



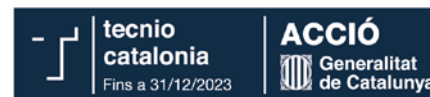
PhD dissertation by **Meritxell Valentí Quiroga**

Formation of disinfection by-products in drinking waters: a combination of advanced analytical techniques and modelization

Supervisors: Dr Maria J. Sánchez, Dr Pepus Daunis i Estadella and Dr Maria José Farré

Wednesday, 25th September 2024, 10:30h, Sala de Graus de la Facultat de Dret

Carrer de la Universitat de Girona, 12, Campus Montilivi, 17003 Girona



Abstract

Water treatment plants are responsible for producing and supplying quality drinking water. To achieve this, various treatments are combined to eliminate contaminants and dissolved organic matter and deactivate pathogens that may compromise human health. A critical operation in the water treatment process is the final disinfection, as it must ensure that water is free from microbiological hazards from the moment it leaves the plant's reservoirs until it reaches the taps. This is typically done using chlorine-derived oxidants (hypochlorite, chloramines, or chlorine dioxide). However, the addition of these disinfectants can lead to unintended consequences. Despite their contribution to controlling microbiological risks, excessive dosing reacts with any remaining dissolved organic matter (DOM) and forms disinfection by-products (DBPs), an extensive family of contaminants with varying degrees of toxicity.

To this day, the main challenge for plant managers and operators is to strike a balance between ensuring microbiological safety and avoiding the toxicity derived from disinfection by-products. To effectively monitor water quality throughout the treatment process, it is necessary to have markers to track the removal of organic matter, one of the main precursors of DBPs. However, the high complexity of the water treated (heterogeneous composition, subject to seasonal changes, and site-specificity of the water source) means that it acts as a black box, typically monitored using surrogate parameters reflecting some of its general physicochemical characteristics such as total organic carbon (TOC) content or absorbance. In order to optimize organic matter removal processes in water treatment and thus minimize DBP generation, it is crucial to establish specific markers for the reactivity of organic matter towards DBP formation. This requires a detailed study of the characteristics of the organic matter present in the waters to be treated.

This work proposes, as a first step, the development of an advanced characterization method based on high-performance size exclusion chromatography (HPSEC) that allows the separation of the main compounds in a complex mixture such as DOM based on their apparent molecular weight. This separation is combined with a diode array detector (DAD) and a dissolved organic carbon detector (OCD) to determine the spectroscopic absorbance signature of the compounds across the UV-VIS range, relative to their organic carbon content. The thesis' methodology included literature review, experimental work (water sampling and analysis at four different drinking water treatment plants in northeastern Catalonia), and the application of several statistical techniques (from Pearson correlation analysis to multiple linear regression models).

Main results are:

- The establishment of a small database to analyze in depth the characteristics of the main DOM fractions.
- The proposal of various specific markers of organic matter attributes, including DOC content and various spectroscopic parameters (wavelengths, spectroscopic slopes, and differential absorbance) to study their relationship with the formation of regulated organic disinfection by-products: trihalomethanes and haloacetic acids. Based on the results obtained through the statistical analysis, this thesis advocates for the development of spectroscopic methodologies, as they can serve to close the gap between advanced knowledge generated from exhaustive offline analysis and simple and economical online monitoring.
- The contrast of information obtained from characterization using the HPSEC-DAD-OCD with other advanced characterization techniques such as fluorescence and high-resolution mass spectrometry (HRMS).
- Evaluation of the efficiency of the main conventional treatment processes and advanced treatments through a literature review and integration of knowledge derived from case studies.
- Proposal of application guidelines for implementation in water treatment plants to help mitigate and minimize DBP formation in accordance with current legislation.

These findings and developments contribute to United Nations Sustainable Development Goal 6, which aims to ensure the availability and sustainable management of water and sanitation for all). Meritxell Valentí's doctoral thesis was supervised by Dr Maria Martín (University of Girona, Laboratory of Chemical and Environmental Engineering), Dr Pepus Daunis (University of Girona, research group in Statistics and Compositional Data) and Dr. Maria José Farré (Catalan Institute of Water Research, Water Quality area).

Publications:

- NOM fractionation by HPSEC-DAD-OCD for predicting trihalomethane disinfection by-product formation potential in full-scale drinking water treatment plants. Meritxell Valenti-Quiroga, Pepus Daunis-i-Estadella, Pere Emiliano, FernandoValero, Maria J.Martin, Water Research, Volume 227, 1 December 2022, 119314. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119314>
- Upgrading water treatment trains to comply with the disinfection by-products standards introduced by the Directive (EU) 2020/2184. Meritxell Valenti-Quiroga, Maria José Farré, Paolo Rocco. Current Opinion in Environmental Science & Health, Volume 39, June 2024, 100547. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2024.100547>

Resum

Les plantes potabilitzadores d'aigua són les responsables de produir i subministrar aigua potable de qualitat. Per fer-ho, es combinen diferents tractaments per eliminar contaminants i matèria orgànica dissolta, i inactivar patògens que puguin comprometre la salut de les persones. Una operació crítica del procés de potabilització és la desinfecció final, ja que ha d'assegurar que l'aigua es troba lliure de perill microbiològic des que surt de la potabilitzadora fins que arriba a les llars. Aquesta desinfecció se sol fer amb oxidants derivats del clor (hipoclorit, cloramines o diòxid de clor). No obstant això, l'addició d'aquests desinfectants té la seva contrapartida. Malgrat que la seva addició contribueix a controlar el risc microbiològic, una dosificació excessiva reacciona amb la matèria orgànica que roman dissolta (DOM) i forma subproductes de desinfecció (DBPs), una família extensa de contaminants amb diferents graus de toxicitat.

Encara avui dia, el repte principal per als gestors i operadors de planta està en establir l'equilibri entre assegurar la seguretat microbiològica i evitar la toxicitat derivada dels subproductes de desinfecció. Per tal de poder fer un bon control de la qualitat de l'aigua al llarg dels tractaments en planta, és necessari disposar de marcadors per dur a terme el seguiment de l'eliminació de la matèria orgànica, un dels principals precursors de DBPs. No obstant això, l'elevada complexitat de l'aigua que es tracta (composició heterogènia, subjecta a canvis estacionals i específica de l'origen de l'aigua), fa que aquesta actuï com una caixa negra de la qual típicament es monitoritzen paràmetres substituïts que actuen com a reflex d'algunes de les seves característiques fisicoquímiques generals com poden ser el contingut en carboni orgànic total (TOC) o la seva absorbància. Amb la finalitat d'arribar a optimitzar els processos d'eliminació de matèria orgànica en la potabilització d'aigües i aconseguir així minimitzar la generació de DBPs, és de vital importància establir marcadors específics de la reactivitat d'aquesta davant de la generació de subproductes. I, per això, és indispensable desenvolupar un estudi detallat de les característiques de la matèria orgànica que es troba en les aigües a tractar.

Aquest treball proposa en primer lloc la posada a punt d'un mètode de caracterització avançada basat en cromatografia d'exclusió molecular (HPSEC) que permet separar els principals compostos d'una barreja complexa com és la DOM basada en el seu pes molecular aparent. Aquesta separació es combina amb un detector de *diode array* (DAD) i un detector de carboni orgànic dissolt (OCD) per determinar la signatura espectroscòpica absorbància dels compostos en tot el rang de UV-VIS, respecte al seu contingut en carboni orgànic. La metodologia de la tesi va incloure una revisió bibliogràfica, treball experimental (mostreig i anàlisi d'aigües de quatre potabilitzadores diferents situades al nord-est de Catalunya), i l'aplicació de diverses tècniques estadístiques (des d'un anàlisi de correlació Pearson a models de regressió lineal múltiple).

Els resultats principals són:

- L'establiment d'una petita base de dades que ha servit per analitzar a fons les característiques de les principals fraccions de la DOM.
- La proposta de diferents marcadors específics dels atributs de la matèria orgànica incloent el contingut de DOC i diferents paràmetres espectroscòpics (longituds d'ona, pendents espectroscòpics i absorbància diferencial), per estudiar la seva relació amb la formació dels subproductes de desinfecció orgànics que estan sotmesos a regulació: trihalometans i àcids haloacètics. En base als resultats obtinguts en l'aplicació de tècniques estadístiques, aquest treball aposta pel desenvolupament de metodologies espectroscòpiques ja que poden ser utilitzades com a pont entre el coneixement avançat generat d'anàlisis exhaustius off-line amb una monitorització en línia d'una forma senzilla i econòmica.
- Contrast de la informació obtinguda amb la caracterització amb HPSEC-DAD-OCD amb altres tècniques com fluorescència i espectrometria de masses d'alta resolució (HRMS).
- Avaluació de l'eficiència dels principals processos de tractament convencional i tractaments avançats mitjançant una revisió bibliogràfica i l'integració del coneixement de casos d'estudi.
- Proposta d'unes guies d'aplicació per a la seva implementació en potabilitzadores i contribuir a mitigar i minimitzar la formació de DBPs en concordança amb la legislació vigent.

Aquests resultats contribueixen a l'Objectiu de Desenvolupament Sostenible 6 de les Nacions Unides, que vetlla per garantir la disponibilitat d'aigua i la seva gestió de manera sostenible, així com sanejament per a tothom. La tesis doctoral de Meritxell Valentí ha estat supervisada per la Dra. Maria Martín (Universitat de Girona, Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental), el Dr. Pepus Daunís (Universitat de Girona, grup de recerca en Estadística i Dades Computacionals) i la Dra. Maria José Farré (Institut Català de Recerca de l'Aigua, àrea de Qualitat de l'Aigua).

Publicacions:

- NOM fractionation by HPSEC-DAD-OCD for predicting trihalomethane disinfection by-product formation potential in full-scale drinking water treatment plants. Meritxell Valenti-Quiroga, Pepus Daunís-i-Estadella, Pere Emiliano, Fernando Valero, Maria J. Martín, Water Research, Volume 227, 1 December 2022, 119314. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119314>
- Upgrading water treatment trains to comply with the disinfection by-products standards introduced by the Directive (EU) 2020/2184. Meritxell Valenti-Quiroga, Maria José Farré, Paolo Roccaro. Current Opinion in Environmental Science & Health, Volume 39, June 2024, 100547. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2024.100547>

Resumen

Las plantas potabilizadoras de agua son las responsables de producir y suministrar agua potable de calidad. Para ello, se combinan distintos tratamientos para eliminar contaminantes y materia orgánica disuelta, e inactivar patógenos que puedan comprometer a la salud de las personas. Una operación crítica del proceso de potabilización es la desinfección final, puesto que debe asegurar que el agua se encuentra libre de peligro microbiológico desde que sale de los depósitos de la potabilizadora hasta que llega a los hogares. Esta se suele hacer con oxidantes derivados del cloro (hipoclorito, cloraminas o dióxido de cloro). Sin embargo, la adición de estos desinfectantes puede devenir una praxis con contrapartida. A pesar de que su adición contribuye a controlar el riesgo microbiológico, una dosificación en exceso reaccionan con la materia orgánica que permanece disuelta (DOM) y forma subproductos de desinfección (DBPs), una familia extensa de contaminantes con distintos grados de toxicidad.

Todavía hoy en día, el principal reto para los gestores y operadores de plantas está en establecer el equilibrio entre asegurar la seguridad microbiológica y evitar la toxicidad derivada de los subproductos de desinfección. Con tal de poder hacer un buen control de la calidad del agua a lo largo de los tratamientos en planta, es necesario disponer de marcadores para realizar el seguimiento de la eliminación de la materia orgánica, uno de los principales precursores de DBPs. Sin embargo, la elevada complejidad del agua que se trata (composición heterogénea, sujeta a cambios estacionales y específica del origen del agua), hace que esta actúe como una caja negra de la cual típicamente se monitorean parámetros sustitutos que actúan de reflejo de algunas de sus características fisicoquímicas generales como el contenido en carbono orgánico total (TOC) o su absorbancia. Con el fin de llegar a optimizar los procesos de eliminación de materia orgánica en la potabilización de aguas y lograr así minimizar la generación de DBPs, es de vital importancia establecer marcadores específicos de la reactividad de dicha materia orgánica frente a la generación de subproductos. Y para ello es indispensable desarrollar un estudio detallado de las características de la materia orgánica que se halla en las aguas a tratar.

Este trabajo propone en primera instancia la puesta a punto de un método de caracterización avanzada basado en cromatografía de exclusión molecular (HPSEC) que permite separar los principales compuestos de una mezcla compleja como es la DOM en base a su peso molecular aparente. Dicha separación se combina con un detector de diodo array (DAD) y un detector de carbono orgánico disuelto (OCD) para determinar la signatura espectroscópica absorbancia de los compuestos en todo el rango de UV-VIS, respecto a su contenido en carbono orgánico. La metodología incluye una revisión bibliográfica, trabajo experimental (campañas de muestreo y análisis de agua de cuatro potabilizadoras situadas en el noroeste de Cataluña) y la aplicación de técnicas de análisis estadístico (desde análisis de correlación de Pearson hasta Modelos de Regresión Lineal Múltiple).

Los principales resultados son:

- Establecimiento de una pequeña base de datos que ha servido para analizar en profundidad las características de las principales fracciones de la DOM.
- Propuesta de distintos marcadores específicos de los atributos de la materia orgánica incluyendo el contenido de DOC y distintos parámetros espectroscópicos (longitudes de onda, pendientes espectroscópicos y absorbancia diferencial), para estudiar su relación con la formación de los subproductos de desinfección orgánicos que están sometidos a regulación: trihalometanos y ácidos haloacéticos. En base a los resultados obtenidos en el análisis estadístico, este trabajo apuesta por el desarrollo de metodologías espectroscópicas puesto que pueden ser utilizadas como puente entre el conocimiento avanzado generado de análisis exhaustivos off-line con una monitorización en línea de una forma sencilla y económica.
- Contraste de la información obtenida mediante HPSEC-DAD-OCD con otras técnicas como fluorescencia y espectrometría de masas de alta resolución (HRMS).
- Evaluación, mediante revisión bibliográfica e integración del conocimiento de casos de estudio, de la eficiencia de los procesos de tratamiento convencional y tratamientos avanzados.
- Propuesta de unas guías de aplicación para su implementación en potabilizadoras y contribuir a mitigar y minimizar la formación de DBPs en acorde a la legislación vigente.

Estos resultados contribuyen al Objetivo de Desarrollo Sostenible 6 de las Naciones Unidas que vela para garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible, así como saneamiento para todos. La tesis doctoral de Meritxell Valentí ha sido supervisada por Dra. Maria Martín (Universidad de Girona, Laboratorio de Ingeniería Química y Ambiental), el Dr. Pepus Daunís (Universidad de Girona, grupo de investigación en Estadística y Datos Composicionales) y la Dra. Maria José Farré (Instituto Catalán de Investigación del Agua, área de Calidad del Agua).

Publicaciones:

- NOM fractionation by HPSEC-DAD-OCD for predicting trihalomethane disinfection by-product formation potential in full-scale drinking water treatment plants. Meritxell Valenti-Quiroga, Pepus Daunís-i-Estadella, Pere Emiliano, Fernando Valero, Maria J. Martín, Water Research, Volume 227, 1 December 2022, 119314. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119314>
- Upgrading water treatment trains to comply with the disinfection by-products standards introduced by the Directive (EU) 2020/2184. Meritxell Valenti-Quiroga, Maria José Farré, Paolo Roccaro. Current Opinion in Environmental Science & Health, Volume 39, June 2024, 100547. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2024.100547>