

Andżelika PIETRZYK¹
Dorota PAPCIAK²

WPŁYW WŁAŚCIWOŚCI ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH NA EFEKTYWNOŚĆ PROCESÓW UZDATNIANIA WODY - PODSTAWY TEORETYCZNE

Naturalną materię organiczną (NOM) można określić jako mieszaninę złożonych związków organicznych, które powszechnie występują w wodach powierzchniowych i podziemnych. Wysoka zawartość NOM w ujmowanych wodach przyczynia się m.in. do pogorszenia właściwości organoleptycznych wody, zmniejsza efektywność jednostkowych procesów uzdatniania, a także jest przyczyną powstawania ubocznych produktów utleniania i dezynfekcji (UPU/D), wykazujących właściwości kancerogenne i mutagenne. Skuteczna eliminacja NOM stanowi obecnie jeden z głównych problemów występujących na stacjach uzdatniania wody. W niniejszym artykule dokonano szczegółowej charakterystyki substancji organicznych, z uwzględnieniem rozdziału składników NOM na frakcje hydrofobowe (głównie wysokocząsteczkowe substancje humusowe) oraz frakcje hydrofilowe (związki niehumusowe). Rozdział substancji organicznych jest istotnym zagadnieniem, któremu obecnie poświęca się coraz więcej uwagi. Jedną z powszechnie stosowanych metod pozwalającą określić zawartość frakcji hydrofobowych i hydrofilowych jest metoda frakcjonowania z zastosowaniem żywic jonowymiennych. Rozdzielanie składników NOM stosuje się głównie w badaniach dotyczących określenia możliwości powstawania UPU/D, gdyż każda z wymienianych frakcji wykazuje odmienny stopień reaktywności ze środkami chemicznymi. W artykule oceniono wpływ właściwości związków organicznych na efektywność procesów technologicznych stosowanych w uzdatnianiu wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Stosowane technologie wykazują zróżnicowaną skuteczność w usuwaniu NOM, dlatego też przy wyborze odpowiedniej metody coraz większą uwagę powinno zwracać się m.in. na właściwości substancji organicznych zawartych w ujmowanych wodach.

Słowa kluczowe: naturalna materia organiczna, frakcja hydrofilowa, frakcja hydrofobowa, uzdatnianie wody

¹ Autor do korespondencji / corresponding author: Andżelika Pietrzyk, Politechnika Rzeszowska, Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, a.pietrzyk@prz.edu.pl

² Dorota Papciak, Politechnika Rzeszowska, Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, dpapciak@prz.edu.pl

1. Wprowadzenie

Naturalna materia organiczna (NOM) definiowana jest jako mieszanina złożonych związków organicznych, które powszechnie występują w wodach powierzchniowych i podziemnych [1, 2]. W składzie NOM wyróżnić można dwie podstawowe grupy: (a) substancje niehumusowe składające się ze związków takich jak aminokwasy, polisacharydy, węglowodory, węglowodany, tłuszcze, woski, żywice i kwasy organiczne małowcząsteczkowe oraz (b) skomplikowane heterogeniczne substancje humusowe [3, 4]. Zawartość związków organicznych w wodach naturalnych może być determinowana wieloma czynnikami m.in.: topografią terenu, porą roku, występowaniem ekstremalnych zjawisk pogodowych (tj. powódzie, susze) oraz działalnością antropogeniczną [5, 6]. Stężenie oraz właściwości NOM zależne są również od źródła pochodzenia oraz od procesów biogeochemicznych zachodzących w wodach naturalnych [3].

Analiza naturalnej materii organicznej występującej w wodach ujmowanych do celów spożywczych podzielona jest na dwa podstawowe kierunki badań. Pierwszy koncentruje się na właściwościach fizykochemicznych związków organicznych, ich frakcjonowaniu oraz reaktywności ze środkami chemicznymi takimi jak chlor, ditlenek chloru czy ozon [7, 8]. Drugi, dotyczy skuteczności usuwania NOM z zastosowaniem różnych procesów jednostkowych oraz ich kombinacji [9, 10]. Technologiczny układ uzdatniania wody powinien zapewnić możliwie jak największą eliminację związków organicznych, a tym samym ograniczyć możliwość powstawania ubocznych produktów utleniania/dezynfekcji (UPU/D). Technologie uzdatniania wody wykazują zróżnicowaną skuteczność usuwania NOM, dlatego przy wyborze odpowiedniej metody powinno zwracać się większą uwagę m.in. na właściwości substancji organicznych zawartych w ujmowanych wodach [11]. Należy jednak podkreślić, że przedsiębiorstwa wodociągowe nie dysponują odpowiednią aparaturą umożliwiającą określenie właściwości NOM, natomiast podczas projektowania nowych technologii rzadko wykonywane są szczegółowe badania dotyczące oceny wpływu właściwości NOM na efektywność jednostkowych procesów uzdatniania.

2. Frakcje substancji organicznych i ich właściwości

Naturalna materia organiczna może zawierać w swoim składzie tysiące różnych składników chemicznych, w związku z czym wykonanie dokładnej jakościowej analizy NOM jest zadaniem trudnym do zrealizowania. Charakterystyka związków organicznych polega przede wszystkim na pogrupowaniu NOM na frakcje wykazujące podobne właściwości fizykochemiczne [12].

Podstawowym parametrem służącym do określenia zawartości NOM jest ogólny węgiel organiczny (OWO), który składa się z rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) oraz zawieszonego węgla organicznego (ZWO). RWO są to związki, które przechodzą przez filtr o wielkości porów 0,45 μm , które mogą

dzielić się na dwie zasadnicze grupy: substancje o charakterze hydrofobowym oraz hydrofilowym. Szacuje się, że w wodach ujmowanych do celów spożywczych zawartość frakcji hydrofobowej może wahać się w zakresie od 56% do 79% RWO, z kolei udział frakcji hydrofilowej kształtuje się na niższym poziomie wynoszącym 21% - 44% [1, 4, 10, 13-15]. Związki chemiczne wchodzące w skład frakcji hydrofobowej i hydrofilowej zaprezentowane zostały w Tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny frakcji hydrofobowej i hydrofilowej NOM, na podstawie [16, 17]

Table 1. Chemical composition of hydrophobic and hydrophilic fraction of NOM, based on [16, 17]

NOM			Związki chemiczne
FRAKCJA HYDROFOBOWA	Kwasy	Silne	kwasy humusowe (kwasy huminowe i fulwowe), kwasy karboksylowe (kwasy monokarboksylowe i dikarboksylowe, kwasy aromatyczne (o dużej masie cząsteczkowej))
		Słabe	fenole, taniny, kwasy monokarboksylowe i dikarboksylowe (o średniej masie cząsteczkowej)
	Zasady		białka, aminy aromatyczne, aminy alifatyczne (o dużej masie cząsteczkowej)
	Związki obojętne		węglowodory, aldehydy, ketony metylowe (o dużej masie cząsteczkowej), etery, furany, pirole
FRAKCJA HYDROFILOWA	Kwasy		hydroksykwasy, cukry, sulfoniany, kwasy monokarboksylowe i dikarboksylowe (o małej masie cząsteczkowej)
	Zasady		aminokwasy, puryny, pirydyny, aminy alifatyczne (o małej masie cząsteczkowej)
	Związki obojętne		polisacharydy, aldehydy i ketony (o małej masie cząsteczkowej)

Znaczącą częścią frakcji hydrofobowej są kwasy, które stanowią w wodzie ponad 50% RWO [18]. Kwasy hydrofobowe najczęściej opisywane są jako substancje humusowe, w składzie których wyodrębnić można trzy grupy związków: (1) kwasy huminowe – związki o zabarwieniu ciemnobrązowym/czarnym; rozpuszczalne tylko w roztworach zasadowych, (2) kwasy fulwowe – związki o zabarwieniu żółtym/żółtobrązowym; rozpuszczalne w całym zakresie pH, (3) huminy – związki o czarnym zabarwieniu; nierozpuszczalne w całym zakresie pH.

Wymienione frakcje substancji humusowych stanowią grupę związków organicznych różniących się między sobą nie tylko intensywnością zabarwienia i rozpuszczalnością ale również masą molową, zawartością węgla i tlenu, stopniem polimeryzacji czy liczbą grup funkcyjnych (Tab. 2) [19].

W budowie frakcji NOM obserwuje się zasadnicze różnice. Związki hydrofobowe (głównie związki allochtoniczne) charakteryzują się strukturą fenolową

z układem sprzężonych wiązań podwójnych, natomiast związki hydrofilowe (związki autochtoniczne pochodzenia roślinnego) w swojej strukturze zawierają głównie węglowodory alifatyczne oraz związki azotu [17]. Stwierdzono, że budowa strukturalna frakcji hydrofilowych i hydrofobowych w dużej mierze determinowana jest źródłem pochodzenia materii organicznej [4].

Tabela 2. Charakterystyka substancji humusowych, na podstawie [19]

Table 2. Characteristics of humus substances, based on [19]

Związki humusowe		
Kwasy fulwowe	Kwasy huminowe	Huminy
jasnoszary	---wzrost intensywności zabarwienia--->	czarny
	-----wzrost stopnia polimeryzacji----->	
500	-----wzrost masy cząsteczkowej----->	300 000
45 %	-----wzrost zawartości węgla----->	62 %
	←-----wzrost rozpuszczalności-----	
48 %	←-----wzrost zawartości tlenu-----	30 %
1400 mval/100 g	←----wzrost pojemności jonowymiennej--	500 mval/100 g

Rozdział substancji organicznych na poszczególne frakcje jest istotnym zagadnieniem, któremu obecnie poświęca się coraz więcej uwagi. Wśród wykorzystywanych do tego celu technik zaliczyć można zarówno metody chemiczne (strącanie, ekstrakcja, chromatografia adsorpcyjna) jak i fizyczne (elektroforeza, chromatografia wykluczenia (SEC) i ultrafiltracja) [7].

Metodą pozwalającą określić zawartość frakcji hydrofobowych i hydrofilowych NOM jest metoda frakcjonowania z zastosowaniem żywic polimerowych (adsorpcyjnych i jonowymiennych) typu Amberlite XAD. Procedura zaproponowana przez [20], pozwala rozdzielić NOM na cztery odrębne grupy związków tj.: (1) kwasy silnie hydrofobowe (VHA), (2) kwasy średnio hydrofobowe (SHA), (3) substancje hydrofilowe obdarzone ładunkiem (CHA) oraz (4) substancje hydrofilowe obojętne (NEU).

Do wykonania oznaczenia wykorzystywane są trzy żywice polimerowe o zróżnicowanych właściwościach: DAX-8, XAD-4 oraz IRA-958 (DAX-8 i XAD-4 to adsorbenty polimerowe, zaś IRA-958 jest silnie zasadową żywicą anionowymienną). Żywica DAX-8 posiada zdolność adsorbowania na swej powierzchni frakcji VHA, żywica XAD-4 adsorbuje frakcję SHA, natomiast żywica IRA-959 eliminuje z wody frakcję CHA. Materia organiczna, która nie jest sorbowana przez żadną z wymienionych żywic reprezentuje frakcję NEU [7, 10, 19].

Kolejną techniką pozwalającą określić właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń organicznych jest chromatografia wykluczenia (SEC). Metoda SEC stosowana jest głównie do określania masy cząsteczkowej oraz jej rozkładu w analizowanych roztworach wodnych. W chromatografii wykluczenia jako

wypełnienia kolumn mogą zostać zastosowane ziarna krzemionki lub polimerów o granulacji 5-10 μm . Zasada działania techniki SEC polega na „zatrzymaniu” występujących cząsteczek w porach wypełnienia, które następnie są usuwane poprzez przepływający przez kolumnę eluent. Czas przebywania molekuł w porach jest więc zależny od ich wielkości efektywnych (im większe cząsteczki, tym krótszy czas retencji). Uzyskane wyniki techniką SEC w głównej mierze zależą od zastosowanego eluentu, którego odczyn i siła jonowa może w znacznym stopniu wpływać na strukturę i ładunek cząsteczki NOM [7]. Chromatografia wykluczenia SEC jest przydatną techniką pozwalającą określić właściwości NOM na różnych etapach uzdatniania wody [1, 21].

Ważnym parametrem pozwalającym w szybki sposób określić charakter NOM jest specyficzna absorbancja UV (SUVA). Parametr ten określany jest jako stosunek absorbancji UV_{254} do RWO. W sytuacji gdy wskaźnik $SUVA > 4$, wówczas zawarte w wodzie związki organiczne charakteryzują się silnymi właściwościami hydrofobowymi (głównie związki humusowe o wysokiej masie cząsteczkowej), natomiast gdy $SUVA < 2$ w roztworze dominują substancje hydrofilowe (związki niehumusowe o niskiej masie cząsteczkowej). Wartości SUVA uzyskiwane w zakresie 2-4 świadczą o występowaniu substancji organicznych zarówno o charakterze hydrofobowym jak i hydrofilowym [4, 12, 16].

3. Metody usuwania NOM z wody przeznaczonej do spożycia

Substancje organiczne wpływają nie tylko na jakość wody ale również są przyczyną wielu trudności podczas jej uzdatniania. Skutki decydujące o konieczności usuwania NOM z wody to m.in.:

- pogorszenie walorów estetycznych wody (tj. żółte/brązowe zabarwienie wody, nieprzyjemny smak i zapach),
- konieczność stosowania większych dawek koagulantów i środków dezynfekujących,
- niebezpieczeństwo powstawania ubocznych produktów utleniania i dezynfekcji (UPU/D) o właściwościach kancerogennych i mutagennych (tj. trihalometany, kwasy haloctowe, chloroform i dichlorobrometan),
- tworzenie kompleksów z zanieczyszczeniami antropogenicznymi m.in. z metalami ciężkimi, ftalanami, pestycydami, wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi (WWA),
- blokowanie powierzchni żywic jonowymiennych, węgla aktywnych oraz membran - obniżenie skuteczności procesów jednostkowych zaprojektowanych do usuwania innych zanieczyszczeń niż NOM,
- brak stabilności biologicznej wody - wtórny rozwój mikroorganizmów w systemie dystrybucji oraz powstawanie biofilmu na wewnętrznych powierzchniach przewodów wodociągowych,
- intensyfikacja korozji mikrobiologicznej [17, 19].

Skuteczna eliminacja NOM z wody przeznaczonej do spożycia jest niezbędna i może stanowić poważny problem technologiczny. Wśród konwencjonalnych procesów stosowanych do usuwania NOM można zaliczyć m.in.: koagulację, utlenianie chemiczne, wymianę jonową oraz adsorpcję. Aby zapewnić odpowiednią jakość wody, bezpieczną dla zdrowia konsumentów, często niezbędne jest stosowanie niekonwencjonalnych i wysokoefektywnych procesów. Do tej grupy metod należy zakwalifikować m.in.: filtrację membranową, zaawansowane procesy utleniania oraz biofiltrację na granulowanych węglach aktywnych. Każda z wymienionych metod charakteryzuje się szeregiem zalet ale również nie jest pozbawiona pewnych wad i ograniczeń.

Proces koagulacji

Do usuwania NOM z wody przeznaczonej do spożycia najczęściej stosowany jest układ technologiczny składający się z procesów koagulacji, sedymentacji oraz filtracji. Zastosowanie procesu koagulacji umożliwia eliminację dużej części występujących związków organicznych, należy jednak zwrócić uwagę na fakt, iż frakcja hydrofilowa usuwana jest w tym procesie z mniejszą skutecznością niż frakcja hydrofobowa [2, 7, 13, 17]. Frakcje o dużej masie cząsteczkowej (od 4000 do ponad 5000 g/mol) usuwane są w 90 - 100%, o średniej masie cząsteczkowej (3000-4000 g/mol) w 40%, natomiast małowcząsteczkowe związki zaledwie w 20% [21]. Zależność pomiędzy wartością SUVA, a skutecznością usuwania RWO w procesie koagulacji przedstawia się następująco: gdy $SUVA > 4$ skuteczność wynosi ponad 50%, gdy $SUVA < 2$ wówczas osiąga wartości niższe od 25% [17].

Na efektywność procesu koagulacji wpływ mają również dawka i rodzaj zastosowanego koagulantu oraz pH uzdatnianej wody. Wyniki badań [22] potwierdzają, że skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych zwiększa się wraz z dawką koagulantu glinowego. Jednak zbyt duża dawka koagulantu może przyczynić się do zwiększenia ilości generowanych osadów oraz obniżenia pH roztworu, natomiast zastosowanie zbyt małej dawki może odpowiadać za niewystarczający stopień usunięcia zanieczyszczeń [16]. Ważnym parametrem technologicznym procesu koagulacji jest również wartość pH uzdatnianej wody. Stężenia jonów wodorowych decydują zarówno o formie występowania związków organicznych, jak również o znaku i wartości ładunków produktów hydrolizy koagulantów [22].

Proces koagulacji odgrywa istotną rolę w technologii oczyszczania wody, jednak zdolność do usuwania NOM jest niższa niż w przypadku adsorpcji czy wymiany jonowej. Wyniki badań [11] informują, że skuteczność usuwania RWO w samodzielnych procesach koagulacji, wymiany jonowej i adsorpcji wynosiły kolejno 17%, 82% oraz 90%. Usunięcie substancji organicznych na etapie koagulacji zwiększa skuteczność kolejnych procesów jednostkowych układu technologicznego uzdatniania wody [21].

Proces biofiltracji na granulowanym węglu aktywnym

Biofiltracja na złożach granulowanego węgla aktywnego charakteryzuje się dużą skutecznością usuwania substancji organicznych z wody. W pierwszych miesiącach pracy filtru dominującym procesem jest adsorpcja, w której eliminacja NOM może wynosić od 90% do nawet 100% [23, 24]. W kolejnych miesiącach następuje biologiczna aktywacja złoża, wskutek czego występujące w wodzie zanieczyszczenia usuwane są w procesach biodegradacji przy współdziałaniu mikroorganizmów. Utworzenie błony biologicznej na powierzchni materiału filtracyjnego wydłuża czas efektywnej pracy filtru w wyniku ciągłego odnawiania pojemności adsorpcyjnej złoża.

Efektywność tego procesu może być uzależniona od wielu czynników wśród których należy wymienić m.in.: (a) właściwości związków organicznych (np. wielkość masy cząsteczkowej, stopień hydrofobowości, zdolność do tworzenia wiązań wodorowych z powierzchnią węgla aktywnego), (b) właściwości fizykochemiczne adsorbenta (np. powierzchnia właściwa, wielkość/kształt porów, ładunek, rodzaj i liczba grup powierzchniowych, zawartość popiołu), (c) właściwości cieczy (np. pH i twardość roztworu) oraz (d) parametry technologiczne (np. czas kontaktu, prędkość filtracji, czas eksploatacji złoża) [25].

Stwierdzono, że w procesie adsorpcji frakcja hydrofobowa o dużej masie cząsteczkowej usuwana jest z niewystarczającą skutecznością ze względu na ograniczoną wielkość porów węgla aktywnego. Natomiast frakcje o średniej i małej masie cząsteczkowej usuwane są z większą efektywnością [21]. Stwierdzono również, że biologicznie aktywne filtry węglowe przyczyniają się do większej eliminacji kwasów haloctowych z wody niż filtry pracujące wyłącznie w trybie sorpcji [26].

W procesie biofiltracji ważnymi czynnikami wpływającymi zarówno na szybkość tworzenia błony biologicznej jak i aktywność drobnoustrojów są m.in. rodzaj i ilość zanieczyszczeń, stężenie tlenu oraz temperatura wody. Niezwykle ważny jest stosunek substancji odżywczych C : N : P, który optymalnie powinien wynosić 100 : 10 : 1 [27]. Ograniczona zawartość N i P jest uznawana za jedną z podstawowych przyczyn obniżonej aktywności mikrobiologicznej złoża biosorpcyjnego. Suplementacja składników odżywczych w wodzie zasilającej biofiltr wpływa na szybszy rozwój biofilmu, większą aktywność biomasy i tym samym na poprawę jakości uzdatnianej wody w wyniku zwiększonej eliminacji związków organicznych [28, 29].

Procesy zaawansowanego utleniania

Zaawansowane metody utleniania (z ang. advanced oxidation processes-AOP) są alternatywą dla metod konwencjonalnych lecz ich skuteczność również uwarunkowana jest stężeniem oraz właściwościami NOM. Wśród technologii AOP mogą być stosowane różne układy, a szczególnie interesującymi są układy wykorzystujące dwa czynniki utleniające: UV/O₃, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂ lub trzy: O₃/H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe²⁺/UV. Procesy AOP polegają na generowaniu wysoce

reaktywnych rodników przejściowych, a w szczególności rodnika hydroksylowego OH° o bardzo wysokim potencjale redoks (2,8 V). Rodniki hydroksylowe charakteryzują się szybkim oraz nieselektywnym utlenianiem wielu substancji organicznych, wskutek czego ograniczona zostaje możliwość tworzenia UPU [2, 16].

Badania wykazały, że frakcja hydrofobowa o dużej masie cząsteczkowej jest bardziej podatna na utlenianie za pomocą metod AOP (fotokataliza czy $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). Natomiast reakcja foto-Fentona wykazuje znaczną skuteczność w usuwaniu substancji organicznych o małej masie cząsteczkowej, które stanowią najbardziej kłopotliwą część NOM podczas konwencjonalnego uzdatniania wody [30]. Skuteczność technik AOP w eliminacji zawartości RWO można przedstawić w następującej kolejności: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{Fenton} < \text{foto-Fenton}$ [31].

Proces filtracji membranowej

Ciśnieniowe procesy membranowe mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja i odwrócona osmoza odgrywają ważną rolę w produkcji wody wysokiej jakości. Wymienione procesy wykorzystywane są do usuwania z wody zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych oraz mikroorganizmów, a wybór odpowiedniego procesu membranowego zależy od zakresu rozmiarów usuwanych związków. Techniki membranowe mogą być stosowane jako procesy samodzielne lub w połączeniu z uzupełniającymi procesami jednostkowymi, tworząc systemy hybrydowe. Efektywność tych procesów uzależniona jest od własności NOM, warunków operacyjnych procesu (w szczególności od pH) oraz od własności samych membran (rodzaj, wielkość porów, hydrofobowość, przepuszczalność czy ładunek) [19]. Porównując skuteczność procesów membranowych wykazano, że zastosowanie mikrofiltracji umożliwia eliminację NOM w mniej niż 10%, ultrafiltracji w zakresie od 0 - 30%, a nanofiltracji powyżej 80%. Wysokociśnieniowe procesy membranowe, odznaczają się większą skutecznością usuwania rozpuszczalnych związków organicznych [32].

W procesach filtracji membranowej powszechnie występującym zjawiskiem jest fouling, powodujący spadek wydajności membrany, a także pogarszanie jakości oczyszczanej wody. Dominującym czynnikiem odpowiedzialnym za blokowanie membran, a w konsekwencji obniżenie wydajności hydraulicznej instalacji są związki organiczne. Nie ma jednoznacznych wyników badań pozwalających określić która z omawianych frakcji NOM odpowiada za nieodwracalne blokowanie membran. Część badań donosi, że zjawisko to występuje głównie w obecności frakcji hydrofilowej, pozostała część obarcza winą frakcję hydrofobową [19, 34, 35]. Zastosowanie systemów hybrydowych łączących filtrację membranową z innymi procesami, np. koagulacją, adsorpcją na węglu aktywnym, biofiltracją czy wymianą jonową, pozwala ograniczyć występowanie zjawiska blokowania membran [36].

Wymiana jonowa

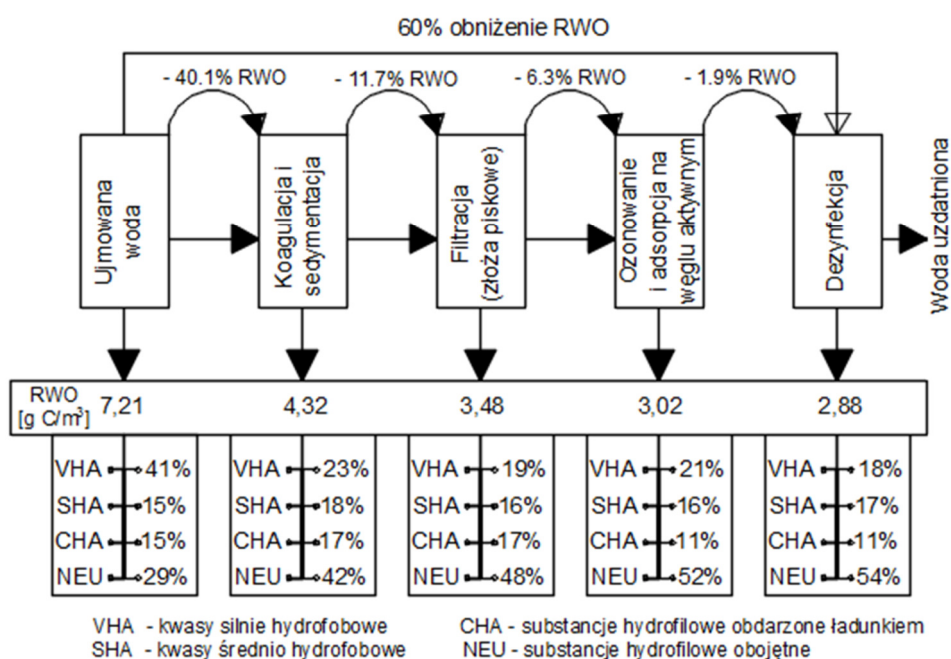
Alternatywą dla klasycznych procesów może być również proces wymiany jonowej z użyciem syntetycznych żywic jonowymiennych. Makroporowata żywica MIEX® okazuje się być jednym z najbardziej skutecznych materiałów. Efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody w procesie wymiany jonowej waha się w szerokim zakresie od 30% do nawet 90%. O efektywności procesu decydują przede wszystkim takie parametry jak: jakość uzdatnianej wody, właściwości żywicy jonowymiennej oraz sposób realizacji procesu [19, 37]. W procesie wymiany jonowej skuteczność eliminacji NOM wzrasta wraz ze zmniejszaniem się masy cząsteczkowej związków organicznych. Wyniki badań przeprowadzonych przez [33] wskazują, że proces ten efektywnie usuwa NOM o masie cząsteczkowej w zakresie od 500 do 2000 g/mol, ale najlepsze rezultaty uzyskiwane są dla frakcji o masie poniżej 500 g/mol.

Usuwanie związków NOM w układzie technologicznym

Wymienione powyżej procesy uzdatniania wody charakteryzują się zróżnicowaną skutecznością usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody. Na rysunku 1 przedstawiono efektywność przykładowego układu technologicznego składającego się z następujących procesów jednostkowych: koagulacji, sedymentacji, filtracji, ozonowania, biofiltracji na węglu aktywnym i dezynfekcji. Zastosowanie takiego rozwiązania umożliwiło obniżenie materii organicznej w 60 %, w związku z czym w wodzie kierowanej do sieci wartość RWO wynosiła 2,88 g C/m³. Zaprezentowany schemat uwzględnia również zmiany zawartości poszczególnych frakcji NOM dla każdego etapu uzdatniania. Badania wykazały, że w ujmowanej wodzie powierzchniowej dominującą frakcją były kwasy silnie hydrofobowe (VHA), które stanowiły 41% RWO. Frakcja VHA uległa 82% zmniejszeniu, a największe obniżenie zaobserwowano w procesie koagulacji (66%) [10]. Wyniki frakcjonowania wód podziemnych [38] wykazują, że VHA jest frakcją najbardziej podatną na usuwanie (w koagulacji usunięto 60% VHA).

Rozdzielanie składników NOM na żywicach polimerowych stosuje się głównie w celu określenia wpływu rodzaju związków organicznych na możliwość powstawania ubocznych produktów utleniania/dezynfekcji. Frakcja hydrofobowa wykazuje większą reaktywność w stosunku do związków chloru, natomiast frakcja hydrofilowa względem bromu i jodu [39]. Występujące w wodzie zanieczyszczenia organiczne różnią się między sobą stopniem reaktywności, a każda z frakcji wykazuje odmienny potencjał tworzenia trihalometanów (THM) i kwasów halogenooctowych (HAA). Znajomość przebiegu reakcji zachodzących pomiędzy frakcjami NOM, a środkami utleniającymi ma istotne znaczenie podczas uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Stwierdzono, że najwyższy potencjał tworzenia UPD wynoszący 30,3% wykazują kwasy hydrofobowe, które stanowią najliczniejszą grupę RWO [15, 18, 39]. Prekursorami UPD są również kwasy hydrofilowe (26%), zasady hydrofilowe

(19,8%) i obojętne związki hydrofobowe (18%). Frakcje najmniej odpowiedzialne za powstawanie UPD to zasady hydrofobowe (2,6%) oraz obojętne związki hydrofilowe (3,3%) [39]. O potencjale tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji może decydować również wartość pH, wzrost pH z 6 do 9 powoduje zwiększenia stężenia THM o 34% dla frakcji hydrofobowej i 29% dla frakcji hydrofilowej [15].



Rys. 1. Efektywność usuwania NOM w jednostkowych procesach uzdatniania wody, na podstawie [10]

Fig. 1. Efficiency of NOM removal in unit water treatment processes, based on [10]

4. Podsumowanie

Naturalna materia organiczna (NOM) jest powszechnie występującą w wodach powierzchniowych i podziemnych złożoną mieszaniną związków organicznych. Wzrastająca zawartość substancji organicznych w wodach ujmowanych do celów spożywczych wzbudza coraz większe obawy. Duże stężenia NOM mogą być przyczyną m.in. pogorszenia właściwości organoleptycznych wody, zmniejszenia efektywności jednostkowych procesów uzdatniania przeznaczonych do usuwania innych zanieczyszczeń czy też braku stabilności biologicznej wody wodociągowej. Materia organiczna jest również odpowiedzialna za tworzenie niebezpiecznych ubocznych produktów utleniania i dezynfekcji takich jak trihalometany i kwasy halogenoocetowe, których obecność w wodzie przeznaczonej do spożycia stwarza poważne zagrożenie dla zdrowia. Szczegół-

łowa analiza materii organicznej dokonana w wyniku podziału na frakcję hydrofobową i hydrofilową pozwala lepiej poznać i zrozumieć właściwości występujących związków organicznych. Z badań wynika m.in., że najsilniejszymi prekursorami UPU są kwasy hydrofobowe, które w wodzie stanowią najliczniejszą grupę RWO (>50%). Efektywność procesów jednostkowych również jest uzależniona od zawartości i właściwości związków organicznych występujących w ujmowanych wodach. Każda z dostępnych metod charakteryzuje się różną skutecznością usuwania frakcji NOM, np. proces koagulacji wykazuje 90 - 100% usuwalności frakcji o dużej masie cząsteczkowej, ale związki małych cząsteczek usuwane są zaledwie w 20%. Całkowita eliminacja związków organicznych jest bardzo trudna do osiągnięcia w związku z tym należy prowadzić badania nad udoskonaleniem istniejących metod oraz poszukiwać alternatywnych technologii umożliwiających poprawę jakości uzdatnianych wód.

Literatura

- [1] Fabris R., Chow C.W.K., Drikas M., Eikebrokk B.: Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking water, *Water Research* 43, 2008, pp. 4188-4196.
- [2] Matilainen A., Vespäläinen M., Sillanpää M.: Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: review, *Advances in Colloid and Interface Science* 159, 2010, pp. 189-197.
- [3] Bond T., Goslan E.H., Jefferson B., Roddick F., Fan L., Parsons S.A.: Chemical and biological oxidation of NOM surrogates and effect on HAA formation, *Water Research* 43, 2009, pp. 2615-2622.
- [4] Bazrafshan E., Biglari H., Mostafapour F.K.: Determination of Hydrophobic and Hydrophilic Fractions of Natural Organic Matter in Raw Water of Zahedan Water Treatment Plant, *Journal of Health Scope* 1 (1), 2012, pp. 25-28.
- [5] Cool G., Lebel A., Sadiq R., Rodriguez M.J.: Impact of catchment geophysical characteristics and climate on the regional variability of dissolved organic carbon (DOC) in surface water, *Science of the Total Environment* 490, 2014, pp. 947-956.
- [6] Pietrzyk A., Papciak D.: Materia organiczna w wodach naturalnych – formy występowania i metody oznaczania, *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury – Journal of Civil Engineering, Environment and Architecture, JCEEA*, t. XXXIII, z. 63 (2/I/16), s. 241-252, DOI: 10.7862/rb.2016.126.
- [7] Matilainen A., Gjessing E.T., Lahtinen T., Hed L., Bhatnagar A., Sillanpää A.: An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment, *Chemosphere* 83 (11), 2011, pp. 1431-1442.
- [8] Vieira R.F., Berenguel A.T., Silva M.A., Vilaca J.S., Domingues V.F., Figueiredo S.A.: Natural organic fractionation along the treatment of water for human consumption, *Global NEST Journal* 14 (4), 2012, pp. 399-406.
- [9] Chem C., Zhang X., He W., Lu W., Han H.: Comparison of seven kinds of drinking water treatment processes to enhance organic material removal: A pilot test, *Science of the Total Environment* 382, 2007, pp. 93-102.
- [10] Urbanowska A., Kabsh-Korbutowicz M.: Characteristics of natural organic matter removed from water along with its treatment, *Environment Protection Engineering* 42 (2), 2016, pp. 183-195.

- [11] Mołczan M., Bityk A.: Usuwanie substancji organicznych z wody w procesie wymiany jonowej, koagulacji i adsorpcji, *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, 2006, s. 204-212.
- [12] Croft J.: *Natural Organic Matter Characterization of Different Source and Treated Waters; Implications for Membrane Fouling Control*, UWSpace, 2012.
- [13] Sharp, E., Jarvis, P., Parsons, S., Jefferson, B.: Impact of fractional character on the coagulation of NOM, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 286, 2006, pp. 104-111.
- [14] Zazouli M.A., Nasser S., Mahvi A.H., Mesdaghinia R., Younecian M., Gholami M.: Determination of Hydrophobic and Hydrophilic Fractions of Natural Organic Matter in Raw Water of Jalalieh and Tehranspars Water Treatment Plants (Tehran), *Journal of Applied Sciences* 7 (18), 2007, pp. 2651-2655.
- [15] Yee L.F., Abdullah M.P., Abdullah A., Ishak B., Abidin K.N.Z.: Hydrophobicity characteristics of natural organic matter and the formation of THM, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences* 13 (1), 2009, pp. 94-99.
- [16] Ibrahim N., Aziz H.A.: Trends on Natural Organic Matter in Drinking Water Sources and its Treatment, *International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences* 2(3), 2014, pp. 94-106.
- [17] Bhatnagar A., Sillanpää M.: Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review, *Chemosphere* 166, 2017, pp. 497-510.
- [18] Świetlik J., Dąbrowska A., Raczyk-Stanisławiak U., Nawrocki J.: Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research* 38, 2004, pp. 547-558.
- [19] Kabsch-Korbutowicz M., *Zaawansowane metody usuwania naturalnych substancji organicznych z wody*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 2012.
- [20] Chow C.W.K., Fabris R. and Drikas M.: A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes, *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua*, 53(2), 2004, pp. 85-92.
- [21] Matilainen A., Vieno N., Tuhkanen T.: Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal, *Environment International* 32, 2006, pp. 324-331.
- [22] Krupińska I.: Wpływ temperatury i pH na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej w procesie koagulacji, *Ochrona Środowiska* 37, 2015, s. 35-42.
- [23] Papciak D., Kaleta J., Puskarewicz A., Tchórzewska-Cieślak B.: The use of biofiltration proces to remove organic matter from groundwater. *Journal of Ecological Engineering* 17 (3), 2016, pp. 119-124.
- [24] <http://www.awa.asn.au/documents/075%20JOMingo.pdf> (dostęp: 01.05.2017 r.).
- [25] Velten S., Knappe D. R. U., Traber J., Kaiser H.P., Von Gunten U., Boller M., Meylan S.: Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers, *water research* 45, 2011, pp. 3951-3959.
- [26] Xie Y., Zhou H.: Use of BAC for HAA removal - part 2, column study, *Journal – American Water Works Association* 94 (5), 2002, pp. 126-32.
- [27] Lauderdale, C., Chadik, P., Kirisits, M.J., Brown, J.: Engineered biofiltration: enhanced biofilter performance through nutrient and peroxide addition, *Journal – American Water Works Association* 104 (5), 2012, pp. 298-309.
- [28] McKie, M.J., Taylor-Edmonds, L., Andrews, S.A., Andrews, R.C.: Engineered biofiltration for the removal of disinfection by-product precursors and genotoxicity, *Water Research* 81, 2015, pp. 196-207.

- [29] Fu J., Lee W.N., Coleman C., Meyer M., Carter J., Nowack K., Huang C. H.: Pilot investigation of two-stage biofiltration for removal of natural organic matter in drinking water treatment, *Chemosphere* 166, 2017, pp. 311-322.
- [30] Murray, C., Parsons, S.: Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere* 54, 2004, pp. 1017-1023.
- [31] Sillanpää M., Matilainen A.: Chapter 6: NOM Removal by Advanced Oxidation Processes, *Natural Organic Matter in Water*, 2015, pp. 159-211.
- [32] Bodzek M., Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 16 (1), 2013, s. 5-37.
- [33] Kaewsuk J., Seo G. T.: Verification of NOM removal in MIEX-NF system for advanced water treatment, *Separation and Purification Technology* 80, 2011, pp. 11-19.
- [34] Yamamura H., Okimoto K., Kimura K., Watanabe Y.: Hydrophilic fraction of natural organic matter causing irreversible fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes, *Water Research* 54, 2014, pp. 123-136.
- [35] Miao R., Wang L., Lv Y., Wang X., Feng L., Liu Z., Huang D., Yang Y.: Identifying polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane fouling behavior of different effluent organic matter fractions using colloidal probes, *Water Research* 55, 2014, pp. 313-332.
- [36] Rajca M.: Układ hybrydowy wymiana jonowa - ultrafiltracja w oczyszczaniu wód w reaktorze membranowym, *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury – Journal of Civil Engineering, Environment and Architecture, JCEEA*, t. XXX, z. 60 (3/13), 2013, s. 91-100, DOI:10.7862/rb.2013.40.
- [37] Mołczan M., Wolska M.: Skuteczność usuwania rozpuszczonych związków organicznych z wody o małej wartości absorpcji właściwej na żywicy anionowymiennej MIEX®Gold, *Ochrona Środowiska* 38 nr 2, 2016, s. 24-27.
- [38] Albrektiene R., Rimeika M., Voisniene V.: The characterisation of natural organic matter in ground water using rapid fractionation, *WIT Transactions on Ecology and The Environment*, vol 182, 2014.
- [39] Lu J., Zhang T., Ma J., Chen Z.: Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water, *Journal of Hazardous Materials* 162, 2009, pp. 140-145.

EFFECT OF ORGANIC COMPOUNDS ON THE EFFICIENCY OF WATER TREATMENT PROCESSES – THEORETICAL BASICS

S u m m a r y

Natural organic matter (NOM) can be defined as a mixture of complex organic compounds that are commonly found in surface water and groundwater. The high content of NOM in captured water contributes to reduce the organoleptic properties of water, reduce the efficiency of individual treatment processes, and to cause the formation of oxidation and disinfection byproducts (O/DBPs) with carcinogenic and mutagenic properties. Efficient NOM elimination is one of the major problems of water treatment plants.

In this article, a detailed description of organic substances has been made, taking into account the separation of NOM components into hydrophobic fractions (mainly high molecular weight humic substances) and hydrophilic fractions (non-humic compounds). The separation of organic substances is an important issue that is becoming more and more attention nowadays. One of the commonly used methods to determine the hydrophobic and hydrophilic fraction is the

fractionation method using ion exchange resins. Separation of NOM components is mainly used in the determination of the potential O/DBPs formation, since each of the fractions listed exhibits a different degree of reactivity with chemical agents.

In this article the influence of the properties of organic compounds on the efficiency of technological processes used in the treatment of water intended for human consumption has been evaluated. Applied technologies have differentiated efficacy in removal NOM. Therefore, when choosing the right method, attention should be paid to inter alia, on the properties of organic substances contained in the captured water.

Keywords: natural organic matter, hydrophilic fraction, hydrophobic fraction, water treatment

Przesłano do redakcji: 4.12.2017 r.

Przyjęto do druku: 29.12.2017 r.