan MAT TSQ7000 (ThermoQuest, USA) mass spectrometer was used with the electrospray ionization (ESI) negative mode. The analytical parameters of analyzed PFCs are shown in Table 1.

Table 1 Analytical parameters of analyzed PFCs by LC/MS/MS analysis

Compound	No. of Carbon	Parent ion (<i>m/z</i>)	Daughter ion (<i>m/z</i>)	CE* (eV)	Retention time (min.)	LOQ (ng/L)
PFHxS	C6-S	399	80	-90	7.86	0.4
PFHpA	C7-A	363	319	-15	4.84	0.3
PFOA	C8-A	413	369	-15	6.19	0.5
PFOS	C8-S	499	80	-90	13.78	0.2
PFNA	C9-A	463	419	-15	8.58	0.4
PFDA	C10-A	513	469	-15	12.33	0.2
PFUnA	C11-A	563	519	-15	14.16	0.3
PFDoA	C12-A	613	569	-17	15.39	0.2

Note: *CE = Collision Energy

S = Perfluorinated sulfonates (PFCsS)

A = Perfluorinated carboxylic acids (PFCAs)

2.5 Calibration and Validation

The calibration curves for quantification, consisting of six points covering 1–100 µg/L, generally provided linearity with determination coefficients (R^2) more than 0.99. Limit of detection (LOD) for LC/MS/MS was defined as concentration with signal to noise ratio (S/N) equal to 3:1. Practically, LOQ was used for quantifying analytes, which was defined by S/N 10:1 [5],[9]. The identified LOQ of PFOS was 0.2 ng/L and 0.5 ng/L for PFOA. PFCs standards were spiked into the duplicated samples before LC/MS/MS analysis to find the MS detection efficiency. The average recoveries of PFOS and PFOA were 81%±14 and 77%±20 of all samples. The duplicated analysis was also performed to all samples and coefficients of variations (CV) of concentrations were below 20%.

3. Results and Discussions

3.1 Occurrences of PFOS and PFOA

The river surveys were conducted in Chao Phraya River downstream (urban area) and Bangpakong River (suburban area). From two Chao Phraya River surveys, PFOS and PFOA were detected with the concentrations above LOQ in all samples. The concentrations in the main stream were varied in the range of $<LOQ$ - 7.8 ng/L PFOS and 1.1 - 20.4 ng/L PFOA with the average 1.9 ng/L for PFOS and 4.7 ng/L for PFOA. The elevated concentrations were detected after site Cm5 indicated that there should be some sources of discharging these compounds in the area.

Figure 3 shows PFOS and PFOA contamination profiles in Chao Phraya River main stream and tributaries in the second survey. The concentrations were gradually increasing from Cm12 (north of Bangkok) to Cm1 (river outlet). PFOS was increased from 1.1 to 2.9 ng/L and PFOA was also steadily rising from 2.0 to 4.6 ng/L, showing there should be many contamination sources along the river. The elevated PFCs were detected in Cm5 where is in the downstream of tributary Cs2. Cs2, which had the highest concentration among the tributaries, locates in the port area and receives the discharge from one of Bangkok wastewater treatment plants, which is likely the source of the contamination.

In Bangpakong river survey (suburban area), twelve main stream samples were collected. Differing from Chao Phraya River, only 58% of all samples detected PFOS and PFOA above the LOQ . The lower concentrations in the mainstream were ranged from ND to 1.7 ng/L (PFOS) and ND to 1.2 ng/L (PFOA). The

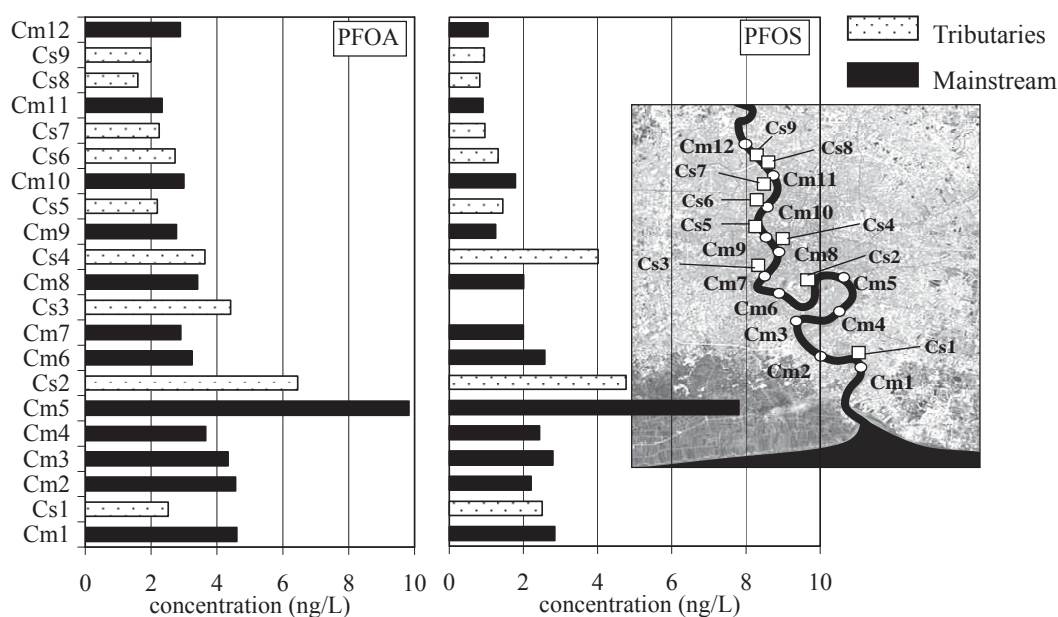


Figure 3 PFOS and PFOA concentration in Chao Phraya River mainstream and tributaries in second survey (2007/9/19)

concentration along the river was generally low with the average 0.7 ng/L of PFOS and PFOA. The detectable PFOS level was observed in the downstream of sampling site BK6. The highest concentration (PFOS = 1.7 ng/L, PFOA = 1.2 ng/L) was detected in BK11, where is one industrial estate near the upstream of this site that could be the source of the contaminants. Annual flow rates were reported to be $56 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ [10] for Chao Phraya River, and $23 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ [11] for Bangpakong River, so that their loading rates of PFOA and PFOS were roughly estimated as 279 g/d and 123 g/d, respectively.

3.2 Reproducibility of Concentrations

Figure 4 shows the relationships between different surveys on PFOS and PFOA concentrations. Most of the plots appeared around the linear line 1:1, although a few were varied with fluctuation degree less than one order of magnitude showing the reproducibility of concentrations in Chao Phraya River. Out of 12 sites that had multiple sampling, 10 sites had CV values of PFOS and PFOA less than 50%. These results represent the reproducibility of these PFCs contamination in Chao Phraya River. It may indicate that these chemicals are still in use and produce in our daily life products.

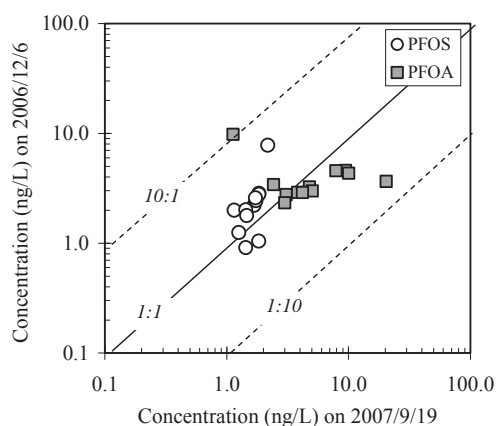


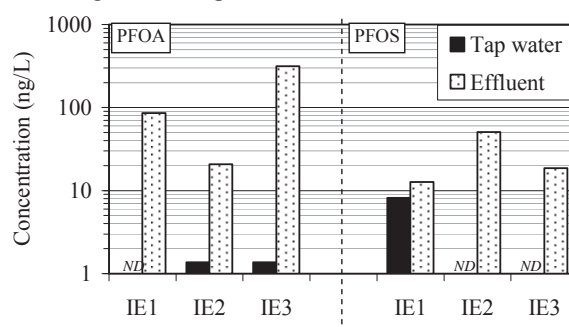
Figure 4 Concentrations of PFOS and PFOA in first survey vs. second survey in Chao Phraya River

3.3 Influences of Industrial Estate Discharges

The surveys were conducted in three industrial estates (IE1, IE2, and IE3) in these two river basins. The industrial estates have central wastewater treatment systems (biological processes). The central wastewater treatment plant of industrial estates received discharges from many factories, such as chemical, electronics, coating and clothing industries, some of which had a potential of discharging PFCs [12]. Samples were collected from all effluents of the treatment plants. Tap water sample in each industrial estate were also collected to identify the initial PFCs concentrations before industrial activities. PFOS and PFOA

concentrations in tap water and effluent from each industrial estate were shown in Fig. 5.

The results of industrial estate effluents showed higher range of PFOS (2.7 - 75.1 ng/L) and PFOA (11.9 - 704 ng/L) than those of river samples. IE2 effluent was found the highest PFOS (75.1 ng/L) and IE3 effluent contained the highest PFOA (704.3 ng/L). Concentrations of the tap water were generally not high except PFOS in IE1, which contained about 8 ng/L of PFOS. The result indicated that the major part of PFCs contamination was not derived from their source water (tap water), but from the industrial production processes releasing these compounds.



Note: ND = Not detected

Figure 5 PFOS and PFOA concentrations of tap water and effluent in industrial estates

Table 2 shows PFOS and PFOA loading discharges from the industrial estates. PFCs loadings were calculated from concentration and flow rate (m^3/d). From three industrial estates, total PFOS loading was 2.19 g/d and 9.48 g/d for PFOA. IE3 was releasing the highest PFOS per day (1.46g/d), while IE2 was the major industrial estates that discharging PFOA to the environment (6.64 g/d). The results indicated that the industrial estate was one of the major sources of PFCs contamination in the environment. These loading correspond to proximately 2% of sum loading of Chao Phraya River and Bangpakong River.

Table 2 PFCs loading discharges from industrial estates

IE	Treatment Processes*	Flow rate (m^3/d)	PFOS		PFOA	
			Conc. (ng/L)	Loading (g/d)	Conc. (ng/L)	Loading (g/d)
IE1	AS	26,000	12.7	0.33	86.0	2.24
IE2	AS	21,000	18.6	0.39	316.3	6.64
IE3	AS, RBC	28,900	50.6	1.46	20.7	0.60
Total				2.19		9.48

Note: *AS = Activated Sludge, RBC = Rotating Biological Contactor
Source: IEAT, 2008 (<http://www.ieat.go.th>)

3.4 Presences of Other PFCs

In this study, other six PFCs (C6 to C12) were also measured to find their relation to PFOS and PFOA in

distribution. Figure 6 shows their concentrations in several samples. In Chao Phraya River mainstream sample, the average combined eight PFCs concentration was 9 ng/L, with the highest in Cm5 (28 ng/L). Bangpakong River samples showed lower combined eight PFCs concentration (average 1.2 ng/L). Combined PFCs in the tap water in the area was detected with the average 10 ng/L that was comparable to Chao Phraya River, which is the major source of water in this area. Highest PFCs concentration was observed in industrial estates samples with the average 233 ng/L.

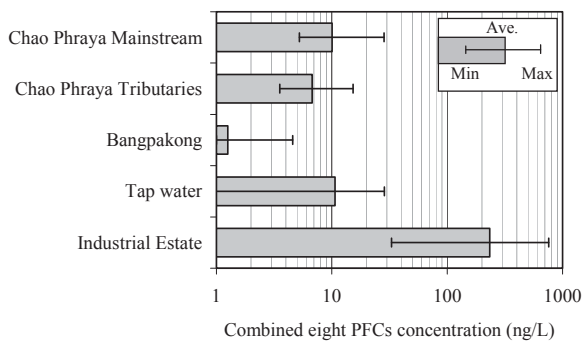


Figure 6 Combined eight PFCs concentration

In Fig. 7, their percentages of PFCs were summarized in river, tap water, and industrial estate samples. In Chao Phraya River, the dominant PFCs were PFOA (40%), PFOS (22%), PFNA (17%), and PFHxS (10%). The similar PFCs portion was presented in the tributaries samples, showing that PFCs contamination in the mainstream mainly originate from the tributaries.

In Bangpakong River, the dominant PFCs in this river were PFOA (36%), PFOS (34%), PFDA (17%) and PFNA (9%). However, in the effluent of industrial estates, PFOA and PFOS were only the dominant compounds with the average of 78% and 16%, respectively.

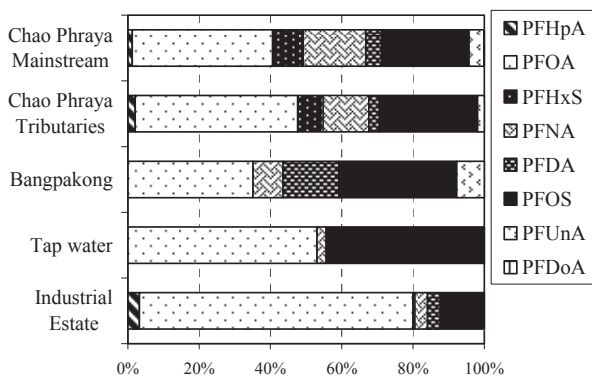


Figure 7 Percentages of PFCs

From these results, the percentage patterns among river, tap water, and industrial samples were different. It seems only PFOS and PFOA were mainly used in the industries and releasing from the treatment plant of the industrial estates, while river samples contained many kinds of PFCs not only PFOS and PFOA. Chao Phraya and Bangpakong Rivers are the sources of water supply (tap water) in this area. However, the percentage patterns were different between the source of water (rivers, influent) and tap water (effluent). This may demonstrate the transformation of the precursor to be PFOS and PFOA in the water treatment plant. Further study should focus on the behavior of PFCs in water treatment systems.

3.5 Comparison to Other Countries

Figure 8 shows median of PFOS and PFOA concentrations in river samples in Thailand comparing with other countries (Japan, Singapore, Taiwan, China, Vietnam, Turkey, and Malaysia) [8]. White dot graph indicates the data from this study and gray indicates the data from other countries. The illustration shows Bangpakong River (suburban area) had low PFOS and PFOA concentrations, although the concentration levels still higher than rural area (Kota Kinabalu, Malaysia and Phong River, Thailand). In Chao Phraya River (urban area), PFOS concentration levels were comparable to urban cities in other countries. In contrast, PFOA showed the different situation. PFOA levels in Singapore, Japan (Yodo River basin), and Shenzhen were much higher than other countries. It was indicated that the usage of PFOA in developed countries must be higher, compared to developing countries.

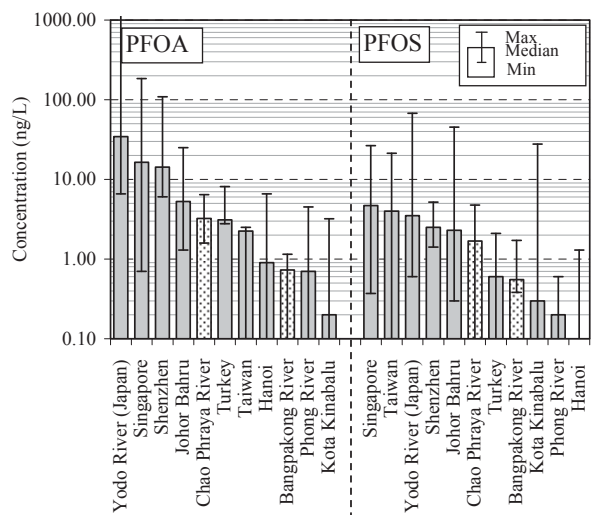


Figure 8 Comparing PFOS and PFOA concentration in river samples with other countries

4. Conclusions

The study demonstrates the PFCs contamination in surface waters in urban and suburban areas in Thailand. The average PFOS and PFOA in Chao Phraya River (urban area) were 1.9 and 4.7 ng/L, respectively, while lower concentrations were detected in Bangpakong River (suburban area) with average concentration of 0.7 ng/L of both PFOS and PFOA. The result also showed the reproducibility of these PFCs contamination in Chao Phraya River indicated that these chemicals are still in use and produce in our daily life products. The surveys were also conducted in three industrial estates in these two river basins. Comparing to river samples, industrial estate effluents showed higher range of PFOS (2.7 - 75.1 ng/L) and PFOA (11.9 - 704 ng/L). From three industrial estates, total PFOS loading was 2.19 g/d and 9.48 g/d for PFOA. The contamination levels in Thailand were comparable to Malaysia, Vietnam, Turkey, and Taiwan but much lower than Singapore and Japan. The other six PFCs were found in most samples above the LOQ. PFHxS and PFNA were also highly detected in some river samples.

Acknowledgements

This research was partially supported by New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO, Fund No. 0410005, 2007) and the Thailand Research Fund, contract no. MRG5080281.

References

- [1] United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2006a. "Persistent Organic Pollutants (POPs)". Available on the website: <http://www.epa.gov/oppfead1/international/pops.htm> (Jan, 2007).
- [2] European Commission (EC), 2006. "Directive of the European Parliament and of the Council: relating to restrictions on the marketing and use of perfluorooctane sulfonates" (Amendment of Council Directive 76/769/EEC).
- [3] United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2006b. Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Fluorinated Telomers: 2010/2015 PFOA Stewardship program. Available on the website: <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfoastewardship.htm> (Feb, 2008).
- [4] Berger, U., Järnberg, U., and Kallenborn, R., 2004. "Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the European Nordic Environment". *Organohalogen comp.* **66**: 4046-4052.
- [5] Saito, N., K. Sasaki, K. Nakatome, K. Harada, T. Yoshinaga and A. Koizumi, 2003. Perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **45** (2), 149-158.
- [6] Sinclair, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., and Kannan, K., 2004. "Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane-sulfonate in Michigan and New York waters". *Organohalogen Compounds*, **66**, 4069-4073.
- [7] Hansen, K. J., Johnson, H. O., Eldridge, J. S., Butenhoff, J. L., and Dick, L. A., 2002. "Quantitative Characterization of Trace Levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River" *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1681-1685
- [8] Lien, N.P.H, 2007. "Study on Distribution and Behavior of PFOS and PFOA in Water Environment" *Doctoral Thesis, Kyoto University, Japan.*
- [9] Hansen, K. J., L. A. Clemen, M. E. Ellefson and H. O. Johnson, 2001. "Compound-Specific, Quantitative Characterization of Organic Fluorochemicals in Biological Matrices", *Environ. Sci. Technol.*, **35** (4), 766-770.
- [10] RID, 2002. River Discharge Observation: Daily data. Available on the website: http://157.82.150.160/GAME-T/GAIN-T/routine/rid-river/disc_d.html (July, 2008)
- [11] Bordalo, A.A., Nilsumranthit, W., and Chalermwat, K., 2001. Water Quality and uses of the Bangpakong River (Eastern Thailand). *Wat. Res.* Vol.35, No. 15, pp. 3635-3642.
- [12] EUROPA, 2005. "Directive of the European Parliament and of the Council: relating to restrictions on the marketing and use of perfluorooctane sulfonates" (Amendment of Council Directive 76/769/EEC). *Commission of the European Communities.*



PFOS/ PFOA: สารมลพิษอุบัติใหม่ในสิ่งแวดล้อมทางน้ำของกรุงเทพมหานคร
PFOS/ PFOA: EMERGING CHEMICAL POLLUTANTS IN BANGKOK
WATER ENVIRONMENT

สุวรรณภา กิจผาติ บุญตานนท์ (Suwanna Kitpati Boontanon)¹

ชินกานต์ คุณาชีวะ (Chinagarn Kunacheva)²

นรินทร์ บุญตานนท์ (Narin Boontanon)³

ณัฐชуда มุสิราช (Natchuda Musirat)⁴

สมฤทัย ภูทอง (Somrutai Poothong)⁵

ชิเกโอะ ฟุจิอิ (Shigeo Fujii)⁶

¹อาจารย์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล Email: egskp@mahidol.ac.th

²นักวิจัยหลังปริญญาเอก Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

³อาจารย์ คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

⁴นักศึกษาปริญญาโท คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

⁵นักศึกษาปริญญาโท คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

⁶ศาสตราจารย์ Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

บทคัดย่อ : สารมลพิษตกค้างยาวนาน (Persistent Organic Pollutants (POPs)) เป็นสารอินทรีย์ที่มีคุณสมบัติที่คงทนอยู่ยาวนานในสิ่งแวดล้อม สามารถเคลื่อนย้ายข้ามแดนในระยะทางไกลๆ ในสิ่งแวดล้อมผ่านทางอากาศและน้ำ มีความเป็นพิษ และสะสมทางชีวภาพในสิ่งมีชีวิต Perfluorinated compounds (PFCs) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) และ Perfluorooctanoic Acid (PFOA) ถูกใช้อย่างแพร่หลายในโรงงานอุตสาหกรรมเป็นระยะเวลาอันยาวนาน หากแต่เพิ่งตรวจพบถึงความเป็นพิษในสิ่งมีชีวิตเมื่อไม่กี่ปีมานี้ โดยจัดได้ว่าเป็นสารมลพิษอุบัติใหม่ที่มีคุณสมบัติของสารมลพิษตกค้างยาวนาน โดยเมื่อปี พ.ศ. 2552 PFOS ได้ถูกบรรจุเข้าในรายการของสารเคมีที่ต้องควบคุมภายใต้อนุสัญญาสต็อกโฮล์มว่าด้วยสารมลพิษตกค้างยาวนาน (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants: POPs) ในส่วนของภาคผนวก B ซึ่งหมายถึงยังมีการขกเว้นให้ใช้ PFOS ได้ในหลายๆ ประเภทอุตสาหกรรม แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการปนเปื้อนสู่สิ่งแวดล้อมที่จะยังคงมีอย่างต่อเนื่อง โครงการนี้จึงมีเป้าประสงค์เพื่อให้ทราบถึงปริมาณการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในสิ่งแวดล้อมทางน้ำของกรุงเทพมหานคร ไม่ว่าจะเป็นแหล่งน้ำที่สำคัญคือแม่น้ำเจ้าพระยา แม่น้ำบางปะกง น้ำดื่ม น้ำประปาที่ใช้ในบ้านเรือน น้ำประปาที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม รวมถึงในน้ำเสียอุตสาหกรรม การตรวจวัดวิเคราะห์ใช้วิธีการสกัดด้วยของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction) ผสมกับเทคนิคการแยกชนิดและวิเคราะห์สารด้วยน้ำหนักโมเลกุลของสาร (HPLC-MS/MS) ผลการศึกษาพบการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในเกือบทุกๆ ตัวอย่างที่สำรวจ โดยพบการปนเปื้อนในแม่น้ำเจ้าพระยา ที่ระดับความเข้มข้น <math><LOQ - 20.1\text{ ng/L}</math> สำหรับ PFOS และ $0.7 - 20.4\text{ ng/L}$ สำหรับ PFOA ที่ค่าเฉลี่ย 1.6 และ 3.5 ng/L สำหรับ PFOS และ PFOA ตามลำดับ ซึ่งรองรับมลพิษจากชุมชนเมืองมากกว่าแม่น้ำบางปะกงซึ่งอยู่นอกเมืองโดยพบที่ระดับความเข้มข้น 0.7 ng/L สำหรับทั้ง PFOS และ PFOA และพบค่อนข้างมากในน้ำประปาที่ใช้ในเขตอุตสาหกรรมเมื่อเทียบกับระดับน้ำประปาที่ใช้ในบ้านเรือนเนื่องจากแหล่งน้ำที่ใช้ในการผลิตน้ำประปาที่ใช้ในเขตอุตสาหกรรมนั้นมาจากแหล่งน้ำในพื้นที่ใกล้เคียงซึ่ง



รองรับการปลดปล่อยน้ำเสียจากเขตอุตสาหกรรมนั้น ๆ ตรวจพบการปนเปื้อนสูงมากในน้ำเสียอุตสาหกรรมที่ระดับความเข้มข้นสูงสุดที่ตรวจพบคือ 6,199.8 และ 6,355.7 ng/L สำหรับ PFOS และ PFOA ตามลำดับ จากผลที่ได้นี้จึงสามารถสรุปได้ว่าน้ำเสียอุตสาหกรรมเป็นหนึ่งในแหล่งมลพิษที่สำคัญของการทำให้ระบบน้ำในกรุงเทพมหานครปนเปื้อนไปด้วย PFOS และ PFOA งานวิจัยชิ้นนี้เป็นงานวิจัยแรกในประเทศไทยที่ให้ข้อมูลการปนเปื้อนเชิงพื้นที่และกระจายตัวของ PFOS และ PFOA ในสิ่งแวดล้อมทางน้ำโดยเน้นการให้ข้อมูลในเขตกรุงเทพมหานครและพื้นที่ใกล้เคียงซึ่งมีการขยายตัวของประชากรและอุตสาหกรรมที่รวดเร็ว

ABSTRACT : Persistent Organic Pollutants (POPs) are organic substances that have characteristics of persistence in the environment, transboundary movement or the ability to travel long distances via air and water, toxicity and bioaccumulation in living things. Perfluorinated Compounds (PFCs) have been widely used in various kinds of industry for more than 50 years especially Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA). PFOS was added to the Stockholm Convention on POPs and listed in Annex B restriction, with many exemptions to continue using PFOS, a toxic chemical that never breaks down. This study focused on occurrences of PFOS in water system including Chao Phraya and Bangpakong River, tap water in industrial zone and residential area, drinking water and industrial wastewater. Solid phase extraction (SPE) couple with HPLC-ESI-MS/MS was used for the analysis of these compounds. PFOS and PFOA were detected in most water samples. The range of concentration for PFOS and PFOA in Chao Phraya River were $<LOQ - 20.1$ ng/L and $0.7 - 20.4$ ng/L, respectively. The average concentration were 1.6 and 3.5 ng/L for PFOS and PFOA respectively while lower concentrations were detected in Bangpakong River (suburban area) with the average of 0.7 ng/L for both compounds. Industrial tap water, which its water sources were from surface water nearby industrial zones was found higher contamination than residential tap water. Much higher concentration was detected from industrial wastewater with the maximum concentration of 6,199.8 and 6,355.7 ng/L for PFOS และ PFOA, respectively. These results indicated that industrial wastewater was one of the major sources of PFOS and PFOA contamination in water system of Bangkok city. The study provided data on spatial occurrence and distribution of PFOS and PFOA in water environment of Bangkok and surrounding areas.

KEYWORDS : PFOS, PFOA, Water, Wastewater, Bangkok

1. บทนำ

Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) และ Perfluorooctanoic Acid (PFOA) ถูกนำมาใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลายมานานมากกว่าครึ่งศตวรรษ โดยนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบและป้องกันพื้นผิว (surface treatment) เช่น การผลิตพรม การผลิตชิ้นส่วนเซมิคอนดักเตอร์ การเคลือบผิวบนถ้วยหรือจานกระดาษ หรือถูกใช้เป็นตัว emulsifier เช่น Teflon ที่ใช้ในการเคลือบผิวกระทะ หรือถูกใช้เป็นตัว surfactant เช่น สบู่ หรือ แชมพู [1], [2] ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2543 (ค.ศ. 2000) เริ่มมีการตระหนักถึงความเป็นอันตรายของ PFOS และ PFOA โดยบริษัท 3M ซึ่งเป็นผู้ผลิตหลักได้หยุดการผลิต PFOS เนื่องจากพบการปนเปื้อนของ PFOS ในเลือดของพนักงานและในปี พ.ศ. 2552 PFOS ได้ถูกบรรจุเข้าในรายการของสารเคมีที่ต้องควบคุมภายใต้อนุสัญญาสตอกโฮล์มว่า

ด้วยสารมลพิษตกค้างยาวนาน (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants: POPs) ในภาคผนวก B เนื่องจากมีคุณสมบัติที่มีความเป็นพิษ สะสมในสิ่งมีชีวิต และคงทนต่อการย่อยสลาย รวมไปถึงมีการปนเปื้อนอย่างกว้างขวาง มีแนวโน้มของการเป็นสารก่อมะเร็ง [3] หากแต่ยังมีการอนุโลมให้ใช้ในอุตสาหกรรมบางประเภท ซึ่งแสดงให้เห็นถึงว่าจะยังมีแนวโน้มของการปนเปื้อนอีกต่อไป

เนื่องจากการพัฒนาอย่างรวดเร็วทางด้านเศรษฐกิจ และอุตสาหกรรมของกรุงเทพมหานคร จึงทำให้มีการนำสารเคมีหลากหลายชนิดมาใช้เป็นจำนวนมาก รวมถึง PFOS และ PFOA โดยไม่มีการคำนึงถึงพิษภัยที่อาจจะเกิดขึ้นของสารเคมีเหล่านั้น โดยเมื่อไม่กี่ปีมานี้จึงเริ่มมีการรายงานผลการปนเปื้อน PFOS และ PFOA เพิ่มมากขึ้นในระดับที่ควรให้ความตระหนักถึงใน



ประเทศที่พัฒนาแล้ว เช่น ญี่ปุ่น และ อเมริกา โดยพบการปนเปื้อนในอ่าวโตเกียว (Tokyo bay) ของ PFOS สูงสุดอยู่ที่ 59 ng/L หรือที่ค่าเฉลี่ย 26 ng/L สำหรับอ่าวโตเกียว และ 7.4 ng/L สำหรับอ่าวโอซาก้า (Osaka bay) [4] ส่วนการปนเปื้อนในน้ำผิวดินของเมืองนิวยอร์กค่อนข้างสูงมากอยู่ที่ 10-1,090 ng/L [5] เนื่องจากการปล่อยน้ำเสียอุตสาหกรรมในบริเวณใกล้เคียง โดยมีรายงานการปนเปื้อน PFOS สูงถึง 1,650 mg/L ในน้ำเสียอุตสาหกรรมประเภทเซมิคอนดักเตอร์ในประเทศอเมริกา ทั้งนี้ยังพบการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในตัวอย่างเลือดของคนและเพิ่มขึ้นตามเวลา [6], [7] พบการปนเปื้อนในน้ำนมของคน [8] สำหรับในประเทศไทยงานวิจัยที่เกี่ยวกับ PFOS และ PFOA ยังมีค่อนข้างน้อยมาก ดังนั้นวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ เพื่อให้ทราบถึงปริมาณการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในสิ่งแวดล้อมทางน้ำของกรุงเทพมหานคร ไม่ว่าจะเป็นแหล่งน้ำที่สำคัญคือแม่น้ำเจ้าพระยา และแม่น้ำบางปะกง น้ำดื่มบรรจุขวด น้ำประปาที่ใช้ในบ้านเรือน น้ำประปาที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม รวมถึงในน้ำเสียอุตสาหกรรม

2. ระเบียบวิธีวิจัย

2.1 การสำรวจและพื้นที่เก็บตัวอย่าง

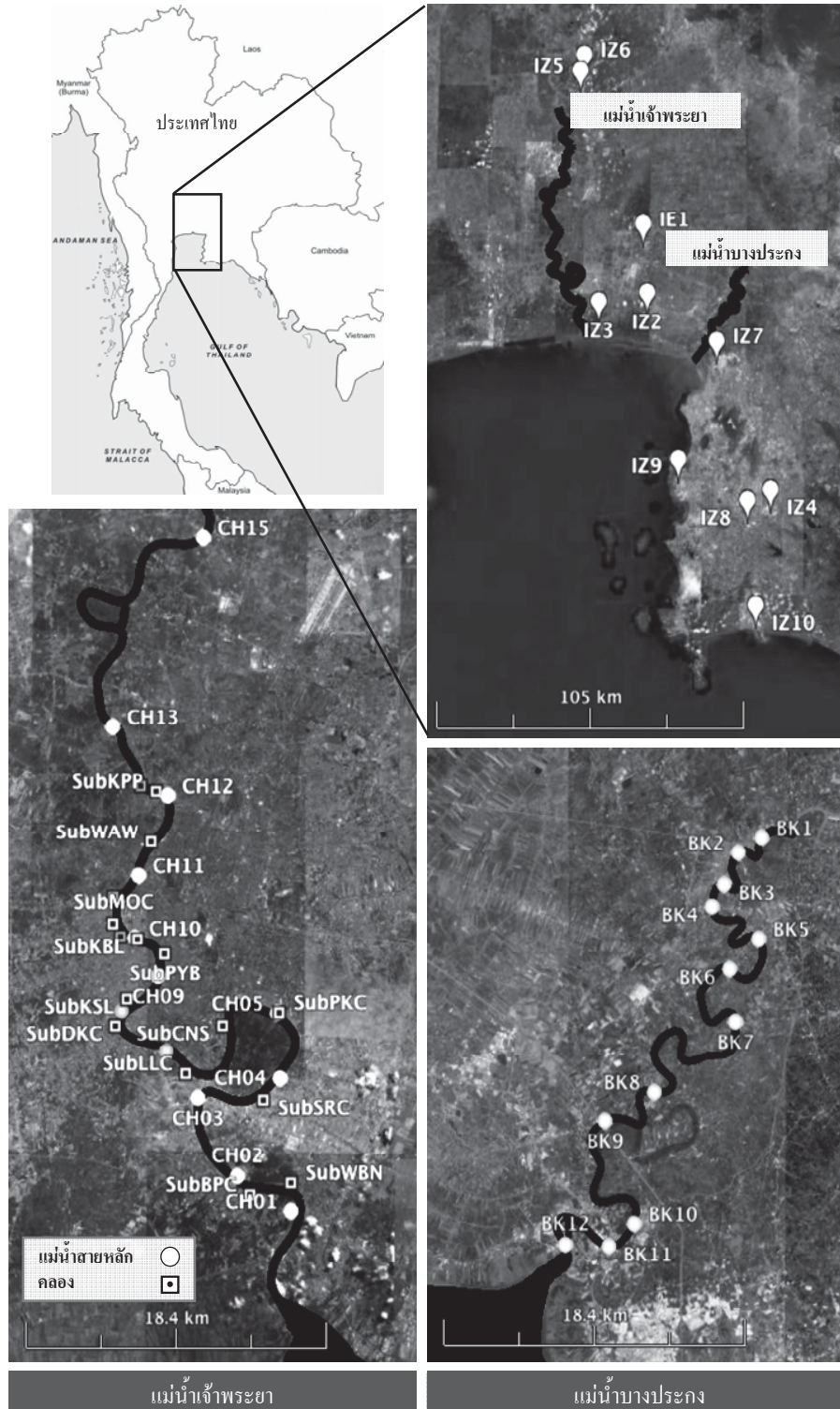
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสำรวจ และเก็บตัวอย่างอย่างมีระบบในแม่น้ำเจ้าพระยา แม่น้ำบางปะกง น้ำประปาที่ใช้สำหรับบ้านเรือน น้ำประปาและน้ำเสียจากเขตอุตสาหกรรม 10 เขต (IZ1-IZ10) ในกรุงเทพมหานครและพื้นที่โดยรอบ ดังแสดงในภาพที่ 1 โดยได้มีการเก็บตัวอย่างซ้ำจากจำนวนจุดเก็บตัวอย่าง 29 จุดในแม่น้ำสายหลักและคลองสาขาของแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่างในวันที่ 6 ธ.ค. 2549 (เฉพาะแม่น้ำสายหลัก), 19 ก.ย. 2550, 26 พ.ค. 2551, 4 ส.ค. 2551, 24 พ.ย. 2551 และ 20 ก.ค. 2552 โดยจำนวนตัวอย่างทั้งหมดที่เก็บคือ 13, 23, 15, 15, 15 และ 15 ตัวอย่างตามลำดับ สำหรับในแม่น้ำบางปะกงได้ทำการสำรวจในวันที่ 7 ธ.ค. 2550 ทั้งหมด 12 จุดเก็บตัวอย่าง และได้ทำการเก็บน้ำเสียที่ปล่อยออกจากโรงงานอุตสาหกรรม น้ำเสียที่เข้าและผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดน้ำเสียส่วนกลาง ตั้งแต่เดือนพฤษภาคม

2550 จนถึงเดือนตุลาคม 2551 รวมทั้งหมด 118 ตัวอย่าง โดยได้ทำการเก็บตัวอย่างแบบสุ่ม สำหรับน้ำประปาที่ใช้สำหรับบ้านเรือนและน้ำดื่มบรรจุขวดทั้งหมดอย่างละ 14 จุดเก็บตัวอย่าง โดยเก็บจุดละ 2 ตัวอย่างระหว่างวันที่ 27-29 ม.ค. 2552

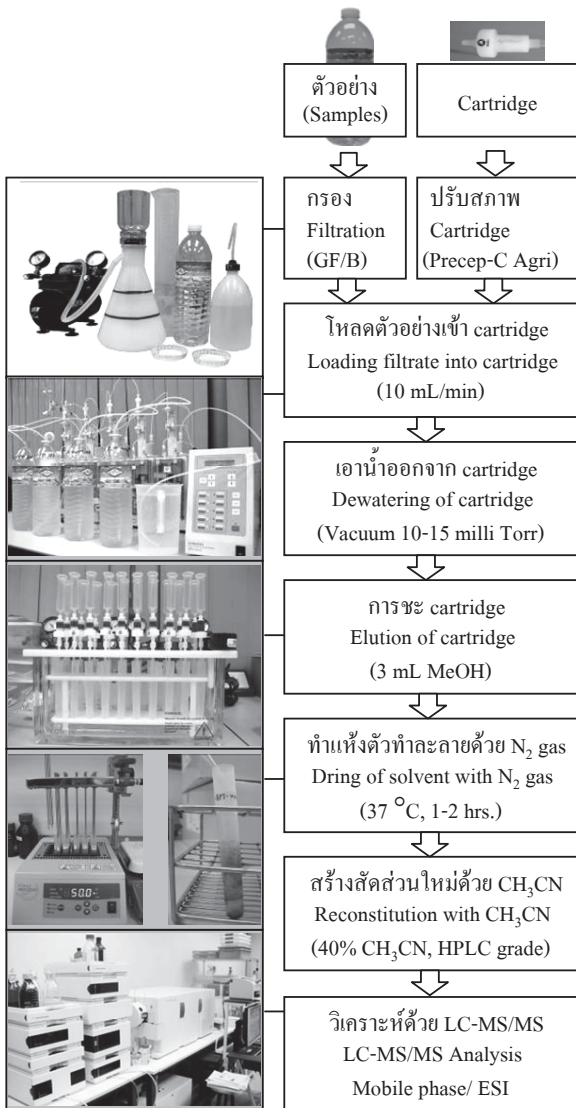
2.2 วิธีการวิเคราะห์

ในการเก็บตัวอย่างสถานะที่ใช้คือถังพลาสติกหรือสแตนเลส โดยบรรจุตัวอย่างไว้ในขวด PET การเก็บตัวอย่างจะหลีกเลี่ยงการใช้ขวดแก้ว เนื่องจากแก้วมีคุณสมบัติในการดูดซับ PFOS และ PFOA ตลอดจนเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์ต้องพยายามหลีกเลี่ยงการปนเปื้อนจากขวด ภาชนะ จุกปิด สายยางที่ทำจากเทฟลอน (Teflon) ตัวอย่างจะถูกนำมากรองและสกัดทันทีหลังจากที่กลับมาถึงห้องปฏิบัติการ หรือเก็บไว้ในตู้เย็นเพื่อรอการกรองภายใน 24 ชั่วโมง หลังการเก็บตัวอย่าง จำนวนตัวอย่างละประมาณ 500-1,000 mL จะถูกกรองผ่านกระดาษกรองใยแก้ว (Glass Fiber Filter, GF/B, Whatman) และสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction)

ขั้นตอนการวิเคราะห์แสดงดังในภาพที่ 2 ประกอบด้วยวิธีการสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction) ผสมกับเทคนิคการแยกชนิดและวิเคราะห์สารด้วยน้ำหนักโมเลกุลของสาร (HPLC-MS/MS) น้ำตัวอย่างที่ผ่านการกรองแล้วจะนำไปผ่านตัวดูดซับ Presep-C Agri Cartridge (Wako) ด้วยอัตราการไหล 10 mL/min หลังจากนั้นนำ Cartridge ที่ดูดซับแล้วไปทำการชะ (Elution) ด้วย Methanol 3 mL และทำแห้งตัวทำละลายด้วยก๊าซไนโตรเจน จากนั้นทำการสร้างสัดส่วนใหม่ ที่ 0.5-1 mL ด้วย Acetonitrile แล้วจึงทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วย HPLC-MS/MS (Agilent Eclipse XDB-C18 ขนาด 2.1x100 mm (5 μ m), Mobile phase สำหรับ HPLC; Agilent 6410 Triple Quad mass spectrometer ระบบ electrospray ionization (ESI) negative mode สำหรับ MS) ที่ $m/z = 499$ สำหรับ PFOS anion ($C_8F_{17}SO_3^-$) และ $m/z = 413$ สำหรับ PFOA anion ($C_7F_{15}CO_2^-$) ที่เวลา 11.0 นาที และ 4.8 นาที ตามลำดับ โดยรายละเอียดในการวิเคราะห์ PFOS และ PFOA ด้วยเครื่อง HPLC-MS/MS ดังแสดงในตารางที่ 1



ภาพที่ 1 ตำแหน่งจุดเก็บตัวอย่าง



ภาพที่ 2 วิธีการวัดวิเคราะห์ PFOS และ PFOA

ตารางที่ 1 พารามิเตอร์ในการวัดวิเคราะห์ PFOS และ PFOA ด้วยเครื่อง HPLC-MS/MS

สารประกอบ	จำนวนคาร์บอน	Retention time (นาที)	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Collision energy (V)	LOQ* (ng/L)
PFOS	C8-S	11.0	499	80	55	0.2
PFOA	C8-A	4.8	413	369	5	0.5

* LOQ : Limit of Quantification

3. ผลการวิจัยและอภิปรายผล

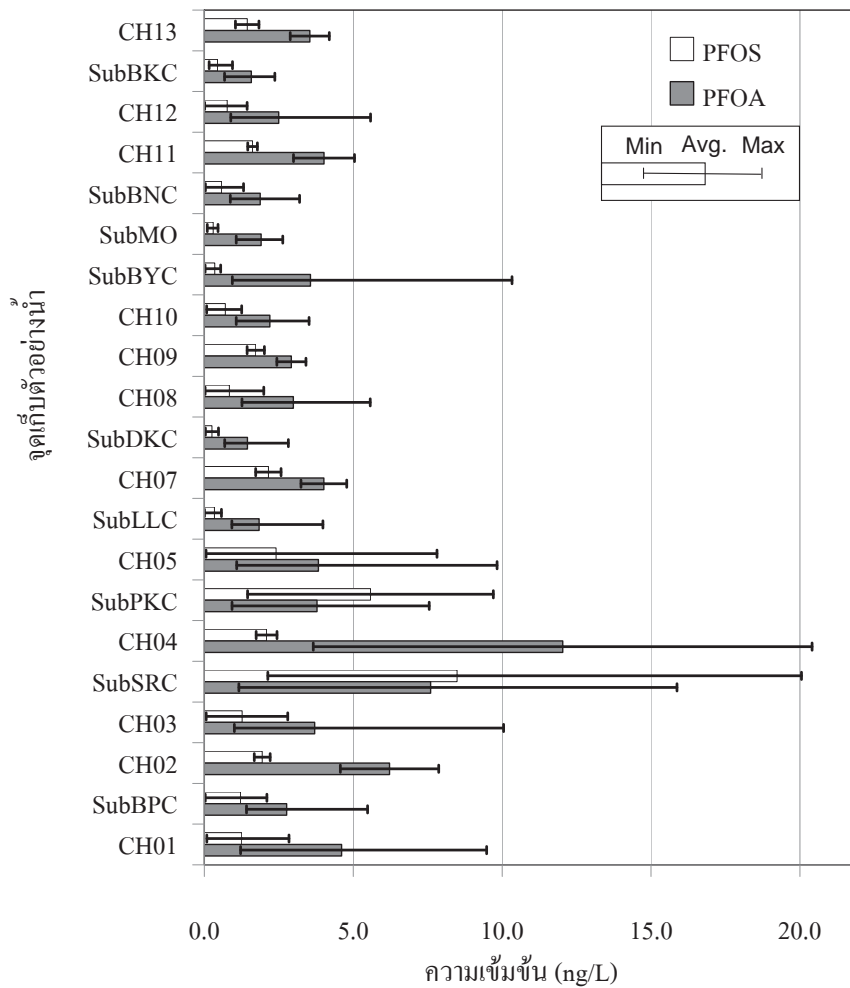
3.1 การปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาและแม่น้ำบางปะกง

ภาพที่ 3 แสดงให้เห็นการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง ซึ่งถูกตรวจพบในทุกตัวอย่าง โดยมีความเข้มข้น <math>< LOQ - 20.1 \text{ ng/L}</math> สำหรับ PFOS และ $0.7 - 20.4 \text{ ng/L}$ สำหรับ PFOA ที่ค่าเฉลี่ย 1.6 และ 3.5 ng/L สำหรับ PFOS และ PFOA ตามลำดับ พบว่าความเข้มข้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจากต้นแม่น้ำไปตามการไหลของลำน้ำจนถึงท้ายน้ำ โดยพบความเข้มข้นสูงสุดที่บริเวณท่าเรือกรุงเทพฯ และพบความเข้มข้นสูงในบริเวณใจกลางของกรุงเทพมหานครและบริเวณโดยรอบ ซึ่งอาจจะเป็นไปได้ว่ามีแหล่งของโรงงานอุตสาหกรรม หรือชุมชนจำนวนมากในบริเวณนี้ เป็นเหตุให้เกิดการปนเปื้อนสะสม

สำหรับในแม่น้ำบางปะกงซึ่งเป็นแม่น้ำที่อยู่ในพื้นที่นอกเมือง พบระดับการปนเปื้อน PFOS และ PFOA น้อยกว่าในแม่น้ำเจ้าพระยาที่ระดับเฉลี่ย 0.7 ng/L สำหรับทั้ง PFOS และ PFOA โดยมีระดับความเข้มข้นสูงสุดที่พบคือ 1.7 ng/L สำหรับ PFOS และ 1.2 ng/L PFOA โดยสามารถตรวจวัดค่าการปนเปื้อนในตัวอย่างน้ำได้เพียง 58 เปอร์เซ็นต์ของตัวอย่างทั้งหมดที่เก็บมา จากผลที่พบนี้จะเห็นได้ว่า ในบริเวณที่มีการเจริญเติบโตของชุมชนและอุตสาหกรรมค่อนข้างมากจะพบว่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA มากตามไปด้วย [9]

3.2 ผลกระทบจากฤดูกาล

ภาพที่ 4 แสดงความเข้มข้นโดยเฉลี่ยของ PFOS และ PFOA ในตัวอย่างน้ำที่เวลาการเก็บตัวอย่างที่แตกต่างกัน โดยเปรียบเทียบระหว่างฤดูแล้ง และฤดูฝน จากผลที่ได้ไม่พบความสัมพันธ์ของฤดูกาลกับความเข้มข้นของ PFOS แต่พบว่าค่าความเข้มข้นของ PFOA มีการเปลี่ยนแปลงที่ค่อนข้างสัมพันธ์กับฤดูกาล โดยมีความเข้มข้นต่ำลงในฤดูฝนซึ่งอาจเกิดจากการเจือจางที่มากขึ้นในน้ำฝน พบว่าผลของการวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้ทำในประเทศอังกฤษ [10] และจากกราฟจะเห็นได้ว่าค่าความเข้มข้น



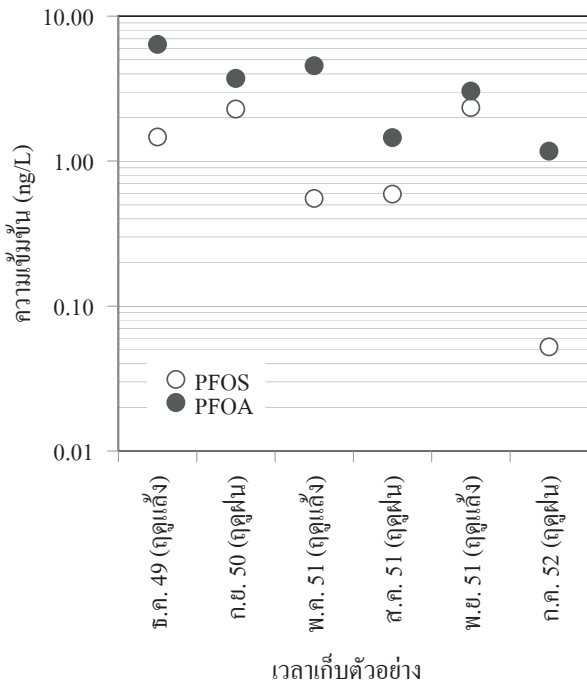
ภาพที่ 3 การปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง

ของ PFOA มีค่ามากกว่า PFOS โดยเหตุผลที่อาจเป็นไปได้คือการพบปนเปื้อนของ PFOA ที่มากกว่าและมีความสัมพันธ์กับฤดูกาลก็คือความสามารถในการละลายน้ำของ PFOA ที่มีค่ามากกว่า PFOS [11]

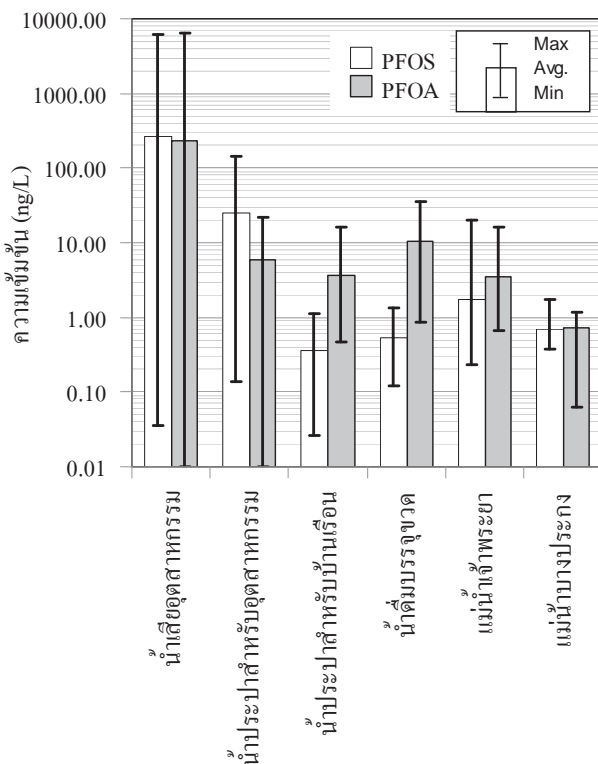
3.3 การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในน้ำประเภทต่างๆ

จากการสำรวจการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในน้ำประเภทต่างๆ สามารถสรุปความเข้มข้นดังแสดงในภาพที่ 5 ความเข้มข้นสูงสุดพบในน้ำเสียอุตสาหกรรมที่ระดับ 6,199.8 และ 6,355.7 ng/L สำหรับ PFOS และ PFOA ตามลำดับ การปนเปื้อนในน้ำประปาที่เก็บได้จากเขตอุตสาหกรรม พบว่ามีค่าการปนเปื้อนมากกว่าน้ำประปาที่เก็บได้จากบ้านเรือน สาเหตุที่

อาจเป็นไปได้ก็คือ น้ำประปาที่ใช้ในเขตอุตสาหกรรมส่วนมากนำมาจากแหล่งน้ำที่ใกล้บริเวณเขตอุตสาหกรรมนั้นๆ ซึ่งรองรับน้ำทิ้งที่ผ่านการบำบัดแล้วจากเขตอุตสาหกรรม โดยที่ระบบบำบัดน้ำเสียส่วนมากที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน เช่น ระบบตะกอนเร่งไม่สามารถกำจัด PFOS และ PFOA ได้ [12-14] ส่งผลให้เกิดการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในแหล่งน้ำที่รองรับน้ำทิ้งและใช้สำหรับผลิตน้ำประปาของเขตอุตสาหกรรมนั้นๆ ระดับการปนเปื้อนของ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาและน้ำประปาสำหรับบ้านเรือนมีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในน้ำดื่มบรรจุขวดพบว่ามีค่ามากกว่าในน้ำประปาสำหรับบ้านเรือน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง PFOA พบว่ามีค่ามากกว่าในน้ำในแม่น้ำเจ้าพระยา แสดงให้เห็นว่าระบบการผลิตน้ำดื่มบรรจุขวดที่



ภาพที่ 4 การปนเปื้อน PFOS และ PFOA ตามเวลาการเก็บตัวอย่าง



ภาพที่ 5 การปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในน้ำประเภทต่างๆ

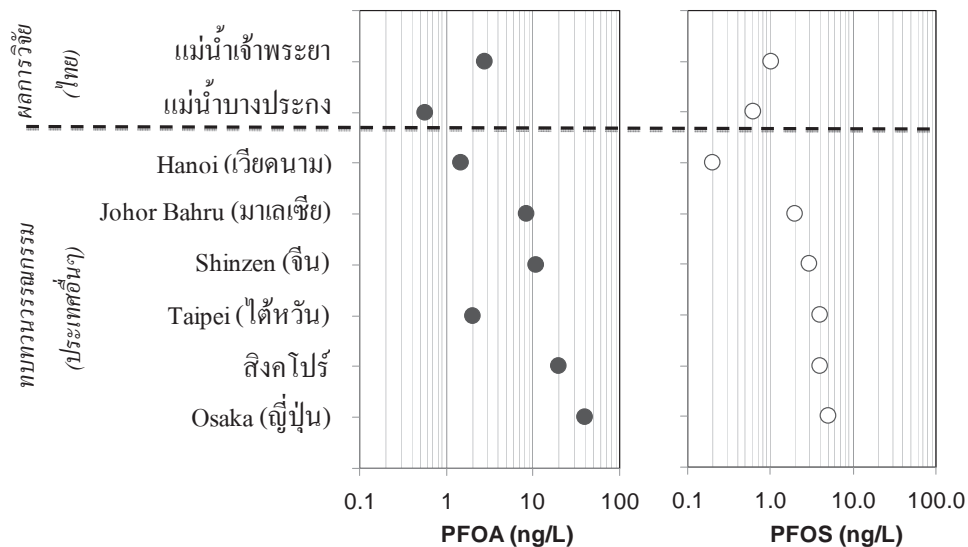
ใช้ในบ้านเราซึ่งเป็นระบบ Reverse osmosis (RO) ไม่สามารถกำจัด PFOS และ PFOA ในระดับความเข้มข้นน้อยๆ ได้ (trace level) [15] อีกทั้งยังมีแนวโน้มของการปนเปื้อนเพิ่มมากขึ้นด้วย

3.4 เปรียบเทียบระดับการปนเปื้อนกับประเทศอื่นๆ

ภาพที่ 6 แสดงความเข้มข้นเฉลี่ยเรขาคณิต (Geometric mean) ในตัวอย่างน้ำผิวดินที่ได้จากการศึกษาจากงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับน้ำผิวดินในประเทศเวียดนาม มาเลเซีย จีน ไต้หวัน สิงคโปร์ และญี่ปุ่น [9] พบว่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยามีค่าต่ำกว่าประเทศอื่นทุกประเทศยกเว้นเวียดนาม (เมืองฮานอย) แสดงให้เห็นว่าระดับการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA สอดคล้องกับระดับการพัฒนาของชุมชนและอุตสาหกรรม โดยจากกราฟจะเห็นได้ว่าการปนเปื้อนของ PFOA ในประเทศสิงคโปร์และญี่ปุ่น (เมืองโอซาก้า) จะมีค่าค่อนข้างสูงมากเมื่อเทียบกับแม่น้ำบางปะกง (70 เท่า) และแม่น้ำเจ้าพระยา (17 เท่า) ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่ามีการใช้ PFOS และ PFOA อย่างต่อเนื่องในประเทศที่พัฒนาแล้วมากกว่าประเทศที่กำลังพัฒนา

4. สรุปผลการวิจัย

ผลที่ได้จากการวิจัยครั้งนี้แสดงให้เห็นถึงระดับการปนเปื้อนและการกระจายตัวของ PFOS และ PFOA ในสิ่งแวดล้อมทางน้ำ (น้ำผิวดิน น้ำประปา น้ำดื่มบรรจุขวด และ น้ำเสียอุตสาหกรรม) ของกรุงเทพมหานครและบริเวณใกล้เคียง ระดับความเข้มข้นสูงสุดพบได้ในน้ำเสียอุตสาหกรรม การปนเปื้อนในน้ำประปาสำหรับอุตสาหกรรม พบว่ามีค่ามากกว่าน้ำประปาสำหรับบ้านเรือน แสดงให้เห็นถึงการปนเปื้อนของแหล่งน้ำในบริเวณใกล้เคียงกับเขตอุตสาหกรรม ตรวจพบการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในน้ำดื่มบรรจุขวด ระดับความเข้มข้นที่ตรวจพบในแม่น้ำเจ้าพระยาและแม่น้ำบางปะกงพบว่ามีค่าความเข้มข้นน้อยกว่าในประเทศที่พัฒนาแล้ว โดยภาพรวมสามารถตรวจพบการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในเกือบทุกๆ ตัวอย่างที่สำรวจแสดงให้เห็นถึงว่ามี การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA กระจายโดยทั่วไปในแหล่งน้ำของกรุงเทพมหานคร



ภาพที่ 6 การปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในน้ำผิวดินเทียบกับประเทศอื่นๆ

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้ได้รับการสนับสนุนจาก New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) เลขที่ 0410005 และสำนักกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) เลขที่ MRG5080281

6. บรรณานุกรม

- [1] OECD 2002. Hazard assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its salt. Environmental Directorate, Organization for Economic Co-operation and Development, ENV/JM/RD (2002)17/Final. JT00135607, Brussels
- [2] U.S.EPA 2002. Revised draft hazard assessment of perfluorooctanoic acid and its salts. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Risk Assessment Division, Washington DC.
- [3] International POPs Elimination Network 2009. New / Candidate POPs, available online: <http://www.ipen.org/ipenweb/poprc/newpops.html>
- [4] Saito N., Harada K., Inoue K., Sasaki K., Yoshinaga T., & Koizumi A. 2004. Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan, Journal of Occupational Health, 46, 49-59.
- [5] Sinclair E., Taniyasu S., Yamashita N. & Kannan K. 2004. Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in Michigan and New York waters. Organohalogen Compd. 66, 4069-4073.
- [6] Olsen GW, Huang HY, Helzlsouer KJ, Hansen KJ, Butenhoff JL, Mandel JH 2005. Historical comparison of Perfluorooctane Sulfonate and other fluorochemicals in human blood. Environ Health Perspect. 2005; 113(5): 539-45
- [7] Harada K, Koizumi A, Saito N, Inoue K, Yoshinaga T, Date C, et al 2006. Historical and geographical aspects of the increasing perfluorooctanoate and Perfluorooctane Sulfonate contamination in human serum in Japan. Chemosphere 2006
- [8] So MK, Yamashita N, Taniyasu S, Jiang Q, Giesy JP, Chen K, et al 2006. Health risks in infants associated with exposure to perfluorinated compounds in human breast milk from Zhoushan, China Environ Sci Technol. 2006; 40(9): 2924-9.
- [9] Lien, N.P.H. 2007. Study on distribution and behavior of PFOS (Perfluorooctane Sulfonate) and PFOA (Perfluorooctanoate) in water environment, PhD Dissertation, Kyoto University, 143 pp.
- [10] Atkinson, C., Blake, S., Hall, T., Kanda, Rakesh., Rumsby, P. 2008. Survey of the prevalence of Perfluorooctane Sulphonate (PFOS), Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and related compounds in drinking water and their sources, WRc Ref: DEFRA 7585



- [11] Berger, U., Jamberg, U., Kallenborn, R. 2004. Perfluorinated Alkylated substances (PFAS) in the European Nordic environment, *Organohalogen Compounds*, vol.66, pp.4046-4052.
- [12] Nozoe, M., Fujii, S., Hu, J., Tanaka, S. 2008. Behavior of Perfluorinated Organic Compounds in Several Wastewater Treatment Plants, *Advances in Asian Environ. Eng.*, vol. 7(1), pp. 41 – 46.
- [13] K.B. Suwanna, N. Boontanon, C. Kunacheva, C. Musirat, S. Fujii and B.R. Shivakoti. 2008, Perfluorinated Compounds (PFCs) in Industrial Discharges and Central Wastewater Treatment Plants, *Proceeding of International Symposium on Environmental Management (iSEM 2008)*, 22-23 September, 2008, Nakhon Nayok, Thailand
- [14] Sinclair, E., Kannan, K. 2006. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants, *Environ Sci Technol*, vol.40(5), pp. 1408 – 1414.
- [15] Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Mimura, M., Watanabe, I., Tanabe, S., Kannan, K. 2008. “Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan”. *Chemosphere*, vol.72, pp.1409-1412.



แหล่งการปนเปื้อน PFOS และ PFOA จากเขตอุตสาหกรรม

SOURCES OF PFOS AND PFOA CONTAMINATION FROM INDUSTRIAL ZONES

ณัฐชดา มุสิราช (Natchuda Musirat)¹

สุวรรณา กิจผาคิ บุญตานนท์ (Suwanna Kitpati Boontanon)²

นรินทร์ บุญตานนท์ (Narin Boontanon)³

ชินกานต์ คุณาชีวะ (Chinagarn Kunacheva)⁴

ชิเกโอะ ฟุจิอิ (Shigeo Fujii)⁵

¹นักศึกษาระดับปริญญาโท คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล Email: zkizor@hotmail.com

²อาจารย์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล Email: egskp@mahidol.ac.th

³อาจารย์ คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล Email: ennb@mahidol.ac.th

⁴นักวิจัยหลังปริญญาเอก Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University Email: Ckbezz@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp

⁵ศาสตราจารย์ Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University Email: fujii@eden.env.kyoto-u.ac.jp

บทคัดย่อ : Perfluorooctane sulfonate (PFOS) และ Perfluorooctanoic acid (PFOA) อยู่ในกลุ่มของ Perfluorocarbons (PFCs) ด้วยคุณสมบัติพิเศษที่ทำให้วัสดุมีความคงทนต่อการขีดข่วนหรือทำให้เกิดรอย เสถียรต่อความร้อน ทนต่อการย่อยสลายจากสิ่งแวดล้อม อีกทั้งไม่ซึมซับน้ำและไขมัน จากคุณสมบัติเหล่านี้ทำให้เกิดการประยุกต์ใช้ประโยชน์ที่แตกต่างกัน ดังเช่น การผลิตสารเคลือบผิวและสารกันน้ำซึ่งพบในระบบอุตสาหกรรมเป็นส่วนใหญ่ งานวิจัยนี้มุ่งหวังเพื่อศึกษาแหล่งที่ก่อให้เกิดการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA และประสิทธิภาพการกำจัดของระบบบำบัดน้ำเสียจากเขตอุตสาหกรรม วิธีการสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction) ผสมกับเทคนิคการแยกชนิดและวิเคราะห์สารด้วยการวัดน้ำหนักโมเลกุลของสาร (LC-MS/MS) ได้ถูกพัฒนาในการวิเคราะห์เชิงปริมาณเพื่อหาค่าความเข้มข้นของ PFOS และ PFOA จากการศึกษา พบการปนเปื้อนของ PFOS ในน้ำที่ผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดน้ำเสียส่วนกลาง อุตสาหกรรมเคลือบผิว, สิ่งทอและอิเล็กทรอนิกส์ สูงกว่าอุตสาหกรรมประเภทอื่นๆ ที่ 997.56 ng/L, 125.11 ng/L, 29.12 ng/L และ 17.79 ng/L ตามลำดับ และพบการปนเปื้อนของ PFOA ในน้ำเสียที่ปล่อยจากอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมสิ่งทอ ระบบบำบัดส่วนกลาง และอุตสาหกรรมเครื่องปรับอากาศ สูงกว่าอุตสาหกรรมประเภทอื่นๆ ที่ 6,355.67 ng/L, 841.51 ng/L, 211.37 ng/L และ 90.49 ng/L ตามลำดับ การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดพบว่า ระบบบำบัดแบบตะกอนเร่งและเอสบีอาร์ (Sequencing Batch Reactor) ไม่สามารถกำจัด PFOS และ PFOA ในน้ำได้ ในส่วนของของแข็งแขวนลอย พบ PFOS ปนเปื้อนในน้ำที่ผ่านการบำบัดน้อยกว่าน้ำก่อนเข้าระบบประมาณ 85% สำหรับ 2 จาก 5 โรงบำบัดน้ำเสียที่ทำการสำรวจ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าระบบบำบัดแบบดั้งเดิม ได้แก่ ระบบบำบัดแบบตะกอนเร่งและเอสบีอาร์ ไม่สามารถกำจัด PFOS และ PFOA ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพ

KEYWORDS : PFOS, PFOA, Perfluorinated compounds, Industrial wastewater.

1. บทนำ

PFOS (Perfluorooctane sulfonate) และ PFOA (Perfluorooctanoic acid) คือ สารเคมีที่มีฟลูออรีนเป็นส่วนประกอบ ซึ่งอยู่ในกลุ่มของ Perfluorinated compounds (PFCs) สารเหล่านี้ถูกสังเคราะห์ขึ้นเพื่อใช้ในวงการอุตสาหกรรมและการค้า โดยใช้เป็นสารลดแรงตึงผิว สารกันน้ำ สารเคลือบผิว สารหล่อลื่น รวมทั้งยาฆ่าแมลง สารกลุ่มนี้มีความคงทนต่อการย่อยสลาย สะสมในสิ่งมีชีวิต และสามารถก่อให้เกิดผลเสียต่อร่างกายของมนุษย์และสิ่งแวดล้อม ซึ่งในปัจจุบันนี้การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA สามารถตรวจพบได้ในทั่วทุกพื้นที่บนโลก ทั้งในแหล่งน้ำ อากาศ ดิน สิ่งมีชีวิต อาหาร และในร่างกายของมนุษย์ [1, 2] ในเดือนพฤษภาคม 2552 United Nations Environment Programme (UNEP) ได้ระบุว่า PFOS คือสารอันตราย และถูกบรรจุอยู่ในรายชื่อของ Persistent Organic Pollutants หรือ (POPs) [3]

ในกลุ่มประเทศยุโรป และญี่ปุ่น พบว่ามีการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA จากน้ำที่ผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดน้ำเสีย [4] ซึ่งระบบบำบัดน้ำเสียแบบดั้งเดิมพบว่าไม่สามารถกำจัด PFOS และ PFOA ได้ อีกทั้งยังพบว่าระบบบำบัดบางแห่งพบการปนเปื้อนของ PFOS [5] หรือ PFOA [6, 7] เพิ่มมากขึ้นตามลำดับของกระบวนการบำบัด และเกิดการสะสมอยู่ในระบบบำบัดแบบตะกอนเร่ง [5, 8]

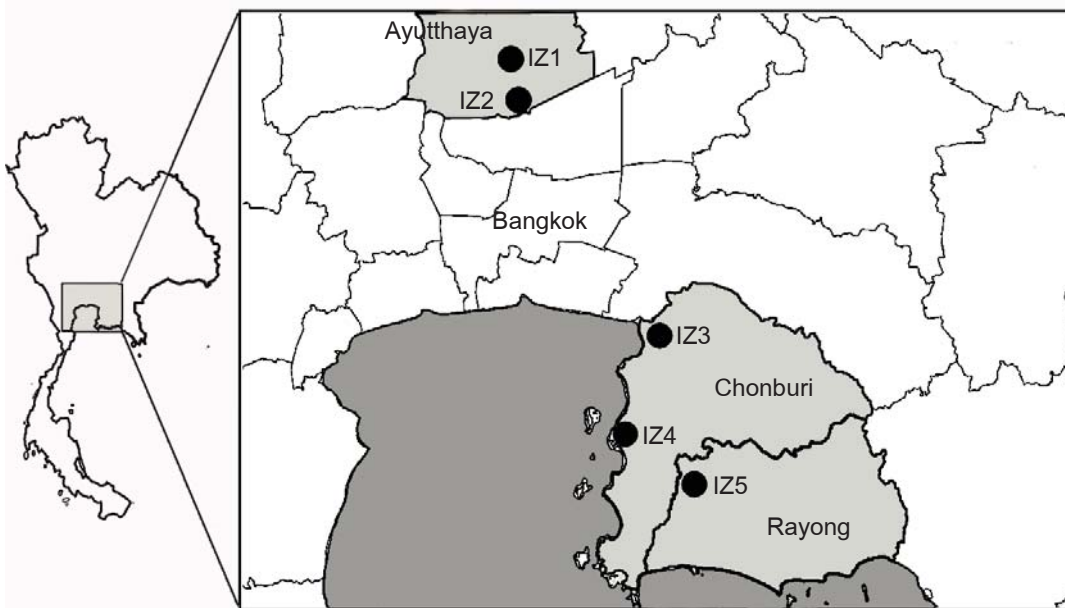
งานวิจัยฉบับนี้ต้องการศึกษา แหล่งของการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในน้ำเสียที่ปล่อยจากอุตสาหกรรมต่างๆ และ

ประสิทธิภาพการกำจัด PFOS และ PFOA ของระบบบำบัดแบบตะกอนเร่งและระบบบำบัดแบบเอสปีอาร์

2. ระเบียบวิธีวิจัย

2.1 สถานที่เก็บตัวอย่าง

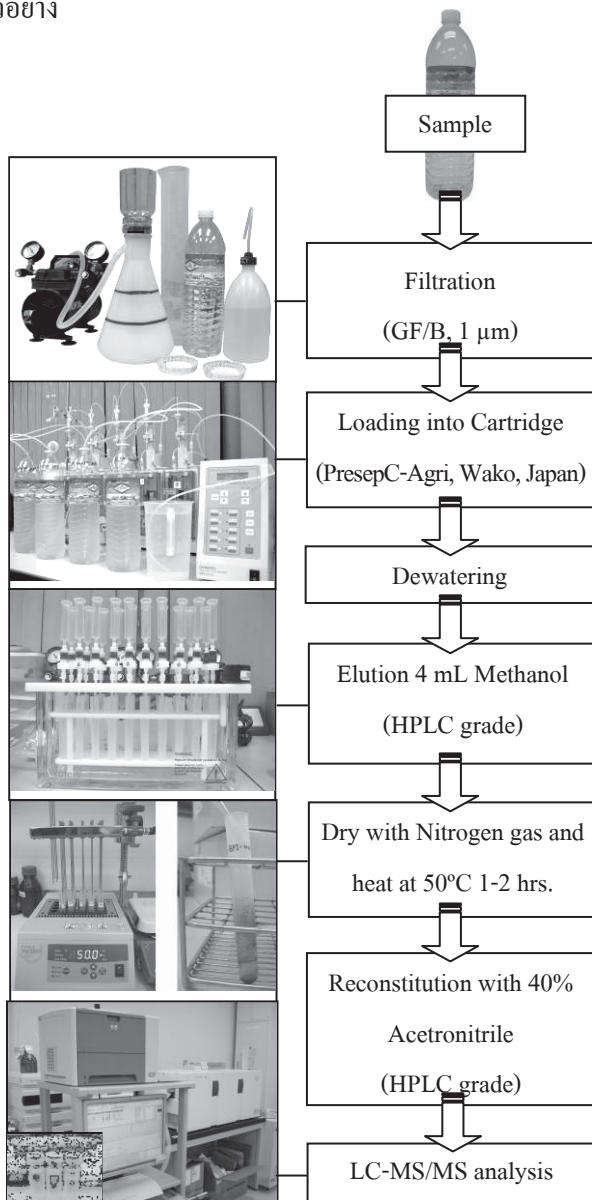
ตัวอย่างน้ำเสียที่นำมาวิเคราะห์ถูกเก็บรวบรวมจาก 5 เขตอุตสาหกรรม ดังแสดงในภาพที่ 1 โดยกำหนดเขตอุตสาหกรรมทั้ง 5 แห่งเป็น IZ1 – IZ5 (IZ1 และ IZ2 เก็บวันที่ 22 สิงหาคม 2551; IZ3 และ IZ4 เก็บวันที่ 29 สิงหาคม 2551; IZ5 เก็บวันที่ 27 มิถุนายน 2551) ตัวอย่างน้ำเสียที่เก็บจากระบบบำบัดน้ำเสียส่วนกลางของเขตอุตสาหกรรม IZ1 – IZ5 ซึ่งเป็นส่วนที่รวบรวมน้ำเสียจากทุกๆ โรงงานภายในเขตอุตสาหกรรม โดยเก็บจาก 3 จุด คือ 1) จุดรับน้ำเข้าระบบ (Influent) 2) ถังเติมอากาศ (Aeration tank) และ 3) จุดปล่อยน้ำที่ผ่านการบำบัด (Effluent) ระบบบำบัดน้ำเสีย 5 แห่งที่ทำการศึกษาแบ่งเป็น ระบบบำบัดแบบตะกอนเร่ง (Activated sludge) จำนวน 4 แห่ง และระบบบำบัดแบบเอสปีอาร์ (Sequencing batch reactor) จำนวน 1 แห่ง น้ำเสียของอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ ที่ทำการศึกษาทั้งหมด 7 ประเภท คือ อุตสาหกรรมเครื่องปรับอากาศ, เคลือบผิว, อิเล็กทรอนิกส์, อาหาร, กระดาษ, พลาสติกและอุตสาหกรรมสิ่งทอ ซึ่งผลิตภัณฑ์จากอุตสาหกรรมต่างๆ เหล่านี้ มีความเกี่ยวข้องกับการนำไปใช้ในชีวิตประจำวันหรืออุปโภคบริโภค ตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ ถูกเก็บจากเขตอุตสาหกรรม IZ1, IZ2 และ IZ5



ภาพที่ 1 สถานที่เก็บตัวอย่างจากระบบบำบัดน้ำเสีย

2.2 วิธีเก็บตัวอย่าง

วิธีการเก็บตัวอย่าง ได้ทำตามวิธีการเก็บตัวอย่างของ PFOS และ PFOA โดย Lien, 2007 ซึ่งระบุว่า เครื่องแก้วและอุปกรณ์ที่มี TEFLON เป็นส่วนประกอบ ไม่ควรนำมาใช้ในการเก็บตัวอย่างและในขั้นตอนการวิเคราะห์หา PFOS และ PFOA เนื่องจาก PFOS และ PFOA สามารถเกาะติดกับเครื่องแก้วได้ ส่วนอุปกรณ์ที่มี TEFLON เป็นส่วนประกอบ มีโอกาสที่จะแตกตัวและชักนำให้เกิดสาร PFOS และ PFOA ซึ่งจะปนเปื้อนและทำให้เกิดข้อผิดพลาดระหว่างกรวิเคราะห์ได้ อุปกรณ์ที่ใช้ในการเก็บตัวอย่างนำมาล้างด้วยเมทานอลและทิ้งไว้ให้แห้งก่อนนำไปใช้ ขวด PET (Polyethylene Terephthalate) ปริมาตร 1.5 ลิตร นำมาล้างด้วยเมทานอลอย่างน้อย 3 ครั้ง ก่อนนำมาใช้ในการเก็บน้ำตัวอย่าง



ภาพที่ 2 ขั้นตอนและวิธีการวิเคราะห์ PFOS และ PFOA

2.3 วิธีการสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction)

ตัวอย่างน้ำเสียกรองถูกด้วยกระดาษกรองใยแก้วขนาด 1 ไมโครเมตร (GF/B) เพื่อแยกส่วนที่เป็นของแข็งแขวนลอยออกจากนั้นนำไปเพิ่มความเข้มข้นของสาร PFOS และ PFOA ด้วยวิธีการสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction) โดยน้ำที่กรองได้ถูกนำไปป้อนด้วยอัตราไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาที ผ่านตัวดูดซับชนิดคาร์บอน 18 (Presep C-Agri (C18) cartridge) ที่ถูกล้างด้วยเมทานอลชนิด HPLC grade 10 mL แล้วตามด้วยน้ำบริสุทธิ์ 20 mL เพื่อแยกสาร PFOS และ PFOA ออกจากน้ำ หลังจากนั้นนำตัวกรองชนิดคาร์บอน 18 ไปทำให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน แล้วเติมด้วย 40% อะซิโตไนไตรล์ชนิด HPLC grade 1 มิลลิลิตร เพื่อละลายตัวอย่างก่อนนำไปวิเคราะห์ ขั้นตอนและวิธีการวิเคราะห์ PFOS และ PFOA แสดงดังภาพที่ 2

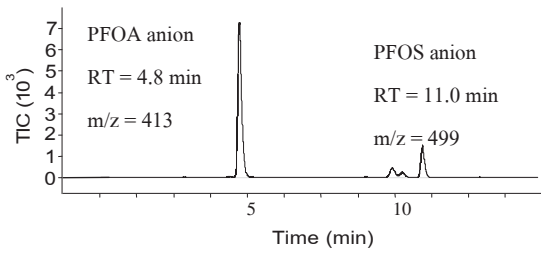
ตารางที่ 1 เวลาแสดงการใช้สารตัวพาที่เวลาต่างๆ

	Time (min)	Acetonitrile (%)	Flow rate (mL/min)
1	0	30	0.25
2	16.5	50	0.25
3	16.6	70	0.25
4	21	90	0.25
5	22	30	0.25

2.4 การวิเคราะห์เชิงเครื่องมือและการหาปริมาณ (Instrumental Analysis and Quantification)

ก่อนการตรวจวัดปริมาณ สารสกัดถูกแยกโดยระบบ HPLC ด้วยคอลัมน์ Agilent Eclipse XDB-C18 ขนาด 2.1x100 mm (5 µm) โดยใช้สารตัวพาที่ประกอบด้วยสาร (A) 5 mM แอมโมเนียมอะซิเตตในน้ำบริสุทธิ์ และสาร (B) 100% อะซิโตไนไตรล์ ในกระบวนการแยกสาร สารตัวพาจะถูกป้อนด้วยอัตราไหล 0.25 mL/min โดยเริ่มจากสถานะตั้งต้นของสาร (B) ที่ 30% แล้วเพิ่มขึ้นที่ 50% (B) ที่เวลา 16.5 นาที จากนั้นเพิ่มขึ้นที่ 70% (B) ที่เวลา 16.6 นาที และจะคงอยู่ที่ 70% (B) เป็นเวลา 3.4 นาที จากนั้นเพิ่มขึ้นที่ 90% (B) ที่เวลา 21 นาที และจะคงอยู่ที่ 90% (B) เป็นเวลา 1 นาที หลังจากนั้นจะลดลงมาอยู่ที่ 30% (B) แสดงดังตารางที่ 1 โดยใช้ระยะเวลาทั้งหมด 34 นาทีต่อหนึ่งตัวอย่าง โดย PFOA และ PFOS จะถูกตรวจวัดเชิงปริมาณด้วยเครื่อง Agilent 6410 Triple Quad mass spectrometer ระบบ electrospray ionization (ESI)

negative mode ที่เวลา 4.8 นาที และ 11.0 นาที ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 3



ภาพที่ 3 แมสโครมาโตกราฟของ PFOS และ PFOA 10 ppb

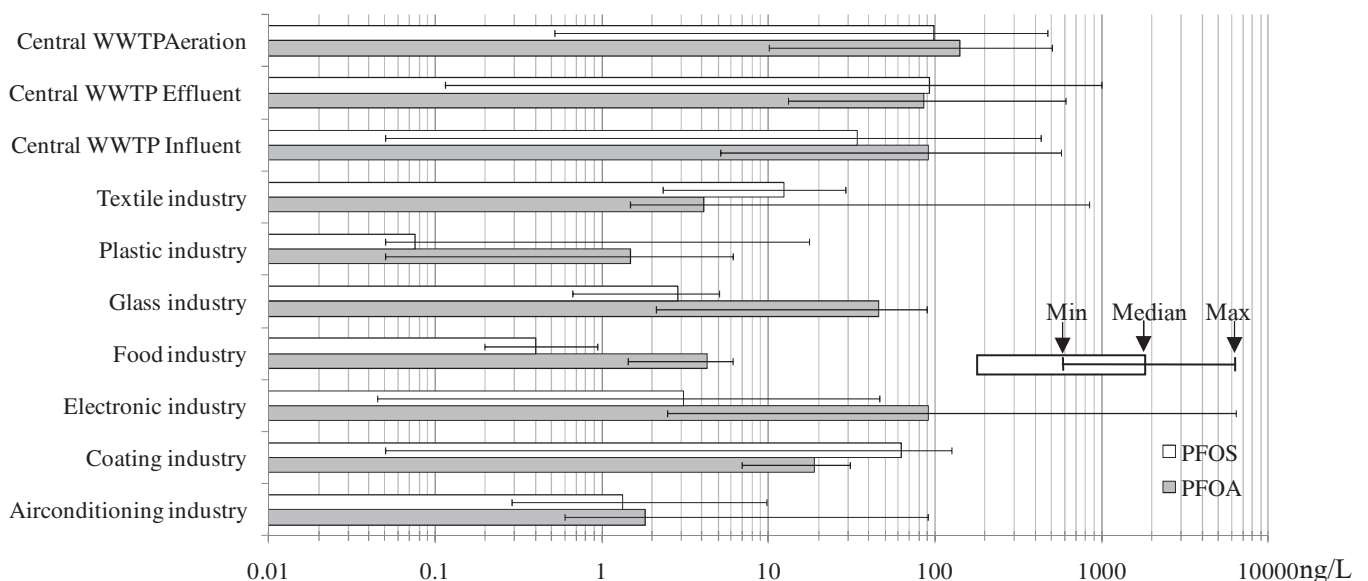
2.5 การสอบเทียบและการตรวจสอบความถูกต้อง (Calibration and Validation)

PFOS และ PFOA มาตรฐาน ความบริสุทธิ์ 95-98% (Wako Pure Chemical Industries Ltd.) นำมาเตรียมเป็นสารละลายมาตรฐานตั้งต้นที่ความเข้มข้น 100 mg/L ในเมทานอลบริสุทธิ์ ก่อนวิธีการสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับแต่ละตัวอย่างถูกเพิ่มด้วยสารละลายมาตรฐาน PFOS และ PFOA เพื่อใช้คำนวณหา ร้อยละการคืนกลับ (Recovery) ของสารตัวอย่าง ซึ่งร้อยละการคืนกลับของ PFOS และ PFOA อยู่ในช่วง 70-130% กราฟมาตรฐานในช่วงความเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้นระหว่าง 0.1 – 25 µg/L ให้ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) มากกว่า 0.999 ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) หาได้จากค่า signal to noise ratio (S/N) เท่ากับ 3:1 ซึ่ง PFOS และ PFOA มีค่าเท่ากับ 0.2 และ 0.1 ng/L ตามลำดับ ขีดจำกัดต่ำสุดของการหาปริมาณ (LOQ) ของ PFOS และ PFOA เท่ากับ 0.5 และ 0.2 ng/L ตามลำดับ

3. ผลการวิจัยและอภิปรายผล

3.1 การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในน้ำเสียอุตสาหกรรม

จากตัวอย่างน้ำเสียอุตสาหกรรม มีจำนวนทั้งสิ้น 39 ตัวอย่าง แบ่งเป็นสองส่วนคือ ส่วนที่เก็บจากระบบบำบัดน้ำเสียส่วนกลาง และส่วนที่เก็บจากท่อปล่อยน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ จากตัวอย่างน้ำเสียที่เก็บจากระบบบำบัดน้ำเสียส่วนกลาง ค่ามัธยฐานการปนเปื้อนสูงสุดของ PFOS พบในน้ำที่ผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดน้ำเสียส่วนกลางที่ 92.63 ng/L สำหรับค่ามัธยฐานการปนเปื้อนสูงสุดของ PFOA พบว่าน้ำเสียที่เข้าระบบบำบัดและน้ำที่ผ่านการบำบัดนั้นมีค่าใกล้เคียงกันที่ 86.27 ng/L และ 85.22 ng/L ตามลำดับ จากภาพที่ 4 แสดงให้เห็นค่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในน้ำทิ้งที่ผ่านการบำบัดปนเปื้อนน้อยกว่าหรือใกล้เคียงกับน้ำเสียที่เข้าระบบบำบัด ซึ่งเป็นไปได้ว่าระบบบำบัดน้ำเสียส่วนกลางไม่สามารถกำจัดได้ทั้ง PFOS และ PFOA อีกทั้งยังทำให้มีการปนเปื้อนเพิ่มมากขึ้น ในส่วนของน้ำเสียที่เก็บจากโรงงานอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ พบค่ามัธยฐานการปนเปื้อนของ PFOS สูงสุดที่อุตสาหกรรมเคลือบผิวที่ 62.81 ng/L รองลงมาพบที่อุตสาหกรรมสิ่งทอที่ 7.90 ng/L และอุตสาหกรรมกระดาษที่ 5.07 ng/L สำหรับค่ามัธยฐานการปนเปื้อนของ PFOA สูงสุดที่อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ที่ 91.30 ng/L รองลงมาพบที่อุตสาหกรรมกระดาษที่ 89.15 ng/L และอุตสาหกรรมเครื่องปรับอากาศที่ 45.55 ng/L และจากการสำรวจอุตสาหกรรมทั้ง 7 ประเภทพบว่า ในทุกๆ ตัวอย่างน้ำเสียมีการปนเปื้อนทั้ง PFOS และ PFOA ในปริมาณเล็กน้อยแตกต่างกัน โดยอยู่ในช่วง



ภาพที่ 4 การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในน้ำเสียอุตสาหกรรม



<LOQ – 125.11 ng/L สำหรับ PFOS และ <LOQ – 6,355.67 ng/L สำหรับ PFOA ดังแสดงในภาพที่ 4 สามารถกล่าวได้ว่า PFOS และ PFOA ถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายในวงการอุตสาหกรรม

จากภาพที่ 4 พบว่า 6 จาก 9 ตัวอย่างน้ำเสีย ค่าการปนเปื้อนของ PFOA มีค่าสูงกว่า PFOS ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยของ Lin (2009) ที่พบว่าค่าการปนเปื้อนของ PFOA จากน้ำเสียอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์สูงกว่าค่าของ PFOS 16 ตัวอย่างจากจำนวนทั้งหมด 18 ตัวอย่าง ค่าการปนเปื้อนสูงสุดของ PFOA พบที่ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ที่ระดับการปนเปื้อน 6,355.67 ng/L และอุตสาหกรรมสิ่งทอที่ 841.51 ng/L

รายงานการวิจัยของ Lin (2009) พบว่ากระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอุตสาหกรรมผลิตสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า อุตสาหกรรมไฟฟ้า และอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ คือแหล่งกำเนิดของหลักของ PFOS และ PFOA ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลการวิจัยครั้งนี้ ที่พบว่าแหล่งกำเนิดการปนเปื้อนของ PFOA สูงที่สุด คืออุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ และแหล่งสำคัญที่ทำให้เกิดการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในสิ่งแวดล้อมรวมทั้งแหล่งน้ำผิวดินทั่วไปคือ น้ำทิ้งที่ปล่อยออกจากระบบบำบัดน้ำเสียส่วนกลางจากเขตอุตสาหกรรมต่างๆ ซึ่งให้น้ำทิ้งที่ผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดส่วนกลางแล้วยังมีการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ที่สูงมาก ซึ่งสอดคล้องกับการวิจัยของ Hu (2007) พบว่าค่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในเขตโรงงานอุตสาหกรรมและน้ำทิ้งที่ผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดมีค่าสูงกว่าแหล่งอื่นๆ

กระบวนการทางอุตสาหกรรม ย่อมมีน้ำเป็นส่วนประกอบในกระบวนการผลิต เช่น กระบวนการหล่อเย็น การฟอกย้อม การใช้แรงดันไอน้ำ การใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ปรับความเข้มข้น หรือแม้แต่การล้างทำความสะอาด แหล่งน้ำส่วนใหญ่ที่ถูกนำมาใช้นั้นมาจากแหล่งน้ำธรรมชาติที่อยู่บริเวณใกล้เคียงกับเขตอุตสาหกรรมซึ่งอาจผ่านกระบวนการบำบัดก่อนถูกนำมาใช้หรือใช้น้ำประปา จากการตรวจวัดการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในน้ำประปาของแต่ละเขตอุตสาหกรรมพบค่าการปนเปื้อนทั้ง PFOS และ PFOA เฉลี่ยที่ 2.10 และ 2.69 ng/L ตามลำดับ ค่าการปนเปื้อนสูงสุดพบในน้ำประปาจาก IZ5 ที่ 5.94 ng/L สำหรับ PFOS และ 7.59 ng/L สำหรับ PFOA ค่าการ

ปนเปื้อนที่รองลงมาพบที่ IZ1 และ IZ2 ดังแสดงในตารางที่ 2 เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA จากน้ำเสียของแต่ละเขตอุตสาหกรรม พบการปนเปื้อนสูงสุดของทั้ง PFOS และ PFOA ที่ IZ2 ในช่วง <LOQ – 180.87 ng/L สำหรับ PFOS และ 0.60 – 242.83 ng/L สำหรับ PFOA ค่าการปนเปื้อนที่รองลงมาพบที่ IZ5 และ IZ1 ดังแสดงในตารางที่ 2 เนื่องด้วยแหล่งน้ำที่ถูกนำมาใช้ใน IZ2 นั้นคือแหล่งเดียวกันกับที่นำมาใช้เพื่ออุปโภคบริโภคซึ่งเป็นแหล่งน้ำธรรมชาติที่ได้รับการปนเปื้อนน้อยที่สุดจึงทำให้มีค่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA น้อยกว่า IZ1 และ IZ5 ซึ่งการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในน้ำเสียเมื่อเทียบกับน้ำประปา พบว่า IZ1, IZ2, และ IZ5 มีค่าเท่ากับ 2, 1507, และ 9 เท่า ตามลำดับสำหรับ PFOS และ 46, 936, และ 12 เท่าสำหรับ PFOA จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าแหล่งกำเนิดที่สำคัญของ PFOS และ PFOA นั้นไม่ได้มาจากแหล่งผลิตน้ำหรือน้ำประปาแต่เกิดจากกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรมที่ก่อให้เกิดการปนเปื้อนของสารเหล่านี้ [12].

ตารางที่ 2 ปริมาณการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA จากเขตอุตสาหกรรมและน้ำประปาที่ใช้ในเขตอุตสาหกรรม

	เขตอุตสาหกรรม	PFOS	PFOA
น้ำเสียจากเขตอุตสาหกรรม	IZ1	<LOQ – 1.36	3.15 – 45.97
	IZ2	<LOQ – 180.87	0.60 – 242.83
	IZ5	5.07 – 98.39	85.22 – 91.30
	เฉลี่ย	41.98	73.64
น้ำประปาจากเขตอุตสาหกรรม	IZ1	0.31	0.53
	IZ2	0.06	0.13
	IZ5	5.94	7.59
	เฉลี่ย	2.10	2.69

3.2 ประสิทธิภาพการกำจัด PFOS และ PFOA จากระบบบำบัดส่วนกลางของเขตอุตสาหกรรม

รายงานการวิจัยของ Lien และคณะ (2008) และ Qui (2007) พบว่าระบบบำบัดน้ำเสียแบบที่ใช้อยู่ในปัจจุบันนั้น มีประสิทธิภาพไม่พอเพียงกับการกำจัด PFOS และ PFOA อีกทั้งยังพบว่ามวลการไหลของ PFOS และ PFOA มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามกระบวนการบำบัด ซึ่งเพิ่มขึ้นจากจุดรับน้ำเข้าระบบ จนกระทั่งจุดปล่อยน้ำหลังการบำบัด ดังเช่นในภาพที่ 5 แสดงประสิทธิภาพการกำจัดของ PFOS และ PFOA จาก 5 ระบบบำบัดน้ำเสียส่วน

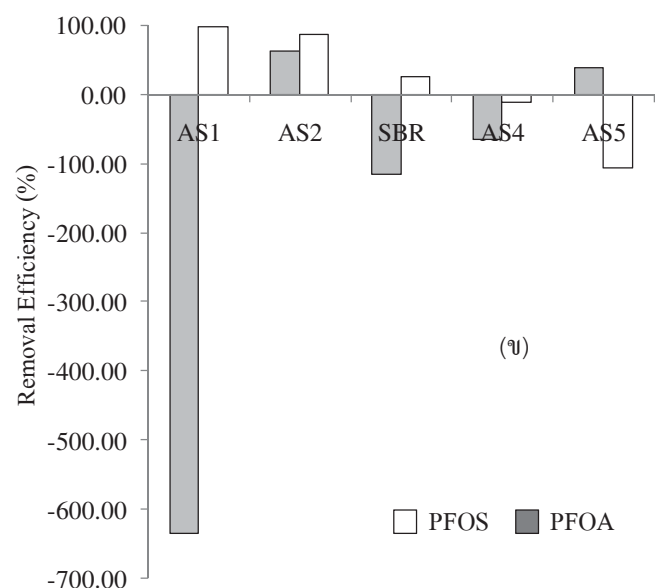
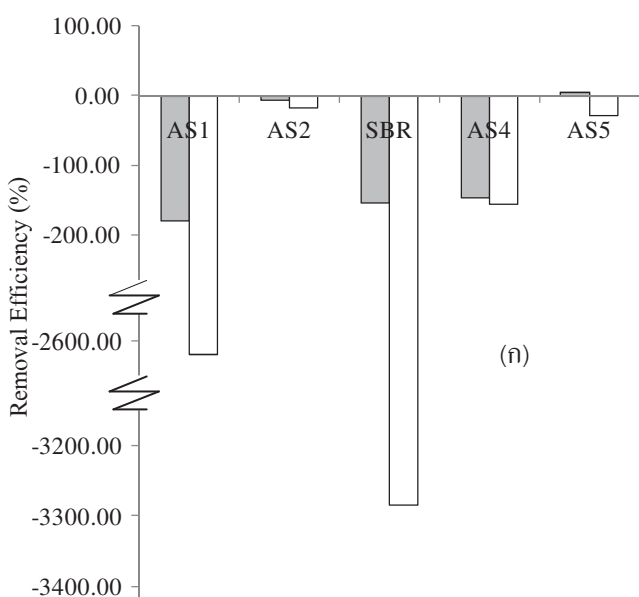
กลางของแต่ละเขตอุตสาหกรรม ซึ่งประสิทธิภาพการกำจัดได้แบ่งออกเป็นสองส่วนคือ ส่วนที่เป็นน้ำและส่วนที่เป็นของแข็งแขวนลอย กล่าวถึงในส่วนที่เป็นน้ำ แสดงในภาพที่ 5(ก) พบว่าระบบบำบัดทั้ง 5 ระบบไม่สามารถกำจัดได้ทั้ง PFOS และ PFOA เว้นแต่เพียงระบบบำบัด AS5 (Activated sludge 5) ที่มีประสิทธิภาพการกำจัด PFOA เพียงร้อยละ 6 ในประเด็นของของแข็งแขวนลอย ดังแสดงในภาพ 5(ข) พบว่า 2 ระบบบำบัดคือ AS1 และ AS2 มีประสิทธิภาพการกำจัดมากกว่าร้อยละ 85 ซึ่งอาจอธิบายได้ด้วยคุณสมบัติของ PFOS และ PFOA ที่ไม่ชอบน้ำและอาจเกาะติดอยู่กับส่วนที่เป็นของแข็งแขวนลอย จึงทำให้เกิดการสะสมและหมุนเวียนอยู่ในระบบตะกอนเร่ง น้ำที่ผ่านการบำบัดแล้วมีค่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA สูงกว่าน้ำเข้าระบบบำบัด ซึ่งการเพิ่มขึ้นของ PFOS และ PFOA ในระบบบำบัดอาจอธิบายได้จากการแตกตัวของสารตั้งต้น (Precursors) ที่มีฟลูออรีนเป็นส่วนประกอบ ซึ่งสามารถแตกตัวให้เกิดสาร PFOS และ PFOA ในน้ำเสียได้ [15 - 21]

การปนเปื้อนของ PFOS ในระบบบำบัดแบบเอสบีอาร์ (SBR) หรือเขตอุตสาหกรรมที่ 3 (IZ3) สูงกว่าระบบบำบัดแบบตะกอนเร่ง ดังแสดงโดย AS1 AS2 AS4 และ AS5 ซึ่งอาจสัมพันธ์กับจำนวนของโรงงานอุตสาหกรรมที่คาดว่าเป็นแหล่งกำเนิดการปนเปื้อนของ PFOS เช่น อุตสาหกรรมเครื่องปรับอากาศ อุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมเคลือบผิว อุตสาหกรรมไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมโพลีเมอร์

หรืออุตสาหกรรมกระจก จากที่คณะผู้วิจัยสำรวจจำนวนประเภทของโรงงานอุตสาหกรรมในแต่ละเขตอุตสาหกรรม พบว่าจำนวนโรงงานอุตสาหกรรมรวมใน IZ3 สูงกว่าเขตอุตสาหกรรมอื่นๆ (IZ1 IZ2 IZ4 และ IZ5) ถึง 4 เท่า นอกจากนี้ผลการวิจัยที่ 3.1 พบว่าแหล่งที่มีการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA สูงที่สุดคืออุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งใน IZ3 พบว่าอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์มีจำนวนสูงกว่าเขตอื่นๆ ถึง 3.3 เท่า นั้นอาจหมายความว่า จำนวนและประเภทของโรงงานอุตสาหกรรมส่งผลต่อค่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในระบบบำบัดน้ำเสียส่วนกลางรวมถึงแหล่งน้ำตามธรรมชาติด้วยเช่นกัน

3.3 ปริมาณการปล่อย PFOS และ PFOA จากเขตอุตสาหกรรมสู่ธรรมชาติ

จากผลการวิจัยที่ผ่านมา พบว่ากระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรมคือแหล่งกำเนิดหลักของ PFOS และ PFOA และภายในเขตอุตสาหกรรมแต่ละเขตย่อมประกอบไปด้วยอุตสาหกรรมหลายประเภท ดังเช่น อุตสาหกรรมเครื่องปรับอากาศ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมกระจก อุตสาหกรรมพลาสติก อุตสาหกรรมเคลือบผิว อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมสิ่งทอ และประเภทอื่นๆ ที่ไม่ได้กล่าวถึงอีกมากมาย ซึ่งอุตสาหกรรมแต่ละประเภทได้ก่อให้เกิดการปนเปื้อนทั้ง PFOS และ PFOA ในปริมาณที่แตกต่าง



AS = ระบบบำบัดแบบตะกอนเร่ง SBR = ระบบบำบัดแบบเอสบีอาร์

ภาพที่ 5 ประสิทธิภาพการกำจัด PFOS และ PFOA ของระบบบำบัดน้ำเสียส่วนกลาง (ก) ในน้ำและ (ข) ในของแข็งแขวนลอย



ตารางที่ 2 ปริมาณการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ที่ปล่อยจากเขตอุตสาหกรรม

IZ	Treatment Processes*	Flow rate (m ³ /day)	PFOS		PFOA		
			Effluent Conc. (ng/L)	Loading (g/d)	Effluent Conc. (ng/L)	Loading (g/d)	
IZ1	AS	16,800	1.36	0.02	57.42	0.96	
IZ2	AS	12,000	183.33	2.20	157.70	1.89	
IZ3	SBR	20,000	1,357.30	27.15	27.90	0.56	
IZ4	AS	6,000	104.11	0.62	242.56	1.46	
IZ5	AS	14,000	131.50	1.84	91.56	1.28	
<i>Total</i>					31.83		6.15

Note: * AS = Activated Sludge, SBR = Sequencing Batch Reactor

**แหล่งที่มา : การนิคมอุตสาหกรรมแห่งประเทศไทย (<http://www.ieat.go.th>)

กัน และในแต่ละเขตอุตสาหกรรมย่อมมีระบบบำบัดน้ำเสีย ส่วนกลางซึ่งรองรับน้ำเสียจากแต่ละโรงงานอุตสาหกรรม ภายในเขตนั่นๆ แต่จากผลการวิจัยในหัวข้อที่ 3.2 พบว่าระบบบำบัดแบบดั้งเดิมที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน ไม่สามารถกำจัดได้ทั้ง PFOS และ PFOA นั้นหมายความว่าปริมาณของ PFOS และ PFOA ที่ถูกปล่อยออกจากเขตอุตสาหกรรมนั้นเท่ากับ ปริมาณตั้งต้นของสาร PFOS และ PFOA ที่ใช้ในกระบวนการผลิต หรืออาจจะมีปริมาณที่สูงกว่าเนื่องจากบางกระบวนการในระบบบำบัดส่วนกลางยังทำให้สาร PFOS และ PFOA มีปริมาณเพิ่มมากขึ้น [15] ตารางที่ 2 แสดงถึงค่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ที่ถูกปล่อยออกจากเขตอุตสาหกรรมทั้ง 5 เขต พบว่า IZ3 ปล่อยปริมาณการปนเปื้อนของ PFOS สูงที่สุดที่ 27.15 g/day และ IZ2 ปล่อยปริมาณการปนเปื้อนของ PFOA สูงที่สุดที่ 1.89 g/day ทั้งนี้ยังพบว่าจุดที่ปล่อยน้ำที่ผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดน้ำเสียส่วนกลางของแต่ละเขตอุตสาหกรรมคือ แม่น้ำหรือ ลำคลองตามธรรมชาติ ซึ่งเป็นแหล่งน้ำสำคัญที่ถูกนำไปใช้ อุปโภคบริโภคอยู่ในปัจจุบัน

4. สรุปผล

1) แหล่งกำเนิดหลักที่ก่อให้เกิดการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในสิ่งแวดล้อมนั้นคือเขตอุตสาหกรรม ซึ่งน้ำที่ผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดน้ำเสียส่วนกลางนั้นมีการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในปริมาณที่สูงมาก ที่ระดับความเข้มข้นมาตรฐาน 92.63 ng/L และ 85.22 ng/L ตามลำดับ

2) อุตสาหกรรมที่พบการปนเปื้อนของ PFOS สูงที่สุดคือ

อุตสาหกรรมเคลือบผิว (125.11 ng/L) และอุตสาหกรรมสิ่งทอ (29.12 ng/L) ค่าสูงสุดของ PFOA พบที่อุตสาหกรรม อิเล็กทรอนิกส์ (6,355.67 ng/L) และอุตสาหกรรมสิ่งทอ (841.51 ng/L) อย่างไรก็ตามอุตสาหกรรมกระจก และอุตสาหกรรม เครื่องปรับอากาศ พบการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ที่ค่อนข้างสูงเช่นกัน (<LOQ – 5.07 ng/L สำหรับ PFOS และ 0.6 – 89.15 ng/L สำหรับ PFOA)

3) น้ำประปาของแต่ละเขตอุตสาหกรรมพบค่าการปนเปื้อน ทั้ง PFOS และ PFOA เฉลี่ยที่ 2.10 และ 2.69 ng/L ตามลำดับ ซึ่งเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในน้ำเสียแล้ว พบว่าในน้ำเสียมีค่าการปนเปื้อนมากกว่าประมาณ 20 และ 30 เท่า ซึ่งชี้ให้เห็นว่าแหล่งกำเนิดหลักของ PFOS และ PFOA นั้นไม่ได้มาจากแหล่งน้ำดิบของอุตสาหกรรมหรือน้ำประปา หากแต่เกิดจากกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรมที่ก่อให้เกิดการปนเปื้อนของสารเหล่านี้

4) ระบบบำบัดน้ำเสียแบบดั้งเดิม (ระบบบำบัดแบบตะกอน เร่ง และระบบบำบัดแบบเอสบีอาร์) ไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอต่อการกำจัด PFOS และ PFOA

5) ดังนั้นหากต้องการลดปริมาณการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ควรปรับปรุงเทคนิคและวิธีการที่เหมาะสมต่อการกำจัด PFOS และ PFOA ในระบบบำบัดน้ำเสีย และการลดปริมาณการใช้หรือหยุดใช้สาร PFOS และ PFOA ในภาคอุตสาหกรรม

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้ได้รับการสนับสนุนจาก New Energy and



Industrial Technology Development Organization (NEDO เลขที่ 0410005, 2007) และสำนักกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) เลขที่ MRG5080281

6. บรรณานุกรม

- [1] Giesy, J.P., Kannan, K. (2002). Perfluorochemical surfactants in the environment, *Environ sci technol.*, vol. 36(7), April 2002, pp. 146A - 152A.
- [2] Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H. (2006). Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates, *Environ sci technol.*, vol. 40(1), January 2006, pp. 32 - 44.
- [3] Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2009). *COP4 - Geneva, 4 May 2009*, available online: <http://chm.pops.int>
- [4] Nozoe, M., Fujii, S., Tanaka, S., Tanaka, H., Yamashita, N. (2006). Investigation of PFOS and PFOA in a Wastewater Treatment Plant, *Environmental Engineering Research*, vol. 43, pp. 105 - 111.
- [5] Schultz, M.M., Higgins, C.P., Huset, C.A., Luthy, R.G., Field, J.A. (2006). Behavior of fluorochemicals during wastewater treatment, *Environ sci technol.*, vol. 40(23), January 2006, pp. 7350 - 7357.
- [6] Schultz, M.M., Barofsky, D.F., Field, J.A. (2006). Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry-characterization of municipal wastewaters, *Environ sci technol.*, vol. 40(1), January 2006, pp. 289 - 295.
- [7] Boulanger, B., Vargo, J.D., Schnoor, J.L., Hornbuckle, K.C. (2005). Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product, *Environ sci technol.*, vol. 39(15), August 2005, pp. 5524 - 5530.
- [8] Higgins, C.P., Field, J.A., Criddle, C.S., Luthy, R.G. (2005). Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge, *Environ sci technol.*, vol. 39(11), June 2005, pp. 3946 - 3956.
- [9] Lien, N. P. H. (2007). 'Study on distribution and behavior of PFOS (Perfluorooctane Sulfonate) and PFOA (Perfluorooctanoate) in water environment, Doctoral Dissertation, School of Engineering, Kyoto University, Japan.
- [10] Lin, A. Y., Panchangam, S. C., Lo, C. (2009). The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers, *Environmental Pollution*, vol. 157(4), April 2009, pp. 1365 - 1372.
- [11] Hu, J., Yu, J., Tanaka, S., Fujii, S., Lien, N.P.H. (2007) Occurance of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Water and Wastewater of Singapore, *16th KKNN Sympo.* Japan.
- [12] Kunacheva, C.; Suwanna, K. B., Fujii, S., Tanaka, S., Musirat, C., Artsalee, C., Wongwattana, T. (2009). Contamination of perfluorinated compounds (PFCs) in Chao Phraya River and Bangpakong River, Thailand, *Water science and technology*, vol.64, pp. 975 - 982.
- [13] Lien, N. P. H., Fujii, S., Tanaka, S. Nozoe, M., Tanaka, H. (2008). Contamination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in Surface water of the Yodo River basin (Japan), *Desalination*, vol.226, January 2007, pp. 338 - 347.
- [14] Qiu, Y. (2007). Study on Treatment Technologies for Perfluorochemicals in Wastewater, Doctoral Dissertation, School of Engineering, Kyoto University, Japan.
- [15] Murakami, M., Shinihara, H., Takada, H. (2009). Evaluation of Wastewater and Street Runoff as Sources of Perfluorinated Surfactants (PFSs), *Chemosphere*, vol.74(4), January 2009, pp. 487 - 493.
- [16] Yu, J., Hu, J., Tanaka, S., Fujii, S. (2009). Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants, *Water Research*, vol.43, March 2009, pp. 2399 - 2408.
- [17] Nozoe, M., Fujii, S., Hu, J., Tanaka, S. (2008). Behavior of Perfluorinated Organic Compounds in Several Wastewater Treatment Plants, *Advances in Asian Environ. Eng.*, vol. 7(1), pp. 41 - 46.
- [18] Suwanna, K. B., Boontanon, N., Kunacheva, C., Musirat, C., Fujii, S., Shivakoti, B. R., Tanaka, S. (2008). Perfluorinated Compounds (PFCs) in Industrial Discharges and Central Wastewater Treatment Plants, *Environmental protection/treatment technology EPT014*, pp. 28-29.
- [19] Loganathan, B. G., Sajwan, K. S., Sinclair, E., Kurunthachalam, S. K., Kannan, K. (2007). Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia, *Environ Water Research*, vol.41(20), pp. 4611 - 4620.
- [20] Schultz, M. M., Higgins, C. P., Hunset, C. A., Luthy, R. G., Barofsky, D. F., Field, J. A. (2006). Fluorochemical Mass Flows in a Municipal Wastewater Treatment Facility, *Environ Sci Technol.*, vol.40(23), December 2006, pp. 7350 - 7357.
- [21] Sinclair, E., Kannan, K. (2006). Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants, *Environ Sci Technol.*, vol.40(5), pp. 1408 - 1414.



สถานการณ์มลพิษ Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) และ Perfluorooctanoic Acid (PFOA) ในแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง

PERFLUOROOCTANE SULFONATE (PFOS) AND PERFLUOROOCTANOIC ACID (PFOA) POLLUTED IN THE LOWER PART OF CHAO PHRAYA RIVER

สุวรรณมา กิจผาติ บุญตานนท์ (Suwanna Kitpati Boontanon)¹

ชินกานต์ คุณาชีวะ (Chinagarn Kunacheva)²

ชนาทิพ มุสิราช (Chanatip Musirat)³

ชิเกโอะ ฟุจิอิ (Shigeo Fujii)⁴

เชตติยาพพาน วิสวานาทาน (C. Visvanathan)⁵

¹อาจารย์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล Email: egskp@mahidol.ac.th

²นักศึกษาระดับปริญญาเอก Graduate School of Engineering, Kyoto University

³นักศึกษาระดับปริญญาโท คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

⁴ศาสตราจารย์ Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

⁵ศาสตราจารย์ School of Environment Resources and Development, Asian Institute of Technology

บทคัดย่อ : Perfluorinated compounds (PFCs) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Perfluorooctane Sulfonate (PFOS, $C_8F_{17}SO_3^-$) และ Perfluorooctanoic Acid (PFOA, $C_8F_{15}COO^-$) ถูกใช้อย่างแพร่หลายในโรงงานอุตสาหกรรมเป็นระยะเวลานาน และถูกจัดว่าเป็นสารที่คงทนต่อการย่อยสลาย (persistent) สะสมในสิ่งมีชีวิต (bioaccumulative) เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตรวมถึงมนุษย์ (toxic) วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือเพื่อให้ทราบถึงปริมาณการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่างตั้งแต่จังหวัดปทุมธานี กรุงเทพมหานคร และสมุทรปราการ รวมถึงเปรียบเทียบค่าการปนเปื้อนของ PFCs ระหว่างตัวอย่างน้ำที่ได้จากแม่น้ำเจ้าพระยา น้ำที่ได้จากโรงงานอุตสาหกรรมและน้ำประปาจากบริเวณใกล้เคียง วิธีการเก็บตัวอย่างและการตรวจวิเคราะห์ PFCs จะถูกควบคุมไม่ให้มีการใช้ภาชนะหรืออุปกรณ์ในห้องปฏิบัติการที่ทำจากแก้วและเทฟลอนเพื่อลดความผิดพลาดของผลที่ได้ จากการปฏิบัติการทดลอง การตรวจวิเคราะห์ใช้วิธีการสกัดด้วยของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction) ผนวกกับเทคนิคการแยกชนิดและวิเคราะห์สารด้วยน้ำหนักโมเลกุลของสาร (HPLC-MS/MS) ผลที่ได้จากการศึกษามีดังนี้คือ (1) พบการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในทุกๆ ตัวอย่างน้ำ โดยมีความเข้มข้น ระหว่าง $< LOQ - 7.8$ ng/L สำหรับ PFOS และ ระหว่าง $1.13 - 20.4$ ng/L สำหรับ PFOA มีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 1.4 ng/L และ 5.0 ng/L สำหรับ PFOS และ PFOA ตามลำดับ โดยมีแนวโน้มที่จะพบการปนเปื้อนในท่ายน้ำไหลลงมาถึงปากแม่น้ำเจ้าพระยามากกว่าบริเวณต้นน้ำ ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะการใช้พื้นที่ซึ่งมีแหล่งของโรงงานอุตสาหกรรมหรือชุมชนจำนวนมากที่อาจเป็นสาเหตุให้เกิดการปนเปื้อนสะสม (2) ค่าความเข้มข้นของ PFCs ในแม่น้ำมีค่าน้อยกว่าค่าที่ได้จากน้ำเสียอุตสาหกรรม แต่มีค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้นที่พบในตัวอย่างน้ำประปาแสดงให้เห็นว่าการบำบัดน้ำในโรงผลิตน้ำประปายังไม่สามารถบำบัดการปนเปื้อนของ PFCs ได้ ซึ่งอาจก่อให้เกิดปัญหาต่อสุขภาพของประชาชนได้

ABSTRACT : Perfluorinated Compounds (PFCs) especially Perfluorooctane Sulfonate (PFOS, $C_8F_{17}SO_3^-$) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA, $C_7F_{15}COO^-$) have been used in industries for many years. They are persistent, bioaccumulative and toxic. The research aims to investigate PFOS and PFOA contamination in the lower part of Chao Phraya River from Pathumthani, Bangkok and Samutprakan provinces. The comparison of PFCs contamination between river water, industrial wastewater and tap water from these areas were studied. Glassware and Teflon materials were minimized of using to avoid of interferences occurred during sampling and measurement. Solid phase extraction (SPE) followed by high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with tandem mass spectrometry (MS/MS) was developed and used to quantitatively identify PFCs. The results from this study are as follows: (1) The contamination of PFOS and PFOA in Chao Phraya River were found in most samples with the range of $< LOQ - 7.8$ ng/L for PFOS and 1.13 – 20.4 ng/L for PFOA. The average concentrations were respectively 1.4 ng/L and 5.0 ng/L for PFOS and PFOA. Higher contaminations were observed in the downstream rather than the upstream river. This is related to the land uses that have more industries and communities in the downstream area. (2) The concentration of PFCs in river samples were less than industrial wastewater samples but comparable to tap water samples. This implies that water treatment plants could not treat the contamination of PFCs in river water, which can be the health effect problems to humans.

KEYWORDS : PFOS, PFOA, Chao Phraya River, Industrial wastewater, Tap water

1. บทนำ

Perfluorooctane Sulfonate (PFOS, $C_8F_{17}SO_3^-$) และ Perfluorooctanoic Acids (PFOA, $C_7F_{15}COO^-$) ถูกนำมาใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลายมานานมากกว่า 50 ปี ได้แก่ การนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบและป้องกันพื้นผิว (surface treatment) เช่น การผลิตพรม การผลิตชิ้นส่วนเคมีคอนดักเตอร์ การเคลือบผิวบนถ้วยหรือจานกระดาษ หรือถูกใช้เป็น emulsifier เช่น Teflon ที่ใช้ในการเคลือบผิวกระทะ หรือถูกใช้เป็น surfactant เช่น สบู่ หรือ แชมพู ซึ่งจะสังเกตได้ว่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในสิ่งแวดล้อม สามารถเกิดจากการปล่อยน้ำเสียปนเปื้อนสารเหล่านี้จากโรงงานอุตสาหกรรม และจากการที่คนเราใช้และชะล้างสิ่งของเหล่านี้ในชีวิตประจำวันสู่สิ่งแวดล้อม ฐานข้อมูล หรือ สถานการณ์การการปนเปื้อนมลพิษ Perfluorinated compounds (PFCs) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง PFOS และ PFOA ในเมืองไทยยังมีน้อยมาก หากแต่โดยเมื่อไม่นานมานี้ (ปี 2007) PFOS ถูกเสนอให้เป็นสารที่ควรจะถูกควบคุมเพิ่มในรายการของสารมลพิษตกค้างยาวนาน (International POPs Elimination Networks, 2008) เนื่องจากมีคุณสมบัติที่มีความเป็นพิษ สะสมในสิ่งมีชีวิต และคงทนต่อการย่อยสลาย รวมไปถึงมีการปนเปื้อนอย่างกว้างขวาง มีแนวโน้มของการเป็น

สารก่อมะเร็ง ดังนั้นการศึกษาเพื่อให้ทราบถึงสถานการณ์การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแหล่งน้ำของไทยจึงมีความจำเป็น วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือเพื่อให้ทราบถึงปริมาณการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง ตั้งแต่จังหวัด ปทุมธานี กรุงเทพมหานคร และสมุทรปราการ รวมถึงเปรียบเทียบค่าการปนเปื้อนของ PFCs ระหว่างตัวอย่างน้ำ ที่ได้จากแม่น้ำเจ้าพระยา น้ำที่ได้จากโรงงานอุตสาหกรรมและ น้ำประปาจากบริเวณใกล้เคียง

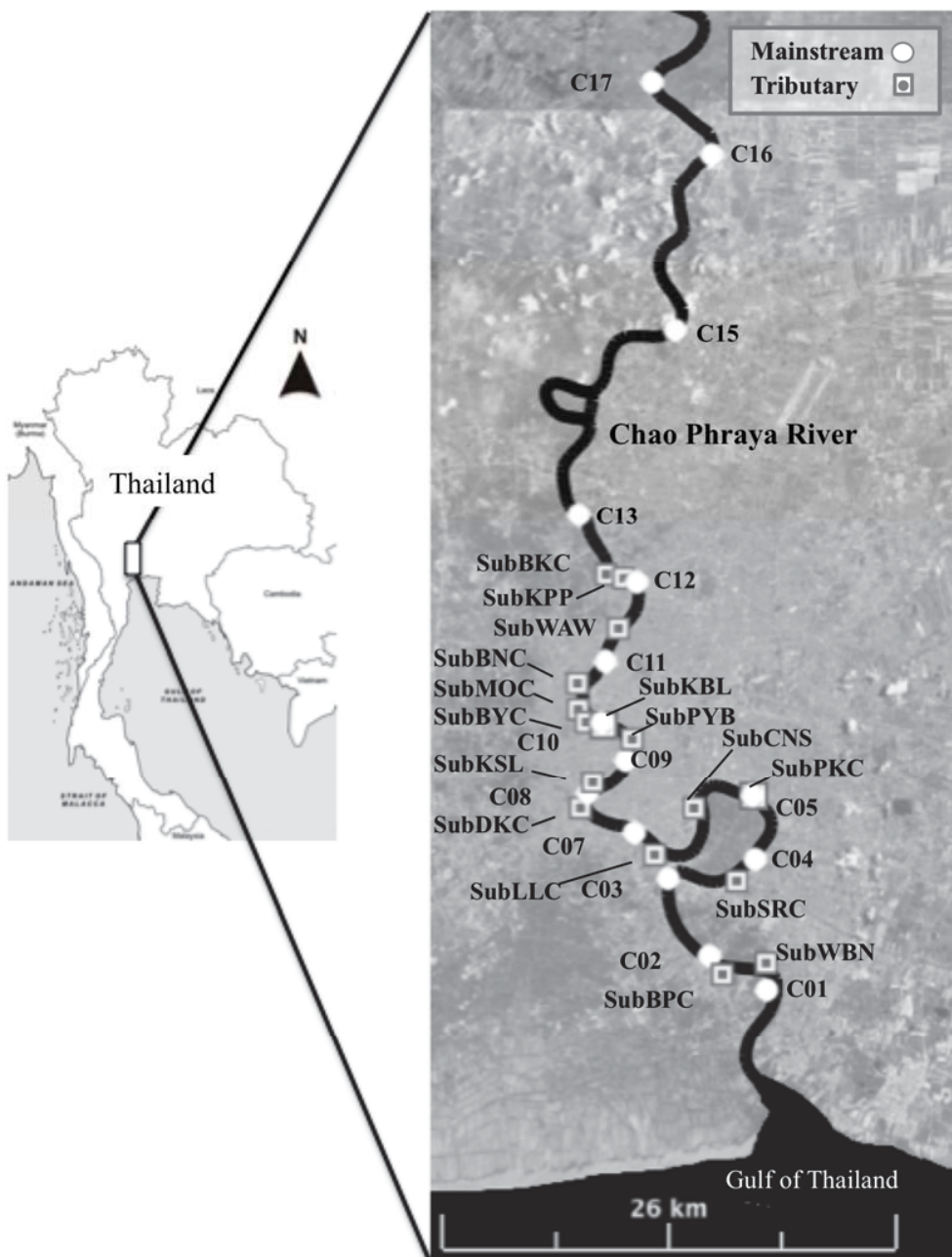
2. ระเบียบวิธีวิจัย

2.1. การสำรวจและพื้นที่เก็บตัวอย่าง

ในงานวิจัยนี้ได้ดำเนินการเก็บตัวอย่างน้ำในแม่น้ำเจ้าพระยาและคลองหรือลำน้ำสาขาที่เชื่อมกับแม่น้ำเจ้าพระยาตั้งแต่จังหวัดปทุมธานี กรุงเทพ และสมุทรปราการ โดยมีจำนวนจุดเก็บตัวอย่างในแม่น้ำสายหลักเท่ากับ 15 จุดและจำนวนจุดเก็บในคลองหรือลำน้ำสาขาเท่ากับ 16 จุด รวมทั้งหมด 31 จุดเก็บตัวอย่าง รายละเอียดการเก็บตัวอย่างทั้ง 4 ครั้ง แสดงไว้ในตารางที่ 1 และตำแหน่งของจุดเก็บตัวอย่างแสดงไว้ในรูปที่ 1

ตารางที่ 1 รายละเอียดการเก็บตัวอย่างในแม่น้ำเจ้าพระยา

การสำรวจครั้งที่	วันที่	พื้นที่เก็บตัวอย่างในแม่น้ำเจ้าพระยา	จำนวนตัวอย่าง
1	6 ธค. 2549	แม่น้ำสายหลัก (Mainstream)	15
2	19 กย. 2550	แม่น้ำสายหลัก และลำน้ำสาขา (Mainstream and tributaries)	23
3	26 พค. 2551	แม่น้ำสายหลัก และลำน้ำสาขา (Mainstream and tributaries)	15
4	4 เมย. 2551	แม่น้ำสายหลัก และลำน้ำสาขา (Mainstream and tributaries)	12



รูปที่ 1 จุดเก็บตัวอย่างในแม่น้ำเจ้าพระยา

2.2. วิธีการวัดวิเคราะห์

ขั้นตอนการวิเคราะห์แสดงดังในรูปที่ 2 ประกอบด้วยวิธีการสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ(Solid Phase Extraction) ผสมกับเทคนิคการแยกชนิดและวิเคราะห์สารด้วยน้ำหนักโมเลกุลของสาร (HPLC-MS/MS) น้ำตัวอย่างที่ผ่านการกรองแล้วจะนำไปผ่านตัวดูดซับ Presep-C Agri Cartridge (Wako) หลังจากนั้นนำ Cartridge ที่ดูดซับแล้วไปทำการชะ (Elution) สารที่ถูกดูดซับออกด้วย Methanol และทำแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน จากนั้นละลายตัวอย่างใหม่ด้วย Acetonitrile แล้วจึงทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วย HPLC-MS/MS (Agilent Zorbax C-18 column) ที่ $m/z = 499$ สำหรับ PFOS และ $m/z = 413$ สำหรับ PFOA โดยมี Limit of Quantification (LOQ) เท่ากับ 0.2 ng/L และ 0.5 ng/L สำหรับ PFOS และ PFOA ตามลำดับ

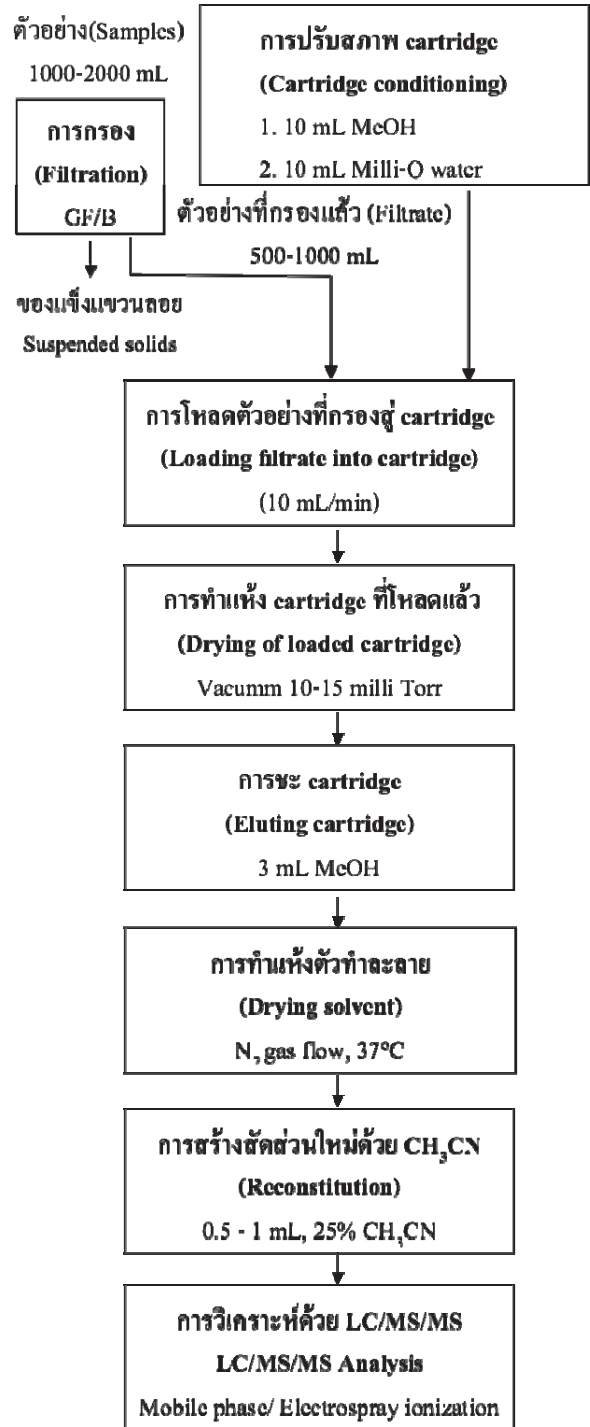
3. ผลการวิจัยและอภิปรายผล

3.1 การปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยา

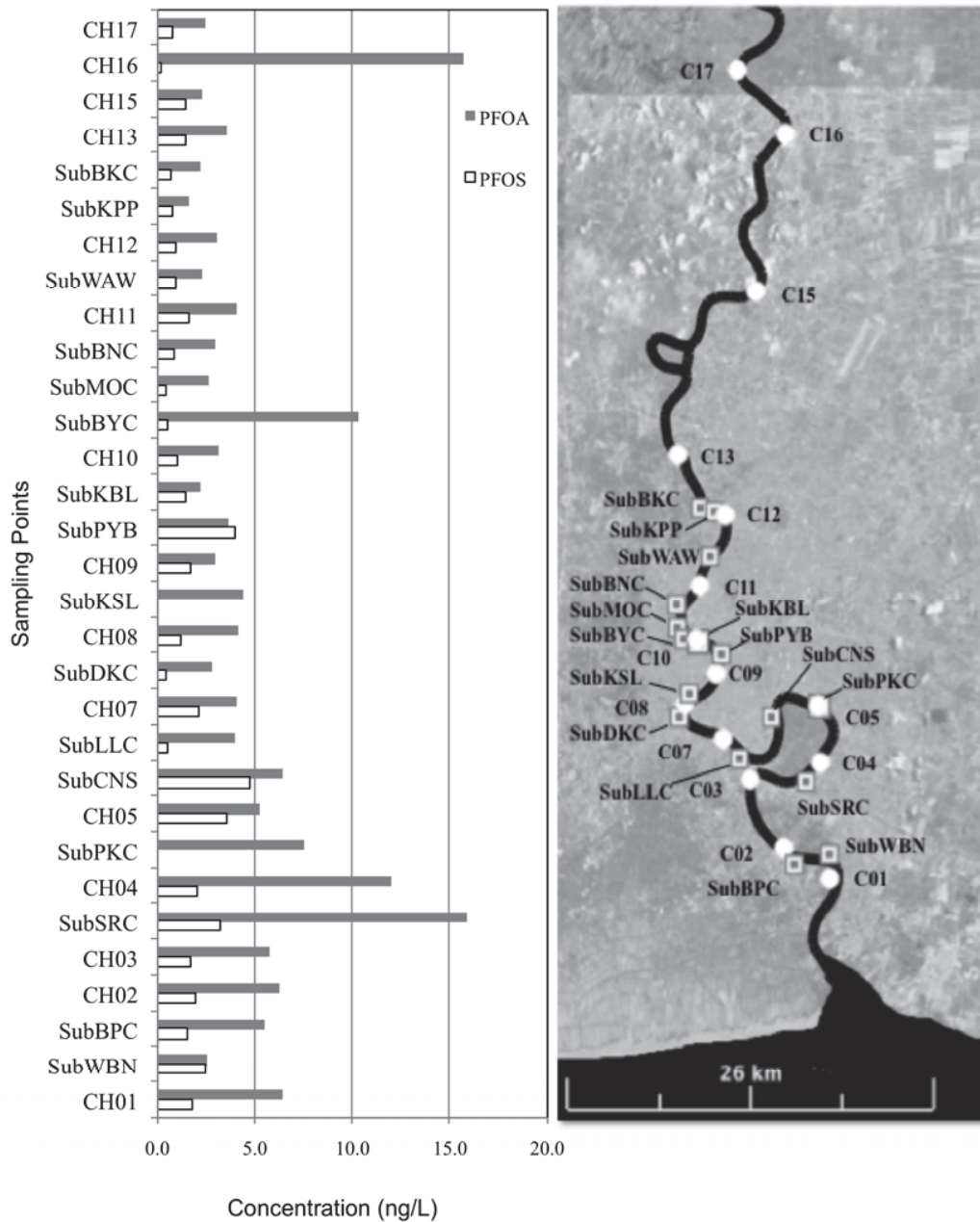
ผลการสำรวจเบื้องต้นของการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาและลำน้ำสาขา ได้มีการตรวจพบการปนเปื้อนในเกือบทุก ๆ ตัวอย่างน้ำโดยมีความเข้มข้นระหว่าง $<LOQ - 7.8 \text{ ng/L}$ สำหรับ PFOS และ ระหว่าง $1.13 - 20.4 \text{ ng/L}$ สำหรับ PFOA โดยมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 1.4 ng/L และ 5.0 ng/L สำหรับ PFOS และ PFOA ตามลำดับ โดยมีความเข้มข้นปนเปื้อนเล็กน้อยกว่าในแม่น้ำโยโด เมืองโอซาก้า ประเทศญี่ปุ่น ซึ่งเป็นแม่น้ำในประเทศที่พัฒนาแล้วหรือประเทศอุตสาหกรรม (10.8 ng/L สำหรับ PFOS และ $1,540.8 \text{ ng/L}$ สำหรับ PFOA) แต่มีค่ามากกว่าการปนเปื้อนที่พบในแม่น้ำพอง บริเวณภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทยซึ่งเป็นแม่น้ำในบริเวณชนบท (0.2 ng/L สำหรับ PFOS และ 1.0 ng/L สำหรับ PFOA) (Lien, 2007)

รูปที่ 3 แสดงความเข้มข้นของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำสายหลักและลำน้ำสาขา ซึ่งพบว่า มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นตามการไหลของลำน้ำ คือมีแนวโน้มที่จะปนเปื้อนในท้ายน้ำตั้งแต่จุดเก็บตัวอย่างที่คลองช่องนนทรี (subCNS) ทำเรือกругเทพ (CH05) (บริเวณกรุงเทพฯ) ไหลลงมาจนถึง ปากแม่น้ำเจ้าพระยา (สมุทรปราการ) ซึ่งอาจจะเป็นไปได้ว่ามีแหล่งของโรงงานอุตสาหกรรม หรือชุมชนจำนวนมากในบริเวณนี้เป็นเหตุให้

เกิดการปนเปื้อนสะสม สำหรับจุดเก็บตัวอย่างที่สถานีสูบน้ำลำแล (CH16) ซึ่งเป็นจุดที่การประปานครหลวงใช้เป็นสถานีสูบน้ำสำหรับโรงผลิตน้ำบางเขน, สามเสน, และธนบุรี มีความความเข้มข้นของ PFOA สูงเป็นอันดับสอง (15.7 ng/L) อย่างไรก็ตาม จำเป็นต้องมีการสำรวจเพิ่มเติมเพื่อยืนยันผลที่ได้



รูปที่ 2 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและการวัดวิเคราะห์



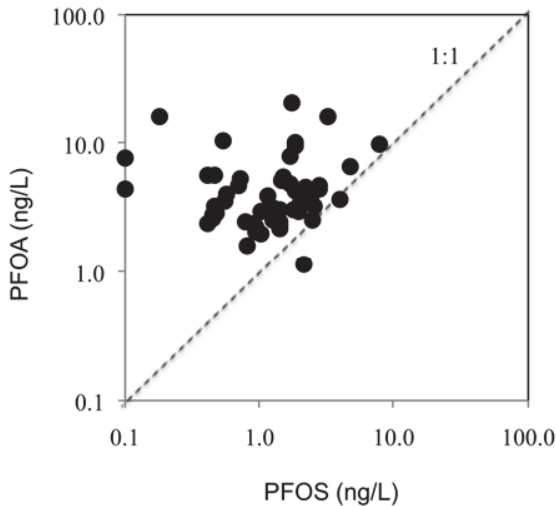
รูปที่ 3 ความเข้มข้นของ PFOS และ PFOA ปนเปื้อนในแม่น้ำเจ้าพระยา (แม่น้ำสายหลักและลำน้ำสาขา)

จากรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่าในแต่ละตัวอย่างที่เก็บจากแม่น้ำเจ้าพระยาพบค่าปริมาณ PFOA มีค่าค่อนข้างสูงกว่าปริมาณ PFOS ซึ่งสอดคล้องกับผลที่พบได้ในหลายๆ ประเทศ เช่นในแม่น้ำโยโด ประเทศญี่ปุ่น (Lien, 2007) และสอดคล้องกับคุณลักษณะของสารทั้งสองตัวนี้ที่ว่า PFOA มีค่าการละลายน้ำได้มากกว่า PFOS หรืออาจแสดงให้เห็นว่าในอุตสาหกรรมในไทยมีการใช้ PFOA มากกว่า PFOS จึงทำให้มีปริมาณการปนเปื้อนหลงเหลืออยู่ในแหล่งน้ำมากกว่า (สุวรรณ, พ.ศ. 2551)

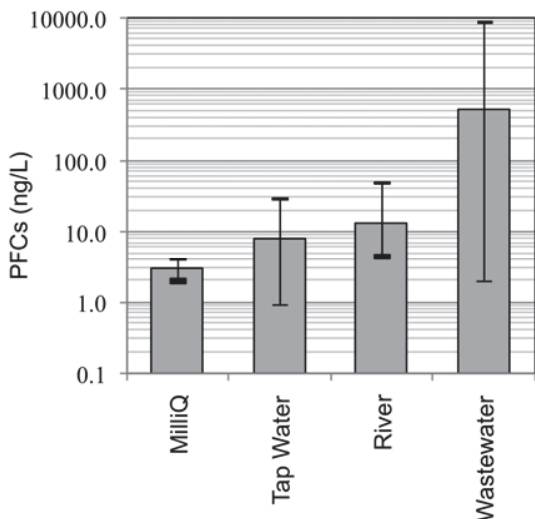
3.2 การปนเปื้อนของสารประกอบ PFCs

ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้มีการวิเคราะห์สารประกอบ PFCs อื่นนอกเหนือจาก PFOS และ PFOA ซึ่งได้แก่ PFPA, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFHxS เปรียบเทียบกับผลงานวิจัยอื่นที่ผู้เขียนบทความชิ้นนี้ได้กำลังดำเนินการอยู่ ผลของความเข้มข้นที่ได้แสดงไว้ดังในรูปที่ 5 พบว่าค่าความเข้มข้นรวมของทั้ง 10 PFCs โดยเฉลี่ยที่พบในแม่น้ำมีค่าอยู่ที่ 13.7 ng/L น้อยกว่าค่าที่พบได้ในตัวอย่างน้ำเสีย

ที่เก็บจากโรงงานอุตสาหกรรมในเขตกรุงเทพ และปริมณฑล แสดงให้เห็นถึง การปนเปื้อนในแม่น้ำเจ้าพระยา มีผลกระทบบางส่วนมาจากโรงงานอุตสาหกรรม ค่าความเข้มข้นในแม่น้ำมีค่ามากกว่าที่พบในน้ำ MilliQ แต่มีค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้นที่พบในตัวอย่างน้ำประปา แสดงให้เห็นว่าการบำบัดน้ำในโรงผลิตน้ำประปายังไม่สามารถบำบัดการปนเปื้อนของ PFCs ได้



รูปที่ 4 ปริมาณ PFOS เทียบกับปริมาณ PFOA



รูปที่ 5 ความเข้มข้นรวมของสารประกอบ PFCs 10 ชนิด

4. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยชิ้นนี้ต้องการสำรวจสถานการณ์การปนเปื้อน ของ PFOS และ PFOA ในแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่าง รวมถึงนำผลการสำรวจที่ได้มาวิเคราะห์ร่วมกับงานวิจัยอีกชิ้นหนึ่งที่กำลังดำเนินการอยู่ ซึ่งทำการสำรวจการปนเปื้อนในน้ำเสียอุตสาหกรรม เพื่อใช้เป็น

ฐานข้อมูลของการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในแหล่งน้ำของประเทศไทย ผลการวิจัยสามารถสรุปได้ดังนี้คือ

- พบการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในเกือบทุกๆ ตัวอย่างน้ำ โดยมีความเข้มข้น ระหว่าง $<LOQ$ - 7.8 ng/L สำหรับ PFOS และ ระหว่าง 1.13 – 20.4 ng/L สำหรับ PFOA มีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 1.4 ng/L และ 5.0 ng/L สำหรับ PFOS และ PFOA ตามลำดับ มีแนวโน้มที่จะปนเปื้อนมากกว่าในท้ายน้ำ ไหล่ลงมาจนถึงปากแม่น้ำเจ้าพระยา ซึ่งอาจจะเป็นไปได้ว่ามีแหล่งของโรงงานอุตสาหกรรม หรือชุมชนจำนวนมากในบริเวณนี้เป็นเหตุให้เกิดการปนเปื้อนสะสม
- ความเข้มข้นรวมของทั้ง 10 PFCs (PFOS, PFOA, PFPA, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA และ PFHxS) โดยเฉลี่ยที่พบในแม่น้ำมีค่าอยู่ที่ 13.7 ng/L น้อยกว่าค่าที่พบได้ในตัวอย่างน้ำเสียที่เก็บจากโรงงานอุตสาหกรรมในเขตกรุงเทพและปริมณฑล แสดงให้เห็นถึงการปนเปื้อนในแม่น้ำเจ้าพระยาอาจมีผลกระทบบางส่วนมาจากโรงงานอุตสาหกรรม ค่าความเข้มข้นในแม่น้ำมีค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้นที่พบในตัวอย่างน้ำประปาที่ใช้แม่น้ำเจ้าพระยาเป็นแหล่งน้ำในการผลิต แสดงให้เห็นว่าการบำบัดน้ำในโรงผลิตน้ำประปายังไม่สามารถบำบัดการปนเปื้อนของ PFCs ได้

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว, MRG5080281) และ New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO, No. 0410005) ระหว่างปี 2550 - 2552

6. บรรณานุกรม

- [1] International POPs Elimination Network (2008). (URL: http://www.oztoxics.org/poprc/candidate%20pops_1.html, Sep 2008)
- [2] Lien, N.P.H., (2007). Study on distribution and behavior of PFOS (Perfluorooctane Sulfonate) and PFOA (Perfluorooctanoate) in water environment, PhD Dissertation, Kyoto University, 143 pp.
- [3] สุวรรณ (กิจชาติ) บุญदानนท์ และคณะ, การปนเปื้อนของ Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) และ Perfluorooctanoic Acid (PFOA) ในน้ำเสียอุตสาหกรรม, การประชุมวิชาการวิศวกรรมโยธาครั้งที่ 13



การปนเปื้อนของ Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) และ Perfluorooctanoic Acid (PFOA) ในน้ำเสียอุตสาหกรรม

CONTAMINATION OF PERFLUOROOCTANE SULFONATE (PFOS) AND PERFLUOROOCTANOIC ACID (PFOA) IN INDUSTRIAL WASTEWATER

สุวรรณา กิจผาติ บุญตานนท์ (Suwanna Kitpati Boontanon)¹

ชินกานต์ คุณาชีวะ (Chinagarn Kunacheva)²

นรินทร์ บุญตานนท์ (Narin Boontanon)³

ชิเกโอะ ฟุจิอิ (Shigeo Fujii)⁴

บินายา ราช ชิวาโคติ (Binaya Raj Shivakoti)⁵

ชูเฮอิ ทานากะ (Shuhei Tanaka)⁶

¹อาจารย์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล Email: egskp@mahidol.ac.th

²นักศึกษาปริญญาเอก Graduate School of Engineering, Kyoto University

³อาจารย์ คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

⁴ศาสตราจารย์ Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

⁵นักวิจัยหลังปริญญาเอก Graduate School of Engineering, Kyoto University

⁶ผู้ช่วยศาสตราจารย์ Graduate School of Engineering, Kyoto University

บทคัดย่อ : PFOS (Perfluorooctane Sulfonate) และ PFOA (Perfluorooctanoic Acid) ได้ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอย่างหลากหลาย โดยมีการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบและป้องกันผิว เช่น การผลิตสิ่งทอ การผลิตกระดาษหรือบรรจุภัณฑ์ การเคลือบผิวบนด้วยหรืองานกระดาษ การผลิตชิ้นส่วนเคมีคอนดักเตอร์ หรือถูกใช้เป็น emulsifier เช่น เทฟลอนที่ใช้ในการเคลือบผิวกระทะ PFOS และ PFOA ถูกจัดว่าเป็นสารที่คงทนต่อการย่อยสลาย (persistent) สะสมในสิ่งมีชีวิต (bioaccumulative) เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตรวมถึงมนุษย์ (toxic) ปัญหาที่เกิดจากสาร PFOS และ PFOA ถือว่าเป็นประเด็นปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่อันตรายเร่งด่วนอย่างมากในปัจจุบันนี้ โดยมีการศึกษากันมากในประเทศพัฒนาแล้ว แต่ประเทศกำลังพัฒนายังไม่มีการศึกษารวมถึงประเทศไทย วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือเพื่อพัฒนาวิธีการตรวจวัดที่เหมาะสมสำหรับ PFOS และ PFOA สำหรับน้ำเสียอุตสาหกรรม บทความฉบับนี้ต้องการ ให้เห็นถึงผลการสำรวจเบื้องต้นของระดับ PFOS และ PFOA ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียอุตสาหกรรมในประเทศไทย ในส่วนของการพัฒนา วิธีในการวิเคราะห์เชิงปริมาณเพื่อวัดค่าความเข้มข้นของ PFOS และ PFOA ได้ใช้วิธีการสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction) ผสมกับเทคนิคการแยกชนิดและวิเคราะห์สารด้วยการวัดน้ำหนักโมเลกุลของสาร (LC/MS) ระดับของ PFOS และ PFOA ที่พบในน้ำเสียอุตสาหกรรมอยู่ในช่วง 2.1 – 125.1 ng/L สำหรับ PFOS และ 1.5 – 704.3 ng/L สำหรับ PFOA ส่วนการปนเปื้อน ในน้ำผิวดินอยู่ในช่วง 0.2 – 2.2 ng/L สำหรับ PFOS และ 1.1 – 20.4 ng/L สำหรับ PFOA การพัฒนาวิธีการตรวจวัดวิเคราะห์ และการสำรวจยังดำเนินการอย่างต่อเนื่องเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจวัดและเปิดประเด็นปัญหาสิ่งแวดล้อมของมลพิษสองชนิดนี้สู่สังคม



ABSTRACT : PFOS (Perfluorooctane Sulfonate) and PFOA (Perfluorooctanoic Acid) have been used in a wide variety of applications such as coatings for textiles, papers, packaging, semiconductor, Teflon pan, etc.. PFOS and PFOA are persistent, bioaccumulative and toxic. They are two emerging concerned pollutants, which have been detected in environmental water of developed countries, but their observation has not been reported in developing countries including Thailand. The research aims to establish the measurement technique of PFOS and PFOA for industrial wastewater. This report provided the preliminary surveys results of the occurrence of PFOS and PFOA in Thailand. The surveys were conducted to estimate the level of PFOS and PFOA in industrial wastewater. Solid phase extraction (SPE) followed by HPLC coupled with tandem MS (HPLC/MS) was developed and used to quantitatively identify PFOS and PFOA. The level of PFOS and PFOA in industrial wastewater were in the range of 2.1 – 125.1 ng/L and 1.5 – 704.3 ng/L, respectively. In case of surface water, the level of PFOS and PFOA were in the range of 0.2 – 2.2 ng/L and 1.1 – 20.4 ng/L, respectively. Development of measurement technique and survey of PFOS an PFOA in wastewater are ongoing to improve the measurement efficiency and gain the environmental concerns of these emerging pollutants.

KEYWORDS : PFOS, PFOA, Industrial wastewater, Measurement technique, Solid phase extraction

1. บทนำ

โดยประมาณครึ่งศตวรรษที่ผ่านมา มีการใช้สารประกอบประเภท Perfluorinated Chemicals (PFCs) กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ โดยที่ Perfluorooctane sulfonate (PFOS) และ Perfluorooctanoic acid (PFOA) ถือเป็นสารที่พบบ่อยมากที่สุด (Predominant) ในกลุ่มของสารประกอบประเภท PFCs ซึ่ง PFOS และ PFOA ถูกจัดว่าเป็นสารที่คงทนต่อการย่อยสลาย (persistent) สามารถสะสมในสิ่งมีชีวิต (bioaccumulative) ทำให้เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตรวมถึงมนุษย์ (toxic) มีแนวโน้มของการเป็นสารก่อมะเร็ง ปัญหาที่เกิดจากสาร PFOS และ PFOA ถือว่าเป็นประเด็นปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม ที่อันตรายเร่งด่วนอย่างมากในปัจจุบันนี้และอนาคตอันใกล้

PFOS และ PFOA ถูกใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบและป้องกันพื้นผิว (surface treatment) เช่น การผลิตพรม การผลิตชิ้นส่วนเซมิคอนดักเตอร์ การเคลือบผิวบนถ้วยหรือจานกระดาษ หรือถูกใช้เป็น emulsifier เช่น Teflon ที่ใช้ในการเคลือบผิวกระทะ หรือถูกใช้เป็น surfactant เช่น สบู่ หรือ แชมพู ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่าการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในสิ่งแวดล้อม เกิดจากการปล่อยน้ำเสียปนเปื้อนสารเหล่านี้จากโรงงานอุตสาหกรรมและจากการที่คนเราใช้และชะล้างสิ่งของเหล่านี้ในชีวิตประจำวันสู่สิ่งแวดล้อม

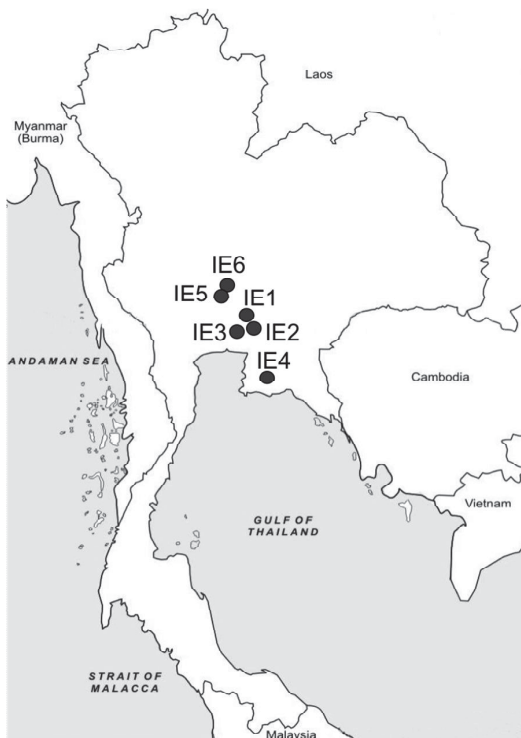
ในประเทศไทยการวิจัยหรือความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับ PFOS และ PFOA ที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมทางน้ำ รวมไปถึงในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งเป็นแหล่งที่สำคัญของการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ถือว่ามีน้อยมาก ถ้ามองในแง่ของการวิจัยในต่างประเทศได้มีการพัฒนาวิธีในการวิเคราะห์ PFOS และ PFOA ซึ่งเป็นสารปริมาณน้อย (trace chemical) ในเนื้อเยื่อ เลือด สิ่งมีชีวิต น้ำประปา หรือน้ำผิวดิน ได้แล้ว ([1], [2], [3], [4], [5]) หากแต่การวิเคราะห์ในน้ำเสียอุตสาหกรรมซึ่งมีสารอินทรีย์ และ/หรือ สารอนินทรีย์เป็นจำนวนมากมีผลกระทบต่อ การวิเคราะห์ ทำให้วิธีที่มีในปัจจุบันยังไม่สามารถใช้ตรวจวัดวิเคราะห์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการพัฒนาวิธี การตรวจวัดที่เหมาะสมสำหรับ PFOS และ PFOA ในน้ำเสียอุตสาหกรรม โดยบทความ ฉบับนี้ต้องการให้เห็นถึงผลการ สืบหาเบื้องต้นของระดับ PFOS และ PFOA ปนเปื้อน ในน้ำเสียอุตสาหกรรมในประเทศไทย

2. ระเบียบวิธีวิจัย

2.1 พื้นที่เก็บตัวอย่าง

ในงานวิจัยนี้ได้ดำเนินการเก็บตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยทำการสำรวจเพื่อเก็บตัวอย่างในนิคม

อุตสาหกรรม ทั้งหมด 6 แห่งซึ่งตั้งอยู่ในเขตจังหวัดกรุงเทพมหานคร อุตสาหกรรม อุตสาหกรรมสมุทรปราการ และระยอง ดังแสดงไว้ในรูปที่ 1 ซึ่งจะนำไปเพื่อเปรียบเทียบกับผลการศึกษา ที่ทางคณะวิจัย ได้ดำเนินการสำรวจและวิเคราะห์ตัวอย่างในน้ำผิวดิน แม่น้ำเจ้าพระยาตั้งแต่จังหวัดปทุมธานีถึงสมุทรปราการ [6]



รูปที่ 1 ตำแหน่งนิคมอุตสาหกรรม

2.2 การเก็บและเตรียมตัวอย่าง

การสำรวจเพื่อเก็บตัวอย่างได้ดำเนินการอย่างมีระบบตั้งแต่เดือนพฤษภาคม 2550 ถึงเดือนกุมภาพันธ์ 2551 ทั้งหมด 5 ครั้งโดยจำนวนตัวอย่างทั้งหมดมีมากกว่า 70 ตัวอย่างจากน้ำเสียที่ปล่อยออกจากโรงงานอุตสาหกรรมหลากหลายประเภท ตัวอย่าง เช่น อุตสาหกรรมเซมิคอนดักเตอร์ อุตสาหกรรมกระดาษ อุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมเครื่องสำอางค์ รวมไปถึงน้ำเสีย จากโรงบำบัดน้ำเสียส่วนกลาง (Central Wastewater Treatment Plant) ทั้งก่อนเข้าโรงบำบัดน้ำเสีย ระหว่างกระบวนการบำบัด น้ำเสีย และหลังจากออกจากโรงบำบัดน้ำเสียส่วนกลาง รายละเอียดการสำรวจแสดงไว้ในตารางที่ 1 ในการเก็บตัวอย่างภาชนะที่ใช้คือถังพลาสติกหรือสแตนเลส โดยบรรจุ

น้ำตัวอย่างไว้ในขวด PET การเก็บตัวอย่างควรหลีกเลี่ยงการใช้ขวดแก้วเนื่องจาก แก้วมีคุณสมบัติในการดูดซับ PFOS และ PFOA ตลอดจนเตรียม ตัวอย่างและการวิเคราะห์ต้องพยายามหลีกเลี่ยงการปนเปื้อนจากขวด ภาชนะ จุกปิด และสายยางที่ทำจากเทฟลอน (Teflon) ตัวอย่างจะถูกนำมากรองและสกัดทันทีหลังจากที่กลับมาถึงห้องปฏิบัติการ หรือเก็บไว้ในตู้เย็นเพื่อรอการกรองภายใน 24 ชั่วโมง หลังการเก็บตัวอย่าง น้ำตัวอย่างประมาณ 500-1,000 mL จะถูกกรองผ่านกระดาษกรองใยแก้ว (Glass Fiber Filter, GF/B, Whatman) และสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction)

ตารางที่ 1 รายละเอียดการสำรวจ

ครั้งที่	เดือน - ปี	นิคมอุตสาหกรรม (IE)	จำนวนตัวอย่าง
1	พ.ค. - 2550	นิคมอุตสาหกรรม 1	12
2	ส.ค. - 2550	นิคมอุตสาหกรรม 2 และ 3	17
3	ก.ย. - 2550	นิคมอุตสาหกรรม 2	11
4	ธ.ค. - 2550	นิคมอุตสาหกรรม 4	12
5	ก.พ. - 2551	นิคมอุตสาหกรรม 5 และ 6	22

2.3 วิธีการวิเคราะห์

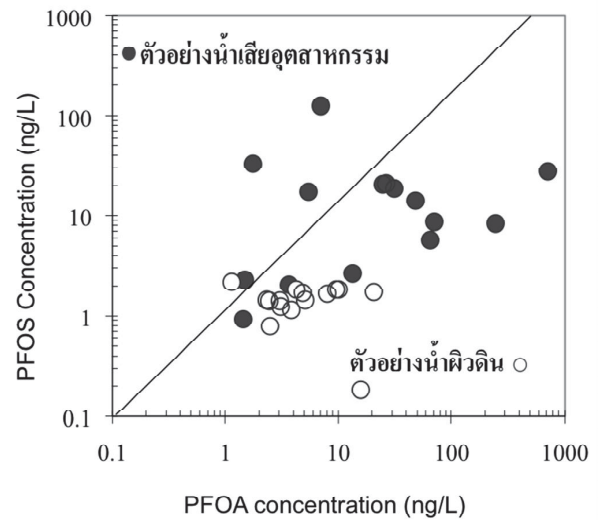
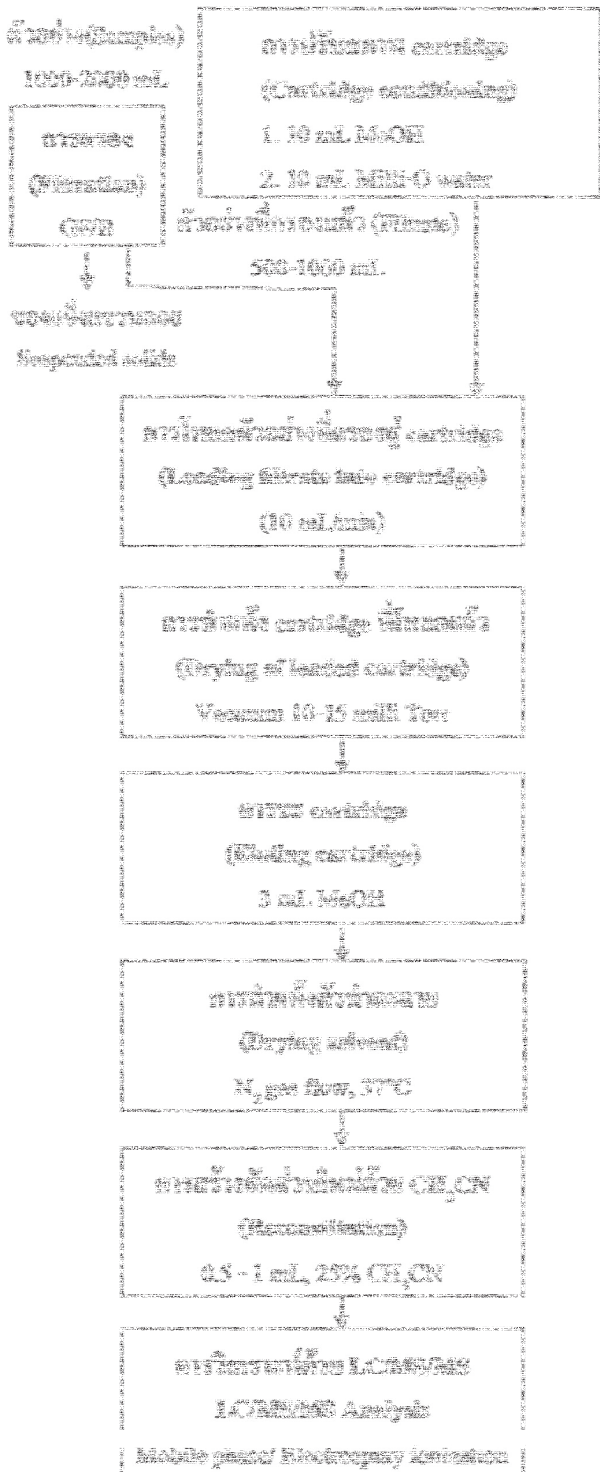
ขั้นตอนการวิเคราะห์แสดงดังในรูปที่ 2 ประกอบด้วยวิธีการสกัดโดยใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Solid Phase Extraction) ผสมกับเทคนิคการแยกชนิดและวิเคราะห์สารด้วยน้ำหนักโมเลกุลของสาร (LC/MS) น้ำตัวอย่างที่ผ่านการกรองแล้ว จะนำไปผ่านตัวดูดซับ Presep-C Agri Cartridge (Wako) ด้วยอัตราการไหล 10 mL/min หลังจากนั้นนำ Cartridge ที่ดูดซับแล้วไปทำการชะ (Elution) สารที่ถูกดูดซับออกด้วย Methanol 3 mL และทำแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน จากนั้นละลายตัวอย่างใหม่ด้วย Acetonitrile จำนวน 0.5-1 mL แล้วจึงทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วย LC/MS (Agilent Zorbax C-18 column,; TSQ 7000 (ThermoQuest) สำหรับ MS) ที่ $m/z = 499$ สำหรับ PFOS anion ($C_8F_{17}SO_3^-$) และ $m/z = 413$ สำหรับ PFOA anion ($C_7F_{15}CO_2^-$)

3. ผลการวิจัยและอภิปรายผล



การสำรวจเบื้องต้นในงานวิจัยนี้ ได้แสดงให้เห็นถึงการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ที่มีในน้ำเสียอุตสาหกรรม พร้อมทั้งวิเคราะห์ให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของ PFOS และ PFOA เปรียบเทียบกับพารามิเตอร์พื้นฐานที่แสดงถึงความสกปรกที่มีในน้ำเสีย ได้แก่ ปริมาณอินทรีย์คาร์บอนที่ละลายน้ำได้ (Dissolved Organic Carbon, DOC) และค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity)

รูปที่ 2 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์
3.1 การปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในน้ำเสียอุตสาหกรรม



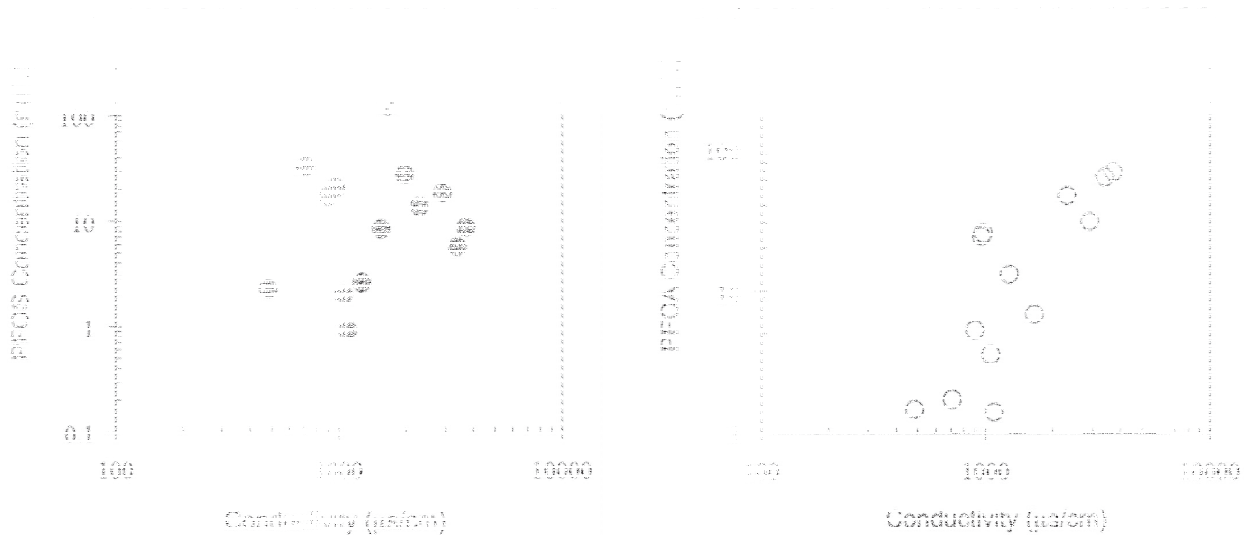
รูปที่ 3 ปริมาณ PFOS เทียบกับปริมาณ PFOA

การสำรวจการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ได้ดำเนินการทั้งในน้ำเสียอุตสาหกรรมและน้ำผิวดิน รูปที่ 3 แสดงถึงปริมาณความเข้มข้นของ PFOS และ PFOA ปนเปื้อนอยู่ในตัวอย่างน้ำเสียที่ได้จากอุตสาหกรรม ซึ่งมีค่าความเข้มข้นระหว่าง 2.1 – 125.1 ng/L สำหรับ PFOS และ 1.5 – 704.3 ng/L สำหรับ PFOA สำหรับการปนเปื้อนของน้ำผิวดินมีค่าความเข้มข้นอยู่ระหว่าง 0.2 – 2.2 ng/L สำหรับ PFOS และ 1.1 – 20.4 ng/L สำหรับ PFOA ซึ่งพบว่าการปนเปื้อนในน้ำเสียอุตสาหกรรมมีปริมาณที่ค่อนข้างสูงกว่าในน้ำผิวดิน แสดงให้เห็นว่าแหล่งสำคัญของการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ในสิ่งแวดล้อมทางน้ำมีผลกระทบมาจากโรงงานอุตสาหกรรมที่ปล่อยน้ำเสียที่มีการปนเปื้อน PFOS และ PFOA ลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างปริมาณระหว่าง PFOS และ PFOA ในกรณีของน้ำผิวดินพบว่าปริมาณ PFOA มีค่อนข้างสูงกว่าปริมาณ PFOS ซึ่งสอดคล้องกับคุณลักษณะของสารทั้งสองตัวนี้ที่ว่า PFOA มีค่าการละลายน้ำได้มากกว่า PFOS แต่ในกรณีของน้ำเสียจะไม่เห็นได้ชัดเจนถึงความแตกต่างระหว่างระดับ PFOS และ PFOA เนื่องจากความเข้มข้นของการปนเปื้อนจะ

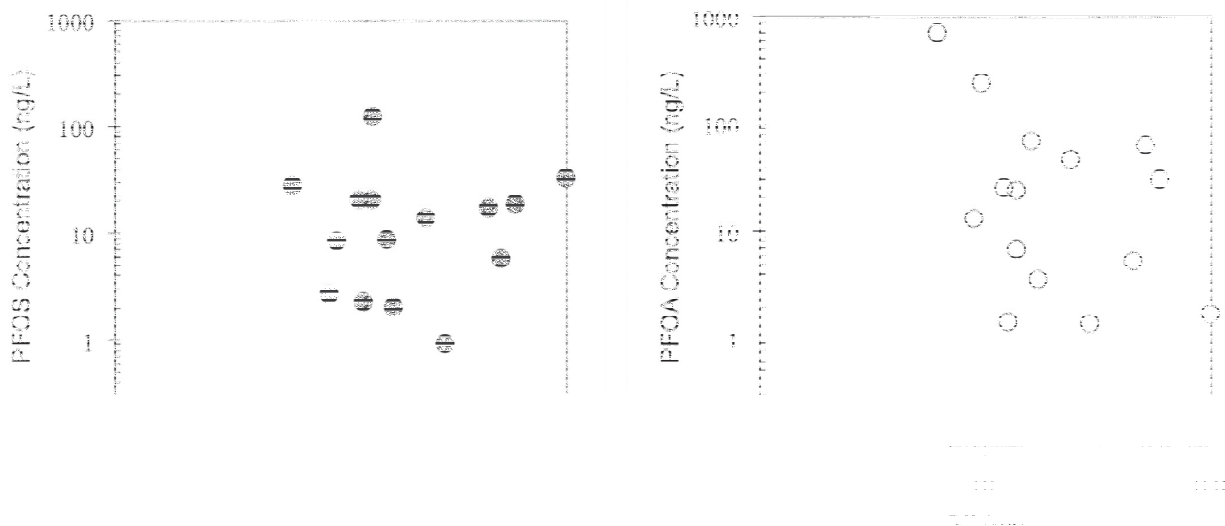


แปรตามลักษณะหรือปริมาณการใช้สารทั้ง 2 ชนิด ในแต่ละโรงงานอุตสาหกรรม

จะมีแนวโน้มที่จะพบ PFOS และ PFOA ในปริมาณที่มากด้วย แสดงให้เห็นว่าค่าการนำไฟฟ้ามีความน่าจะเป็นในการที่จะใช้



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS, PFOA และค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity)



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS, PFOA และอินทรีย์คาร์บอนละลายน้ำได้ (DOC)

3.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS, PFOA และค่าการนำไฟฟ้า

จากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ PFOS, PFOA และค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity) ที่วิเคราะห์ได้พบว่ามีความสัมพันธ์กันเชิงบวกดังแสดงในรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่าถ้ามีความไม่บริสุทธิ์ในน้ำตัวอย่างมาก (ค่าการนำไฟฟ้ามาก) ก็

เป็นอินดิเคเตอร์เพื่อคาดประมาณระดับการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในน้ำเสีย อย่างไรก็ตามยังมีความจำเป็นในการศึกษาเพิ่มเติม หรือเก็บตัวอย่างเพิ่มเพื่อยืนยันถึงความสัมพันธ์กับ พารามิเตอร์พื้นฐานอื่นๆ โดยควรวิเคราะห์และศึกษาเพิ่มเติม เพื่อให้ได้อินดิเคเตอร์หรือวิธีการที่ง่าย เร็ว



ถูกต้อง แม่นยำ ในการหาปริมาณ PFOS และ PFOA กว่าวิธีใน
ที่ใช้ในปัจจุบัน

3.3 ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS, PFOA และ DOC

รูปที่ 5 แสดงถึงปริมาณความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS, PFOA เทียบกับความเข้มข้นของ DOC ซึ่งพบว่ามีความสัมพันธ์กันเล็กน้อยในเชิงผกผัน ซึ่งไม่ได้หมายความว่าถ้ามีการปนเปื้อนของสารอินทรีย์มากแล้วจะมีการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA น้อย หากแต่ว่าการที่ตัวอย่างน้ำมีปริมาณสารอินทรีย์มาก หรือมีความสกปรกมากก็จะมีผลกระทบต่อกระบวนการวิเคราะห์เนื่องจากจะมีสิ่งรบกวน (Interference) ต่อการวิเคราะห์มากกว่า ส่งผลให้ปริมาณ PFOS และ PFOA ที่วัดได้ น้อยตามไปด้วย

4. สรุปผลการวิจัย

ในประเทศไทยพบว่ายังไม่มีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับสารประกอบ Perfluorinated Chemicals (PFCs) การศึกษาวิจัยนี้จึงถือว่าเป็นงานวิจัยแรกที่ศึกษาถึงการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ในสิ่งแวดล้อมทางน้ำ รวมถึงน้ำเสียอุตสาหกรรมและน้ำผิวดิน จากผลการศึกษาวินิจฉัยสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้คือ

- พบการปนเปื้อนของ PFOS และ PFOA ทั้งในน้ำเสียอุตสาหกรรมและน้ำผิวดิน
- ความสัมพันธ์ระหว่าง PFOS และ PFOA และค่าการนำไฟฟ้าแสดงถึงแนวโน้มในการใช้เป็นอินดิเคเตอร์ของปริมาณ PFOS และ PFOA
- การพัฒนาวิธีวิเคราะห์ที่เหมาะสมสำหรับน้ำเสียอุตสาหกรรมซึ่งมีสิ่งรบกวน (โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารอินทรีย์ในน้ำ) ต่อการวิเคราะห์นั้นมีความจำเป็นอย่างมาก

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจาก New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) ระหว่างปี 2550 - 2552 โดยเป็นความร่วมมือในการวิจัยระหว่างคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดลและ Graduate School of Engineering, Kyoto University ประเทศญี่ปุ่น

6. บรรณานุกรม

- [1] Saito, N., Harada, K., Inoue, K., Sasaki, K., Yoshinaga, T & Koizumi, A. 2004, Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentration in surface water in Japan, J. Occup. Health, 40(1), 49-59.
- [2] Alexander, B. H., Olsen, G. W., Burriss, J. M., Mandel, J. H. & Mandel, J. S. 2005, Mortality of employees of a perfluorooctanesulphonyl fluoride manufacturing facility, Occup. Environ. Med. 60 (10), 722-729.
- [3] Austin, M. E., Kasturi, B. S., Barber, M., Kanna, K., MohanKumar, P. S & MohanKumar, S. M. J. 2005, Neuroendocrine effects of perfluorooctane sulphonate in rats, Environ. Health Perspect. 111(12), 1485-1489.
- [4] Taniyasu, S., Kannan, K., Horii, Y., Hanari, N & Yamashita, N. 2005, A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds and humans from Japan, Environ. Sci. Technol. 37(12), 2634-2639.
- [5] Lien, N. P. H., Fujii, S., Tanaka, S., Nozoe, M., Wirojanagud, W., Anton, A. & Lindstrom, G. 2006, Perfluorinated substances in tap water of Japan and several countries and their relationship to surface water contamination. Environ. Eng. Res (Japanese Journal), 43, 611-618.
- [6] Suwanna, K. B., Fujii, S., Chinagarn, K., Lien, N. P. H., Boontanon, N. & Tanaka, S. 2007, The first environmental survey of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoci acid (PFOA) contamination in Thailand, 5th EMSES 2007, Pattaya, Thailand.