

การหาสารก่อตัวของสารฮาโลอะซีติกแอซิดในแหล่งน้ำดิบในกรุงเทพมหานคร



นายวรพจน์ กนกกันตพงษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขา)

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-7008-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DETERMINATION OF PRECURSORS TO FORMATION OF HALOACETIC ACIDS
IN THE SOURCE WATER IN BANGKOK



Mr. Vorapot Kanokkantapong

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy in Environmental Management (Inter-Department)

Graduate School

Chulalongkorn University


Academic Year 2004

ISBN 974-17-7008 -1

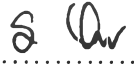
Copyright of Chulalongkorn University


Thesis Title Determination of Precursors to Formation of Haloacetic Acids
 in the Source Water in Bangkok
By Vorapot Kanokkantapong
Field of Study Environmental Management
Thesis Advisor Associate Professor Taha F. Marhaba, Ph.D.
Thesis Co-Advisor Associate Professor Prasert Pavasant, Ph.D.

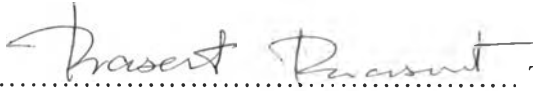
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor


..... Dean of the Graduate School
(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

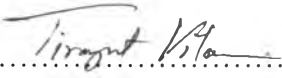
THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Assistant Professor Sutha Khaodhair, Ph.D.)


..... Thesis Advisor
(Associate Professor Taha F. Marhaba, Ph.D.)

..... Thesis Co-Advisor
(Associate Professor Prasert Pavasant, Ph.D.)

..... Member
(Associate Professor Prayoon Fongsatitkul, Ph.D.)

..... Member
(Associate Professor Tirayut Vilaivan, D.Phil)

..... Member
(Assistant Professor Suraphong Wattanachira, D.Eng.)

..... Member
(Khemarath Osathaphan, Ph.D.)

วรรณ กนกกันตพงษ์ : การหาสารก่อตัวของสารฮาโลอะซีติกแอซิดในแหล่งน้ำดิบใน กรุงเทพมหานคร (DETERMINATION OF PRECURSORS TO FORMATION OF HALOACETIC ACIDS IN THE SOURCE WATER IN BANGKOK) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. Taha F. Marhaba อ.ที่ปรึกษาร่วม รศ.ดร. ประเสริฐ ภาวสันต์ 111 หน้า ISBN 974-17-7008-1

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาศักยภาพในการเกิดสารก่อมะเร็งฮาโลอะซีติกแอซิด ในน้ำดิบที่ใช้ในการผลิตน้ำประปาของโรงกรองน้ำบางเขน โดยใช้กระบวนการดูดซับด้วยเรซิน 3 ชนิด คือ DAX-8 AG-MP-50 และ WA-10 ในการแบ่งกลุ่มสารอินทรีย์ในน้ำออกเป็น 6 ชนิด ได้แก่ ไฮโดรโฟบิกที่เป็นกลาง ไฮโดรโฟบิกที่เป็นด่าง ไฮโดรโฟบิกที่เป็นกรด ไฮโดรฟิลิกที่เป็นด่าง ไฮโดรฟิลิกที่เป็นกรด และไฮโดรฟิลิกที่เป็นกลาง ผลการศึกษาพบว่า กลุ่มไฮโดรฟิลิกเป็นกลุ่มสารอินทรีย์ที่พบมากที่สุด (ประมาณ 60% ของทั้งหมด) โดยพบในรูปของไฮโดรฟิลิกที่เป็นกลางสูงถึง 40% ในขณะที่กลุ่มไฮโดรโฟบิกเป็นกลุ่มสารอินทรีย์ที่สำคัญที่สุดในการก่อตัวของสารฮาโลอะซีติกแอซิด (คิดเป็น 56% ของทั้งหมด) โดยไฮโดรโฟบิกที่เป็นด่างจะเป็นสาเหตุของการก่อตัวของสารฮาโลอะซีติกแอซิดมากที่สุดถึง 207.69 ไมโครกรัมฮาโลอะซีติกแอซิดต่อมิลลิกรัมดีไอซี ในขณะที่ไฮโดรฟิลิกที่เป็นกรดมีศักยภาพในการก่อตัวน้อยที่สุดประมาณ 33.11 ไมโครกรัมฮาโลอะซีติกแอซิดต่อมิลลิกรัมดีไอซี ในส่วนการศึกษาผลกระทบระหว่างกลุ่มสารอินทรีย์ด้วยกันในน้ำทั้ง 6 ชนิดพบว่า สารอินทรีย์ที่แสดงคุณสมบัติความเป็นด่าง จะมีผลในการเสริมฤทธิ์ต่อสารอินทรีย์กลุ่มอื่นในการก่อตัวของสารฮาโลอะซีติกแอซิด ในขณะที่สารอินทรีย์ที่มีคุณสมบัติความเป็นกรดจะมีผลในการยับยั้งการก่อตัวของสารฮาโลอะซีติกแอซิด

จากการทดลองพบว่ามีสารฮาโลอะซีติกแอซิดเพียง 3 สปีชีส์ คือ โมโน- ได- และไตรคลอโรอะซีติกแอซิด ซึ่งไตรคลอโรอะซีติกแอซิดเป็นสปีชีส์ที่พบมากที่สุดในการทดลองกับสารอินทรีย์เดี่ยว ในขณะที่โมโนคลอโรอะซีติกแอซิดเป็นสปีชีส์ที่พบมากที่สุดในการทดลองแบบสารอินทรีย์ผสม นอกจากนี้ น้ำตัวอย่างก่อนและหลังการเติมคลอรีน จะถูกนำมาตรวจสอบหาสารอินทรีย์ที่มีผลต่อการก่อตัวของสารฮาโลอะซีติกแอซิดด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด (FTIR) ซึ่งผลจากการศึกษาพบว่า สารประกอบอินทรีย์ที่มีกลุ่มฟังก์ชันนอล คาร์บอกซิลิกแอซิด คีโตน เอไมด์ อะมิโนแอซิด และกลุ่มสารอินทรีย์ที่มีคุณสมบัติเป็นอะโรมาติก จะเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการก่อตัวของสารฮาโลอะซีติกแอซิด

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่อนิพนธ์.....
 ปีการศึกษา 2547 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4489674220: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEY WORD: FRACTION / FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR)/

DISINFECTION BY-PRODUCTS (DBPs) / HYDROPHOBIC/ HYDROPHILIC

VORAPOT KANOKKANTAPONG: DETERMINATION OF PRECURSORS
TO FORMATION OF HALOACETIC ACIDS IN THE SOURCE WATER IN

BANGKOK. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. TAHA F. MARHABA,

THESIS CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. PRASERT PAVASANT.111 pp. ISBN

974-17-7008-1

This work investigated the formation of potentially carcinogenic haloacetic acids (HAAs) compounds in the raw water of the Bangkhen water treatment plant. The resin adsorption technique (with three different types of resins, i.e. DAX-8, AG-MP-50, and WA-10) was employed to characterize the dissolved organic carbon (DOC) content in the raw water into six fractions, i.e. hydrophobic neutral, hydrophobic acid, hydrophobic base, hydrophilic neutral, hydrophilic acid and hydrophilic base. Hydrophilic species seemed to be the predominant organic species in this water source (approx. 60%) with the neutral fraction being the most abundant (approx. 40%). Hydrophobic species, on the other hand, played the most important role in the formation of haloacetic acids as they contributed to as much as approx. 56% of total Haloacetic acids formation potential (HAAFP). Among the six fractions, the hydrophobic base exhibited the highest specific haloacetic acids formation with 207.69 $\mu\text{gHAAs/mgDOC}$ whereas hydrophilic acid performed the least with 33.11 $\mu\text{gHAAs/mgDOC}$. In the study of the interaction between organic fractions during the formation of HAAs, the components with base property were found to promote the HAA formation whereas the acid species were found to have inhibitory effect.

Only three regulated HAAs species (mono-, di-, and trichloroacetic acids) were detected in this study, among which, dichloroacetic acid was found to be the predominant species in the chlorination of individual organic fraction tests. Monochloroacetic acid was, on the other hand, predominant in the mixture of multi-component fraction tests. Each organic fraction was examined for their associated functional groups by Fourier Transform Infrared (FTIR). The investigation of the formation mechanism of HAAs was achieved by tracking the changes in the FTIR results of the same water sample before and after the chlorination reaction. Carboxylic acids, ketone, amide, amino acids and aromatic characteristic organics seemed to be the main precursors to the HAA formation.

Field of Study Environment Management

Academic year 2004

Student's signature.....

Advisor's signature.....

Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my thesis advisor, Associate Professor Taha F. Marhaba for his encouragement, invaluable support, and kindness guidance throughout my work. He was a principal support and a key to success in this work. The author is grateful to Associate Professor Prasert Pavasant, my thesis co-advisor, for his valuable suggestions, assistance, guidance and strong encouragement throughout this research. His comments and suggestions not merely provided valuable knowledge but broaden perspective in practical applications as well. I would like to take this opportunity to thank Assistant Professor Dr. Sutha Khaodhiar, Chairman of the committee, Assistant Professor Dr. Suraphong Wattanachira, Associate Professor Dr. Tirayut Vilaivan, Associate Professor Dr. Prayoon Fongsatitkul, and Dr. Khemarath Osathaphan, member of thesis committee for valuable suggestions.

I also extend my sincere appreciation to the staffs and officers from the National Research Center-Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHWM), Chulalongkorn University, and from Huachiew Chalermprakiet University for their companionship and their helps.

Special thanks are also made to all of my friends, Miss Chalatip Ratasuk, Miss Patummart Chewha, Miss Ramnaree Natvichien, Mr. Bunyarit Panyapinyopol, and Miss Siraprapha Romyen for their useful hours of support and their assistance.

This work would not have materialized without the help of my institution supported by the NRC-EHWM and the Ministry of University Affairs Thesis Grants for Graduate Students in Public Universities of Chulalongkorn University, Thailand.

Finally I feel proud to dedicate this thesis with due respect to my beloved parents for their wholehearted understanding, encouragement, and patient support throughout my entire study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
ABBREVIATIONS.....	xii
CHAPTER 1 INTRODUCTION	
1.1 Motivation	1
1.2 Objectives of the study	2
1.3 Scopes of the study	3
CHAPTER 2 BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	
2.1 Dissolved organic carbon	4
2.2 Disinfection by-products	7
2.2.1 Disinfection processes	7
2.3.2 Disinfection by-products: Health issues	8
2.3.3 Formation of disinfection by-products	8
2.3 Haloacetic acids	9
2.4 Mathematical model for the estimation of disinfection by-products	12
CHAPTER 3 METHODOLOGY	
3.1 Study area: Bangkhen Water Treatment Plant	30
3.2 Sample collection	30
3.3 Parameter measurement	31
3.4 Fractionation	31
3.4.1 Resin preparation	31
3.4.2 Fractionation procedure	32

CONTENTS (cont.)

	Page
3.5 Dissolved organic carbon measurement	33
3.6 Ultraviolet absorbance	34
3.7 Disinfection by-product formation potential (DBPFP)	34
3.8 Haloacetic acids (HAAs)	35
3.8.1 Inlet condition	35
3.8.2 Oven condition	35
3.8.3 Detector condition	35
3.9 Functional groups	36
3.10 Statistical analysis	36
3.11 Quality control	36
CHAPTER 4 FRACTIONATION AND HALOACETIC ACIDS FORMATION POTENTIAL	
4.1 Theoretical backgrounds	40
4.1.1 Fractionation	40
4.1.2 Type of adsorption resins	41
4.1.3 Literature review	42
4.2 Objectives of this chapter	44
4.3 Experimental procedure	44
4.4 Results and discussion	45
4.1.1 Characterization of NOMs in water source	45
4.1.2 Characterization of isolated fractions	45
4.4.3 Characterization of UV and SUVA in water source	47
4.4.4 HAA formation potential (HAAFP)	48
4.5 Concluding remark	51

CONTENTS (cont.)

	Page
CHAPTER 5 FORMATION MECHANISM OF HALOACETIC ACIDS	
5.1 Motivations and theoretical background	58
5.2 Objectives of this chapter	58
5.3 Methodology	59
5.4 Results and discussion	59
5.4.1 DOC	59
5.4.2 HAAFP	60
5.4.3 FTIR	61
5.5 Concluding remarks	66
CHAPTER 6 INTERACTION BETWEEN ORGANIC SPECIES IN THE FORMATION OF HALOACETIC ACIDS DURING DISINFECTION	
6.1 Theoretical backgrounds	74
6.2 Objective of this chapter	75
6.3 Materials and methods	76
6.4 Results and discussion	78
6.4.1 HAAFP from individual organic fraction	78
6.4.2 HAAFP from mixture of organic fraction	83
6.5 Concluding remarks	85
CHAPTER 7 CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	
7.1 Summary of research	97
7.2 Contribution	98
7.3 Recommendation for future work	99
 REFERENCES	 101
 BIOGRAPHY	 111

LIST OF TABLES

	Pages	
2-1	United State primary drinking water regulations with maximum contaminant levels (MCLs) and maximum contaminant level goals (MCLGs) for DBPs	15
2-2	Haloacetic acids found in potable water	16
2-3	HAAs formation and its precursors in various sources	17
2-4	Modeling the decay of chlorine residual	25
2-5	Models for predicting DBPs in various sources	26
3-1	Analytical methods and instruments	38
4-1	Advantages and disadvantages of isolation techniques	52
4-2	Raw water characteristics	52
4-3	DOC in several water sources	53
4-4	Fractionation results based on DOC (mg/L) in water source	53
4-5	UV and SUVA of organic fractions in water sample from Bangkhen WTP	54
4-6	SUVA in various water sources	54
4-7	Haloacetic acids formation potential and chlorine demand of each organic fraction.....	55
5-1	Functional groups reactive to DBPs formation in various sources of water	70
5-2	Characteristics of water source and its organic fractions	71
6-1	Coefficients for a relationship of organic fraction and HAAFP	86

LIST OF FIGURES

	Pages
2-1 Five species of HAAs	29
3-1 Fractionation method	39
4-1 Distribution of the six organic fractions in Bangkhen WTP	56
4-2 HAAFP of single fraction in water source	57
5-1 Specific HAAFP of hydrophobic and hydrophilic species	68
5-2 FTIR spectra between Day 0 and Day 7 of DOC fraction	68
6-1 HAAFP varied with DOC concentration.....	87
6-2 Influence of organic concentration on the formation of HAA species	88
6-3 Relationship between SUVA and TCAA	90
6-4 HAAFP from multi-component fractions	91

ABBREVIATIONS

DBPs	Disinfection by-products
DOC	Dissolved Organic Carbon
DOM	Dissolved Organic Matter
ECD	Electron Capture Detector
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC	Gas Chromatograph
HAAFP	HaloAcetic Acids Formation Potential
HAAs	HaloAcetic Acids
HANs	HaloAcetoNitriles
HPIA	Hydrophilic Acid
HPIB	Hydrophilic Base
HPIN	Hydrophilic Neutral
HPOA	Hydrophobic Acid
HPOB	Hydrophobic Base
HPON	Hydrophobic Neutral
IC	Ion Chromatograph
L/mg-m	Liter/milligram-meter
MCL	Maximum Contaminant Level
NOM	Natural Organic Matter
THMs	TriHaloMethanes
TOC	Total Organic Carbon
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WTP	Water Treatment Plant