



วารสารวิชาการ วิศวกรรมศาสตร์ ม.อบ. UBU Engineering Journal

บทความวิจัย

การกำจัดฮาโลอะซิโตไนไตรล์ด้วยกระบวนการยูวีแอลอีดีคลอรีนออกซิเดชัน

Removal of Haloacetonitriles by UV-LED/Chlorine oxidation process

สมพงษ์ สุนทะโร ธัญลักษณ์ ราษฎร์ภักดี*

สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ และ ศูนย์วิจัยด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมและสารอันตราย มหาวิทยาลัยขอนแก่น
จังหวัดขอนแก่น 40002

Somphong Soontharo Thunyalux Ratpukdi*

Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, and Research Center for Environmental and Hazardous Substance Management, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002

* Corresponding author.

E-mail: thunyalux@kku.ac.th; Telephone: 080 469 2440

วันที่รับบทความ 12 มีนาคม 2563; วันที่แก้ไขบทความ ครั้งที่ 1 28 เมษายน 2563; วันที่ตอบรับบทความ ครั้งที่ 2 21 พฤษภาคม 2563

บทคัดย่อ

ฮาโลอะซิโตไนไตรล์ (HANs) จัดเป็นสารพลอยได้จากการฆ่าเชื้อโรคกลุ่มไนโตรเจน ที่มีความเป็นพิษมากกว่าสารพลอยได้จากการฆ่าเชื้อโรคที่ถูกควบคุม เช่น ไตรฮาโลมีเทน และกรดฮาโลอะซิติก งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการกำจัดสาร HANs ได้แก่ โมโนคลอโรอะซิโตไนไตรล์ (Monochloroacetonitrile, MCAN) ไดคลอโรอะซิโตไนไตรล์ (Dichloroacetonitrile, DCAN) และ ไดโบรมออะซิโตไนไตรล์ (Dibromoacetonitrile, DBAN) ด้วยกระบวนการยูวีแอลอีดีคลอรีน (UV-LED/Cl₂) ที่ pH 7 และ 8 โดยเปรียบเทียบกับยูวีแอลอีดี (UV-LED) และคลอรีน (Cl₂) จากการศึกษาพบว่าความสัมพันธ์ระหว่างการลดลงของความเข้มข้น HANs กับเวลาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง การทดลองที่ pH 7 การกำจัด MCAN DCAN ภายใต้กระบวนการ UV-LED/Cl₂ มีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (MCAN = $5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, DCAN = $11.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) และประสิทธิภาพการกำจัด (ร้อยละ 27-52) ซึ่งสูงกว่า UV-LED (MCAN = $4.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, DCAN = $5.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) และ Cl₂ (MCAN = $2.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, DCAN = $5.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) แต่การกำจัด DBAN กลับพบว่ากระบวนการ UV-LED มีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา ($6.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) และประสิทธิภาพการกำจัดสูงกว่า UV-LED/Cl₂ ($5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) และ Cl₂ ($4.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) เมื่อทำการวิเคราะห์ทางสถิติโดยวิธี One-way ANOVA ของกระบวนการ UV-LED/Cl₂ UV-LED และ Cl₂ แล้วพบว่ามี ความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($p < 0.05$) ขณะที่ pH 8 ในการทดลองการกำจัด MCAN DCAN และ DBAN ของทั้ง 3 กระบวนการ พบว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($p > 0.05$) จากการศึกษาในครั้งนี้พบว่ากระบวนการ UV-LED/Cl₂ สามารถเป็นอีกทางเลือกหนึ่ง ในการกำจัด HANs ในน้ำดื่มได้

คำสำคัญ

กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง ยูวีแอลอีดีคลอรีน สารพลอยได้จากการฆ่าเชื้อโรคกลุ่มไนโตรเจน ฮาโลอะซิโตไนไตรล์

Abstract

Haloacetonitriles (HANs) are in the group of nitrogenous disinfection byproducts (N-DBPs). HANs are more toxicity than regulated DBPs (trihalomethanes and haloacetic acids) . This work investigated the removal of monochloroacetonitrile (MCAN), dichloroacetonitrile (DCAN) and dibromoacetonitrile (DBAN) using UV-LED/Cl₂ in comparison with UV-LED alone and Cl₂ alone at pH 7 and 8. The results showed that the relationship between the decreasing of HAN concentration and time was the first order reaction. At pH 7, MCAN and DCAN removals under the UV-LED/Cl₂ process had degradation rate constants (MCAN = $5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, DCAN = $11.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) and removal efficiencies (27-52%) higher than UV-LED (MCAN = $4.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, DCAN = $5.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) and Cl₂ (MCAN = $2.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, DCAN = $5.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). However, removal of DBAN under the UV-LED process was found to have a rate constant ($6.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) and removal efficiency higher than UV-LED/Cl₂ ($5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) and Cl₂ ($4.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

One-way ANOVA statistical results showed that HANs removal by UV-LED/Cl₂ UV-LED and Cl₂ processes were significantly different ($p < 0.05$). However, no statistically different for HANs removals among three processes at pH 8 ($p > 0.05$). The results of this work suggested that UV-LED/Cl₂ can be an alternative method to remove HANs in drinking water.

Keywords

advanced oxidation processes; UV-LED/Chlorine; nitrogenous disinfection by products; haloacetonitriles

1. บทนำ

ฮาโลอะซิโตไนไตรล์ (Haloacetonitriles, HANs) จัดเป็นสารพลอยได้จากการฆ่าเชื้อโรคกลุ่มไนโตรเจน (Nitrogenous disinfection byproducts, N-DBPs) เกิดจากสารฆ่าเชื้อโรค เช่น คลอรีน คลอรามิน หรือคลอรีนไดออกไซด์ ทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ไนโตรเจนละลายน้ำ (Dissolved organic nitrogen, DON) [1,2] ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา HANs ได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากมีความเป็นพิษมากกว่าสารพลอยได้จากการฆ่าเชื้อโรค (Disinfection byproducts, DBPs) ที่ถูกควบคุม เช่น ไตรฮาโลมีเทน (Trihalomethanes; THMs) และกรดฮาโลอะซิติก (Haloacetic acids; HAAs) [3]

HANs ประกอบด้วย 7 สารประกอบ ได้แก่ โมโนคลอโรอะซิโตไนไตรล์ (Monochloroacetonitrile, MCAN) ไดคลอโรอะซิโตไนไตรล์ (Dichloroacetonitrile, DCAN) ไตรคลอโรอะซิโตไนไตรล์ (Trichloroacetonitrile, TCAN) โมโนโบรโมอะซิโตไนไตรล์ (Monobromoacetonitrile, MBAN) โบรโมคลอโรอะซิโตไนไตรล์ (Bromochloroacetonitrile, BCAN), ไดโบรโมอะซิโตไนไตรล์ (Dibromoacetonitrile, DBAN) และไอโอดออะซิโตไนไตรล์ (Iodoacetonitrile, IAN) ในกลุ่มสาร HANs เหล่านี้ DCAN ถูกตรวจพบมากที่สุดใต้น้ำประปา [4] ในสหรัฐอเมริกา แคนาดา และสกอตแลนด์ ความเข้มข้นของ DCAN DBAN และ BCAN โดยปกติตรวจพบต่ำกว่า 10 µg/L [5–7] ในออสเตรเลียโดยปกติตรวจพบความเข้มข้นเฉลี่ยแต่ละชนิดของ HANs (MCAN, MBAN, BCAN, DBAN, DCAN, TCAN) ต่ำกว่า 3 µg/L [8] แต่ในบางพื้นที่ความเข้มข้นสูงสุดรวมของ 4 ชนิด (DCAN, BCAN, DBAN และ TCAN) ตรวจพบสูงถึง 36 µg/L [9] และในประเทศไทยตรวจพบ HANs (DCAN TCAN และ DBAN) สูงถึง 30 µg/L [10] ปัจจุบันองค์การอนามัยโลกได้ให้คำแนะนำปริมาณความเข้มข้นใต้น้ำดื่มสำหรับ DCAN และ DBAN ไม่เกิน 20 และ 70 µg/L ตามลำดับ [4]

วิธีการกำจัด HANs ในน้ำดื่มสำหรับผู้บริโภคแบบหนึ่งคือการปรับปรุงระบบเครื่องกรองน้ำให้มีขีดความสามารถในการกำจัด HANs ได้ ซึ่งเรียกว่าการบำบัด ณ จุดใช้งาน (point of use, POU) โดยทั่วไปแล้วในการบำบัดขั้นสุดท้าย

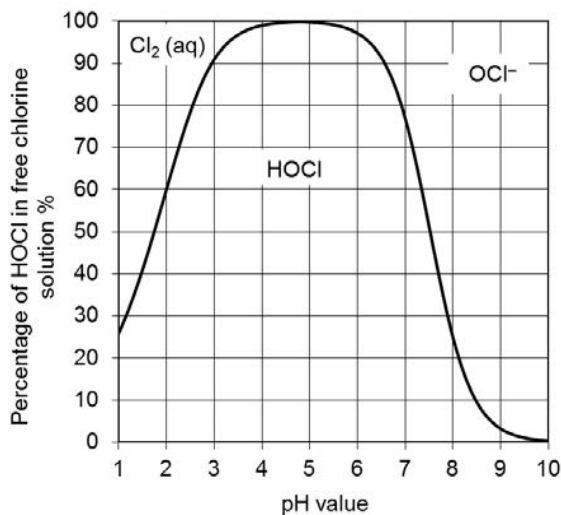
ของ POU จะมีแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet, UV) เพื่อ

ใช้สำหรับฆ่าเชื้อโรคใต้น้ำก่อนบริโภค อีกทั้งยังกระตุ้น Cl₂ ที่คงเหลือใต้น้ำประปาทำให้เกิดกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced oxidation processes, AOPs) (UV-Cl₂ based AOPs) [11,12] จึงสามารถกำจัด HANs ได้

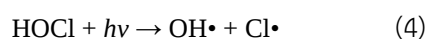
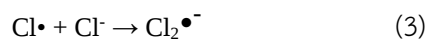
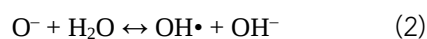
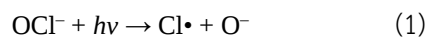
UV-Cl₂ based AOPs เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ใต้น้ำ [13] ในทางปฏิบัติโดยปกติแล้วหลอด UV ที่ใช้เป็นแบบบรรจุไอปรอท (UV-Hg lamp) อย่างไรก็ตาม UV-Hg lamp มีข้อเสียหลักคือมลพิษที่เกิดจากปรอทเมื่อหมดสภาพ ปัจจุบัน UV แบบไดโอดเปล่งแสง (UV light emitting diode, UV-LED) ได้รับความสนใจจากนักวิจัย เนื่องจากมีข้อดีหลายอย่างเมื่อเปรียบเทียบกับ UV-Hg lamp เช่น หลอดมีขนาดเล็กสามารถออกแบบและจัดวางหลอดได้หลายรูปแบบ ใช้พลังงานไฟฟ้าต่ำ และที่สำคัญไม่มีปรอท นอกจากนี้ยังพบว่า UV-LED มีอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่า UV-Hg lamp (3,000-50,000 ชั่วโมง กับ 5,000-12,000 ชั่วโมง) [14] ดังนั้นจึงทำให้ UV-LED เป็นตัวเลือกที่ดีที่สุดสำหรับ POU treatment system

ในกระบวนการผลิตน้ำประปาอาจเติม Cl₂ ได้ในรูปแบบของ gas หรือสารละลายคลอรีน (NaOCl) โดยรูปแบบของ free Cl₂ ที่ละลายอยู่ในน้ำ ได้แก่ Cl₂(aq) Hypochlorous acid (HOCl) และ Hypochlorite (OCl⁻) จะมีสัดส่วนที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับค่า pH ดังรูปที่ 1 ในกระบวนการผลิตน้ำประปา (pH 7-8) HOCl และ OCl⁻ จัดเป็น free Cl₂ หลักที่ทำปฏิกิริยา [15]

ในกระบวนการ UV-LED/Cl₂ จะเกิด Cl• Cl₂• OH• ซึ่งเป็นสารออกซิไดซ์ที่มีความรุนแรง ในสารละลายที่ pH เป็นด่าง OCl⁻ จะเป็นตัวหลักในการทำปฏิกิริยากับแสง UV ดังแสดงในสมการ 1-3 และในสารละลายที่ pH เป็นกรด HOCl จะทำปฏิกิริยากับแสง UV ดังแสดงในสมการ 3-4 [11,12]



รูปที่ 1 องค์ประกอบของคลอรีนที่สภาวะ pH ต่างกัน [12]



Yin และคณะ [16] ได้มีศึกษาการกำจัดสาร DCAN ด้วยกระบวนการ UV/Cl₂ (UV wavelength 254 nm) พบว่า Cl[•] และ OCl⁻ สามารถย่อยสลาย DCAN ไปเป็นสาร N-chloro-2,2-dichloroacetamide นอกจากนั้น OH[•] ที่เกิดขึ้นจะย่อยสลาย DCAN เป็นสาร dichloroacetamide ซึ่งสาร intermediates ทั้งสองชนิดจะถูกย่อยสลายต่อเนื่องไปเป็น dichloroacetic acid ในที่สุด

กระบวนการ UV-LED ออกซิเดชันด้วย Cl₂ สามารถกำจัดไอบูโพรเฟน (Ibuprofen) ได้ประมาณ 70% และไนโตรเบนซีน (Nitrobenzene) ได้ประมาณ 50% (pH 7, Cl₂ dose 5 mg-Cl₂/L และ UV dose 700 mJ/cm²) [17] และยังมีรายงานว่า ในการกำจัดคาร์บามาเซพีน (Carbamazepine) UV-LED/Cl₂ มีประสิทธิภาพการกำจัดสูงถึง 96% ซึ่งสูงกว่า UV-LED/H₂O₂ ที่มีประสิทธิภาพการกำจัดเพียง 16% (Cl₂ หรือ H₂O₂ dose 0.28 mM, UV dose 822 mJ/cm²) [18]

ถึงแม้ว่า UV-LED/Cl₂ จะมีศักยภาพในการกำจัดสารมลพิษที่ปนเปื้อนในน้ำหลายชนิด อย่างไรก็ตามยังไม่มี การศึกษาการกำจัด HANs ที่เกิดขึ้นในน้ำประปา ดังนั้นงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะทดสอบการกำจัดสารในกลุ่ม HANs ได้แก่ MCAN DCAN DBAN ด้วย UV-LED/Cl₂ และ โดยศึกษาผลของความเข้มข้น Cl₂ และ pH ต่อการกำจัด HANs

2. วิธีการวิจัย

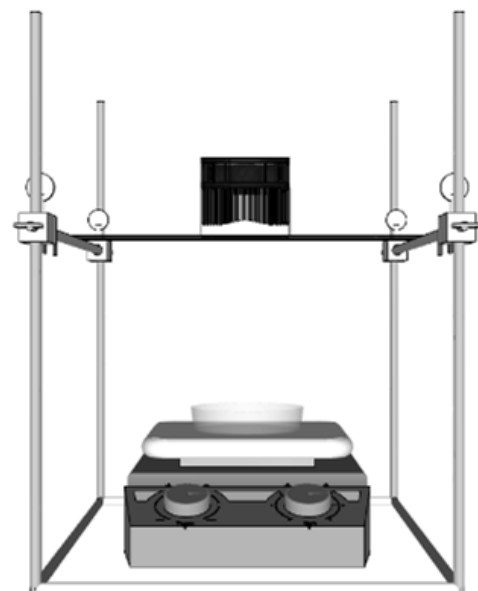
2.1 การเตรียมน้ำตัวอย่างสังเคราะห์

น้ำตัวอย่าง MCAN (98%, Wako, Japan) DCAN (98%, Sigma-Aldrich, USA) และ DBAN (95%, Wako, Japan) สังเคราะห์ ทำได้โดยละลาย HAN แต่ละชนิดในอะซิโตน จากนั้นเจือจางให้มีความเข้มข้น 100 µg/L ด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่มี Ionic strength 10 mM [19] (pH 7 หรือ 8) ซึ่งเตรียมจาก ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตเฮปตะไฮเดรต (Na₂HPO₄·7H₂O, Panreac, Spain) และโซเดียมฟอสเฟตโมโนเบสิก (NaH₂PO₄·H₂O, Carlo Erba, France)

ซึ่ง pH 7 และ 8 มีคลอรีนในรูปแบบที่ต่างกันโดยที่ pH 7 จะมีองค์ประกอบของคลอรีนในรูปของ HOCl และ OCl⁻ ร้อยละ 80 และ 20 ตามลำดับ ในขณะที่ pH 8 มีองค์ประกอบของคลอรีนในรูปของ HOCl และ OCl⁻ ร้อยละ 20 และ 80 ตามลำดับ (รูปที่ 1)

2.2 การติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์ UV-LED

การทดลองใช้ UV-LED (275-280 nm, 80-100 mW, model TY-UVC-COB-275-280nm-100-B, TaoYuan Electron (HK) Limited, Hong Kong) พร้อม Heat sink ในตำแหน่ง 7 cm เหนือ Petri Dish (Ø100 mm × สูง 15 mm) (รูปที่ 2)



รูปที่ 2 การติดตั้ง UV-LED

2.3 การออกแบบและขั้นตอนการทดลอง

ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ 1) การเปรียบเทียบการกำจัด HANs ของกระบวนการ UV-LED/Cl₂ UV-LED และ Cl₂ 2) ชนิดของสาร HANs ที่กำจัด และ 3) ค่า pH โดยชุดการทดลองประกอบด้วย 1) UV-LED/Cl₂ และ ชุดควบคุมได้แก่ 2) Cl₂ และ 3) UV-LED จะทำในถังปฏิกรณ์แบบกะ โดยใช้สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่มี MCAN DCAN DBAN แต่ละชนิดมีความเข้มข้น 100 µg/L (single compound solution) ปริมาตร 50 mL มี pH 7 หรือ 8 ตรวจวัดด้วยเครื่องวัด pH (HACH sension 2, USA) โดยทำปฏิกิริยาที่ละลายสาร การทดลองของทั้ง 3 กระบวนการมีขั้นตอนเหมือนกันโดยจะนำน้ำตัวอย่างสารละลาย HANs (50 mL) ใส่ลงใน petri dish (รูปที่ 2) สำหรับชุดการทดลอง UV-LED/Cl₂ และ UV-LED จะเปิดหลอด UV-LED นอกจากนั้นในชุดการทดลอง UV-LED/Cl₂ และ Cl₂ (ไม่เปิดหลอด UV-LED) จะเติมสารละลาย NaOCl ให้มีความเข้มข้นของคลอรีนเท่ากับ 4 mg-Cl₂/L ในการทำปฏิกิริยาเก็บน้ำตัวอย่างครั้งละ 5 mL ในช่วงเวลา 0 5 15 30 45 และ 60 min และเติมกรดอะซิติกเข้มข้น 1 M ปริมาตร 100 µL เพื่อป้องกันการไฮโดรไลซิสของ MCAN DCAN DBAN โดยการทดลองแต่ละชุดทำซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง

2.4 วิธีการวิเคราะห์

ทำการสกัดตัวอย่างด้วยวิธี Liquid-Liquid Extraction โดยใช้ USEPA method 551.1 [20] น้ำตัวอย่าง 5 mL ใส่ลงในขวดแก้วใสปริมาตร 40 mL ที่มีฝาเป็น Polypropylene และมี Septum ทำจาก Telfon® เติมโซเดียมซัลเฟต (Na₂SO₄, Carlo Erba, France) 1 g (เผา Na₂SO₄ ด้วย Muffle furnace ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 30 min และทิ้งให้เย็นในตู้ดูดความชื้นก่อนนำมาทำการสกัด) เติม Methyl-t-Butyl Ether (MtBE, HPLC grade, RCI Labscan, Thailand) 5 mL จากนั้นเขย่าขวดเป็นเวลา 2 min และตั้งทิ้งไว้ 4 min ให้ MtBE แยกชั้นจึงเก็บใส่ขวดสีชาที่มีปริมาตร 2 mL และเก็บไว้ในช่องแช่แข็ง (<-10 °C) จนกว่าจะทำการวิเคราะห์ ซึ่งจะต้องวิเคราะห์ภายใน 7 วัน

ทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ MCAN DCAN DBAN (Extraction solvent 1 µL) ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีชนิดอีซีดี (GC-ECD, Agilent 4890D, USA) คอลัมน์ชนิด fused silica capillary (HP-5, 30 m × 0.25 mm I.D. × 0.25 µm film thickness, Agilent, USA) คอลัมน์ head pressure 2 psi อัตราการไหลของ Carrier gas (He gas) 1.3 mL/min อัตราการไหลทั้งหมด (He + N₂ gas) 40 mL/min ตั้งอุณหภูมิ Injection port และ Detector ที่

200°C และ 250°C ตามลำดับ ส่วน GC temperature program เริ่มต้นที่อุณหภูมิ 35 °C เป็นเวลา 5 min จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไป 240 °C โดยเพิ่มขึ้นในอัตรา 40 °C/min เมื่อถึงอุณหภูมิที่ตั้งไว้ให้คงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 1 min [21]

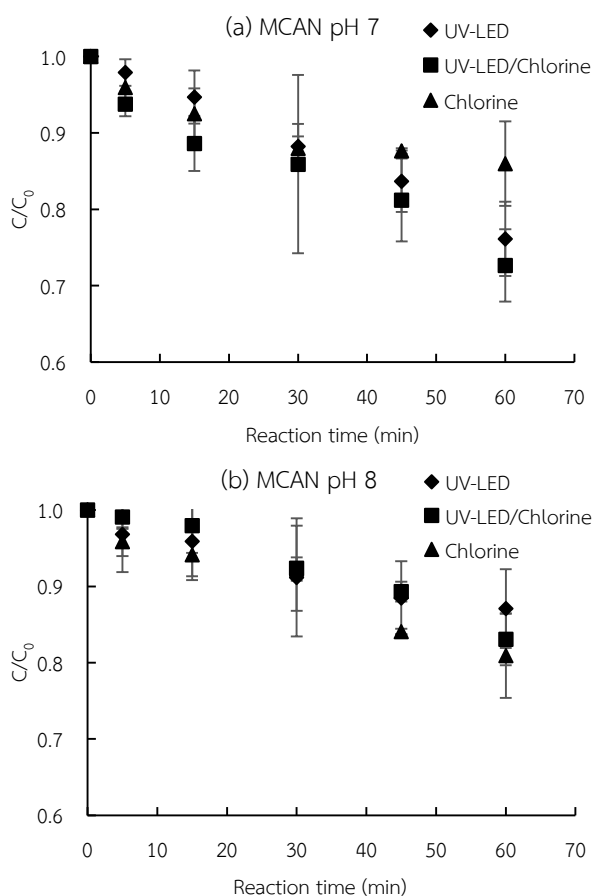
3. ผลการทดลองและอภิปราย

รูปที่ 3 4 และ 5 แสดงความเข้มข้นของ MCAN DCAN และ DBAN ตามลำดับ ภายใต้กระบวนการ UV-LED/Cl₂ UV-LED และ Cl₂ ซึ่งพบว่าความสัมพันธ์ระหว่างการลดลงของความเข้มข้น HANs กับเวลาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ที่ pH 7 (รูปที่ 3a 4a 5a) การกำจัด MCAN DCAN ภายใต้กระบวนการ UV-LED/Cl₂ มีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate constant, k) และประสิทธิภาพการกำจัดสูงกว่า UV-LED และ Cl₂ แต่การกำจัด DBAN กลับพบว่ากระบวนการ UV-LED มีค่า k และประสิทธิภาพการกำจัดสูงกว่า UV-LED/Cl₂ และ Cl₂ ดังแสดงในตารางที่ 1 ทั้งนี้เนื่องจากกลไกหลักในการกำจัด DBAN อาจะมาจากการ Photolysis และ DBAN มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (10,000 M⁻¹ cm⁻¹) สูงกว่า MCAN (4615 M⁻¹ cm⁻¹) และ DCAN (5495 M⁻¹ cm⁻¹) [2] เมื่อทำการวิเคราะห์ทางสถิติโดยวิธี One-way analysis of variance (ANOVA) ของกระบวนการ UV-LED/Cl₂ UV-LED และ Cl₂ แล้วพบว่ามี ความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($p < 0.05$, $p = 0.0038$, 0.0051, 0.0463 สำหรับ MCAN, DCAN และ DBAN ตามลำดับ) หลังจากนั้นจึงได้ทำการเปรียบเทียบนัยสำคัญของผลการกำจัด HANs แต่ละชนิด ระหว่างทั้ง 3 กระบวนการ โดยวิธี Turkey-Kramer Procedure (รูปที่ 6) ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบผลต่างของค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพการกำจัด (Mean difference) กับค่า Critical range [22]

สำหรับ MCAN พบว่ากระบวนการ UV-LED/Cl₂ และ UV-LED จัดอยู่ในกลุ่มที่มีประสิทธิภาพการกำจัดเท่ากันแต่สูงกว่า Cl₂ อย่างมีนัยสำคัญ สำหรับ DCAN พบว่า UV-LED กับ Cl₂ ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ และ UV-LED/Cl₂ มีประสิทธิภาพการกำจัดที่สูงกว่าอย่างมีนัยสำคัญ ในส่วนสาร DBAN พบว่า UV-LED กับ Cl₂ เท่านั้นที่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ แต่ UV-LED และ UV-LED/Cl₂ ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ รูปที่ 6c แสดงผลของการเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพการกำจัดของ BDAN สัญลักษณ์ AB อยู่ด้วยกันของชุดข้อมูล UV-LED/Cl₂ แสดงถึงความไม่ต่างแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับทั้ง 2 กลุ่มข้อมูล A และ B

รูปที่ 3b 4b และ 5b แสดงผลความเข้มข้นของ HANs ที่ pH 8 ในการทดลองการกำจัด MCAN พบว่า ค่า k และ

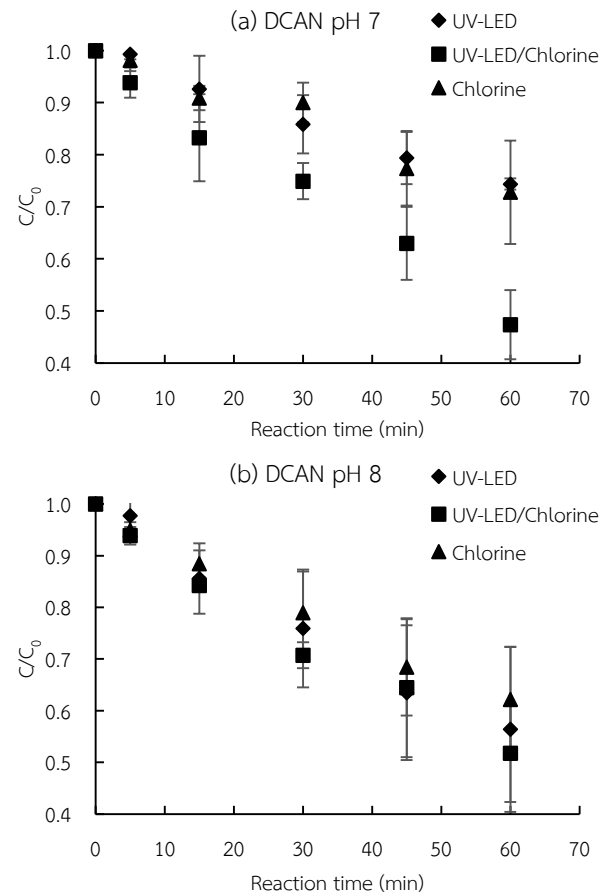
ประสิทธิภาพการกำจัดมีลำดับดังนี้ $Cl_2 > UV-LED/Cl_2 > UV-LED$ ซึ่งแตกต่างจากการกำจัด DCAN ที่มีค่า k และประสิทธิภาพการกำจัด $UV-LED/Cl_2 > UV-LED > Cl_2$ อีกทั้งการกำจัด DBAN พบว่าค่า k และประสิทธิภาพการกำจัด $UV-LED/Cl_2 > UV-LED \approx Cl_2$ ดังแสดงในตารางที่ 1 จากการวิเคราะห์ ANOVA ของทั้ง 3 กระบวนการ พบว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($p > 0.05$, $p = 0.3424$, 0.3915 , 0.4278 สำหรับ MCAN, DCAN และ DBAN ตามลำดับ)



รูปที่ 3 ความเข้มข้นของ MCAN (C/C_0) ที่ pH 7 (a) และ 8 (b) ภายใต้กระบวนการ UV-LED/ Cl_2 UV-LED และ Cl_2 , $[Cl_2] = 4 \text{ mg-}Cl_2/L$

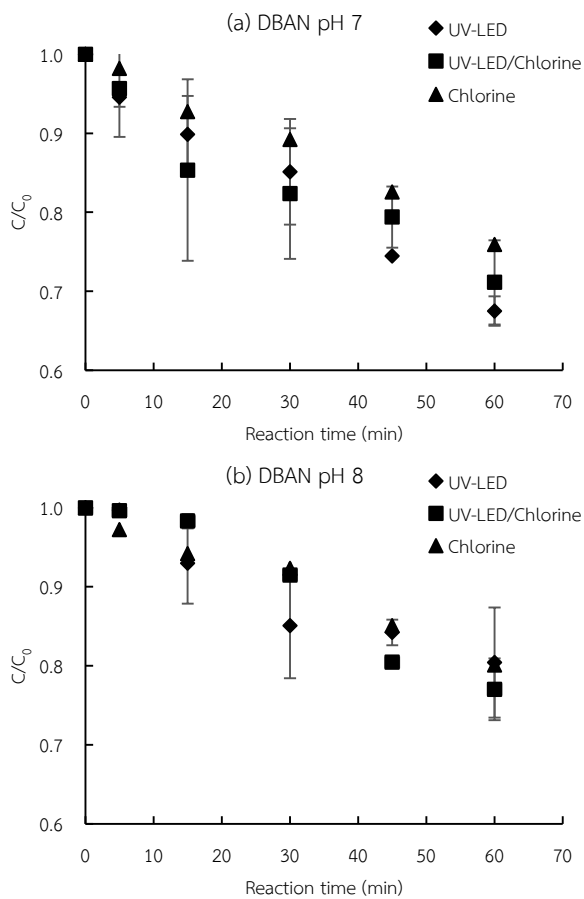
เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัด HANs ที่ pH 7 และ 8 จะพบว่ากระบวนการเติม Cl_2 ที่ pH 8 ประสิทธิภาพการกำจัด MCAN และ DCAN มีค่าสูงกว่า pH 7 ทั้งนี้เนื่องมาจาก pH ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการสลายตัวด้วยกระบวนการ hydrolysis ของ HAN ที่เพิ่มขึ้น [21] นอกจากนั้นแล้วอาจจะเกิดจากปฏิกิริยา nucleophilic attack จาก OCl^- ที่เพิ่มขึ้น [16] (รูปที่ 1) อย่างไรก็ตามพบว่ากำจัดสาร DBAN ด้วยกระบวนการ Cl_2 ให้ผลตรงข้ามทั้งนี้อาจเนื่องมาจากมวลโมเลกุลของ DBAN มีค่าสูงกว่า

MCAN และ DCAN จึงทำให้มีความต้านทานต่อกระบวนการ hydrolysis สูงกว่า Shi et al. [23] พบว่าในสภาวะความเข้มข้น Cl_2 3 mg/L สามารถกำจัด DBAN และ DCAN ได้ร้อยละ 37 และ 65 ตามลำดับ



รูปที่ 4 ความเข้มข้นของ DCAN (C/C_0) ที่ pH 7 (a) และ 8 (b) ภายใต้กระบวนการ UV-LED/ Cl_2 UV-LED และ Cl_2 , $[Cl_2] = 4 \text{ mg-}Cl_2/L$

จากผลการทดลองพบว่า Cl_2 มีแนวโน้มกำจัด HANs ได้ต่ำกว่า UV-LED และ UV-LED- Cl_2 เนื่องจาก Cl_2 มีการจำเพาะเจาะจงสูง (high selectivity) ในการทำปฏิกิริยา ในกลุ่มสารประกอบอินทรีย์แอลลิแฟติกจำพวก คีโตน กรดอะมิโนที่ไนโมเลกุลมีซัลเฟอร์ (sulfur-containing amino acids) และสารประกอบอะโรมาติก [24] ส่วน UV-LED สามารถทำลายพันธะของ HANs ด้วยปฏิกิริยา photolysis จากน้ำ และยังกระตุ้น Cl_2 ในกระบวนการ เพื่อสร้าง $Cl\cdot$, $Cl_2\cdot^-$ และ $OH\cdot$ (สมการที่ 1-4) สำหรับ $Cl\cdot$ เป็นสารออกซิไดซ์ที่กำจัด HANs ได้ดีกว่า $OH\cdot$ เนื่องจาก $Cl\cdot$ ตอบสนองเชิงบวกกับสารปนเปื้อนที่อุดมด้วยอิเล็กตรอน [25] ดังนั้นจึงทำให้ UV-LED/ Cl_2 กำจัด HANs ได้ดีกว่า UV-LED และ Cl_2

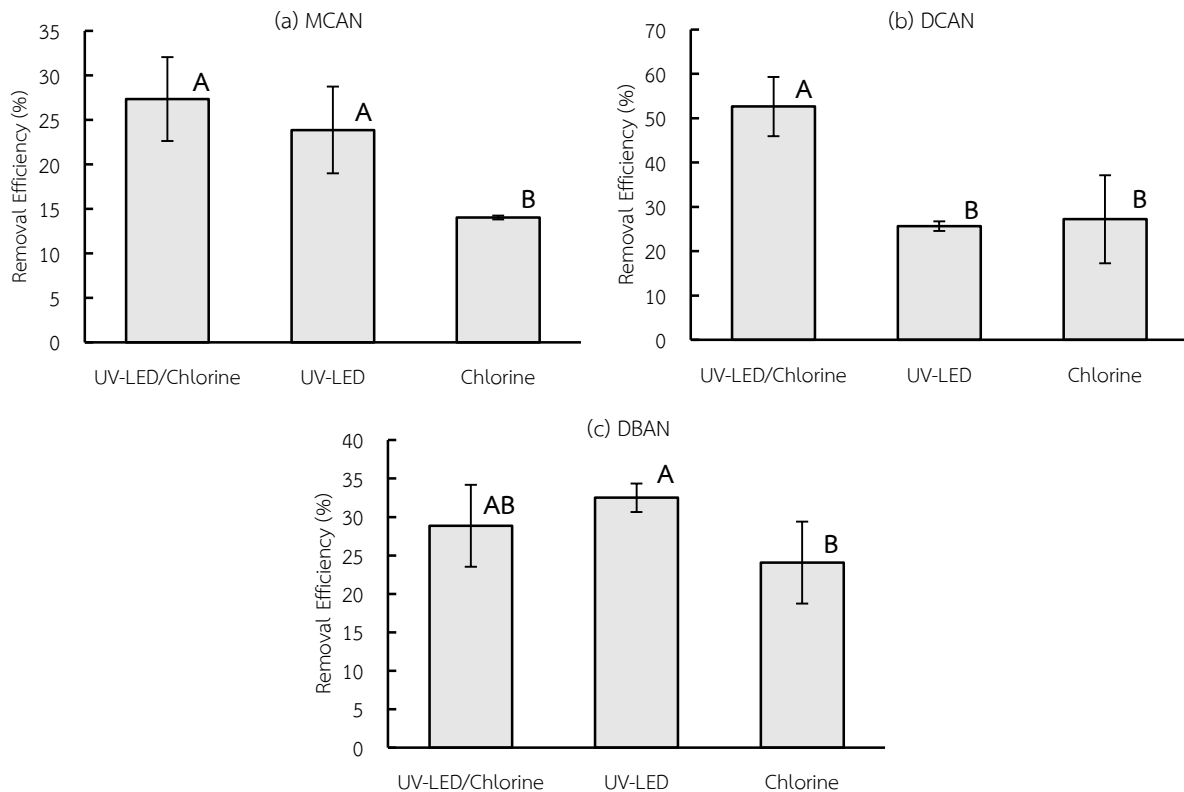


รูปที่ 5 ความเข้มข้นของ DBAN (C/C_0) ที่ pH 7 (a) และ 8 (b) ภายใต้กระบวนการ UV-LED/ Cl_2 UV-LED และ Cl_2 , $[Cl_2] = 4 \text{ mg-}Cl_2/L$

ในการศึกษาครั้งนี้ กระบวนการ UV-LED และ UV-LED/ Cl_2 มีประสิทธิภาพการกำจัด MCAN DCAN และ DBAN อยู่ในช่วงร้อยละ นาทิ (ตาราง 60 ในช่วงเวลา 52-12 เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยในอดีตที่มีการศึกษาการ (1 ที่ กำจัด MCAN DCAN และ DBAN ด้วยกระบวนการที่ คล้ายคลึงกันได้แก่กระบวนการ UV และ Vacuum UV (VUV) Kiattisaksiri [2] พบว่าประสิทธิภาพการกำจัด HANs ด้วย UV กำจัด MCAN DCAN และ DBAN ได้ ร้อยละ 15 10 และ 99 ตามลำดับ และ VUV กำจัด MCAN DCAN และ DBAN ได้ ร้อยละ 70 80 และ 99 ตามลำดับ ในเวลา 60 นาทิ ตามลำดับ ซึ่งพบว่า UV และ VUV มีประสิทธิภาพการ กำจัด DBAN สูงกว่า UV-LED และ UV-LED/ Cl_2 ทั้งนี้ เนื่องมาจาก UV-LED ที่ใช้ในการทดลองมีความยาวคลื่น 275 nm ซึ่งสูงกว่า UV (254 nm) และ VUV (185+254 nm) ซึ่งโมเลกุลของ HANs จะสามารถดูดซับแสงที่มีความ ความยาวคลื่นที่ต่ำได้ดีกว่าส่งผลให้สลายตัวได้ดีกว่า (เช่น DCAN มีค่า Molar absorptivity (ϵ) ที่ 254nm และ 200 nm5 ,495 $M^{-1}cm^{-1}$ และ 14, 000 $M^{-1}cm^{-1}$ ตามลำดับ) [2] นอกจากนั้น ในการศึกษาที่กำลังวัด UV-LED มีค่า 80 mW (UV intensity 0.590 mW/cm^2 , UV dose 2131 mJ/cm^2 @ 60 min) ซึ่งน้อยกว่างานวิจัยในอดีตที่ใช้กำลังวัด UV และ VUV 30 W (UV intensity 6.64 mW/cm^2 , UV dose 23,904 mJ/cm^2 @ 60 min) [2]

ตารางที่ 1 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพการกำจัด HANs ที่ pH 7 และ 8

การทดลอง		ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา ($k \times 10^{-3}, \text{min}^{-1}$)			ประสิทธิภาพการกำจัดที่ 60 min (%)		
		MCAN	DCAN	DBAN	MCAN	DCAN	DBAN
pH 7	UV-LED/ Cl_2	5.6 (0.997)	11.7 (0.976)	5.6 (0.994)	27.35 $\pm$ 4.72	52.64 $\pm$ 6.66	28.87 $\pm$ 5.32
	UV-LED	4.4 (0.975)	5.1 (0.996)	6.4 (0.997)	23.87 $\pm$ 4.87	25.64 $\pm$ 1.08	32.51 $\pm$ 1.86
	Cl_2	2.4 (0.968)	5.3 (0.959)	4.5 (0.996)	14.03 $\pm$ 0.22	27.22 $\pm$ 9.93	24.08 $\pm$ 5.32
pH 8	UV-LED/ Cl_2	3.2 (0.996)	10.5 (0.991)	5.5 (0.998)	16.95 $\pm$ 3.36	48.27 $\pm$ 9.38	22.97 $\pm$ 3.39
	UV-LED	2.8 (0.991)	9.8 (0.995)	3.7 (0.979)	12.90 $\pm$ 5.15	43.60 $\pm$ 16.00	19.58 $\pm$ 6.98
	Cl_2	3.6 (0.995)	8.7 (0.950)	3.6 (0.998)	19.06 $\pm$ 5.53	37.83 $\pm$ 10.15	19.92 $\pm$ 0.00



รูปที่ 6 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดที่ pH 7 โดยวิธี Turkey-Kramer Procedure ของ MCAN (a) DCAN (b) และ DBAN (c) ตัวอักษร A หรือ B แสดงกลุ่มข้อมูลที่มีนัยสำคัญเท่ากัน

4. สรุปผลการศึกษา

การกำจัด MCAN DCAN และ DBAN ภายใต้กระบวนการ UV-LED/Cl₂ UV-LED และ Cl₂ พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างการลดลงของความเข้มข้น HANs กับเวลาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ที่ pH 7 การกำจัด MCAN DCAN ภายใต้กระบวนการ UV-LED/Cl₂ มีค่า k (MCAN = $5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, DCAN = $11.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) และประสิทธิภาพการกำจัดสูงกว่า UV-LED (MCAN = $4.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, DCAN = $5.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) และ Cl₂ (MCAN = $2.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, DCAN = $5.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) แต่การกำจัด DBAN กลับพบว่ากระบวนการ UV-LED มีค่า k ($6.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) และประสิทธิภาพการกำจัดสูงกว่า UV-LED/Cl₂ ($5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) และ Cl₂ ($4.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) ขณะที่ pH 8 การกำจัด MCAN พบว่าค่า k และประสิทธิภาพการกำจัดมีลำดับดังนี้ Cl₂ > UV-LED/Cl₂ > UV-LED ($3.6 \times 10^{-3} > 3.2 \times 10^{-3} > 2.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) ซึ่งต่างจาก DCAN ที่มีค่า k และประสิทธิภาพการกำจัด UV-LED/Cl₂ > UV-LED > Cl₂ ($10.5 \times 10^{-3} > 9.8 \times 10^{-3} > 8.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) อีกทั้งการกำจัด DBAN พบว่าค่า k และประสิทธิภาพการกำจัด UV-LED/Cl₂ > UV-LED $\approx$ Cl₂ ($5.5 \times 10^{-3} > 3.7 \times$

$10^{-3} \approx 3.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) ซึ่งในการวิจัยครั้งนี้ UV-LED/Cl₂ สามารถกำจัด DCAN ได้ดีกว่า DBAN และ MCAN ทั้ง pH 7 และ 8

ผลจากงานวิจัยนี้แสดงถึงความเป็นไปได้ของการใช้กระบวนการ UV-LED/Cl₂ เพื่อกำจัดสาร HANs ในน้ำ อย่างไรก็ตามยังมีปัจจัยอื่นที่อาจส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดและควรศึกษาเพิ่มเติมได้แก่ ปริมาณสารอินทรีย์และไอออนละลายในน้ำ ความเข้มของแสง UV และยารวมไปถึงสาร intermediates และ final products และความเป็นพิษของสารที่เกิดจากกระบวนการย่อยสลายด้วยกระบวนการ UV-LED/Cl₂ และควรมีการศึกษาในรูปแบบการไหลต่อเนื่อง (continuous flow) เพื่อให้เหมาะสมกับสภาพการนำไปใช้จริง

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษานี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนวิจัยสำหรับคณาจารย์บัณฑิตศึกษาเพื่อให้สามารถรับนักศึกษาที่มีความสามารถและศักยภาพสูงเข้าศึกษาในหลักสูตรและทำวิจัยในสาขาที่อาจารย์มีความเชี่ยวชาญ ประจำปีการศึกษา 2560 บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น ศูนย์วิจัยเพื่อ

การจัดการสิ่งแวดล้อมและสารอันตรายมหาวิทยาลัยขอนแก่น และโปรแกรมวิจัยผ่านศูนย์ความเป็นเลิศด้านการจัดการสารและของเสียอันตราย (ศสอ.) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Muellner MG, Wagner ED, Mccalla K, Richardson SD, Woo YT, Plewa MJ. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: Are nitrogen-containing DBFs more toxic? *Environmental Science and Technology*. 2007;41(2):645–51.
- [2] Kiattisaksiri P, Khan E, Punyapalakul P, Ratpukdi T. Photodegradation of haloacetonitriles in water by vacuum ultraviolet irradiation: Mechanisms and intermediate formation. *Water Research*. 2016;98:160–7.
- [3] Wagner ED, Plewa MJ. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: An updated review. *Journal of Environmental Sciences*. 2017;58:64–76.
- [4] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum. 4th ed. 2017.
- [5] Krasner SW, McGuire MJ, Jacangelo JG, Patania NL, Reagan KM, Aieta EM. The Occurrence of Disinfection By-products in US Drinking Water. *Journal - American Water Works Association*. 1989 Aug 1;81(8):41–53.
- [6] Williams DT, LeBel GL, Benoit FM. Disinfection by-products in Canadian drinking water. *Chemosphere*. 1997 Jan 1;34(2):299–316.
- [7] Goslan EH, Krasner SW, Bower M, Rocks SA, Holmes P, Levy LS, et al. A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking waters in Scotland. *Water Research*. 2009 Oct 1;43(18):4698–706.
- [8] Liew D, Linge KL, Joll CA. Formation of nitrogenous disinfection by-products in 10 chlorinated and chloraminated drinking water supply systems. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2016;
- [9] Bond T, Huang J, Templeton MR, Graham N. Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water - A review. *Water Research*. 2011;45(15): 4341–54.
- [10] Ratpukdi T, Sinorak S, Kiattisaksiri P, Punyapalakul P, Siripattanakul-Ratpukdi S. Occurrence of trihalomethanes and haloacetonitriles in water distribution networks of Khon Kaen Municipality, Thailand. *Water Science and Technology: Water Supply*. 2019;19(6):1748–57.
- [11] Fang J, Fu Y, Shang C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system. *Environmental Science and Technology*. 2014 Feb 4;48(3):1859–68.
- [12] Wang D. Application of the UV/Chlorine advanced oxidation process for drinking water treatment. University of Toronto; 2015.
- [13] Khan SJ, Gagnon GA, Templeton MR, Dionysiou DD. The rapidly growing role of UV-AOPs in the production of safe drinking water. *Environmental Science: Water Research and Technology*. 2018;4(9):1211–2.
- [14] Chen J, Loeb S, Kim J-H. LED revolution: fundamentals and prospects for UV disinfection applications. *Environmental Science: Water Research and Technology*. 2017;3(2):188–202.
- [15] Davis ML. *Water and Wastewater Engineering Design Principles and Practice*. USA: McGraw-Hill; 2010.
- [16] Yin R, Zhong Z, Ling L, Shang C. The fate of dichloroacetonitrile in UV/Cl₂ and UV/H₂O₂ processes: Implications on potable water reuse. *Environmental Science: Water Research and Technology*. 2018;4(9):1295–302.

- [17] Kwon M, Yoon Y, Kim S, Jung Y, Hwang T-M, Kang J-W. Removal of sulfamethoxazole, ibuprofen and nitrobenzene by UV and UV/chlorine processes: A comparative evaluation of 275 nm LED-UV and 254 nm LP-UV. *Science of The Total Environment*. 2018 Oct;637–638:1351–7.
- [18] Wang WL, Wu QY, Li ZM, Lu Y, Du Y, Wang T, et al. Light-emitting diodes as an emerging UV source for UV/chlorine oxidation: Carbamazepine degradation and toxicity changes. *Chemical Engineering Journal*. 2017;310:148–56.
- [19] Prarat P, Ngamcharussrivichai C, Khaodhiar S, Punyapalakul P. Adsorption characteristics of haloacetonitriles on functionalized silica-based porous materials in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;192(3):1210–8.
- [20] U.S.EPA. Method 551.1: Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents , and halogenated pesticides/ herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. 1st ed. Ohio: United States Environmental Protection Agency; 1995. P. 1–61.
- [21] Kiattisaksiri P. Removal of haloacetonitriles (HANs) and dissolved organic nitrogen (DON) in water by vacuum ultraviolet (VUV). Chulalongkorn University; 2016.
- [22] David M. Levine, Patricia P. Ramsey RKS. 10.4 THE ONE-WAY ANALYSIS OF VARIANCE (ANOVA). In: Applied Statistics for Engineers and Scientists: Using Microsoft Excel and Minitab. 1st ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc.; 2001. p. 472–84.
- [23] Shi W, Wang L, Chen B. Kinetics, mechanisms, and influencing factors on the treatment of haloacetonitriles (HANs) in water by two household heating devices. *Chemosphere*. 2017. 17: 278-285.
- [24] Deborde M, von Gunten U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. 42, *Water Research*. 2008. p. 13–51.
- [25] Miklos DB, Remy C, Jekel M, Linden KG, Drewes JE, Hübner U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*. 2018 Aug 1;139:118–31.