



Politechnika Wroclawska

DZIEDZINA: nauk inżynieryjno-technicznych

DYSCYPLINA: inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

ROZPRAWA DOKTORSKA

Usuwanie substancji organicznych z wód
powierzchniowych w wybranych
procesach jednostkowych ich uzdatniania

mgr inż. Anna Solipiwko-Pieścik

Promotor:

dr hab. inż. Małgorzata Wolska, prof. uczelni

WROCŁAW 2025

*Serdeczne podziękowania dla Pani promotor
dr hab. inż. Małgorzaty Wolskiej, prof. uczelni
za mobilizację, wsparcie i pomoc.
Wyrazy wdzięczności kieruję również
do mojej Rodziny za wyrozumiałość.*

Spis treści

CZĘŚĆ TEORETYCZNA	7
1. WSTĘP	7
2. Charakterystyka substancji organicznych obecnych w wodach naturalnych	8
2.1. Naturalna materia organiczna w wodach powierzchniowych	10
2.2. Antropogeniczne organiczne zanieczyszczenia wód naturalnych	14
3. Obecność substancji organicznych w wodach przeznaczonych do spożycia	21
4. Metody charakterystyki substancji organicznych w wodach	23
4.1. OWO	24
4.2. Absorbancja	25
4.3. Frakcjonowanie substancji organicznych	29
4.4. Fluorescencja	30
4.5. Rozkład wielkości cząstek	31
5. Skuteczność procesów jednostkowych w usuwaniu substancji organicznych i ich charakterystyka	35
5.1. Koagulacja i sedymentacja/flotacja	36
5.2. Adsorpcja i biofiltracja	41
5.3. Utlenianie chemiczne i zaawansowane utlenianie	44
5.4. Separacja membranowa	47
CZĘŚĆ BADAWCZA	50
6. Geneza badań	50
7. Cel i zakres badań	51
8. Metodyka badań	52
8.1. Przedmiot badań	52
8.2. Sposób prowadzenia badań	54
8.3. Zakres i metody analityczne	55
9. Wyniki badań	59
9.1. Analiza zawartości substancji organicznych i ich zmian w ZOW 1	59
9.1.1. Koagulacja objętościowa	59
9.1.2. Filtracja	65
9.1.3. Ozonowanie	67
9.1.4. Adsorpcja	70
9.1.5. Dezynfekcja chemiczna	75
9.1.5. Dezynfekcja przy użyciu lampy UV	79
9.2. Analiza zawartości substancji organicznych i ich zmian w ZOW 2	81
9.2.1. Koagulacja	81

9.2.2. Filtracja.....	86
9.2.3. Dezynfekcja lampą UV	87
9.2.4. Dezynfekcja chemiczna.....	88
9.3. Analiza zawartości substancji organicznych i ich zmian w ZOW 3	90
9.3.1. Koagulacja.....	93
9.3.2. Filtracja.....	96
9.3.4. Adsorpcja.....	97
9.3.4. Dezynfekcja.....	98
10. Dyskusja wyników	100
10.1 . Ocena właściwości substancji organicznych usuwanych w jednostkowych procesach oczyszczania wody w ZOW 1	100
10.1.1 Koagulacja.....	100
10.1.2 Filtracja.....	103
10.1.3. Ozonowanie.....	105
10.1.4 Adsorpcja.....	107
10.1.5. Skuteczność usuwania substancji organicznych w ZOW 1.....	111
10.2. Ocena skuteczności usuwania substancji organicznych w jednostkowych procesach oczyszczania wody powierzchniowej.....	112
11. Wnioski	124
Literatura	126

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

ALS – siarczan (VI) glinu, koagulant

B₄₁₀ – barwa oznaczana przy długości fali 410 nm

B₃₄₀ – barwa oznaczana przy długości fali 340 nm

BRWO – biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny

ChZO – chlorowane związki organiczne

DDT – dichlorodifenylotrichloroetan

ED – elektrodializa

EDCs – substancje zaburzające gospodarkę hormonalną (ang. Endocrine Disrupting Chemicals)

EDR – elektrodializa odwracalna

F 1 – frakcja 1 (2,0-2,3 kDa)

F 2 – frakcja 2 (1,3-1,5 kDa)

F 3 – frakcja 3 (0,7-0,9 kDa)

F 4 – frakcja 4 (<0,15 kDa)

F 5 – frakcja 5 (2,3-2,5 kDa)

FP – filtr piaskowy

FW – filtr węglowy

GWA – granulowany węgiel aktywny

HAA – kwasy halogenooctowe

HPSEC – wysokosprawna chromatografia wykluczenia (ang. High Pressure Size Exclusion Chromatography)

Koag – koagulacja

MC-LR – mikrocystyna LR

MF – mikrofiltracja

NF – nanofiltracja

NOM – naturalna materia organiczna

OWO – ogólny węgiel organiczny

Ozo – ozonowanie

PAX-XL3 – polichlorek glinu, koagulant

PCBs – polichlorowane bifenyle
PFAS – substancje polifluoroalkilowe
PFCA – kwasy perfluoroalkilokarboksylowe
PFOA – kwasy perfluorooktanowe
PFOS – kwasy perfluorootanowosulfonowy
PIX-111 – polichlorek żelaza, koagulant
RO – odwrócona osmoza
RWO – rozpuszczony węgiel organiczny
SEC – chromatografia wykluczenia wielkości, (ang. Size Exclusion Chromatography)
SPC – substancja powierzchniowo czynna
SUVA – absorbancja właściwa
THM – trichalometany
TOC – (ang. Total Organic Carbon)
UF – ultrafiltracja
UPD – uboczne produkty dezynfekcji
UPU – uboczne produkty utleniania
UV₂₅₄ – absorbancja w nadfiolecie przy długości fali 254 nm
UV₂₇₂ – absorbancja w nadfiolecie przy długości fali 272 nm
WG 12 – nazwa węgla aktywnego
WHO – Światowa Organizacja Zdrowia
WO – woda oczyszczona
WS – woda surowa
WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
ZOW – zakład oczyszczania wody
 Δ – zmiana
 η – skuteczność

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. WSTĘP

Zrównoważone gospodarowanie zasobami wodnymi, a przede wszystkim dostęp wszystkich ludzi na ziemi do wody o odpowiedniej jakości, niestanowiącej zagrożenia zdrowotnego, jest problemem globalnym i stanowi obszar badań naukowych w zakresie nie tylko technologicznym, ale również socjologicznym czy strategicznym w zarządzaniu i gospodarowaniu zasobami wodnymi. Konsekwencją tego jest wpisanie zrównoważonego gospodarowania zasobami wodnymi jako jednego z celów rezolucji Organizacji Narodów Zjednoczonych. Cel 6 tej rezolucji [1] zakłada zapewnienie do 2030 roku wszystkim ludziom dostępu do wody i odpowiednich warunków sanitarnych przez zrównoważoną gospodarkę zasobami wodnymi. Osiągnięcie tego celu, poza ograniczeniem strat i wprowadzeniem gospodarki obiegu zamkniętego, wymaga zastosowania skutecznych metod oczyszczania wody oraz ciągłego monitorowania coraz większej liczby parametrów jakości wody określających zawartość zanieczyszczeń, których obecność w ilości większej od dopuszczalnej może negatywnie wpływać na zdrowie człowieka. Konieczność kontrolowania jakości wody oraz szybkiej reakcji na jej zmiany powoduje, że nie tylko prowadzony jest bardzo rozbudowany monitoring jakości wody, ale również istnieje potrzeba oceny poziomu zagrożenia wynikającego ze spożycia wody na podstawie uproszczonych analiz, niegenerujących powiększenia kosztów jej oczyszczania.

Rodzaj zanieczyszczeń mogących stanowić zagrożenie, ale również prawdopodobieństwo ich występowania zależą od rodzaju ujmowanej wody. Bezspornie zagrożenie może stanowić skażenie mikrobiologiczne wody i jego eliminację należy traktować priorytetowo, zgodnie z wytycznymi WHO [2]. Jednocześnie wytyczne te wskazują na coraz większą liczbę zanieczyszczeń organicznych, głównie antropogenicznych, które negatywnie oddziałują na zdrowie konsumentów. Pomimo że obecność substancji organicznych w wodzie oraz skuteczność ich eliminacji w procesach jednostkowych oczyszczania wody pozostaje w kręgu zainteresowań badaczy na całym świecie od wielu lat, to nie ma jednoznacznych informacji dotyczących właściwości substancji organicznych usuwanych w procesach jednostkowych i możliwości ich oceny na podstawie prostych analiz laboratoryjnych lub wykonywanych online. Znanych jest wiele zaawansowanych metod charakterystyki właściwości substancji organicznych, ale metody te wymagają drogiego sprzętu, wykwalifikowanych pracowników oraz dużych nakładów finansowych. Nie pozwalają one również na szybkie zidentyfikowanie

problemu i podjęcie natychmiastowych działań, ograniczających ryzyko zdrowotne związane ze spożyciem wody. Jednocześnie coraz większa liczba parametrów koniecznych do monitorowania jakości wody powoduje, że zasadne jest przeprowadzenie badań zmierzających do optymalizacji procesów oczyszczania wód powierzchniowych na podstawie właściwości substancji organicznych określanych pośrednio przy użyciu standardowych analiz laboratoryjnych, a w szczególności na podstawie pomiarów wartości parametrów, których analizy można wykonywać w czasie rzeczywistym.

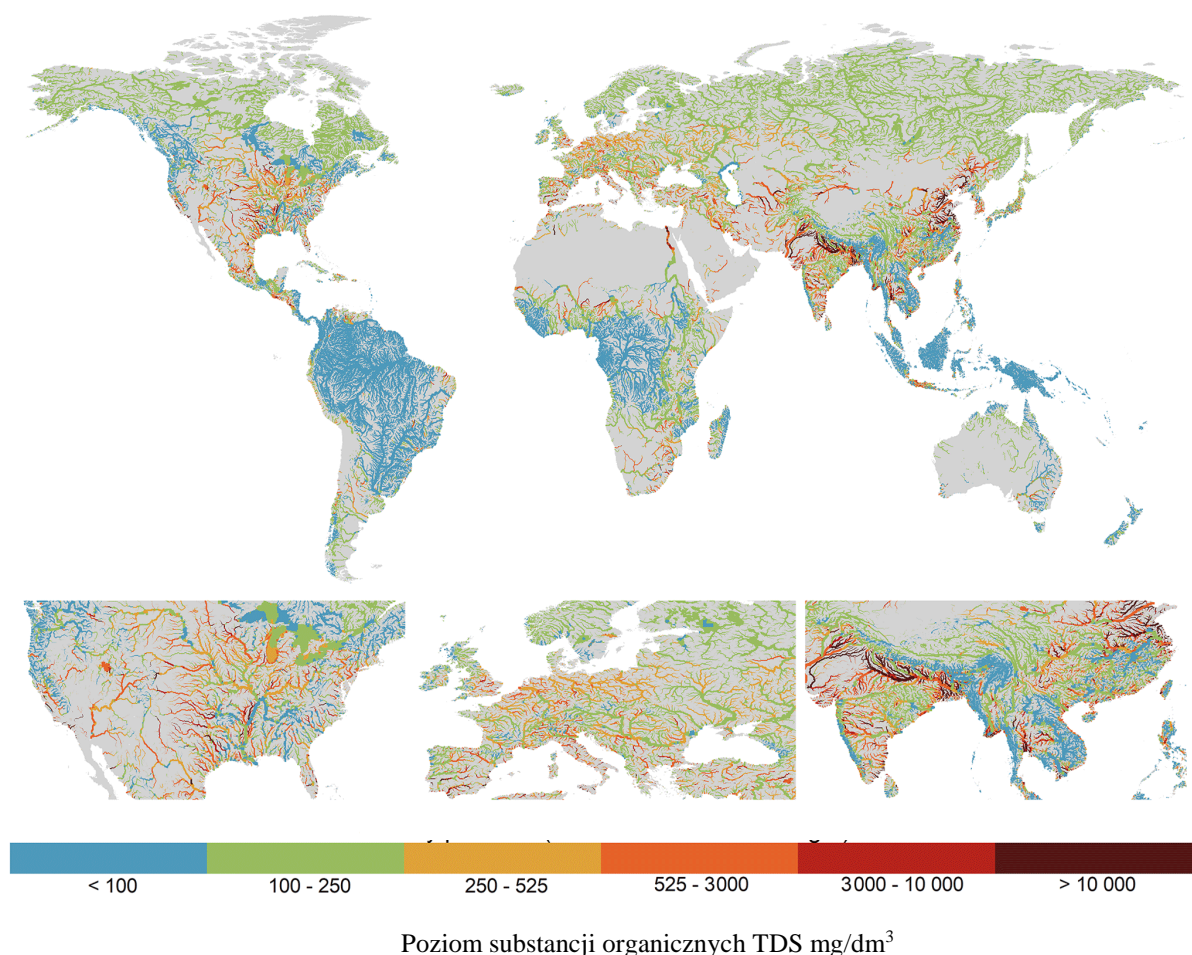
Rozwój technologiczny i cywilizacyjny przyczynia się do wzrostu poziomu zanieczyszczenia wód, zwłaszcza powierzchniowych, powodując zwiększenie różnorodności substancji organicznych stanowiących główną grupę zanieczyszczeń tych wód. Jednocześnie rozwój technologiczny dostarcza narzędzi pozwalających na identyfikację oraz klasyfikację coraz większej liczby substancji i związków organicznych, również tych występujących w bardzo małych stężeniach. W konsekwencji zapewnienie konsumentom bezpiecznej wody, pozbawionej niebezpiecznych dla zdrowia substancji, wymaga zastosowania rozbudowanych układów technologicznych, skutecznie usuwających substancje organiczne występujące w różnym stanie skupienia i o różnych właściwościach. Z drugiej strony ocena skuteczności tych procesów oraz identyfikacja substancji organicznych, zwłaszcza mikrozanieczyszczeń, wymaga zastosowania bardzo drogiego sprzętu analitycznego oraz zatrudnienia wysoko wykwalifikowanego personelu. Dlatego zasadne było przeprowadzenie badań mających na celu umożliwienie oceny właściwości usuwanych substancji organicznych w procesach oczyszczania wody powierzchniowej na podstawie rutynowych i tanich analiz laboratoryjnych lub wykonywanych on-line przy jednoczesnej optymalizacji skuteczności procesów jednostkowych na podstawie wyników tych analiz.

2. Charakterystyka substancji organicznych obecnych w wodach naturalnych

Substancje organiczne są obecne w każdym rodzaju wód naturalnych, a ich rodzaj oraz stężenie zależą od wielu czynników, co powoduje, że skład wód (w zakresie zawartości substancji organicznych) na całym świecie jest bardzo różny (rys. 2.1.) [3]. Różnorodność tych substancji w największym stopniu dotyczy wód powierzchniowych, które stanowią główne źródło wody do picia na świecie.

Główne czynniki wpływające na poziom organicznego zanieczyszczenia wód powierzchniowych to:

- budowa geologiczna i topografia zlewni oraz sposób jej zagospodarowania,
- prędkość i natężenie przepływu wody,
- mieszanie się wód o różnym składzie,
- rodzaj organizmów wodnych i aktywność przemian biologicznych,
- typ zanieczyszczeń doprowadzanych do wód powierzchniowych ze źródeł punktowych liniowych i obszarowych,
- ilość i skład wód opadowych [4].



Rys. 2.1. Poziom zanieczyszczenia substancjami organicznymi wód powierzchniowych na świecie [3] (w rzekach o średnim rocznym przepływie większym od 10 m³/s w latach 2010-2019)

W wodach powierzchniowych na świecie występują zarówno naturalna materia organiczna (NOM), jak i zanieczyszczenia antropogeniczne, przy czym te pierwsze stanowią większość węgla organicznego obecnego w wodach [4, 5]. Udział antropogenicznych zanieczyszczeń znacząco wzrasta w ostatnich latach, zwłaszcza na obszarach wykorzystywanych przemysłowo. Jest to efektem niewystarczającego oczyszczania ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych i jednocześnie obniżonego poziomu wód wynikającego z coraz częściej występujących susz hydrologicznych.

Niezależnie od pochodzenia substancji organicznych w wodach, mogą one stanowić bezpośrednie lub pośrednie zagrożenie zdrowotne dla ludzi. Niektóre z substancji mają bowiem toksyczny charakter lub mogą ulec przekształceniu, w procesach oczyszczania, w substancje o większej szkodliwości dla ludzi. Dlatego monitoring zawartości związków organicznych dotyczy ich wszystkich, niezależnie od pochodzenia, i jest wskazywany przez WHO jako jeden z kluczowych przy ocenie ryzyka związanego ze spożyciem wody.

2.1. Naturalna materia organiczna w wodach powierzchniowych

Naturalna materia organiczna (NOM) jest mieszaniną substancji organicznych przedostających się do wody w wyniku ich wyługowania ze środowiska gruntowo-glebowego wraz ze spływami powierzchniowymi oraz z opadami atmosferycznymi.

Główny składnik NOM stanowią substancje humusowe, które charakteryzują się bardzo zróżnicowaną budową i właściwościami. Konsekwencją tego są różne podziały substancji humusowych. Ze względu na ich rozpuszczalność, Oden podzielił je na:

- kwasy fulwowe – rozpuszczalne w wodzie, alkaliach, alkoholu i kwasach mineralnych,
- kwasy hymatomelanowe (ulminowe) – rozpuszczalne w etanolu,
- kwasy huminowe – rozpuszczalne w wodnych roztworach alkaliów, szczawianu i fluorku sodu.

Innego podziału tych substancji dokonała Kononowa, która wyróżnia:

- kwasy huminowe i ulminowe – rozpuszczalne w alkaliach,
- kwasy kreonowe i apokrenowe (kwasy fulwowe) – rozpuszczalne w wodzie,
- kwasy hymatomelanowe – rozpuszczalne w alkoholu,
- huminy i ulminy nierozpuszczalne [4].

W zależności od wartości pH substancje humusowe mogą występować w postaci zdysocjowanej (środowisko alkaliczne) lub w formie koloidalnej (w środowisku kwasowym i obojętnym). Powstają w glebach (głównie wilgotnych) podczas procesu humifikacji, czyli

przekształcania szczątków roślinnych i zwierzęcych w związki wielkocząsteczkowe o charakterze kwasów organicznych. Proces ten zachodzi pod wpływem długotrwałego działania drobnoustrojów, ich enzymów, mikrofauny glebowej oraz czynników atmosferycznych. Związki humusowe przedostają się do wód na skutek ekstrakcji gleb zawierających humus lub w wyniku procesów humifikacji. Procesy te przebiegają najintensywniej w środowisku kwasowym gleb torfowych i bagiennych. W ich efekcie stężenie substancji humusowych w wodzie może sięgać nawet 80-90% rozpuszczonego węgla organicznego. Budowa tych związków jest bardzo złożona, zawierają one struktury aromatyczne, łańcuchy alifatyczne oraz liczne grupy funkcyjne, a w nich – atomy tlenu, siarki i azotu. Związki humusowe nadają wodzie intensywną barwę (od żółtej, przez brązową, do czarnej), gdyż obecne w nich struktury aromatyczne oraz chromofory mogą absorbować światło. Ponadto substancje humusowe charakteryzuje duża aktywność chemiczna, tworzą one w wodach naturalne kompleksy z metalami i związkami organicznymi, co negatywnie wpływa na procesy degradacji chemicznej i fotolizy tych związków, lotność, toksyczność i dostępność biologiczną [6]. Konieczność usuwania związków humusowych wynika z wielu powodów. Po pierwsze występują w wodach naturalnych często w postaci koloidów i tym samym powodują mętność wody oraz nadają jej barwę. Następnie powodują stabilizację innych związków koloidalnych obecnych w wodach i tym samym utrudniają ich usunięcie w procesie koagulacji. Ponadto są one nośnikami innych niebezpiecznych dla zdrowia związków i powodują wzrost rozpuszczalności wielu trudno rozpuszczalnych zanieczyszczeń o charakterze hydrofobowym [7]. Substancje humusowe zmniejszają skuteczność procesów separacji membranowej. Utrudniają również procesy adsorpcji, gdyż jony, powstałe podczas dysocjacji grup karboksylowych kwasów humusowych, zatrzymane na powierzchni adsorbentu, będą odpychały inne podobnie naładowane jony.

Jednocześnie obecność substancji humusowych zwiększa skuteczność usuwania innych substancji organicznych, w tym mikrozanieczyszczeń, podczas procesu koagulacji. Jest to związane z adsorbowaniem małych cząstek na powierzchni substancji humusowych [8].

Dodatkowo są one prekursorami toksycznych halogenoorganicznych produktów ubocznych chlorowania wody [6,7].

Poza substancjami humusowymi w wodzie powierzchniowej występuje szereg innych naturalnych związków organicznych, tj. węglowodany, tłuszcze, białka, lignina, fenole i garbniki. Węglowodany obecne w wodach naturalnych mogą być pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, z rozkładu obumarłych roślin i zwierząt żyjących w wodzie. Ich źródło mogą stanowić także ścieki bytowo-gospodarcze oraz ścieki z przemysłu spożywczego

i włókienniczego. Węglowodany występują w wodzie w formie mieszaniny związków koloidalnych i rozpuszczonych. W zależności od budowy cząsteczek dzieli się je na cukry proste (monosacharydy) oraz cukry złożone (oligosacharydy i polisacharydy). Natomiast tłuszcze i oleje w wodach pochodzą z rozkładu organizmów roślinnych i zwierzęcych bądź ze zrzutów ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych.

W wodach zachodzi hydrolityczny rozkład tych związków z udziałem bakterii i ich enzymów. W wyniku tego procesu powstaje wiele produktów pośrednich oraz końcowych: polipeptydy, peptydy, aminokwasy, kwasy organiczne, jon amonowy, azotany (V), azotany (III), metan, ditlenek węgla i siarkowodór. Z kolei lignina dostaje się do wód w wyniku rozkładu roślin oraz ze ścieków z przemysłu celulozowo-papierniczego. Rozkład ligniny jest długotrwały, w ciągu 20 tygodni rozkłada się ona w 30-70%, zatem proces samooczyszczania jest w tym przypadku wolny i zachodzi na dużej przestrzeni wód płynących.

Kolejna grupa zanieczyszczeń obecnych w wodach to fenole; zarówno one, jak i ich pochodne są syntetyzowane przez organizmy roślinne, ale i produkowane na potrzeby przemysłowe. Powstają także podczas rozkładu substancji humusowych i lignin w glebie. Fenole w wodzie powierzchniowej pochodzą zatem z rozkładu szczątków roślin bądź ścieków przemysłowych. Woda zawierająca fenole poddawana chlorowaniu uzyskuje nieprzyjemny zapach, ponadto związki te kumulują się w mięsie ryb (dla których są szkodliwe) oraz nadają im nieprzyjemny smak [9].

Wśród związków organicznych pochodzenia naturalnego występują także mikrozanieczyszczenia. Do grupy tej zalicza się substancje wydzielane w procesach metabolicznych lub rozkładu planktonu. Wymienić należy tu takie związki jak: mikrocytyna, geosmina, metyloizoborneol, izopropylo- i izobutylometoksypirazyna. Substancje te stanowią problem podczas oczyszczania wody, gdyż charakteryzują się nieprzyjemnym zapachem [9].

Uwalniane są do wody okresowo podczas intensywnego rozwoju glonów, które w ostatnich latach mają miejsce częściej i na większych obszarach. Najczęściej spotykane toksyny w wodzie przedstawiono w tabeli 2.1.1, a konieczność ich eliminacji wynika z toksycznego oddziaływania na ludzi, przy czym te najczęściej spotykane w wodach charakteryzują się małą lub średnią toksycznością.

Obecne w wodach naturalne substancje organiczne charakteryzują różne właściwości oraz forma występowania w wodzie, zależna od temperatury czy wartości pH wody. Ta różnorodność właściwości wpływa na ich podatność na usuwanie w jednostkowych procesach oczyszczania wody.

Tabela 2.1.1. Główne grupy toksyn sinicowych i ich działanie na organizm [10]

Grupa toksyn	Budowa chemiczna	Działanie molekularne	Działanie toksyczne na poziomie tkanek i organów	Główne skutki toksyczności ostrej
Mikrocystyny (MCs)	Peptydy cykliczne	Inhibicja fosfataz proteinowych	Hepatotoksyczność, promocja nowotworów, uszkodzenia nerek, toksyczność reprodukcyjna	Niewydolność wątroby
Nodularyny (NODs)	Peptydy cykliczne	Inhibicja fosfataz proteinowych	Hepatotoksyczność, promocja nowotworów, uszkodzenia nerek, toksyczność reprodukcyjna	Niewydolność wątroby
Anatoksyna-a ANTX-a	Alkaloid	Wiązanie do receptorów nikotynowych acetylocholino na połączeniach nerwowo-mięśniowych	Neurotoksyczność	Utrata koordynacji ruchowej, drżenie mięśni, niewydolność oddechowa
Anatoksyna-a (s) ANTX-a (s)	Alkaloid	Inhibicja acetylocholinoesterazy	Neurotoksyczność	Ślinotok, inkontynencja, drżenie mięśni, niewydolność oddechowa
Cylindrospermopsyna (CYN)	Alkaloid	Inhibicja syntezy protein, uszkodzenie DNA	Cytotoksyczność, genotoksyczność	Uszkodzenie wielu organów, w tym wątroby i nerek, niezbyt żołądka i jelit
Saksitoksyna STXs	Alkaloid	Blokowanie kanałów sodowych i wapniowych bramkowanych napięciem w komórkach pobudliwych	Neurotoksyczność (aksony komórek nerwowych)	Parestezja, drętwienie, paraliż, niewydolność oddechowa
B-N-methyloamino-L-alanina BMAA	Aminokwas niebiałkowy	Nadmierna stymulacja receptorów glutaminianowych w neuronach, wiązanie się do białek	Neurotoksyczność	Utrata koordynacji, atrofia mięśni, prawdopodobnie przy przewlekłym działaniu rozwój chorób neurodegeneracyjnych
Liposacharydy (LPS)	LPS	Stan zapalny, produkcja cytokin	Podrażnienie kontaktowe	Podrażnienie skóry, gorączka, rozstrój żołądka

2.2. Antropogeniczne organiczne zanieczyszczenia wód naturalnych

Intensywne korzystanie ze środowiska przez ludzi, a w szczególności gospodarowanie wodą to główne przyczyny występowania w wodach naturalnych zanieczyszczeń antropogenicznych oraz zwiększenia ich liczby i stężenia. Do głównych grup zanieczyszczeń antropogenicznych zalicza się chloropochodne węglowodorów alifatycznych, węglowodory aromatyczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), chlorobenzeny, plastyfikatory, akryloamidy, pestycydy, substancje powierzchniowo czynne, farmaceutyki i substancje ochrony osobistej oraz mikro- i nanoplastik [7].

Rodzaj substancji organicznych pochodzenia antropogenicznego zależy od źródła zanieczyszczenia wody. Najistotniejszymi źródłami tych zanieczyszczeń są niewystarczająco oczyszczone ścieki bytowo-gospodarcze oraz przemysłowe, jak również spływy powierzchniowe i opady. Z opadami atmosferycznymi transportowane są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i chlorowane związki organiczne. Spływy powierzchniowe z terenów upraw rolnych wnoszą do wód pestycydy, z dróg i terenów zurbanizowanych – węglowodory aromatyczne i alifatyczne, produkty przeróbki ropy naftowej i inne. Ze ściekami bytowo-gospodarczymi trafiają do wód m.in. substancje powierzchniowo czynne (SPC), fenole i alkohole, a ze ściekami przemysłowymi mogą być wnoszone rozmaite substancje organiczne, jak: farmaceutyki, mikroplastik, narkotyki czy perfluorowane i polifluorowane alkaloidy.

Specjalną grupę wśród zanieczyszczeń obcych w wodzie stanowią związki trudno podatne na rozkład biochemiczny, tzw. związki refrakcyjne, które stanowią aż do 80% RWO [7].

Związki organiczne występujące w postaci zawiesin oraz adsorbowane na zawiesinach obecnych w wodzie w znacznej części sedymentują i są zatężane w osadach dennych, w których następnie podlegają przemianom chemicznym, biochemicznym i fizycznym. Ze względu na występowanie warunków beztlenowych w osadach dennych zachodzi częściowo ich beztlenowy rozkład, a gazowe produkty uwalniają się do wody. Zdeponowane w osadach dennych substancje organiczne mogą być uwalniane do wody w czasie zwiększonego przepływu wód płynących w rzekach oraz podczas destratyfikacji w wodach stojących [8].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) to jedna z najbardziej rozpowszechnionych grup mikrozanieczyszczeń, a ich obecność potwierdza się we wszystkich komponentach środowiska. Przedostają się do wód naturalnych głównie ze ściekami z koksowni, gazowni, zakładów rafineryjnych, przeróbki ropy naftowej, odgazowania węgla. Niektóre związki z grupy WWA mają właściwości mutagenne i rakotwórcze, a cechy te

intensyfikują się w miarę wzrostu liczby pierścieni benzenowych w cząsteczce (od 5 do 8). Za najbardziej niebezpieczny uważany jest benzo(a)piren.

Naturalna zawartość WWA w wodach to rząd kilkunastu ng/dm³, a stwierdzane ich stężenia w wodach zanieczyszczonych osiągają wartość nawet kilku tysięcy ng/dm³. O powszechności występowania WWA w wodzie świadczy ich obecność nie tylko w wodach powierzchniowych i podziemnych, ale również w wodzie wodociągowej. Najczęściej występujące w środowisku wodnym WWA i ich stężenia przedstawiono w tabeli 2.2.1. [11].

Tabela 2.2.1. Najczęściej występujące WWA w wodach i ich źródła [11]

WWA	Źródło wody	Stężenie ng/dm ³ lub ng/g
Acenaften	Woda do picia	3,8-478
	Z rzek i jezior	2,6-579 000
	Wody gruntowe	0,4-148,7
	Ścieki	28,8-100
	Woda morską	2,6-4200
Acenaftylen	Woda do picia	1,8-1 210
	Z rzek i jezior	2,7-537 000
	Wody gruntowe	0,8-12,5
	Ścieki	16,6-65,9
	Woda morską	4,5-4 100
Antracen	Woda do picia	1,4-71,0
	Z rzek i jezior	1,0-256 000
	Wody gruntowe	0,1-195,6
	Ścieki	42,0-294,9
	Woda morską	0,1-3 350
Benzo(a)antracen	Woda do picia	2,29-9,7
	Z rzek i jezior	0,6-3 200
	Wody gruntowe	0,1-5,8
	Ścieki	45,5-1 365
	Woda morską	0,0-17 490
Benzo(a)piren	Woda do picia	1,3-8,0
	Z rzek i jezior	0,5-1 239 000
	Wody gruntowe	3,0-12,5
	Ścieki	71,6-14 470 000
	Woda morską	0,2-28 490
Benzo(b)fluoranten	Woda do picia	2,1-24,0
	Z rzek i jezior	1,2-7 800 000
	Wody gruntowe	1,9-39,3
	Ścieki	82,0-8 310 000
	Woda morską	0,0-32 050
Benzo(k)fluoranten	Woda do picia	4,6-24,0
	Z rzek i jezior	0,8-3 100
	Wody gruntowe	5,1-29,8
	Ścieki	100,0-203,8
	Woda morską	0,0-1290
Benzo(g,h,i)perylene	Woda do picia	2,0-8,0
	Z rzek i jezior	0,0-11 700
	Wody gruntowe	0,4-8,9
	Ścieki	0,0-92,0
	Woda morską	0,2-14 790

Chryzem	Woda do picia	1,8-27,3
	Z rzek i jezior	1,8-4 300
	Wody gruntowe	0,1-71,2
	Ścieki	20,7-112,3
	Woda morska	0,1-42 710
Dibenzo(a,h)antracen	Woda do picia	2,0-8,5
	Z rzek i jezior	4,0-11 400
	Wody gruntowe	0,1-4,2
	Woda morska	0,0-32 340
Fluoren	Woda do picia	4,0-41 000
	Z rzek i jezior	5,6-2 480 000
	Wody gruntowe	0,4-167,7
	Ścieki	20,0-234 000
	Woda morska	0,2-1 520
Fluoranten	Woda do picia	6,5-143 000
	Z rzek i jezior	4,2-2 498 000
	Wody gruntowe	2,0-50,6
	Ścieki	14,0-2 340 000
	Woda morska	0,0-6 610
Indeno(c,d)piren	Woda do picia	1,6-3,0
	Z rzek i jezior	1,0-7 200
	Wody gruntowe	3,6-12,1
	Ścieki	21,0-a*
	Woda morska	0,0-46 600
Naftalen	Woda do picia	4,6-14 000
	Z rzek i jezior	52,5-6 900
	Wody gruntowe	2,1-281,1
	Ścieki	40,0-47 000
	Woda morska	75,9-7 800
Fenantren	Woda do picia	13,1139 000
	Z rzek i jezior	13,3-126 000
	Wody gruntowe	2,0-179,2
	Ścieki	33,0-6 495 000
	Woda morska	0,2-1 080
Piren	Woda do picia	4,2-92 000
	Z rzek i jezior	2,9 -1 138 000
	Wody gruntowe	0,3-41,9
	Ścieki	19,1-1 186 600
	Woda morska	0,0-27,1

*a - brak danych

WWA to związki słabo rozpuszczalne w wodzie, są adsorbowane z dużą wydajnością na zawieszinach i biosorbentach, dlatego mogą się kumulować w osadach dennych i uwalniać do wody.

Bardzo duża liczba substancji wykorzystywanych do produkcji środków ochrony roślin oraz ich różnorodność na przestrzeni lat powodują, że rodzaj i stężenia występujące w wodach są różne i zależą od regionu świata. Generalnie rodzaj identyfikowanych substancji zależy od rodzaju związków używanych w największej ilości na obszarze analizowanej zlewni. Silnie toksyczne działanie pestycydów, wynikające z przeznaczenia ich stosowania, powoduje, że konieczna jest identyfikacja rodzaju występujących substancji oraz skuteczna ich eliminacja. Dodatkowy aspekt ich negatywnego oddziaływania na środowisko, w tym na człowieka, to

trwałość pestycydów, która waha się w szerokim zakresie, np. czas rozpadu fosdrinu jest krótki i wynosi 35 dni, DDT natomiast ulega degradacji w czasie od 4 do 30 lat, a szradan rozkłada się przez 100 lat [12]. Skutkiem dużej trwałości DDT w środowisku jest jego obecność w wodach naturalnych, mimo wieloletniego zakazu jego stosowania. Obecność różnych rodzajów pestycydów stwierdza się na całym świecie (tabela 2.2.2) [13].

Tabela 2.2.2. Występowanie wybranych pestycydów w wodach powierzchniowych na świecie [13]

Pestycydy	Stężenie ng/dm ³			Kraj
	Minimalne	Maksymalne	Średnie	
Azoksystrobina	- 2,51 41 0,00	- 45,19 233 0,10	9,00 14,29 86 -	Chile Chiny Brazylia Portugalia
Karbendazym	- 52,0 108,5 10 0,04 9,00	159,0 2239 1786 42 79,39 45,0	- 501,0 575,0 24 12,66 -	USA Kostaryka Chiny Brazylia Hiszpania Portugalia
Cyprodinil	0,12 - 0,57 -	178 71,0 11,44 -	- - 1,06 67,0	Brazylia Kanada Hiszpania Chile
Imazalil	- 1,28	380,0 222,45	- 14,24	USA Hiszpania
Metalaksyl	- 4,00 -	213,0 5,56 -	- 0,3 34,0	USA Hiszpania Chile
Metakonazol	- 1,05 25,0	5760 30,77 72,0	- 9,56 48,0	USA Chiny Argentyna
Myklobutanil	- -	12,00 -	- 51,00	Kanada Chile
Propikonazol	- 37,0 1,80 0,00	230,0 63,00 810,38 0,60	- 20,00 80,23 -	USA Grecja Chiny Portugalia
Piraklostrobina	- -	141,0 43,0	- -	USA Kanada
Tebukonazol	- 3,61 - 30,00 1,66 40 -	- 133,43 480,0 35,00 15,38 300 19,00	67,00 32,58 - 33,00 2,36 123 -	Chile Chiny USA Argentyna Hiszpania Brazylia Kanada

Podobnie jak w przypadku pestycydów, również liczba substancji czynnych stosowanych do produkcji farmaceutyków jest coraz większa, a ich wykorzystanie rośnie. W konsekwencji stwierdza się obecność farmaceutyków oraz środków ochrony osobistej w wodach powierzchniowych, podziemnych i wodociągowych na całym świecie (tab. 2.2.3.) [14].

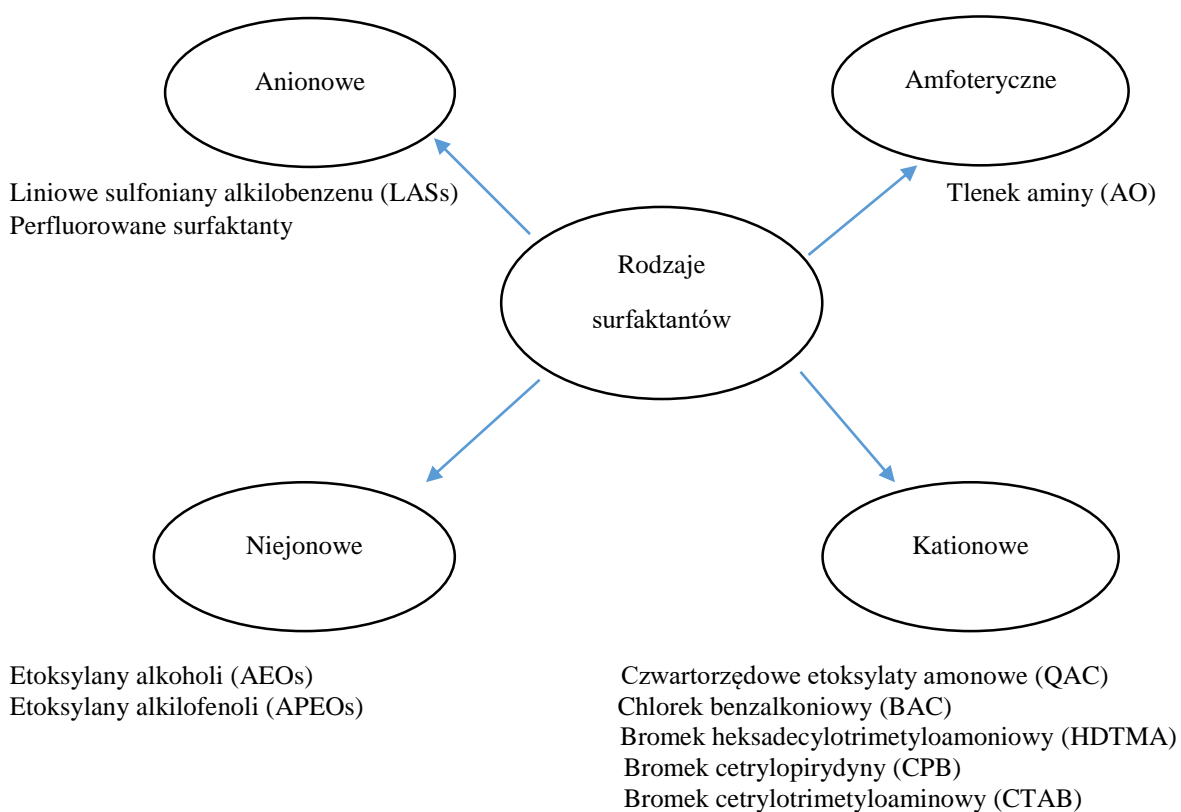
Tabela 2.2.3. Liczba krajów w różnych regionach świata, w których identyfikuje się farmaceutyki w wodach powierzchniowych, podziemnych i wodociągowych [14]

Substancja farmaceutyczna	Grupa	Afryka	Azja	EEG	GRULAC	WEOG	Global
Diklofenak	przeciwbólowe	3	8	13	3	23	50
Karbamazepina	przeciwpadaczkowe	3	6	13	2	24	48
Ibuprofen	przeciwbólowe	3	8	10	2	24	47
Sulfametoksazol	antybiotyki	5	9	10	2	21	47
Naproksen	przeciwbólowe	2	8	10	2	23	45
Estron	estrogeny	1	10	6	2	16	35
Estradiol	estrogeny	2	9	4	2	17	34
Etylenoestradiol	estrogeny	1	8	3	2	17	31
Trimetoprym	antybiotyki	2	9	3	2	13	29
Paracetamol	przeciwbólowe	1	6	4	3	15	29
Kwas klofibrowy	leki obniżające poziom lipidów	1	3	5	2	12	23
Ciprofloxacyn	antybiotyki	1	5	1	2	11	20
Ofloxacyn	antybiotyki	1	4	1	1	9	16
Estriol	estrogeny	1	1	2	1	10	15
Norfloxacyn	antybiotyki	1	4	1	2	7	15
Kwas acetylosalicylowy	przeciwbólowe	1	4	1	2	7	15

Badania dotyczące obecności farmaceutyków w środowisku wodnym prowadzi się na całym świecie od kilkadziesiąt lat, a po raz pierwszy ich obecność w wodach stwierdzono w latach 70. poprzedniego stulecia [15,16]. Za główne źródło tych substancji uznaje się ścieki bytowo-gospodarcze oraz przemysłowe, pochodzące głównie z przemysłu farmaceutycznego,

chemicznego i szpitali [17]. Ze względu na dużą liczbę substancji czynnych wykorzystywanych do produkcji farmaceutyków i środków ochrony osobistej, charakteryzujących się bardzo zróżnicowanymi właściwościami, trudne jest określenie ich wpływu na środowisko oraz człowieka. Rodzaje i ilość identyfikowanych substancji w wodach zależą od kraju oraz stosowanych tam substancji czynnych i odzwierciedlają specyfikę zużycia tych substancji w poszczególnych państwach.

Bezpośrednio z działalnością człowieka wiąże się również obecność substancji powierzchniowo czynnych we wszystkich rodzajach wody. Są one wprowadzane do środowiska wodnego wraz ze ściekami bytowo-gospodarczymi oraz przemysłowymi. Klasyfikację najczęściej stosowanych surfaktantów na świecie przedstawia rys. 2.2.2.



Rys. 2.2.1. Klasyfikacja substancji powierzchniowo czynnych [18]

Związki te charakteryzują się zdolnością zmieniania swobodnej energii międzyfazowej. Mają charakter amfifilowy, co oznacza, że w strukturze cząsteczkowej zawarte są dwa przeciwstawne sobie fragmenty: hydrofobowy (niepolarny, lipofilowy) oraz hydrofilowy - wykazujący powinowactwo do wody i decydujący o rozpuszczalności w wodzie. Surfactanty mają zdolność do tworzenia emulsji i struktur micelarnych, zdolność do adsorpcji na powierzchni ciała stałego i absorpcji w cieczy. Substancje te wykazują również duże zróżnicowanie pod względem toksyczności i podatności na chemiczną i biologiczną degradację [19]. Surfactanty są obecne głównie w wodach powierzchniowych (tab. 2.2.4), ale mogą być kumulowane w osadach dennych, co oznacza okresowe ich uwalnianie podczas stratyfikacji termicznej [20].

Tabela 2.2.4. Występowanie substancji powierzchniowo czynnych w wodach powierzchniowych [20]

Surfactanty		Woda powierzchniowa	Osady dennie
Anionowe	Alkilobenzenosulfoniany (LAS)	0,240-9,706 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,03-17,76 $\mu\text{g}/\text{kg}$
	Siarczany alkilowe (AS)	0,073-0,176 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,11-0,24 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Niejonowe	Etoksylaty nonylofenolu (NPE)	2,5-97,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,1-72,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$
	Etoksylaty alkoholi (AEO)	100-2000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,64-3,64 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Kolejną grupą mikrozanieczyszczeń z tendencją do wzrostu stężenia w wodach naturalnych są perfluorowane alkaloidy, w których atomy wodoru zostały zamienione na fluor. Obecność grup funkcyjnych determinuje odmienne właściwości tych substancji. Występowanie wiązania kowalencyjnego między atomami węgla i fluoru decyduje o klasyfikacji PFAS jako substancji trwałych i zdolnych do akumulacji w środowisku [21]. Wielokrotnie potwierdzono również ich właściwości toksyczne [22, 23], co spowodowało włączenie ich do monitoringu wód powierzchniowych. Dzieli się je ze względu na grupy funkcyjne obecne w ich cząsteczkach na pochodne kwasów karboksylowych (PFCA) i kwasów sulfonowych (PFAS). W środowisku wodnym najczęściej i w największym stężeniu występują dwa związki

perfluorowane: kwas perfluorooktanowy (PFOA) i kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS), które według Ericsona i in. [24] stanowią główne zagrożenie związane ze spożyciem wody.

W ostatnich latach najwięcej uwagi poświęca się występowaniu mikroplastiku we wszystkich komponentach środowiska, w tym w wodach. Ze względu na mały rozmiar i małą gęstość, cząstki mikroplastiku i nanoplastiku są przenoszone na duże odległości, zarówno drogą powietrzną, jak i wodną [25]. Natomiast cięższe cząstki są podatne na sedymentację, a w konsekwencji – akumulację w osadach dennych rzek, jezior, mórz i oceanów. Konsekwencją tego staje się obecność mikroplastiku w wodach naturalnych [26], a w największej ilości – w oceanach. Przykładowo w wodzie w Wuhan stwierdzono od 1 660 do 8 925 cząstek/m³ [27], głównie polietylenu. Mimo stwierdzonej obecności mikroplastiku w środowisku wodnym, dotychczas nie ma wystarczającej wiedzy odnośnie skutecznych metod jego usuwania z wody.

Duża liczba organicznych substancji naturalnych i pochodzenia antropogenicznego w wodach oraz ich bardzo zróżnicowane właściwości, nawet w obrębie jednej grupy zanieczyszczeń, powodują, że konieczne jest limitowanie związków organicznych w wodzie oraz kontrolowanie eliminacji tych substancji, w szczególności toksycznych, z wody przeznaczonej do spożycia podczas jej oczyszczania.

3. Obecność substancji organicznych w wodach przeznaczonych do spożycia

Wraz z pogarszającą się jakością wód naturalnych oraz zwiększającymi się możliwościami analitycznymi zmieniają się wytyczne odnośnie monitoringu jakości wód ujmowanych z przeznaczeniem do spożycia. W szczególności dotyczy to wymaganego zakresu analiz zawartości substancji organicznych w ujmowanych wodach oraz wprowadzanych do systemu dystrybucji. Zgodnie z wytycznymi WHO konieczne jest monitorowanie wszystkich zanieczyszczeń, które mogą być obecne w wodach. Oznacza to z jednej strony konieczność monitorowania zmian w składzie wód stanowiących źródło wody do picia, a z drugiej strony – ich eliminację do poziomu limitowanego w wodzie wprowadzanej do systemu dystrybucji. Jednocześnie należy zauważyć, że nie jest możliwe monitorowanie wszystkich zanieczyszczeń w wodzie, dlatego określa się zawartości związków chemicznych z poszczególnych grup, np. bisfenol A z grupy farmaceutyków. W innych przypadkach limituje się stężenie sumy wybranych związków z grupy zanieczyszczeń, jak suma trihalometanów, reprezentujących uboczne produkty dezynfekcji wody. W niektórych przypadkach nie jest możliwe

wprowadzenie ograniczeń stężeń zanieczyszczeń z określonej grupy ze względu na różnorodność substancji używanych w różnych regionach świata; dotyczy to np. pestycydów. Na obszarze jednego kraju, w różnych jego regionach mogą być stosowane różne substancje z tej grupy. W takiej sytuacji limituje się sumę pestycydów, a rodzaj monitorowanych związków ustala się dla danego obszaru. Obecnie monitoring zawartości pestycydów w Polsce w wodach ujmowanych na cele gospodarcze i do picia obejmuje 50 związków, wskazywanych na podstawie zużycia chemikaliów na danym obszarze.

Inne grupy zanieczyszczeń nie zostały objęte limitami, co wynika z trudności analitycznych oraz bardzo niskich stężeń, w jakich występują w wodach naturalnych. Konsekwencją różnych uwarunkowań są inne dopuszczalne zawartości substancji organicznych w różnych obszarach świata. Dopuszczalne wartości substancji organicznych w wodach wodociągowych, według wytycznych WHO, dyrektywy wodnej parlamentu europejskiego oraz rozporządzenia Ministra Zdrowia [28-30], przedstawiono w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Wartości dopuszczalne stężeń substancji organicznych w wodzie wodociągowej

Wskaźnik	Jednostka	Polska	Dyrektywa UE	Wytyczne WHO
Barwa		akceptowalna przez konsumentów, bez nieprawidłowych zmian ¹	akceptowalna przez konsumentów, bez nieprawidłowych zmian	bez nieprawidłowych zmian
OWO	mg/ dm ³	bez nieprawidłowych zmian ²	bez nieprawidłowych zmian	bez nieprawidłowych zmian
Utlenialność z KMnO ₄	mg/ dm ³	5 ³	5	
Akryloamid	µg/ dm ³	0,1 ⁴	0,1	0,5
Benzo(a)piren	µg/ dm ³	0,010	0,010	0,7
Bisphenol A	µg/ dm ³	–	2,5	-
Chlorek winylu	µg/ dm ³	0,50 ⁸	0,50 ⁸	0,3
1,2-dichloroetan	µg/ dm ³	3,0	3,0	
Epichlorohydryna	µg/ dm ³	0,10 ⁸	0,10	
Kwasy halooctowe	µg/ dm ³	–	60	
Mikrocystyna LR	µg/ dm ³	–	1,0 (powinien być mierzony tylko w przypadku stwierdzenia intensywnego rozwoju sinic)	1,0
Pestycydy	µg/ dm ³	0,10 ^{5,6}	0,10	
Σ pestycydów	µg/ dm ³	0,50 ⁷	0,50	

¹ Pożądana wartość w kranie konsumenta to 15 mgPt/l.

² Nie musi być oznaczany dla produkcji wody mniejszej niż 10 000 m³/d.

³ Nie musi być oznaczane, jeżeli badane jest OWO.

⁴ Wartość odnosi się do stężenia pozostałości monomeru w wodzie, obliczonego zgodnie ze specyfikacjami maksymalnego uwalniania z odpowiedniego polimeru w kontakcie z wodą.

⁵ Termin pestycydy obejmuje organiczne: insektycydy, herbicydy, fungicydy, nematocydy, akarycydy, algicydy, rodentocydy, slimicydy, a także produkty ich rozkładu i reakcji. Należy oznaczać jedynie te pestycydy, których występowania w wodzie można oczekiwać w danej strefie zaopatrzenia w wodę.

⁶ Wartość stosuje się do każdego poszczególnego pestycydu. W przypadku aldryny, dieldryny, heptachloru, i epoksydu heptachloru wartość parametryczna wynosi 0,030 µg/l.

⁷ Σ pestycydów oznacza sumę poszczególnych pestycydów wykrytych i oznaczanych ilościowo w ramach monitoringu.

⁸ Wartość oznacza sumę stężeń wyszczególnionych związków: benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3- sd)piren.

⁹ Trichalometany – ogółem (ΣTHM); wartość oznacza sumę stężeń związków: trichlorometan (chloroform), bromodichlorometan, dibromochlorometan, tribromometan (bromoform).

¹⁰ W punkcie czerpania wody przez konsumenta, jeżeli woda jest dezynfekowana chlorem lub jego związkami.

¹¹ Kraje członkowskie powinny określać albo sumę, albo całkowitą zawartości substancji per- i polifluoroalkilowych.

Σ trichloroetenu i tetrachloroetenu	μg/ dm ³	10	10	
Σ wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	μg/ dm ³	0,10	0,10	
Trichalometany ogółem (ΣTHM)	μg/ dm ³	100 ^{9,10}	100	100
Bromodichlorometan	mg/ dm ³	0,015		0,06
Całkowita zawartość PFAS	μg/ dm ³		0,50	-
Σ PFASs	μg/ dm ³		0,50 ¹¹	-
Trichlorometan (chloroform)	mg/ dm ³	0,030		0,3

Niezależnie od zakresu substancji podlegających limitom stężeń w wodzie, w każdej z grup występują związki chemiczne o różnych właściwościach, rozpuszczalności w wodzie i reaktywności, czego konsekwencją jest odmienna podatność na usuwanie w jednostkowych procesach oczyszczania wody. Dlatego w wytycznych dotyczących jakości wody do picia poza zawartością substancji z poszczególnych grup limituje się również sumaryczną zawartość węgla organicznego.

Problematyczna jest również charakterystyka właściwości substancji organicznych i metod ich klasyfikacji, na podstawie której możliwa byłaby ocena podatności na usuwanie w jednostkowych procesach oczyszczania wody.

4. Metody charakterystyki substancji organicznych w wodach

Zapewnienie ludziom dostępu do wody o odpowiedniej jakości wymaga zastosowania układów technologicznych zapewniających usuwanie substancji organicznych o zróżnicowanej budowie i właściwościach. Dlatego w doborze układów oczyszczania wody oraz optymalizacji skuteczności stosowanych procesów jednostkowych oczyszczania wody ważne jest określenie właściwości tych substancji i ich charakterystyka. W zależności od stosowanych metod charakterystyki substancji organicznych określa się:

- formę występowania,
- rodzaj grup funkcyjnych,
- poziom hydrofilowości,
- wielkość cząsteczek,
- poziom aromatyczności,
- obecność podwójnych wiązań kowalencyjnych.

Substancje, które powodują organiczne zanieczyszczenia wody, należą do tak różnych związków chemicznych, że istnieje kilka wskaźników, które mogą je identyfikować. Najczęściej stosowane metody służą do oznaczania całych grup chemicznych, nawet konkretnego rodzaju, nie dając dokładnych informacji o ich właściwościach. Ze względu na obecność w wodach oczyszczanych NOM, mogą pojawić się różne problemy związane z wodą do picia, w tym formacja rakotwórczych produktów ubocznych dezynfekcji, poprzez reakcję ze środkami dezynfekcyjnymi/utleniaczami, wprowadzanie zanieczyszczeń do procesów uzdatniania wody do picia za pomocą NOM jako nośnika, pogorszenie wydajności granulowanego węgla aktywnego i procesów membranowych [31]. Główne techniki charakteryzowania NOM to analiza zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO), absorbancji w nadfiolecie, w tym absorbancji właściwej SUVA (Specific UV Absorbance), intensywności barwy, frakcjonowania, fluorescencji, rozkładu wielkości cząstek.

Badania nad składem materii organicznej są ciągle prowadzone na całym świecie. We wszystkich badacze, analizując, czy to skład związków chemicznych, czy chemizm reakcji zachodzących podczas procesów technologicznych, monitorują oznaczenia OWO i RWO, barwy oraz absorbancji UV.

4.1. OWO

Oznaczanie ogólnego węgla organicznego (OWO) pozwala na określenie całkowitej zawartości węgla organicznego wchodzącego w skład różnych związków chemicznych znajdujących się w próbce. Węgiel organiczny występuje głównie w postaci związków organicznych, takich jak białka, tłuszcze, węglowodany czy kwasy humusowe. W wodach naturalnych kwasy humusowe, czyli złożone związki organiczne zawierające grupy karboksylowe, fenolowe i inne aromatyczne, występują bardzo często. Powstają one z rozkładu materii organicznej i często oznaczanie zawartości węgla organicznego w próbce pozwala określać pośrednio również ich zawartość. Limity zawartości ogólnego węgla organicznego są różne dla różnych rodzajów wód, np. w przypadku wody do picia wymagania określone są w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. z 2017r. poz. 2294) i określone są następująco: *bez nieprawidłowych zmian*. Większa precyzja cechuje wytyczne Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), które określają maksymalne dopuszczalne stężenie ogólnego węgla organicznego w wodzie do spożycia – 5,0 mgC/dm³. Woda technologiczna przeznaczona do użytku w procesach w elektrowniach nie powinna zawierać więcej niż 0,2 mgC/dm³, a ta

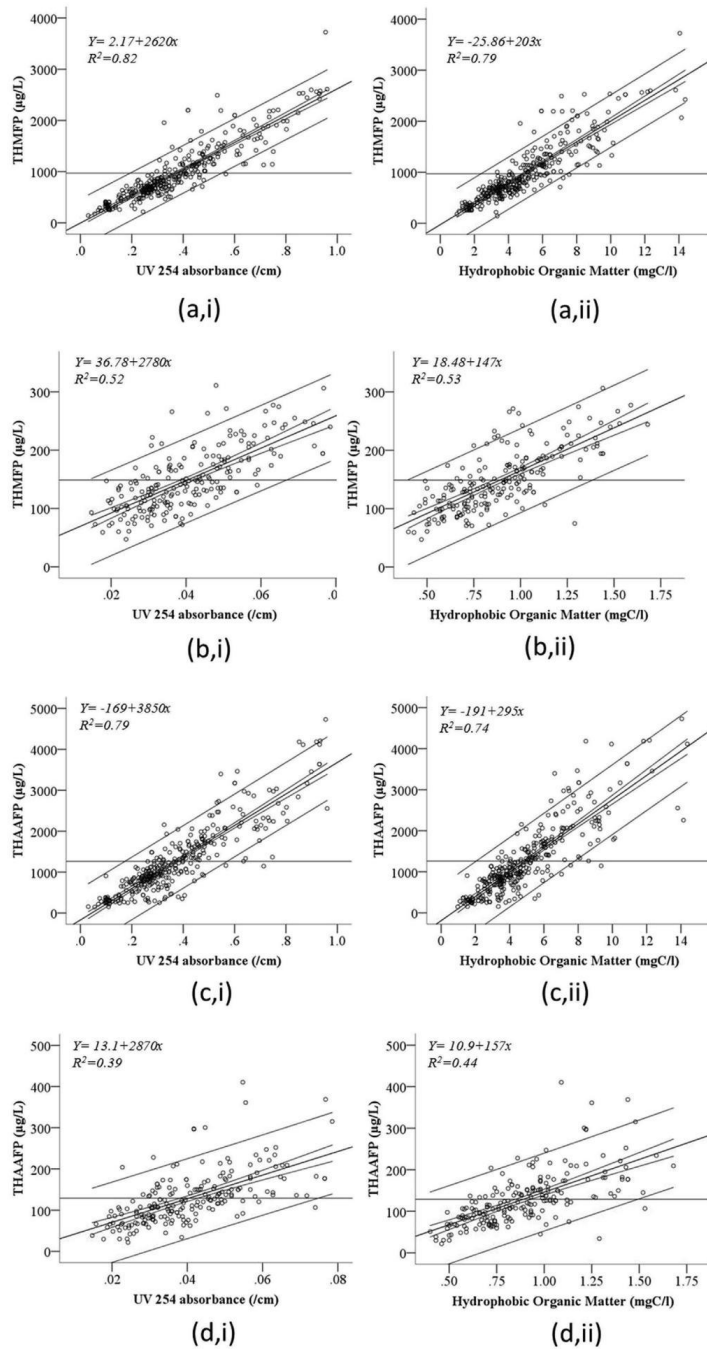
stosowana w przemyśle farmaceutycznym – również $0,2 \text{ mgC/dm}^3$. Stężenie OWO oznacza się za pomocą analizatorów TOC, najczęściej metodą wysokotemperaturowego utleniania do ditlenku węgla (CO_2), którego stężenie wykrywa detektor i przelicza na zawartość C. Dla zwiększenia dokładności oznaczania konkretnych grup związków organicznych, oznacza się różne formy węgla, np. rozpuszczonego węgla organicznego (RWO); analizuje się go analogicznie jak OWO, próbki przed wykonaniem oznaczenia są sączone przez sączek membranowy o średnicy porów $0,45 \mu\text{m}$.

Ponadto oznacza się biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny (BRWO) oraz przyswajalny węgiel organiczny (PWO). Metody oznaczania takich form są najczęściej opracowane jako procedury własne i dostosowywane do warunków prowadzonych badań; przy czym OWO oraz jego frakcje to parametry, które uznaje się za najbardziej miarodajne w odniesieniu do zawartości wszystkich substancji organicznych w próbce. Oznaczanie OWO i RWO bardzo często pozwala dobrać procesy jednostkowe w procesie oczyszczania wody i stanowią też wskaźniki, dzięki którym na bieżąco monitoruje się i optymalizuje przebieg procesów jednostkowych [32]. Powszechne w laboratoriach zakładów oczyszczania wody analizatory TOC, także coraz częściej pojawiające się urządzenia on-line, pozwalają kontrolować zawartości związków organicznych, które należy usunąć w procesie. Dzięki temu zakłady pracują z lepszą wydajnością i przygotowują coraz lepiej oczyszczoną wodę. Dodatkowo RWO jest parametrem niezbędnym do wyznaczenia SUVA, czyli wartości specyficznej absorpcji UV, odniesionej do zawartości rozpuszczonego węgla organicznego w próbce. Parametr ten wskazuje dodatkowo na zawartość substancji organicznych, ale już bardziej konkretnych. Podczas monitorowania parametrów procesów w zakładach oczyszczania wody to właśnie na podstawie RWO najczęściej dobierane są dawki reagentów, głównie dotyczy to koagulacji i adsorpcji. Wyniki oznaczeń OWO i RWO doskonale pozwalają ocenić stopień zużycia sorbentów, najczęściej węgla aktywnego.

4.2. Absorbancja

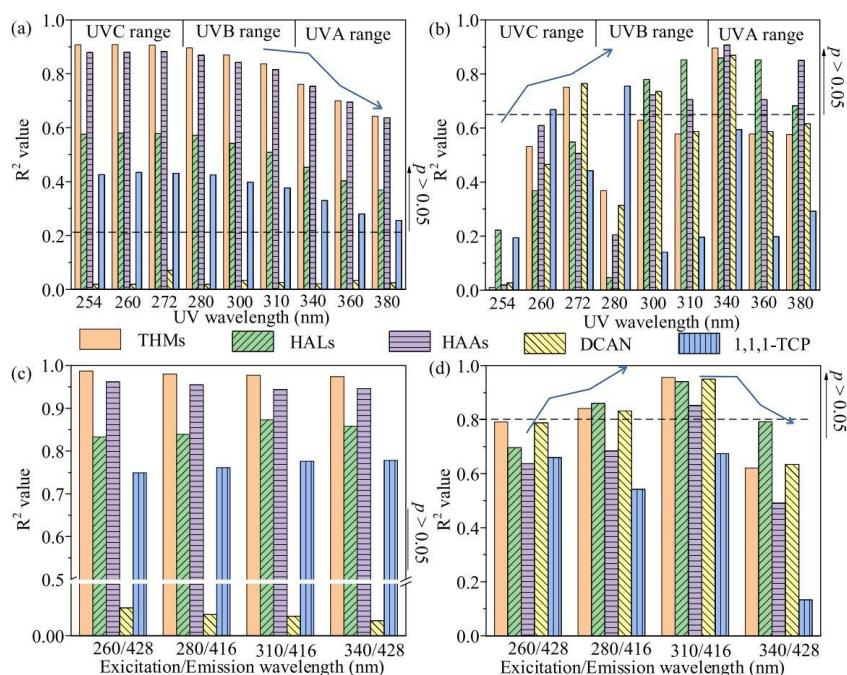
Oznaczanie wartości absorpcji w nadfiolecie (UV) służy do oceny właściwości związków organicznych na podstawie pomiaru absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o określonej długości fali. Związki organiczne – ze względu na obecność w ich strukturach grup aromatycznych bądź chromoforów – pochłaniają widma

w całym zakresie promieniowania UV. W zależności od długości fali promieniowania (λ), możliwe jest identyfikowanie poszczególnych chromoforów. Przy najczęściej wykorzystywanej w praktyce $\lambda = 254$ nm identyfikuje się związki z obecnością grup aromatycznych o różnym stopniu aktywacji. Pomiar ten jest również stosowany jako wskaźnik potencjału tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji – w tym celu wykorzystywana bywa także absorbancja przy $\lambda = 272$ nm [33]. Oznaczając absorbancję UV przy określonej długości fali oraz RWO, można wyznaczyć SUVA. Jest to wskaźnik stosowany do oceny właściwości hydrofilowo-hydrofobowych naturalnych substancji organicznych. Przy wartości $SUVA > 4$ m²/g występują głównie silnie hydrofobowe substancje humusowe o dużych masach cząsteczkowych. Gdy SUVA ma wartość 2-4 m²/g, w wodzie występuje mieszanina substancji humusowych i innych, hydrofilowych i hydrofobowych o różnych masach cząsteczkowych. Przy $SUVA < 2$ m²/g w wodzie przeważają substancje niehumusowe o małej masie cząsteczkowej [34]. Monitoring absorbancji UV₂₅₄ może być kluczowy do przewidywania powstawania UPD. W badaniach wód powierzchniowych wyznaczono silne korelacje potencjału tworzenia UPD zależne od wartości absorbancji UV₂₅₄ [35]. Woda surowa, która jest źródłem wody w zakładach oczyszczania, zawiera mieszaninę wielu składników organicznych. Dlatego stosuje się długości fali, w których absorbowane jest światło odnoszące się do grupy składników. Tak absorbancja UV₂₅₄ dotyczy głównie związków aromatycznych, określa się, że jest on najlepszym parametrem do przewidywania tworzenia UPD, takich jak HAA i THM-y. Huang i inni [36] wykazali silną zależność pomiędzy wartością absorbancji UV₂₅₄, a potencjałem tworzenia tych grup UPD (rys. 1). Zależności te stwierdzono na każdym z etapów oczyszczania. Wzrost absorbancji UV₂₇₂ wskazywał na związki, z których tworzą się podstawowe THM-y (CHCl₃, CHBr₃, CHCl₂Br, CHClBr₂) [37].



Rys. 4.2.1. Przykłady (a, c) wody surowej i (b, d) uzdatnionej, dla (a,b) THMFP i (c, d) HAAFP vs. WQD (i) UV₂₅₄ i (ii) HPO, z 95-procentowymi przedziałami ufności dla średnich stężeń UPD (mg/dm³) [37]

Do bardziej szczegółowej analizy składu materii organicznej można stosować badania dotyczące ugrupowań oddających elektrony w złożonych związkach chemicznych. Za pomocą wysokospecjalistycznych metod analitycznych określa się rozkład mas cząsteczkowych. Badania prowadzone przez Qian-Yuan i innych polegały na rozpatrywaniu zależności między stężeniem cząstek o poszczególnych masach cząsteczkowych a zawartością chromoforów i fluoroforów. Zawartość tych pierwszych określano za pomocą absorpcji UV₂₅₄, a drugich wykazywano przez fluorescencję. [38] Temat analizy frakcji NOM w kontekście tworzenia UPD podczas procesów uzdatniania wody jest problemem ciągle chętnie poruszonym i analizowanym przez naukowców na całym świecie. Oznaczanie absorpcji UV w zakresie od 200 do 400 nm dostarcza wielu istotnych informacji. Najczęściej używana do określania prekursorów UPD jest absorpcja UV C w zakresie od 200 do 275 nm, a dokładniej absorpcja UV₂₅₄ i UV₂₇₂. Jednak długości fali w zakresie UV A (320-400 nm) i UV B (280-300 nm) też się często wykorzystuje. [39] Huang i inni (2018) posłużyli się absorpcją UV₃₁₆ i UV₄₀₀ do określenia zależności powstawania chlorynu od zużycia ditlenku chloru (rys. 4.2.2) [39].



Rys. 4.2.2. Współczynniki determinacji prostych liniowych zależności UPD-UV/fluorescencja przy użyciu absorpcji UV lub intensywności fluorescencji przy określonej długości fali (s) dla (a) i (c) frakcji humifikowanych ($n = 18$) oraz (b) i (d) frakcji pochodzenia biologicznego ($n = 6$) [39]

Wykonywanie pomiaru intensywności barwy jest prostą, powszechną metodą służącą do określania zawartości barwnych substancji organicznych w wodzie; to jeden z podstawowych wskaźników monitoringu wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi – ważny ze względu na konsumenta, także dlatego, że łatwy do organoleptycznego zauważenia nieprawidłowości. Prostota wykonania oznaczenia i wiedza, jakiej dostarczają wyniki, powoduje, że parametr ten monitoruje się często na każdym etapie układów technologicznych. Dodatkowo oznaczenie można wykonać, stosując inne długości fali; zestawione wyniki dostarczają cennych informacji na temat struktury i właściwości substancji organicznych zawartych w próbce. Podobnie jak absorbancja UV, oznaczanie barwy jest kluczowym elementem badań dotyczących analizy frakcji materii organicznej. W badaniach [38], obok wykorzystania pomiaru absorbancji UV do wykazania zależności pomiędzy zawartością substancji organicznych w wodzie surowej a tworzeniem się UPD podczas procesu dezynfekcji, korzystano również z oznaczania barwy i wyznaczono zadawalające, choć gorsze, korelacje. Barwę przy długości fali 340 nm uznaje się za świadczącą o ilości substancji humusowych obecnych w wodzie. Sposób wyznaczenia długości fali 410 nm wg normy również wskazuje na te związki, ponieważ próbka porównawcza sporządzona została z kwasu humusowego. Badania potwierdzają jednak, że może to być również mieszanina różnych związków o żółtobrunatnym zabarwieniu [39].

4.3. Frakcjonowanie substancji organicznych

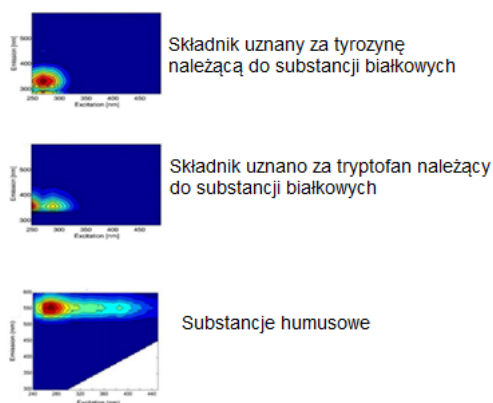
Zróznicowanie związków chemicznych zawartych w NOM usuwanym z wody powoduje, że stosowane są również inne metody ich podziału, np. rozdzielanie ich na frakcje. Może to się odbywać albo za pomocą przystosowanych do tego różnego rodzaju żywic, albo na membranach. W pierwszej metodzie standardowe postępowanie opisuje metoda Leenheera, która polega na odpowiednio dobranej sekwencji operacji adsorpcji i desorpcji składników badanej cieczy na makroporowatych żywicach niejonowych, które adsorbują frakcje hydrofobowe związków organicznych, a następnie na żywicach jonowymiennych, umożliwiających wydzielenie frakcji hydrofilowych [39]. Zaadsorbowane frakcje hydrofobowe są wymywane – kwasy poprzez zalkalizowanie, a zasady w wyniku zakwaszenia próbki. Związki, które nie uległy desorpcji, są definiowane jako frakcje hydrofobowe, obojętne. Żyvice aniono- i kationowymienne adsorbują kolejno hydrofilowe kwasy i zasady, natomiast składniki pozostające w próbce wody stanowią obojętną frakcję hydrofilową [40]. W celu rozdzielania związków organicznych zawartych w próbce, według kryterium rozmiaru, można

stosować frakcjonowanie za pomocą membran. Z reguły dotyczy to składników rozpuszczonych, za które uznaje się frakcję związków organicznych przechodzącą przez przegrodę o porach 0,45 μm . W celu uzyskania frakcji o różnych wartościach masy cząsteczkowej stosuje się odpowiednią gradację membran mikrofiltracyjnych oraz ultrafiltracyjnych [40]. Mnogość membran i układów, które można wykorzystywać, pozwala na tworzenie wielu wariantów prowadzenia procesów membranowych. Stosowanie frakcjonowania, a więc określenie stopnia hydrofobowości, jest niezmiernie istotne w doborze jednostkowych procesów oczyszczania wody. Biorąc jednak pod uwagę możliwości techniczne i przede wszystkim ekonomiczne, nie zawsze są to metody często stosowane, szczególnie w układach oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia.

4.4. Fluorescencja

Fluorescencja polega na wzbudzeniu cząstek zawartych w próbce przez absorpcję promieniowania przy określonej długości fali, a następnie pomiarze emitowanego promieniowania [41]. Fluorescencja pozwala na określenie struktury związków chemicznych, gdyż jej intensywność zależy od zawartych grup funkcyjnych oraz od masy cząsteczkowej i hydrofobowości związku. Metoda ta jest dobra do charakteryzowania NOM, ponieważ piki fluorescencyjne dają konkretne informacje o strukturze chemicznej zawartych w niej związków organicznych. Dzięki niej można określać skuteczności poszczególnych procesów jednostkowych w układzie technologicznym [33]. Dzięki badaniom fluorescencji określono zależności pomiędzy zawartością substancji humusowych a RWO w próbkach wody, a ciekawa była zależność zawartości składników białkowych, np. tryptofanu, od BRWO [42].

Fluorescencja 3-D jest trójwymiarowym wykresem powstającym w czasie dzięki skanowaniu intensywności sygnału przy określonej długości fali. Takie widma fluorescencji NOM dostarczają informacji na temat składu chemicznego, tak bogatej w związki, mieszaniny substancji organicznych. Dzięki tej wiedzy można optymalizować projektowanie i utrzymywanie parametrów prowadzonych procesów oczyszczania wody. Ponieważ obecnie mamy zidentyfikowane substancje, takie jak np. kwasy humusowe, kwasy fulwowe, pewne peptydy czy nawet aminokwasy aromatyczne, jak fenyloalanina, tyrozyna czy tryptofan, możemy, poddając je analizie fluorescencyjnej, wyróżniać sugerowane pochodzenie cząstek zawartych w próbce wody.



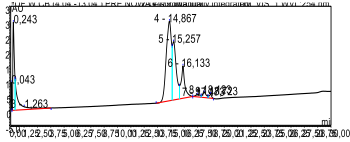
Rys. 4.4.1. Modelowane frakcje NOM na podstawie analizy fluorescencyjnej [43]

Analiza na podstawie danych fluorescencyjnych może dostarczać informacji zarówno o składzie jakościowym, jak i ilościowym NOM. Ta pierwsza polega na identyfikacji pików i porównywaniu z położeniem pików wzorcowych (rys. 4.4.1.) oraz z długością fali wzbudzenia i emisji dla nich charakterystycznych. Następnie można sklasyfikować typ komponentu, sięgając do danych literaturowych albo odpowiednich baz danych. Wyniki takie są bardzo przydatne i mówią wiele w kontekście badania składu materii organicznej. Jak każda metoda, także i ta ma swoje ograniczenia – niektórych frakcji fluorescencyjnych nie da się zidentyfikować z powodu nakładania się widma poszczególnych związków.

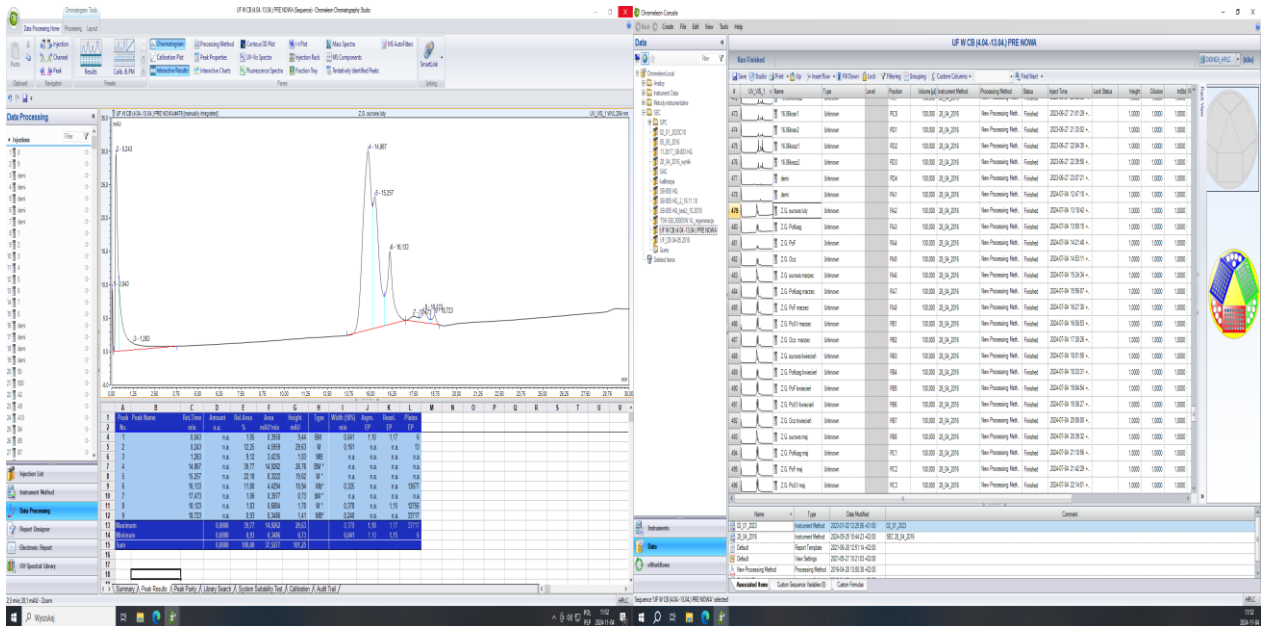
4.5. Rozkład wielkości cząstek

Chromatografia wykluczenia (SEC) lub HPSEC (wysokosprawna chromatografia wykluczenia) to metoda separacji bardzo przydatna do charakteryzowania zawartości substancji organicznych zawartych w próbce. Pozwala ona na identyfikację związków chemicznych i określanie zakresu ich mas molekularnych. Klasycznie dla metod chromatograficznych, próbka za pomocą eluentu przepuszcza się przez kolumnę wypełnioną złożem, w którym selektywnie zatrzymywane są cząstki o mniejszej masie, przez co dłużej pozostają w kolumnie, a jako pierwsze wymywane są te o największej masie cząsteczkowej. Dzięki detektorowi możliwy jest selektywny rozkład wielkości cząstek zawartych w badanej próbce. Podstawowy, najczęściej spotykany to detektor UV. Metoda ta jest bardzo często stosowana do charakteryzowania NOM ze względu na to, że znajomość rozkładu wielkości cząstek obecnych w wodzie surowej pozwala dobierać odpowiednie procesy jednostkowe do

jej oczyszczenia. Przykładowe chromatogramy z chromatografu HPLC z analizy SEC przedstawiono na rys. 4.5.1.



a)

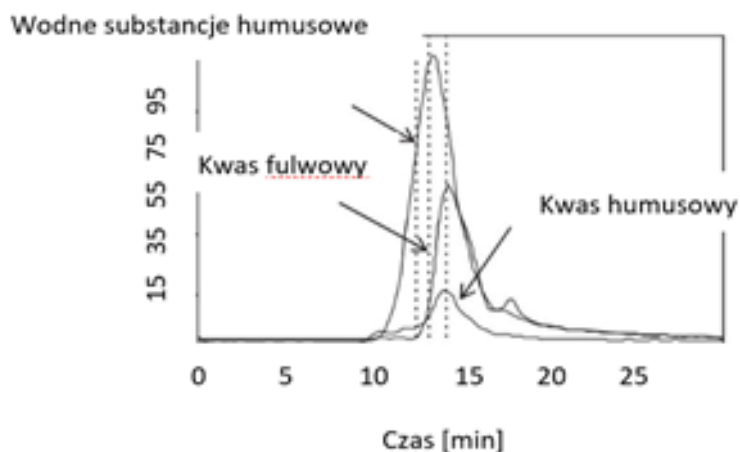


b)

Rys. 4.5.1. Przykładowy chromatogram: a) dane z chromatografu, b) oznaczenie próbki wody powierzchniowej dla analizy SEC

Analiza ta jest bardzo istotna ze względu na możliwość identyfikacji zagrożeń związanych z obecnością szkodliwych lub potencjalnie szkodliwych substancji, szczególnie

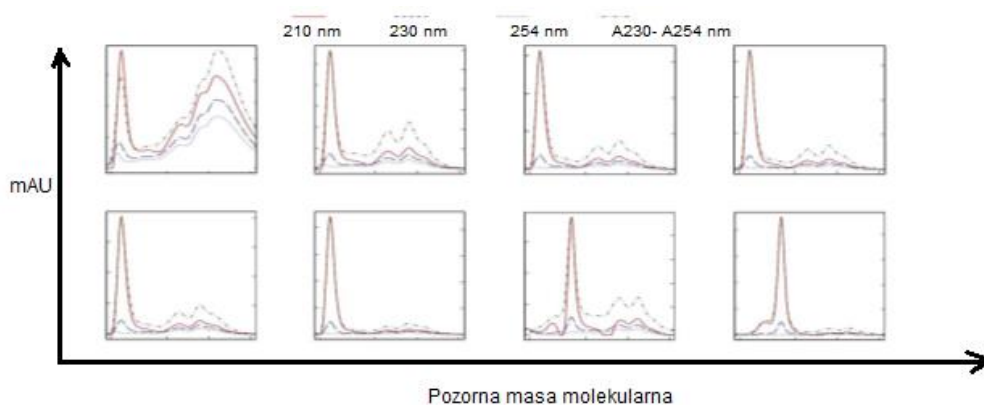
aromatycznych, dużych związków chemicznych, które mogą być prekursorami UPU i UPD. Kim i inni (2017) dzięki analizie HPSEC badali wpływ ozonowania i filtracji, którym poddane były różne frakcje NOM wpływające na powstawanie THM-ów i HAA. Stwierdzono, że usunięcie kwasów organicznych, głównie huminowych, powoduje powstawanie mniejszej ilości THM-ów i HAA [35]. W innych badaniach analizy SEC i HPSEC pozwoliły na ustalenie, że o ile cząstki o dużych masach zostają usunięte w procesach koagulacji i filtracji, to cząstki o małej masie molekularnej pozostają w wodzie oczyszczonej [36]. Dostępność chromatografów cieczerwych z różnymi rodzajami detektorów oraz możliwości połączenia z dodatkowymi elementami umożliwiają dokładną identyfikację i detekcję na coraz niższych poziomach oznaczalności. Połączenie HPLC z MS (detektorem masowym) pozwala na rozdział za pomocą chromatografii z równoczesnym oznaczaniem mas molekularnych. Klasyczna detekcja w nadfiolecie nie daje pełnego obrazu, ponieważ niektóre związki nie są w niej identyfikowane, dlatego czasami stosuje się sprzężenie układu chromatograficznego z analizatorem OWO. Bardzo różne badania dotyczące zawartości związków organicznych w wodzie są prowadzone za pomocą HPSEC. Hiszpańscy badacze analizowali wodę z naturalnego zbiornika Uzquiza pod kątem składu NOM. Wiadomo było, że w wodzie są głównie substancje fulwowe i kwasy humusowe, dzięki HPSEC oznaczono masy cząsteczkowe (rys. 4.5.2) [43].



Rys. 4.5.2. Rozkład wielkości cząstek dla substancji humusowych [43]

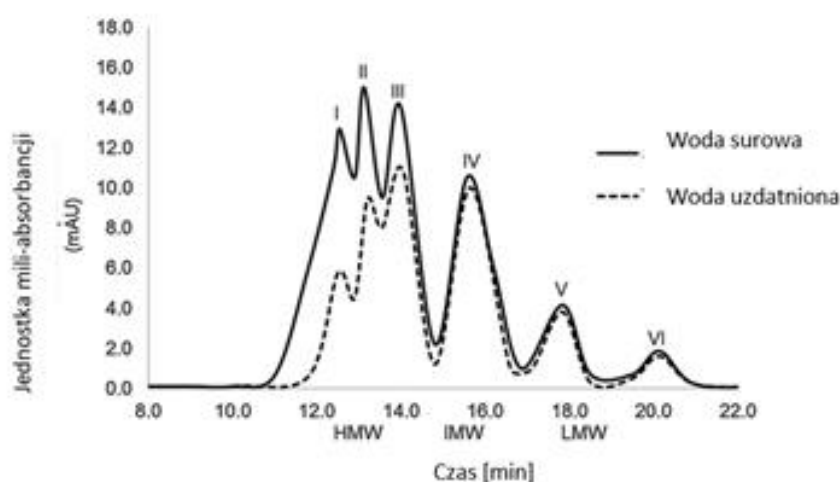
Seria artykułów Aryal i in (2015) [43] oraz późniejsza praca Hua i innych [43] dotyczące prekursorów UPD powstały dzięki analizom rozkładu wielkości cząstek. Zebrano wnioski dotyczące zależności między wielkością frakcji NOM a UPD.

Badania [36] prowadzone nad skutecznością procesów oczyszczania wody pod kątem analizy składu rozpuszczonej materii organicznej pozwoliły wysnuć wnioski, że detekcja przy różnych długościach fali może dawać szersze spojrzenie na skład NOM i nowe możliwości określania związków chemicznych zawartych w wodzie. Dodatkowa detekcja przy niższych długościach fali (210-230 nm) daje dodatkowe informacje o związkach organicznych zawierających formy azotowe (rys. 4.5.3).



Rys. 4.5.3. Porównanie profili wysokosprawnej chromatografii wykluczania wielkości w ultrafiolecie (HPSEC-UV), zmierzonych przy różnych długościach fal [36]

W wodzie surowej oznaczono podstawowe parametry, takie jak RWO, UV_{254} , barwa, SUVA. Następnie dzięki analizie HPSEC określono rozkład wielkości cząstek i wyodrębniono sześć charakterystycznych pików I, II – jako cząstki o dużej masie molekularnej, III, IV – o średniej, a V i VI – o dużej. Dzięki tym badaniom, także dla wody po dezynfekcji, ustalono wpływ wielkości cząstek na tworzenie UPD. Wyznaczono między innymi korelację między cząstkami o dużych masach a powstawaniem TTHM-ów (rys. 4.5.4) [44].



Rys. 4.5.4 Typowe chromatogramy HPSEC próbek wody surowej i po dezynfekcji. Duże masy cząsteczkowe (HMW), średnie masy cząsteczkowe (IMW), małe masy cząsteczkowe (LMW) [44]

5. Skuteczność procesów jednostkowych w usuwaniu substancji organicznych i ich charakterystyka

Obecność substancji organicznych o różnych właściwościach oraz występujących w różnych stężeniach w wodach naturalnych powoduje konieczność ich eliminacji z wody przeznaczonej do spożycia, co staje się coraz pilniejszą i wymagającą potrzebą. Stosowane metody ich usuwania powinny być optymalizowane w celu ograniczenia ryzyka związanego ze spożyciem wody. Konsekwencją tego są badania prowadzone na całym świecie, określające właściwości substancji organicznych usuwanych w jednostkowych procesach oczyszczania. Ze względów praktycznych konieczne staje się opracowanie procedur oceny skuteczności usuwania substancji organicznych na podstawie prostych analiz jakości wody, zwłaszcza w przypadku procesów jednostkowych stosowanych w oczyszczaniu wód powierzchniowych, wśród których powszechnie wykorzystuje się koagulację oraz adsorpcję. Literatura podaje, że metodami zapewniającymi skuteczną eliminację szkodliwych dla człowieka mikrozanieczyszczeń są: ozonowanie (60-90%), fotokatalityczne utlenianie z użyciem TiO_2 (>90%), koagulacja i filtracja (50-70%) oraz separacja membranowa (70-95%) [45].

5.1. Koagulacja i sedymentacja/flotacja

W procesie koagulacji z oczyszczanej wody przede wszystkim usuwa się związki organiczne i ich frakcje, mierzone jako: utlenialność, absorbancja UV_{254} , ogólny węgiel organiczny (OWO), rozpuszczony węgiel organiczny (RWO), biodegradowalny węgiel organiczny (BRWO) oraz przyswajalny węgiel organiczny (PWO). W koagulacji eliminowane są nie tylko naturalne, ale również antropogeniczne zanieczyszczenia organiczne, takie jak: detergenty, aldehydy, alkohole, fenole, chlorowane związki organiczne (ChZO), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), pestycydy oraz polichlorowane bifenyle (PCBs), perfluorowane substancje organiczne czy pestycydy [46]. Natomiast w odniesieniu do farmaceutyków na podatność ich usuwania w procesie koagulacji wpływa stopień hydrofobowości. Według Zwiernem i Frimmel [47] jest to proces zapewniający znaczne zmniejszenie stężeń farmaceutyków, a w innych badaniach [48] stwierdzono, że koagulacja nie ma wpływu na usuwanie z wody substancji czynnych stosowanych do produkcji farmaceutyków.

Stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych zwiększa się wraz z rosnącą ich masą cząsteczkową i stopniem aromatyczności [49]. W efekcie łatwiej są usuwane frakcje powodujące barwę, tj. kwasy humusowe, niż kwasy fulwowe, mające większy potencjał elektrokinetyczny. Spośród naturalnych substancji organicznych najgorzej eliminuje się małocząsteczkowe niejonowe i zasadowe frakcje hydrofilowe, a najlepiej – wielocząsteczkowe związki aromatyczne [50]. Koagulacja $Al_2(SO_4)_3$ zapewniła usunięcie 59% substancji organicznych o masie cząsteczkowej > 30 kDa, a zaledwie 7% o masie cząsteczkowej < 1 kDa [51]. Do oceny podatności substancji organicznych na usuwanie w procesie koagulacji wykorzystuje się specyficzną absorbancję UV (wskaźnik SUVA). Ze wzrostem jego wartości zwiększa się udział wielocząsteczkowych związków organicznych, które są dobrze usuwane w koagulacji. Przyjmuje się, że przy wartości SUVA większej od 4 m^2/g , w wodzie dominują substancje podatne na usuwanie w procesie koagulacji. O stopniu usuwania zanieczyszczeń organicznych decydują także rodzaj, liczba i pozycja grup funkcyjnych w tych związkach. Do uzyskania dobrych efektów usuwania zanieczyszczeń, wywołujących barwę wody wymagane są dawki koagulantów większe niż do zmniejszania mętności wody. O skuteczności eliminacji substancji organicznych z wody współdecyduje również rodzaj stosowanego koagulantu oraz substancji wspomagających.

Również wartość pH wody decyduje o stopniu dysocjacji związków organicznych, a ze wzrostem wartości tego parametru zwiększa się wymagana dawka koagulantu, zapewniająca skuteczną eliminację substancji organicznych - głównie humusów.

Badania porównawcze usuwania substancji humusowych z wody naturalnej wykazały większą skuteczność koagulantów wstępnie zhydrolizowanych niż siarczanu glinu w usuwaniu rozpuszczonej frakcji materii organicznej, a w szczególności tych o masie molekularnej 1,7-2,5 kDa [52]. Jak wykazali Han i inni [53], koagulacja zapewniła zmniejszenie stężenia prekursorów THM-ów, a w szczególności hydrofobowych kwasów, a w nieznacznym stopniu spowodowała obniżenie stężenia hydrofilowych kwasów. Te same badania potwierdziły przydatność procesu koagulacji w usuwaniu substancji o masie molekularnej większej od 5 kDa. Skuteczność usuwania substancji organicznych w procesie koagulacji, a w szczególności substancji humusowych i ich frakcji, zależy od wielu czynników, w tym warunków prowadzenia procesu oraz jakości oczyszczanej wody. Przykładowe wyniki badań prowadzonych na całym świecie przedstawia tabela 5.1.1. [46].

Tabela 5.1.1 Wyniki wybranych badań skuteczności usuwania substancji organicznych w procesie koagulacji [46]

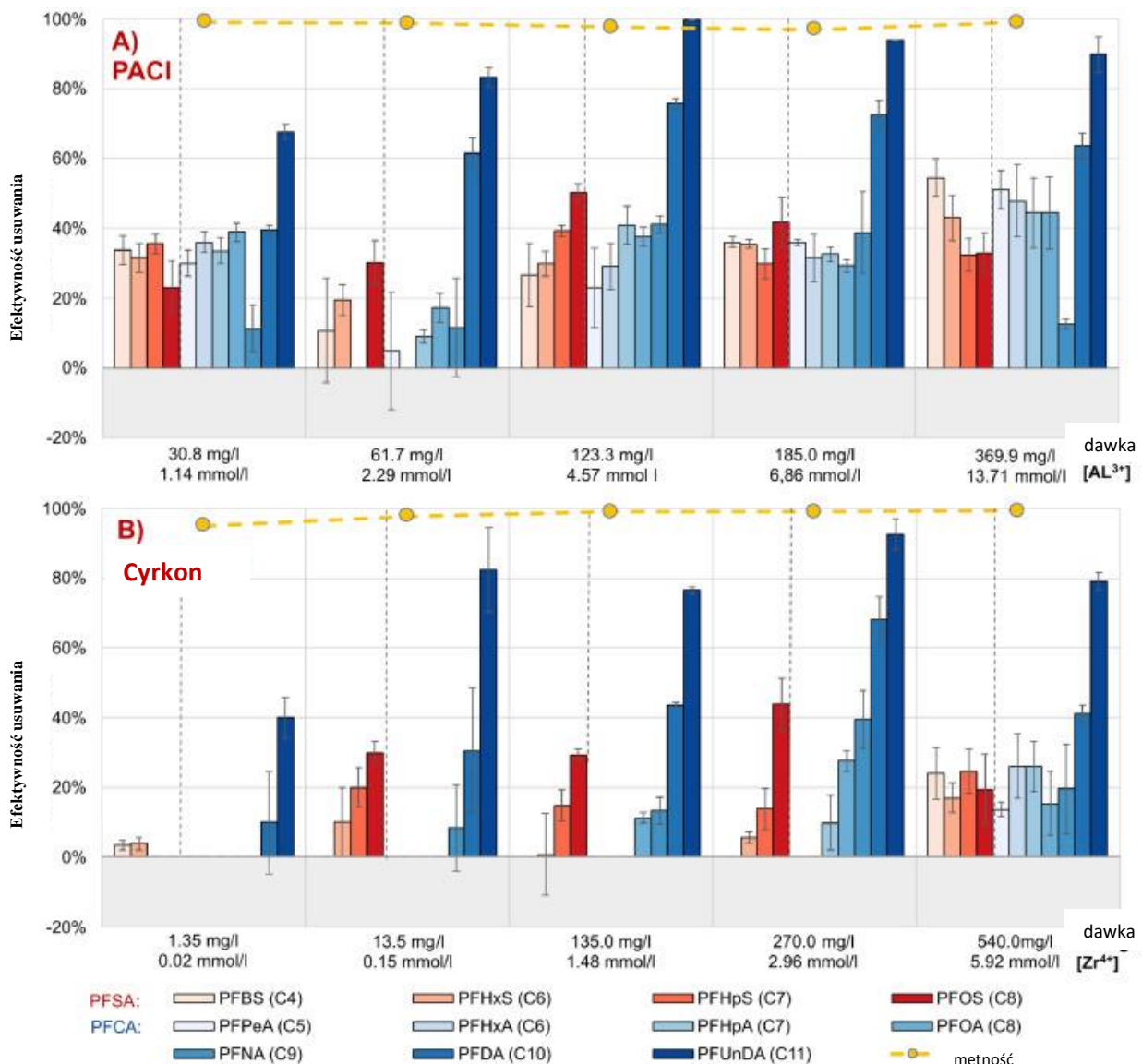
Składniki organiczne	Rodzaj wody i charakterystyka	Warunki procesu	Monitorowane parametry	Optymalna skuteczność usuwania	Inne wyniki
NOM	Woda z rzeki Xiaoquig (Chiny) Mętność: 6,2-9,44 NTU pH: 7,95-8,46 OWO: 3,90-4,55 mg/dm ³ UV ₂₅₄ : 0,067-0,073 cm ⁻¹	Koagulant: siarczan(VI) glinu Dawka: 5-50 mg/dm ³ pH: 4-9	Procent usuwania RWO i UV ₂₅₄ Tworzenie się i rozmiar kłaczków	Redukcja UV ₂₅₄ : 41,243,2% OWO: 43,2%	Optymalne pH: 7 i dawka koagulantu: 30 mg/dm ³ Tempo wzrostu kłaczków koagulantu: 65,1 μm/min Rozmiar kłaczków: 130,2 μm-108,3 μm
NOM	Woda ze zbiornika (UK) Mętność: 3,5 NTU OWO: 12,9 mg/dm ³ SUVA: 4,8 dm ³ /mg-m	Koagulant: siarczan(VI) glinu Dawka: 5-15 mg/dm ³ pH: 4-8 Czas reakcji: 30 min Szybkość mieszania: 30-200 rpm	RWO i mętność Tworzenie się i rozmiar kłaczków	Minimum OWO: 3 mg/dm ³ i 0,5 NTU, oba przy pH 5 i dawce 5 mg/dm ³	Optymalne pH: 5-6 dla trzech testów dawka koagulantu: 5,10,15 mg/dm ³ Tempo wzrostu kłaczków koagulantu: 520 μm/min Rozmiar kłaczków: 130,2 μm-108,3 μm

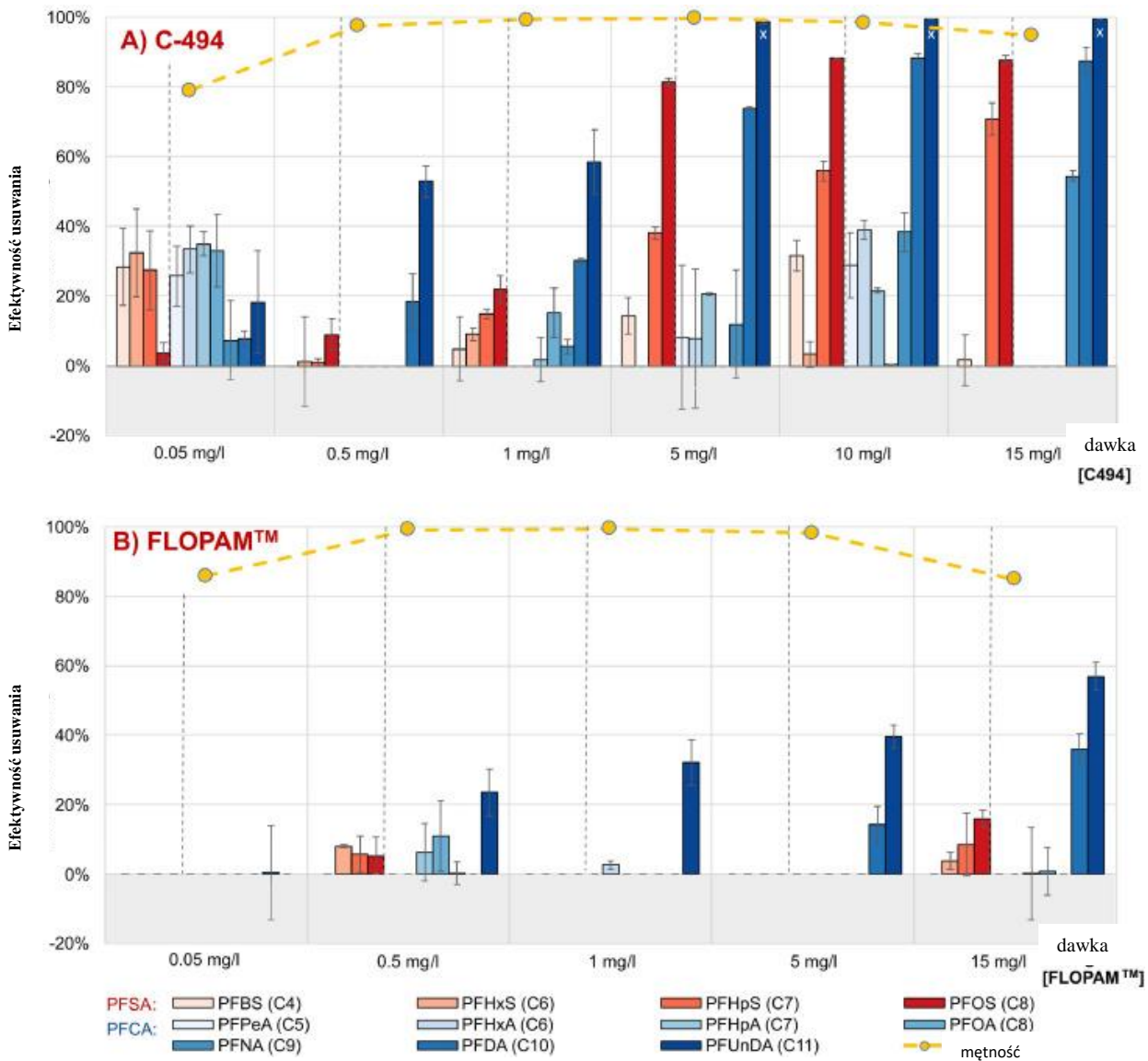
Materia organiczna glonów i substancje humusowe (HS)	Syntetyczny roztwór zawierający albuminę surowicy bydłowej, peptydy i białka z <i>M.aeuurginosa</i> i HS z torfu OWO: 8-13 mg/dm ³	Koagulant: siarczan(VI) glinu Dawka: 0,2-10 mg/dm ³ pH: 4-9 Czas reakcji: 15 min Szybkość mieszania: 50-200 rpm	pH, RWO, UV ₂₅₄ , resztkowy Al	Redukcja RWO 83% i HS 65%	Optymalna dawka koagulantu: 1,6 mg Al/dm ³ , pH: 5,5-6,2 Dodatek peptydów/białek z alg pozytywnie wpłynął na skuteczność usuwania HS, jednocześnie redukując dawkę koagulantu potrzebnego do procesu
Kwasy humusowe (HA)	Syntetyczna woda zawierająca HA Mętność: 15 NTU pH: 8,23-8,47 OWO: 3,9 mg/dm ³ UV ₂₅₄ : 0,45 cm ⁻¹	Koagulant: siarczan(VI) glinu Dawka optymalna: 2 mg/dm ³ Czas reakcji: 30 min Szybkość mieszania: 40-200 rpm	% usuwania RWO i UV ₂₅₄ Mętność Tworzenie się i rozmiar kłaczków	Redukcja UV ₂₅₄ 91,3% RWO 57,3% Mętność ustabilizowana na 1,02 NTU	Optymalna dawka koagulantu: 2 mg Al/dm ³ , potencjał Zeta: 14,3 mV Tempo wzrostu kłaczków koagulantu: 36,8 μm/min Rozmiar kłaczków: 141,6 μm-645,5 μm
NOM	Woda z rzeki Oulujoki (Finlandia) Całkowita zawartość NOM: 7,9-14,5 mgC/dm ³ Fracja hydrofobowa: 63-67%	Koagulant: Al(O ₂ CH) ₃ Dawka: 2-8 mg/dm ³ pH: 4-9 Czas reakcji: 45 min Szybkość mieszania: 20-400 rpm	OWO Usuwane lub inne frakcje NOM	We wszystkich prezentowanych hydrofobowe frakcje NOM były lepiej usuwane niż hydrofilowe	Optymalna dawka koagulantu: 4 mg/dm ³ , pH: 6

W procesie koagulacji usuwane są również substancje organiczne o mniejszej masie cząsteczkowej, w tym farmaceutyki, WWA czy perfluorowane alkaloidy. Ariza-Tarazona i in. [54] wykazali, że do usuwania mikroplastiku w procesie koagulacji skuteczniejsze są sole glinu niż żelaza, a dodatkowo wzrost skuteczności z 25% do 61% zapewniło dodanie, poza koagulantem, anionowego poliamidu.

Koagulacja pozwala również na skuteczną eliminację 16 najczęściej występujących w wodach naturalnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [55]. Największą skuteczność zapewniają koagulanty nieorganiczne, zarówno hydrolizujące, jak i wstępnie zhydrolizowane. Jak wykazali Matilainena i inni [56], wzrost skuteczność usuwania WWA

można uzyskać przez dodanie, poza koagulantem, anionowego poliamidu. Koagulacja jest również wskazywana jako proces umożliwiający usuwanie z wody pestycydów, co potwierdziły badania skuteczności usuwania czterech pestycydów w procesach koagulacji i sedymentacji [57]. Skuteczność ta sięgnęła od 39% dla tebuthiuronu do 99% dla atrazy. Zwiększenie efektywności usuwania tych mikrozanieczyszczeń można uzyskać przez włączenie procesu adsorpcji i/lub zaawansowanego utleniania. Również zanieczyszczenia z grup perfluorowanych alkaloidów i farmaceutyków są usuwane w procesie koagulacji, a skuteczność ich eliminowania zależy od stężenia początkowego, a przede wszystkim od właściwości tych substancji. Porównanie efektywności usuwania poli- i perfluorowanych substancji organicznych w procesie koagulacji różnymi koagulantami przedstawia rysunek 5.1.1.





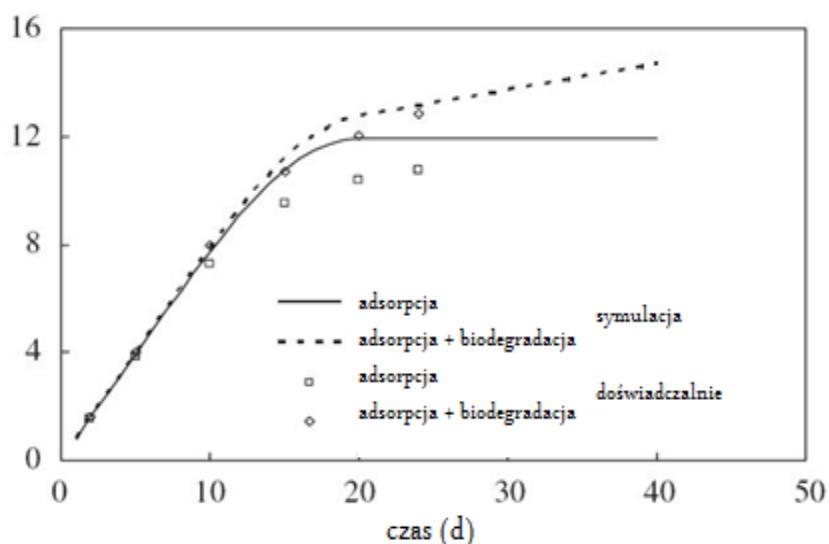
Rys. 5.1.1. Porównanie skuteczności usuwania PFAS z wody podczas koagulacji różnymi koagulantami [58]

Wśród farmaceutyków i substancji ochrony osobistej w procesie koagulacji skutecznie usuwane są tylko te występujące w największych stężeniach, tj. antybiotyki czy niesteroidowe substancje przeciwzapalne [60].

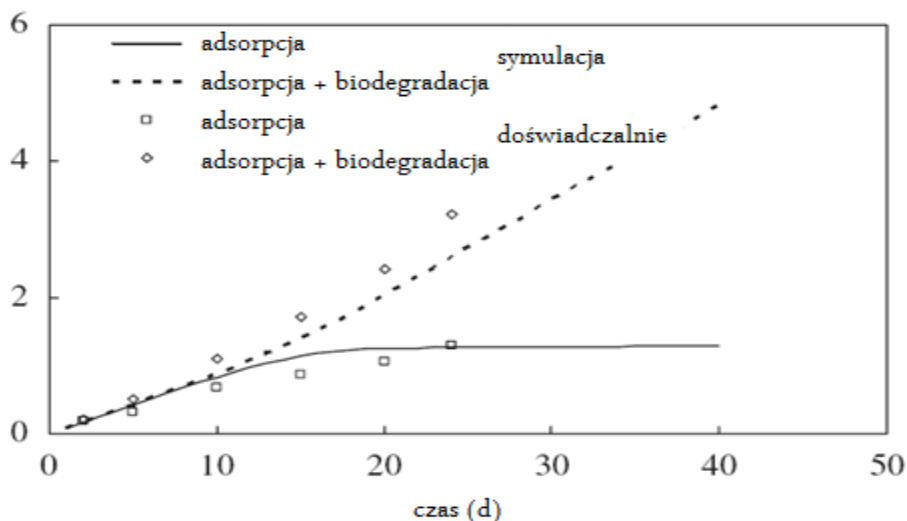
Koagulacja jest więc procesem pozwalającym na usunięcie substancji organicznych o bardzo zróżnicowanych właściwościach, w tym mikrozanieczyszczeń. Jednak do całkowitej eliminacji materii organicznej należy zastosować dodatkowe procesy, jak adsorpcja czy utlenianie chemiczne, a czasami procesy zaawansowanego utleniania.

5.2. Adsorpcja i biofiltracja

Adsorpcję na granulowanym węglu aktywnym oraz przez biologicznie aktywne złoża z GWA wskazuje się w literaturze jako najskuteczniejszą w usuwaniu z wody przeznaczonej do spożycia rozpuszczonych substancji organicznych, w tym mikrozanieczyszczeń. Proces ten wykorzystywany jest do usuwania naturalnej materii organicznej, prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji, zapewnienia stabilności biologicznej wody i eliminacji mikrozanieczyszczeń [31]. Skuteczność eliminacji poszczególnych frakcji substancji organicznych zależy od ich właściwości i stężenia, a jej zwiększenie można osiągnąć przez zastosowanie ozonowania przed tym procesem albo dzięki zapewnieniu rozwoju błony biologicznej na powierzchni węgla aktywnego [60]. Aktywność biologiczna mikroorganizmów zasiedlających powierzchnię węgla aktywnego wpływa na skuteczność i mechanizm eliminacji substancji organicznych z wody, tj. adsorpcji i biodegradacji. Udział adsorpcji i biodegradacji substancji organicznych zależy od ich właściwości oraz czasu trwania procesu, a więc wpracowania złoża. Jak wykazali Liang i inni [61], po wpracowaniu złoża proces adsorpcji jest wspomagany biodegradacją (rys. 5.2.1). Dotyczy to substancji wielkocząsteczkowych oraz hydrofobowych. Natomiast w przypadku występowania w wodzie substancji o małej masie cząsteczkowej, w tym produktów utleniania pośredniego, dominującym mechanizmem usuwania jest biodegradacja (rys. 5.2.2).



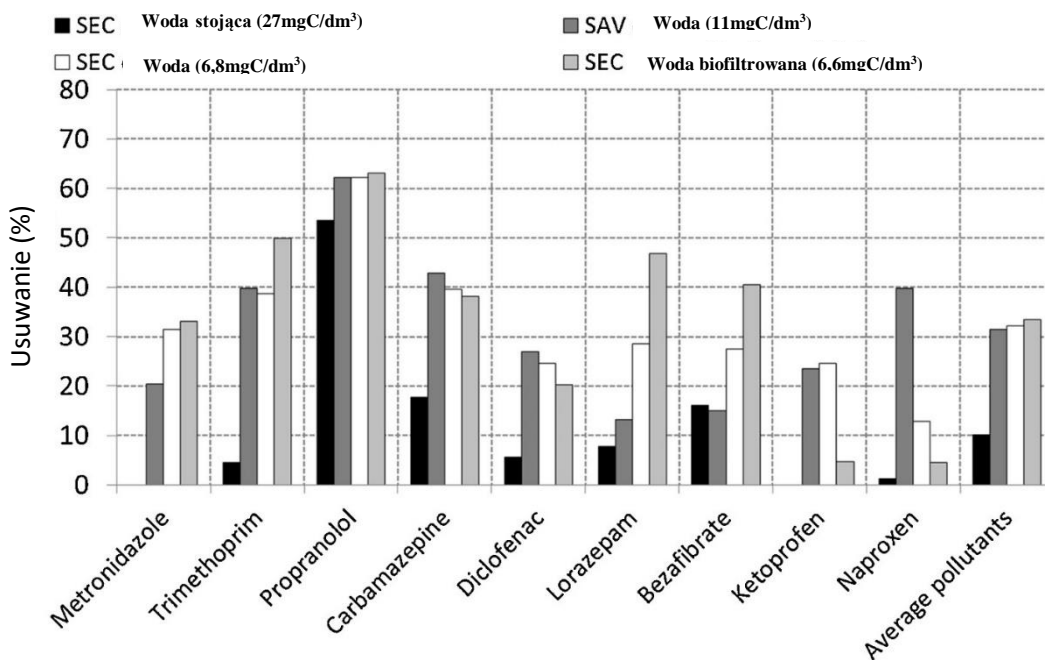
Rys. 5.2.1. Ilość usuwanych produktów ozonowania w wyniku adsorpcji oraz adsorpcji wraz z biodegradacją [17]



Rys. 5.2.2. Mechanizm usuwania produktów ozonowania wody [19]

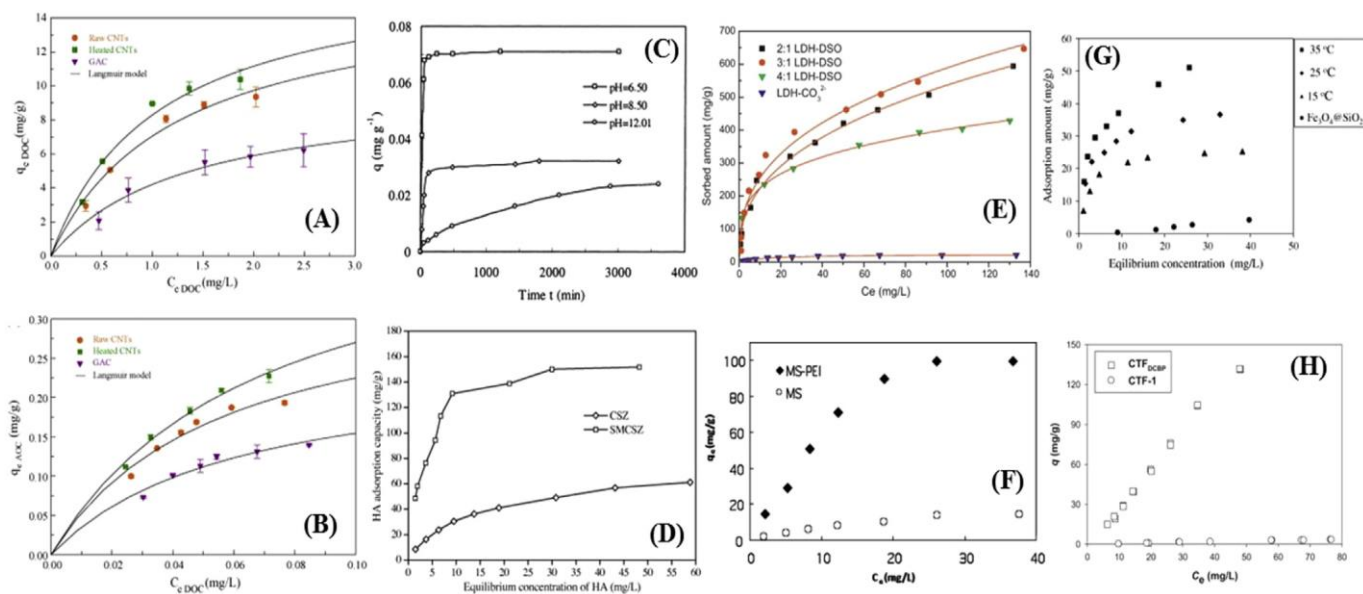
Do podobnych wniosków doszła Urszula Raczyk-Stanisławiak i inni [62] podczas badań dotyczących usuwania prekursorów biodegradowalnych substancji organicznych. Wyniki dowodzą, że wprowadzenie utleniania ozonem zwiększyło skuteczność usuwania związków organicznych. Obserwowanym wskaźnikiem był biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny, którego zawartość zmalała – przy 30-minutowym czasie kontaktu ze złożem – o 45%. Po ozonowaniu nastąpiło znaczne zmniejszenie absorbancji UV, co może świadczyć o rozpadzie struktur pierścieni aromatycznych i wysyceniu wiązań podwójnych w związkach organicznych [63]. Również do skutecznego usuwania farmaceutyków i EDCs, wykorzystywana jest adsorpcja na granulowanym węglu aktywnym, poprzedzona ozonowaniem [64].

Na rodzaj usuwanych zanieczyszczeń, zwłaszcza mikrozanieczyszczeń, wpływ ma zawartość w oczyszczanej wodzie innych substancji organicznych, mierzonych jako UV_{254} czy SUVA. Dla wielu mikrozanieczyszczeń stwierdza się wzrost skuteczności adsorpcji wraz ze wzrostem zawartości RWO w oczyszczanej wodzie (rys. 5.2.3.) [65].



Rys. 5.2.3. Wpływ stężenia RWO na skuteczność usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń [65]

Wśród usuwanych substancji organicznych dominują hydrofobowe, stanowiące większość naturalnej materii organicznej. Zasada ta dotyczy wszystkich stosowanych w oczyszczaniu wody sorbentów, w tym nanosorbentów węglowych (rys. 5.2.4.) [31].



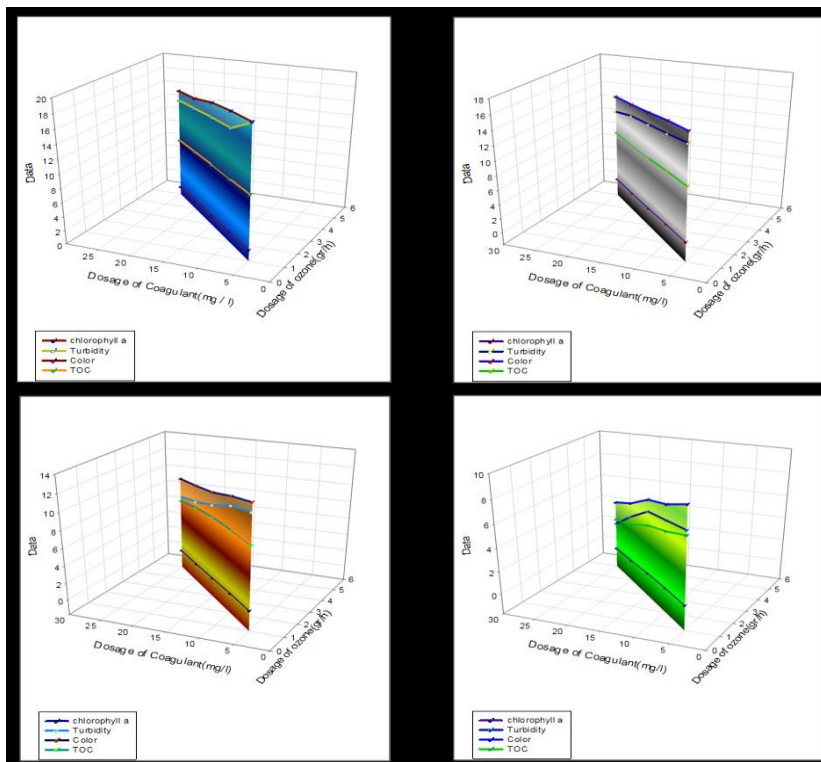
Rys. 5.2.4. Izotermy adsorpcji frakcji substancji organicznych na GWA i CNT [31]

Stwierdzone skuteczności usuwania wynoszą: od 28% do 87% – dla atrazyny i od 33% do 94% – dla alachloru, a ich wartość zależała od składu wody, a w szczególności zawartości rozpuszczonych substancji organicznych [66].

Właściwości substancji perfluorowanych i ich trwałość decydują o małej podatności na usuwanie w konwencjonalnych procesach oczyszczania wody powierzchniowej [67]. Dlatego do ich eliminacji wykorzystywane są procesy: adsorpcji i separacji membranowej [68]. Nie ma również jednoznacznych informacji odnośnie wpływu obecności substancji organicznych na ich współadsorpcję z PFAS. Jak wykazali Kothawala i in. [69], naturalna materia organiczna tworzy kompleksy z substancjami perfluorowanymi, formując cząstki o większej podatności na adsorpcję. Również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne najskuteczniej usuwane są w procesie adsorpcji na węglu aktywnym (90-99%).

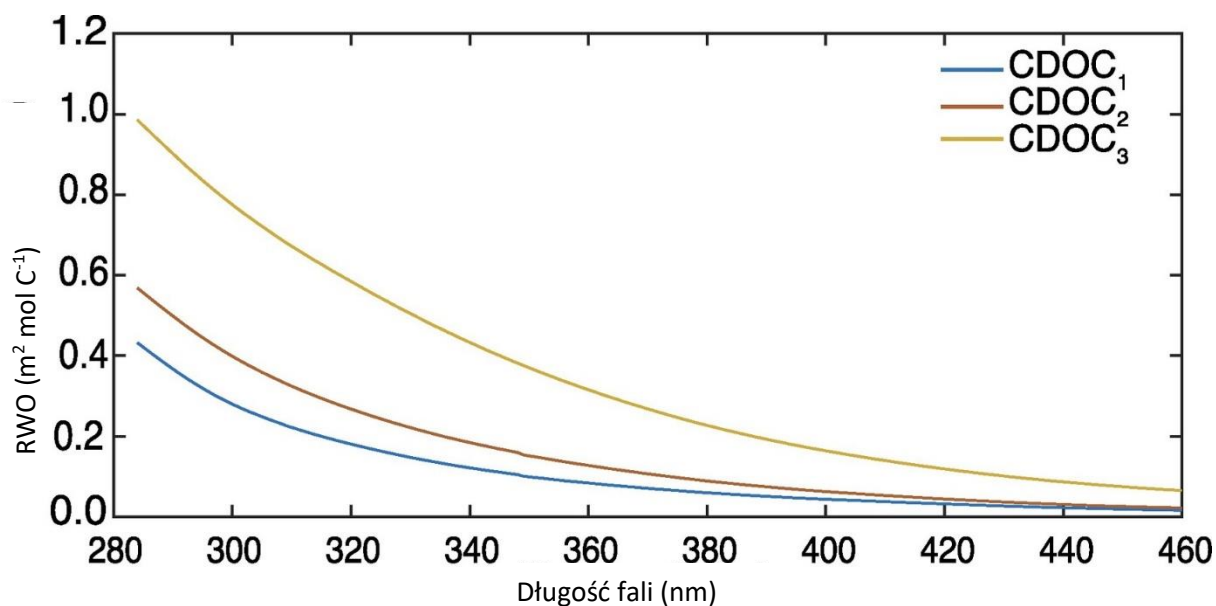
5.3. Utlenianie chemiczne i zaawansowane utlenianie

Proces utleniania chemicznego wykorzystywany jest zarówno do mineralizacji substancji organicznych, jak i do ich transformacji, prowadzącej do powstawania substancji o mniejszej masie molekularnej. Utlenianie wstępne stosuje się przede wszystkim z uwagi na zwiększenie skuteczności procesu koagulacji, a w tym celu najczęściej wykorzystuje się ozon, który nie powoduje powstawania chlorowanych substancji organicznych. Porównanie efektywności usuwania substancji organicznych i zmniejszenia barwy w wyniku ozonowania poprzedzającego koagulację przedstawia rysunek 5.3.1., który wskazuje na niewielki wpływ czasu kontaktu na wzrost skuteczności eliminacji substancji organicznych [70].



Rys. 5.3.1 Wpływ czasu kontaktu oczyszczanej wody z ozonem na skuteczność usuwania substancji organicznych podczas ozonowania wstępnego [73]

W innych badaniach stwierdzono natomiast zmniejszenie skuteczności koagulacji w usuwaniu substancji organicznych, wynikające z transformacji tych substancji w mniej podatne na koagulację. Jak wykazali Clark i inni [71], substancje organiczne mają różną podatność na utlenianie, które można określić na podstawie wartości SUVA (rys. 5.3.2.).



Rys. 5.3.2. Zależność pomiędzy RWO a SUVA dla trzech klas podatności substancji organicznych na utlenianie [71]

Proces wstępnego utleniania chemicznego jest powszechnie stosowany do dezaktywacji glonów i sinic, a jego skuteczność zależy od rodzaju i liczebności mikroorganizmów oraz rodzaju i dawki utleniacza. Badania przeprowadzone dla wody ze Zbiornika Sulejowskiego [72], w czasie intensywnego rozwoju glonów, dotyczyły stopnia usunięcia mikrocytyny LR z wody w procesach utleniania chemicznego. Mikrocytyna LR (MC-LR) wykazuje wysoką toksyczność i kancerogenność, dlatego musi być usuwana z wody przeznaczonej do picia. Wyniki badań wykazały, że przy stężeniu 0,77-5,42 mgMC-LR/m³ ujmowanej wody, zmniejszenie zawartości mikrocytyny LR wahało się w granicach 84,7-100 %, przy dawkach ditlenku chloru 1,7-2,8 gClO₂/m³, stosowanego do wstępnego utleniania i do dezynfekcji, oraz przy dawkach ozonu w zakresie 1,36-3,46 gO₃/m³. Utlenianie wstępne właściwym rodzajem i dawką utleniacza chemicznego zmniejsza podatność zawieszin pokoagulacyjnych na flotację i umożliwia separację tych zawieszin w procesie sedymentacji [73]. Jeśli zastosuje się za dużą dawkę ozonu, można się spodziewać, że nastąpi liza komórek bakteryjnych i uwolnienie ich zawartości do wody. Wstępne utlenianie powoduje jedynie dezaktywację mikroorganizmów, a nie zapewnia ich usunięcia oraz zaadsorbowanych na nich mikrozanieczyszczeń.

Badania przeprowadzone przez Łepkowskiego [74] dotyczyły wyboru miejsca zastosowania ozonu do utleniania chemicznego. Porównywano ozonowanie jednostopniowe (ozonowanie pośrednie) i ozonowanie dwustopniowe (ozonowanie wstępne i pośrednie). Ozonowanie jednostopniowe spowodowało obniżenie barwy o 93%, utleniałości o 56% i absorpcji w UV o 72%; natomiast ozonowanie dwustopniowe obniżyło barwę o 96%, utleniałość o 69% i absorpcję w UV o 80%. Zbadano również, czy korzystniej jest wprowadzać ozon przed czy po procesie koagulacji. Wyniki wskazały na większą efektywność dawkowania ozonu po procesie koagulacji, ponieważ można zastosować jego niższą dawkę. Badania wykazały także, że zastosowanie utleniania pośredniego wpływa korzystnie na działanie filtrów ze złożem węglowym, gdyż obniża stężenie OWO i powoduje wzrost zawartości BRWO, który znacznie przedłużył czas działania GWA.

Bardzo istotny aspekt skutków stosowania utleniania chemicznego, a w szczególności w celu dezynfekcji, stanowi potencjał tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji. Jest to również jedna z głównych przyczyn ograniczenia stosowania chloru do utleniania wstępnego i pośredniego. Tworzenie UPD wynika z obecności naturalnej materii organicznej, a w szczególności substancji humusowych [75]. Lin i inni [75] wskazują natomiast na glony, bakterie, aminokwasy czy białka jako prekursorzy UPD. Natomiast Dejaeger i inni [76] stwierdzili, że o ilości i rodzaju tworzonych UPD decydują właściwości substancji

organicznych obecnych w wodzie i interakcje pomiędzy nimi. Dlatego istotne jest usunięcie jak największej ilości substancji organicznych przed procesem dezynfekcji, który również wpływa na właściwości i formę występowania substancji organicznych [77].

W przypadku występowania w wodzie substancji organicznych niepodatnych na utlenianie oraz trudnych do usuwania w innych procesach jednostkowych, do oczyszczania wody stosuje się zaawansowane metody utleniania. Powszechne są procesy fotolityczne i fotokatalityczne. Zapewniają one bardzo skuteczną eliminację substancji organicznych, a ze względu na ich brak selektywności – włączenie tych procesów zapewnia usunięcie wszystkich frakcji związków organicznych, w tym mikrozanieczyszczeń [78]. Z uwagi na wysokie koszty procesy te nie są jednak powszechnie stosowane w konwencjonalnych układach oczyszczania wody.

5.4. Separacja membranowa

Ze względu na pogarszającą się jakość ujmowanych wód coraz częściej zachodzi konieczność stosowania zaawansowanych procesów oczyszczania wody, wśród których coraz popularniejsze są procesy separacji membranowej. Zapewniają one nieselektywne usuwanie zanieczyszczeń o określonej wielkości cząstek zawartych w wodzie. Najczęściej w tym celu stosuje się niskociśnieniowe procesy separacji membranowej, a rzadziej, w przypadku usuwania zanieczyszczeń specyficznych, nanofiltrację i odwróconą osmozę.

Mikrofiltracja i ultrafiltracja zapewniają usunięcie mikroorganizmów oraz koloidalnych substancji organicznych [79]. Jednak ich skuteczność oraz poziom foulingu membran zależy od rodzaju podczyszczania wody przed zastosowaniem membran. Rodzaj stosowanych procesów oraz reagentów wpływa na uzyskaną skuteczność usuwania NOM (tab. 5.4.1.).

Tabela 5.4.1. Wpływ metody podczyszczania wody przed niskociśnieniowymi procesami separacji membranowej na poziom eliminacji NOM i zmniejszenie foulingu membran [80]

Chemiczne dodatki	Dawka	Skuteczność usuwania NOM [%]	Stopień kontroli zanieczyszczeń ^a
Koagulacja chemiczna			
Sole Al	3,5 mg/dm ³ jako Al	34-53	3,2-4,0
Sole Fe	5-20 mg/dm ³ jako Fe	28-40	3,4-3,8
PACl	2,2-5,3 mg/dm ³ jako Al	33-38	1,15-2,05
PSI	9,8-22,8 mg/dm ³ jako Fe	53-82	1,5-3,5
PSA	3,16-4,72 mg/dm ³ jako Al	67-83	1,6-2,15
Utlenianie chemiczne			
Ozon	0,5-3,0 mg/dm ³ jako O ₃	<1-10	1,0-1,7
Chlor	2-11 mg/dm ³ jako Cl ₂	38-62	0,88-1,0
TiO ₂ fotokatalityczny	0,5-1,0 g/dm ³ jako TiO ₂	29 - 74	2,3 – 3,1

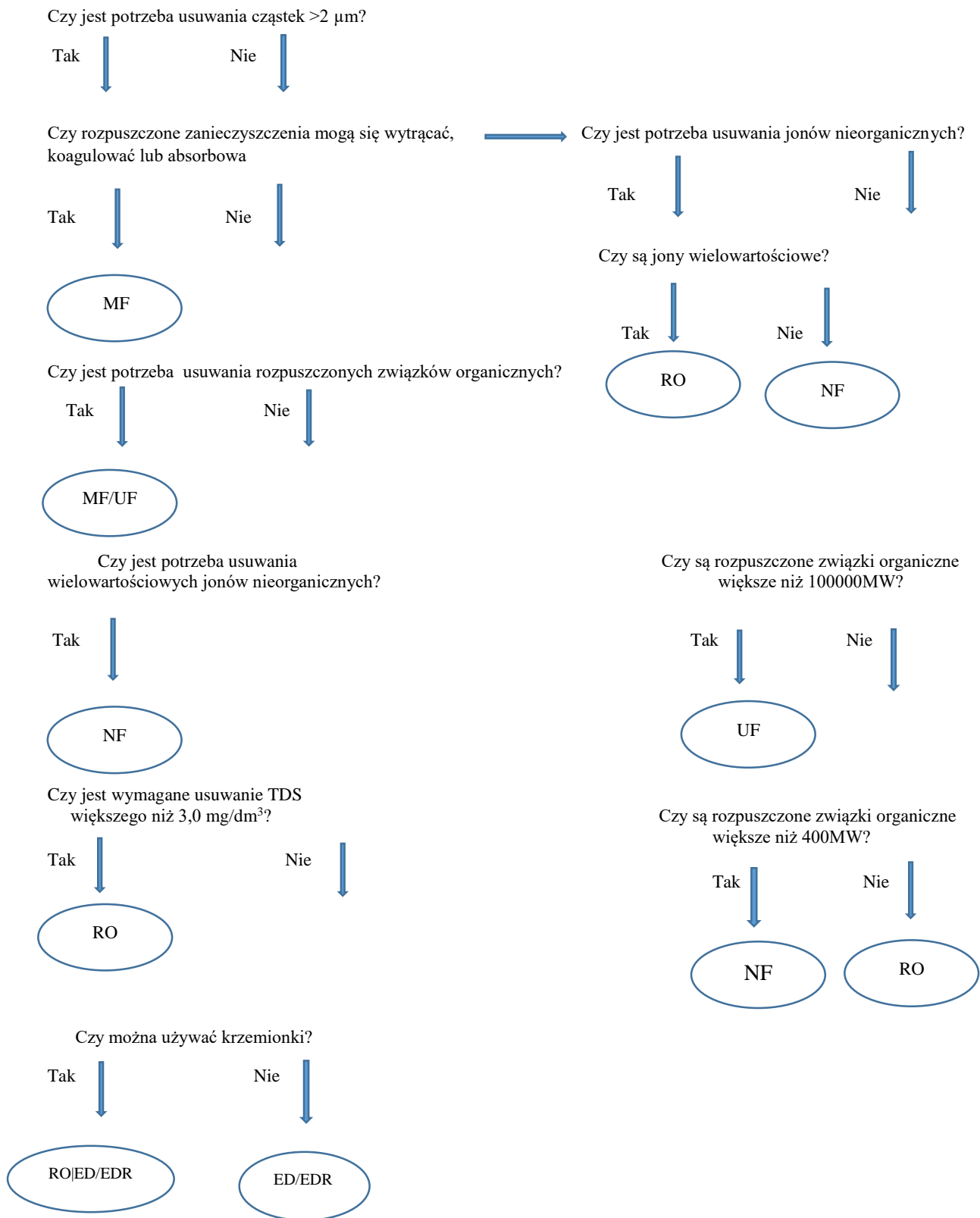
Wymiana jonowa MIEX żywica IRA958 żywica	2,5-15 cm ³ /dm ³ 8 cm ³ /dm ³	57-86 81	Około 1 Około 1
Adsorpcja na węglu aktywnym PAC GAC	10-500 mg/dm ³ 1,5 g/dm ³	10-98 11-46	0,8-1,8 3,0-5,5
Adsorpcja na tlenku mineralnym Hydrat żelaza Cząstki ogrzewanego tlenku żelaza Cząstki ogrzewanego tlenku glinu Polimer żelazowy	100 mg/dm ³ jako Fe 10-100 mg/dm ³ jako Fe 0,7-50 mg/dm ³ jako Al Około 30 mg/dm ³ jako Fe	22,4-22,9 21-74 15-46 21-23	1,69-1,84 >2,7 Około 6,0 1,35-1,59

NOM: naturalna materia organiczna, PACI: chlorek poliglinu, PSI: polikrzemian żelaza, PSA: polikrzemian glinu, GAC: granulowany węgiel aktywny

^a stopień kontroli zanieczyszczeń definiowany jako stosunek przepuszczalności membrany dla roztworu z zanieczyszczeniami i bez nich

Z uwagi na nieselektywny mechanizm usuwania substancji organicznych w procesach filtracji membranowej o skuteczności ich eliminacji decyduje rozkład wielkości cząstek oraz rozmiar porów membran. Dlatego rodzaj stosowanego procesu separacji membranowej do usuwania substancji należy dobierać na podstawie właściwości tych substancji oraz z uwzględnieniem materiału membrany. Schemat doboru metod usuwania substancji organicznej przedstawia rysunek 5.4.1.

Substancje humusowe i inne wielkocząsteczkowe substancje organiczne, zarówno hydrofobowe, jak i hydrofilowe, skutecznie usuwa się w niskociśnieniowych procesach [82]. Nanofiltracja i odwrócona osmoza są bardzo skuteczne w eliminacji pestycydów, a stwierdzana skuteczność sięga 90% w przypadku pestycydów o dużej masie molekularnej i małej rozpuszczalności w wodzie. Natomiast do usuwania farmaceutyków i EDCs również wykorzystuje się odwróconą osmozę i nanofiltrację, co wynika z małej masy molekularnej tych substancji [82]; potwierdzają to również badania prowadzone dla innych substancji [83]. Również cząstki mikroplastiku i nanoplastiku najskuteczniej eliminowane są w procesach separacji membranowej, a jej rodzaj zależy od wielkości i rodzaju występujących w wodzie polimerów [84].



Rys. 5.4.1. Schemat doboru procesu separacji membranowej do usuwania substancji organicznych [81]

CZEŚĆ BADAWCZA

6. Geneza badań

Wyniki analizy intensywności barwy, absorbancji UV czy OWO dostarczają ograniczoną wiedzę odnośnie zawartości substancji organicznych w badanej wodzie. Dlatego zaawansowane techniki pomiarowe, takie jak chromatografia gazowa, cieczowa, połączone z detektorem masowym, spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia fluorescencyjna mogą rozszerzyć informacje na temat NOM, ze szczególnym uwzględnieniem struktury związków w niej zawartych [47]. NOM pochodzi z gleby, resztek roślinnych i zwierzęcych a także z działalności człowieka. Jest więc zbiorem wielu związków zróżnicowanych pod względem chemicznym; to między innymi: kwasy hydrofobowe, związki o złożonej strukturze aromatycznej, aminy aromatyczne i alifatyczne, kwasy karboksylowe oraz polisacharydy, białka, aminokwasy, również substancje pochodzenia biologicznego, powstające podczas rozkładu obumarłej materii organicznej [43]. W przyrodzie istnieje wielka różnorodność substancji organicznych trafiających do wody, ponadto należą one do podstawowych prekursorów ubocznych produktów utleniania (UPU) lub dezynfekcji (UPD), które stanowią zagrożenie dla zdrowia konsumentów [32]. Konieczność zapewnienia bezpieczeństwa dostarczanej wody dodatkowo wymusza ścisłą kontrolę i monitoring jej składu, a w przypadku wód powierzchniowych – w szczególności substancji organicznych, w tym specyficznych i mikrozanieczyszczeń. Zawartość NOM ulega przemianom, a jej skład mocno zależy od warunków środowiskowych, w których ujmowana jest woda, dlatego rozwój metod charakteryzujących zawartość substancji organicznych pozwala dobrać sposób oczyszczania i aktualizować parametry zaprojektowanego układu technologicznego [32]. Ponadto zwiększają się wymagania analityczne dotyczące monitorowania wody. Dotyczy to zarówno nowych parametrów, ale także poziomów detekcji. Dla zakładu oczyszczania wody, który prowadzi analizy składu wody na każdym etapie jej oczyszczania, skomplikowana analityka wymaga dużych nakładów finansowych (droga aparatura, wykwalifikowany pracownik, materiały wzorcowe i referencyjne oraz części eksploatacyjne, a dodatkowo serwis i walidacja sprzętu). Jednocześnie należy podkreślić, że częstotliwość wykonywania analiz poszczególnych grup zanieczyszczeń organicznych wymagana prawem nie wystarcza do systematycznej kontroli poprawności realizacji procesów jednostkowych. Znajomość struktury związków organicznych często nie jest konieczna do optymalizacji procesów jednostkowych, a kompleksowa wiedza dotycząca występowania poszczególnych grup substancji organicznych

czy związków chemicznych nie jest możliwa do pozyskania lub wymagałaby bardzo dużych nakładów finansowych. Dlatego istotne staje się sprawdzenie istnienia zależności pomiędzy stężeniami cząstek o określonym zakresie masy molekularnej i właściwościami a wartościami podstawowych parametrów jakości wody, jak barwa czy absorbancja UV, które pozwoliłyby na optymalizację i kontrolę procesów oczyszczania wody, ograniczając nakłady finansowe na wykonywane analizy. Stwierdzenie takich zależności w odniesieniu do wód o różnej zawartości i właściwościach substancji organicznych umożliwiłoby monitorowanie technologii oczyszczania wód powierzchniowych na podstawie rutynowych i tanich pomiarów spektrofotometrycznych, w tym prowadzonych on-line. Nie zastąpią one analizy zawartości konkretnych związków organicznych, ale zapewnią szybką ocenę poprawności prowadzenia procesów i całych układów technologicznych. Dlatego zasadne było przeprowadzenie badań, których celem stanowiło określenie możliwości oceny właściwości usuwanych substancji organicznych w oparciu o standardowe pomiary oraz oceny poprawności realizacji procesów jednostkowych na ich podstawie.

7. Cel i zakres badań

Celem pracy było określenie możliwości oceny skuteczności usuwania substancji organicznych i oceny ich właściwości w jednostkowych procesach oczyszczania wody oraz całych układach technologicznych na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych. Do realizacji tego zadania określono cele szczegółowe:

- Określenie właściwości substancji organicznych występujących w różnych rodzajach wód powierzchniowych.
- Ocena skuteczności usuwania materii organicznej oraz właściwości tych substancji w wybranych procesach jednostkowych, realizowanych w różnych układach technologicznych.
- Ustalenie wpływu właściwości substancji organicznych obecnych w wodzie poddawanej procesom jednostkowym na ich przebieg i skuteczność.
- Wskazanie zależności pomiędzy wartościami pomiarów spektrofotometrycznych a zawartością substancji organicznych o określonej masie molekularnej w wodach naturalnych i po kolejnych procesach jednostkowych.

Zakres pracy obejmował:

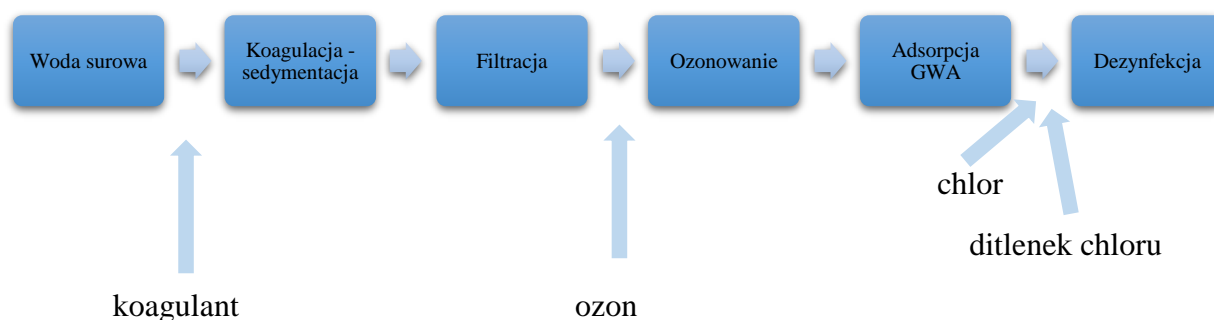
- Analizę skuteczności usuwania frakcji substancji organicznych w referencyjnym układzie oczyszczania wody powierzchniowej.
- Określenie zależności pomiędzy zmianami zawartości frakcji związków organicznych a wartościami pomiarów spektrofotometrycznych w układzie referencyjnym
- Weryfikację uzyskanych wyników w układach oczyszczania wód powierzchniowych ujmujących wody o różnej zawartości ogólnego węgla organicznego i właściwości substancji organicznych.
- Opracowanie wytycznych dotyczących oceny przebiegu procesów jednostkowych na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych.

8. Metodyka badań

8.1. Przedmiot badań

Badaniom poddano próbki wody powierzchniowej pochodzące z trzech zakładów oczyszczania wody, pobierane przed i po każdym ze stosowanych procesów jednostkowych. Pomimo ujmowania wody powierzchniowej, w każdym z analizowanych zakładów wykorzystywano różne sekwencje jednostkowych procesów oczyszczania wody powierzchniowej. Badania prowadzone były w skali technicznej, z uwzględnieniem sezonowej zmienności składu wód powierzchniowych.

Zasadniczą część uzyskanych rezultatów stanowią wyniki badań przeprowadzonych w ZOW 1 (referencyjnym), którego schemat w zakresie stosowanej technologii przedstawia rysunek 8.1.1.



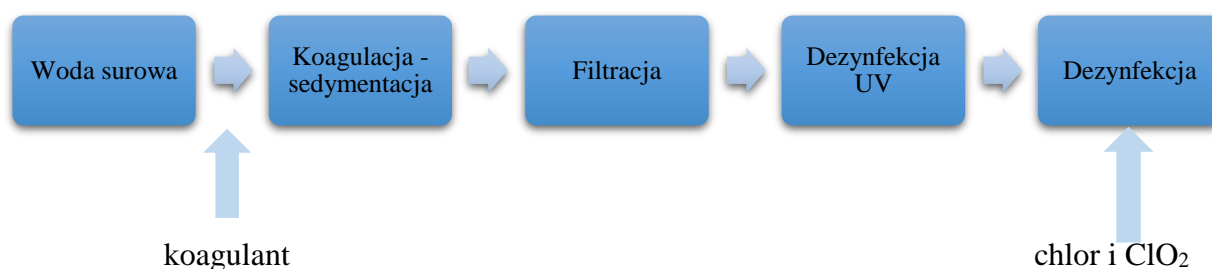
Rys. 8.1.1. Układ technologiczny oczyszczania wody w ZOW 1

W okresie badań w układzie tym stosowano dwa koagulanty do procesu koagulacji: ozon – do utleniania pośredniego oraz chlor i ditlenek chloru – do dezynfekcji. Zakresy stosowanych dawek środków chemicznych w okresie badań wynosiły odpowiednio dla:

- siarczanu glinu: od 2,1 do 5,4 [gAl/m³],
- polichlorku glinu: od 0,5 do 2,5 [gAl/m³],
- ozonu: od 0,5 do 54,3 [gO₃/m³],
- chloru: od 0,95 do 2,4 [gCl₂/m³],
- ditlenku chloru: od 0,0 do 0,8 [gClO₂/m³].

Koagulanty stosowane były naprzemiennie, tj. siarczan glinu – w okresie od wiosny do jesieni, a chlorek poliglinu – w okresie zimowym.

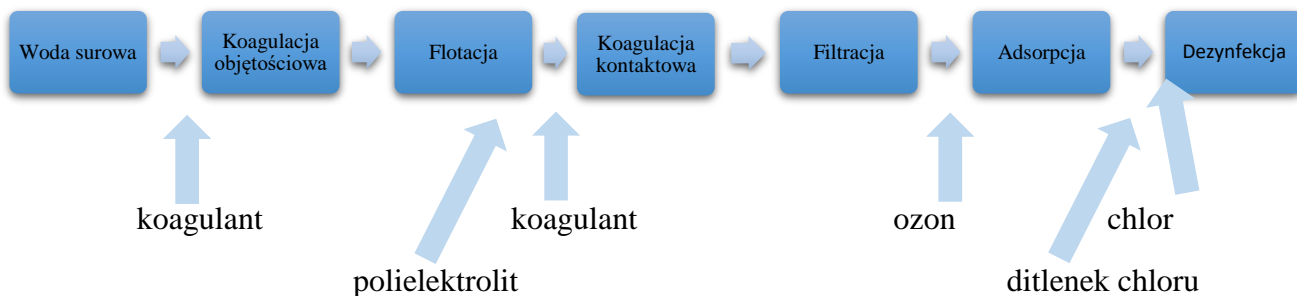
Liczba wyników zgromadzonych podczas badań prowadzonych dla ZOW 1 dała możliwość ich analizy statystycznej. Dla porównania i weryfikacji uzyskanych w tym zakładzie danych przeprowadzono badania weryfikacyjne dla dwóch kolejnych zakładów oczyszczania wody, co pozwoliło na określenie zakresu stosowalności tych wyników i zależności oraz przygotowania wytycznych do optymalizacji procesów jednostkowych. Schematy pozostałych dwóch układów technologicznych przedstawiono na rysunkach 8.1.2. i 8.1.3. Poniżej scharakteryzowano rodzaje i dawki reagentów chemicznych stosowanych w poszczególnych zakładach.



Rys. 8.1.2. Układ oczyszczania wody w ZOW 2

Dawki reagentów stosowanych w okresie badań mieściły się w zakresach:

- siarczan(VI) żelaza(III) – PIX 111: od 58,6 do 75,9 [gFe/m³],
- chlor: od 1,65 do 3,21 [gCl₂/m³],
- ditlenek chloru: od 0,0 do 1,5 [gClO₂/m³].



Rys. 8.1.3. Układ oczyszczania wody w ZOW 3

Dawki substancji chemicznych stosowanych do realizacji procesów jednostkowych mieściły się w zakresach:

- siarczan(VI) glinu (ALS): 6,9-10,6 [gAl/m³],
- wodorotlenek sodu 50%: 3,3-4,74 [g/m³],
- woda wapienna: 22,0-34,0 [g/m³],
- polielektrolit: 0,1-0,2 [g/m³],
- ozon: 0,85-2,2 [gO₃/m³],
- chlor: 0,8-0,9 [gCl₂/m³],
- ditlenek chloru: 0,32-0,35 [gClO₂/m³].

W zakładach 1 i 2 realizowana była koagulacja objętościowa z sedymentacją osadów pokoagulacyjnych. Natomiast w układzie 3 stosowano dwustopniową koagulację. Pierwszy stopień stanowiła koagulacja objętościowa z flotacją, a drugi – koagulacja kontaktowa w pulsatorach.

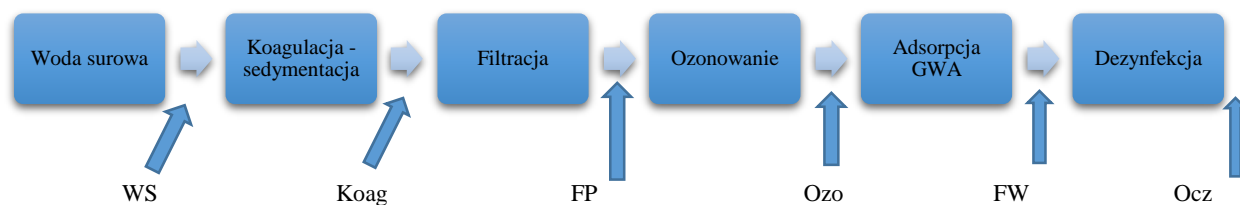
8.2. Sposób prowadzenia badań

Pierwszy przedstawiony zakład, ZOW 1, stanowił podstawę badań, dwa pozostałe służyły do weryfikacji uzyskanych zależności oraz weryfikacji ich przydatności w ocenie właściwości substancji organicznych usuwanych w jednostkowych procesach oczyszczania wody, co z kolei pozwoliło na optymalizację ich przebiegu w kontekście usuwania materii organicznej.

We wszystkich zakładach ujmowane były wody powierzchniowe, jednak charakteryzowały się one odmiennymi zawartościami i właściwościami materii organicznej. Dzięki temu wyznaczone zależności zostały potwierdzone dla różnych wód z odmiennymi substancjami organicznymi.

W ZOW 1 badania prowadzono w okresie pozwalającym na określenie wpływu zmienności sezonowej na przebieg procesów jednostkowych (dwa lata). Przedmiotem analiz były próbki wody surowej i po każdym z kolejnych procesów jednostkowych, przy czym lokalizację punktów poboru wody przedstawia rysunek 8.2.1. Dzięki temu możliwa stała się ocena skuteczności usuwania substancji organicznych i ich frakcji w każdym ze stosowanych procesów jednostkowych oraz właściwości usuwanych zanieczyszczeń.

W czasie prowadzenia badań w zakładzie okresowo prowadzone było ozonowanie pośrednie (rys. 8.2.1.), a na potrzeby analiz w sezonie wiosenno-letnim do wspomaganie dezynfekcji chemicznej zastosowano lampę niskociśnieniową. W tym okresie woda po adsorpcji (część strumienia oczyszczanej wody – 150 dm³/h) kierowano do przepływowej instalacji z lampą UV i poddawano dezynfekcji chemicznej chlorem.



Rys. 8.2.1. Lokalizacja miejsc poboru próbek wody w ZOW 1

Dla ZOW 2 i ZOW 3 zastosowano taki sam sposób pobierania próbek, a więc przed i po każdym z realizowanych procesów jednostkowych. Próbki w tych zakładach pobierane były tylko w okresie wiosenno-letnim, a więc przy największych poziomach zanieczyszczenia związkami organicznymi.

Skuteczność procesów jednostkowych została wyznaczona w odniesieniu do składu wody w wodzie dopływającej do poszczególnych procesów jednostkowych, a nie w odniesieniu do jakości wody surowej. Natomiast skuteczność całego układu technologicznego wyznaczono w odniesieniu do wody surowej i oczyszczonej (wprowadzanej do sieci wodociągowej).

8.3. Zakres i metody analityczne

W pobranych próbkach wykonywano pośrednie i bezpośrednie oznaczenia zawartości substancji organicznych; wszystkie powtórzenia przeprowadzono według takich samych wytycznych, stosując opisaną poniżej metodykę. Próbki analizowano, używając w każdej z metod kontroli wobec wzorca oraz zapewniając zbliżone warunki analityczne mimo różnego

czasu (w ciągu roku) pobierania wody. Próbkki były transportowane do laboratorium w warunkach termostatycznych.

Zakres analityczny obejmował analizę: OWO, RWO, BRWO, barwę 410, barwę 340, UV₂₅₄, UV₂₇₂, potencjał elektrokinetyczny i rozkład wielkości cząstek organicznych (SEC). Zastosowane metody badawcze były zgodne z obowiązującymi normami lub opracowane według własnej procedury (tab.8.3.1.), a szczegółowy opis poszczególnych metod przedstawiono poniżej.

Barwa 340

Oznaczenie wykonywano zgodnie z normą „Oznaczanie rzeczywistej barwy próbki wody z użyciem przyrządu optycznego, metoda odpowiednia do badania wody surowej i wody do picia oraz wody przemysłowej o niskiej barwie”. Wykorzystano spektrofotometr Shimadzu UV-1800 oraz kuwety szklane o długości drogi optycznej 5 cm. Pomiar wykonywano wobec próbki ślepej z wody demineralizowanej jako odniesienia.

Barwa 410

Oznaczenie wykonywano zgodnie z normą „Oznaczanie barwy rzeczywistej z użyciem przyrządów optycznych do badania absorbancji przy długości fali 410 nm”. Wykorzystano spektrofotometr Shimadzu UV-1800 oraz kuwety szklane o długości drogi optycznej 5 cm. Pomiar wykonywano wobec próbki ślepej z wody demineralizowanej jako odniesienia.

UV₂₅₄ i UV₂₇₂

Oznaczenia wykonywano zgodnie z normą „Oznaczanie zawartości rozpuszczonych związków organicznych w wodzie metodą spektrofotometrii w nadfiolecie”. Wykorzystano spektrofotometr Shimadzu UV-1800 oraz kuwety kwarcowe o długości drogi optycznej 5 cm. Pomiar wykonywano wobec próbki ślepej z wody demineralizowanej jako odniesienia.

OWO i RWO

Oznaczenia wykonywano zgodnie z normą „Wytyczne oznaczenia ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)”. Wykorzystano analizator TOC firmy Shimadzu, który określa całkowitą zawartość węgla w próbkach wodnych. Działa w oparciu o utlenianie w podwyższonej temperaturze na katalizatorze platynowym i detekcję w podczerwieni. Wykrywanie ditlenku węgla odbywa się za pomocą detektora, do analizatora podłączona jest butla z gazem (sprężony tlen 4,5 [99,995%]), a piec nagrzewa się do 680°C. Próbkki przed oznaczeniem zostały zakwaszone kwasem solnym 1+1, a próbki na RWO – przesączone przez sączonek membranowy o średnicy porów 0,45 µm.

BRWO

Oznaczenie wykonano zgodnie z opracowaną procedurą własną: do butelki z doszlifowanym korkiem o pojemności 125 cm³ dodano 5 cm³ osadu zawierającego mikroflorę charakterystyczną dla analizowanej zlewni, następnie wypełniono badaną próbką, tak aby nie pozostał pęcherzyk powietrza. Butelkę z tak przygotowaną próbką inkubowano w temperaturze 20°C przez 5 dób, mieszając co 24 h±2 h. Po wyznaczonym czasie oznaczono w próbce RWO tak, jak opisano powyżej. Jako zawartość BRWO przyjęto ubytek rozpuszczonego węgla organicznego – przyswojonego przez mikroorganizmy.

Potencjał elektrokinetyczny

Oznaczenia wykonywano zgodnie z normą Standarts methods. Wykorzystano analizator Zetasizer Nano Series firmy Malvern, próbkę za pomocą strzykawki umieszczano w specjalnej kuwecie przeznaczonej do urządzenia; zgodnie z instrukcją i oprogramowaniem wykonywano pomiar. Wyniki uzyskiwano w trzech powtórzeniach, jeśli nie odbiegały od siebie znacząco (różnica mniejsza niż 10%); prezentowano je jako średnią arytmetyczną. W przeciwnym razie pomiar wykonywano ponownie.

Analiza rozkładu wielkości cząstek metodą chromatografii wykluczenia SEC

Oznaczenie wykonano zgodnie z opracowaną procedurą własną: metodą chromatograficzną z wykorzystaniem chromatografu cieczowego UltiMate 3000 Dionex, wyposażonego w detektor DAD. Wyniki analizowano przy detekcji 254 nm. Zastosowano kolumnę polimerową Shodex OHpak SB-803 HQ o rozmiarach cząstek 13 µm i wymiarach 8x300 mm oraz prekolumnę Shodex, OHpak SB-G 6B, 10 µm, 6x50 mm. Temperaturę kolumny i prekolumny ustawiono na 35°C. Jako fazę mobilną zastosowano octan sodu 10 mmol z korektą pH do wartości 7,0 za pomocą kwasu octowego. Eluent przefiltrowano przez sącze membranowy 0,2 µm. Objętość nastrzyku to 100 µl, prędkość przepływu – 0,5 ml/min; czas trwania analizy – 30 min. Próbki wody poddawane analizie filtrowano przez sącze membranowy o średnicy porów 0,45 µm.

Wyniki prezentowano jako zależność czasu wymywania z kolumny (czasu retencji) od intensywności mAU. Kalibrację wykonano przy użyciu polistyrenosulfonianowych soli sodowych (PSS, American Polymer Standards Corporation) o masach cząsteczkowych: 891, 1600, 3420, 7420, 15650 i 29500 Da. Następnie wyznaczono zależność wielkości cząstek od czasu retencji oraz zależność w funkcji stężenia (mg/dm³) dla poszczególnych wielkości cząstek, do ich interpretacji wzięto pod uwagę powierzchnię piku.

Prezentowano również zależności potencjału [mAU], czyli milijednostek absorbancji od czasu retencji [min] jako klasyczne wykresy chromatograficzne. Na wykresach piki pojawiające się w odpowiednim czasie wymywania z kolumny odpowiadają cząsteczkom o określonej masie molekularnej.

Widmo 3-D absorbancji UV

Trójwymiarowe widma fluorescencji danej próbki dostarczają informacji na temat jej właściwości chemicznych. Fluorescencja 3-D jest trójwymiarowym wykresem konturowym, który uzyskano na podstawie stałej prędkości skanowania i zmiennej długości fali wzbudzenia (Ex) i emisji (Em) w ustalonym odstępnie czasu. Zastosowany w analizatorze detektor DAD-3000 umożliwił zapis pola 3D, zbierając wszystkie długości fali jednocześnie. Analiza jakościowa polegała na identyfikacji komponentów i dalej – na porównywaniu ich do wykonanych standardowych analiz SEC. Granice długości fal wzbudzenia i emisji świadczą o występowaniu w próbkach konkretnych komponentów, np. kwasów humusowych. W charakterystyce NOM scharakteryzowano głównie kwas humusowy, kwas fulwowy, kwasy alkaliczne i aminokwasy (tryptofan, tyrozyna fenyloalanina). Szukanie podobieństw do standardowych widm wymienionych związków pozwoliło na określenie zawartości tych komponentów w danej próbce. Dzięki temu oszacowano proporcje pomiędzy zawartościami związków frakcji hydrofobowej, pośredniej lub hydrofilowej.

Analiza statystyczna

Analizie statystycznej poddano wyniki badań próbek wody z ZOW 1 oraz ze wszystkich analizowanych zakładów łącznie. Uzyskane zależności oraz dane dotyczące regresji liniowej uznano za wiążące, jeżeli poziom ufności był większy od 95%.

Tabela 8.3.1. Zakres analityczny i stosowane metody

Oznaczenie	Jednostka	Technika pomiarowa	Norma
Barwa 340	mg/dm ³	Metoda spektrofotometryczna	Oznaczanie barwy rzeczywistej EN-ISO 7887:2011 Metoda B
Barwa 410	mg/dm ³	Metoda spektrofotometryczna	Oznaczanie barwy rzeczywistej EN-ISO 7887:2011 Metoda C
UV ₂₅₄	m ⁻¹	Metoda spektrofotometryczna	Oznaczanie zawartości rozpuszczonych związków organicznych PN-84-C-04572

UV ₂₇₂	m ⁻¹	Metoda spektrofotometryczna	Oznaczanie zawartości rozpuszczonych związków organicznych PN-84-C-04572
Ogólny węgiel organiczny (OWO)	mg/dm ³	Metoda termiczna	Oznaczanie ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) PN-EN 1484:1999
Rozpuszczony węgiel organiczny (RWO)	mg/dm ³	Metoda termiczna	Oznaczanie ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) PN-EN 1484:1999
Potencjał elektrokinetyczny	mV	Metoda potencjometryczna	Standarts methods-woda
Wielkość cząstek (SEC)		Chromatografia cieczowa	Procedura własna
Biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny (BRWO)	mg/dm ³	Zmodyfikowana metoda Van der Kooji	Procedura własna

9. Wyniki badań

9.1. Analiza zawartości substancji organicznych i ich zmian w ZOW 1

Analizy zmian zawartości substancji organicznych i ich frakcji przeprowadzono oddzielnie dla każdego z jednostkowych procesów oczyszczania wody, dokonując oceny właściwości tych substancji oraz zależności pomiędzy wartościami parametrów jakości wody, ich zmianami oraz skutecznościami ich eliminacji w procesach jednostkowych. .

9.1.1. Koagulacja objętościowa

Pierwszym analizowanym procesem dla ZOW 1 była koagulacja objętościowa. Woda dopływająca to woda surowa z rzeki. Zestawienie wyników analiz próbek wody surowej pobieranej w ciągu roku prezentują tabele 9.1.1. i 9.1.2.

Tabela 9.1.1. Zakresy i średnie wartości wskaźników jakości wody surowej z ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	Potencjal	SUVA	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀	Udziały w OWO	
											RWO	BRWO
Jednostka	mgC/dm ³	mgC/dm ³	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	mgC/dm ³	m ⁻¹	m ⁻¹	mV			%	%
min	3,39	2,90	8,33	6,13	0,30	7,17	5,81	-14,20	1,90	1,04	70,68	7,23
max	4,79	4,53	16,92	11,29	1,39	11,74	9,61	-10,20	3,61	1,19	99,81	35,43
średnia	4,15	3,75	12,15	8,68	0,82	9,64	7,82	-11,76	2,60	1,12	90,63	19,91

Tabela 9.1.2. Zakresy i średnie wartości oraz udziały substancji organicznych o różnej masie molekularnej dla wody surowej w ZOW 1

Ozn	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	suma frakcji	Udział frakcji			
						stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	Stęż <0,15 kDa
Jednostka	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%	%	%
min	1,24	1,90	0,44	0,11	5,96	17,35	29,19	5,09	1,12
max	4,33	5,78	3,57	0,48	11,32	52,61	53,48	32,50	7,05
średnia	2,85	3,70	1,70	0,27	8,53	33,50	43,11	20,02	3,37

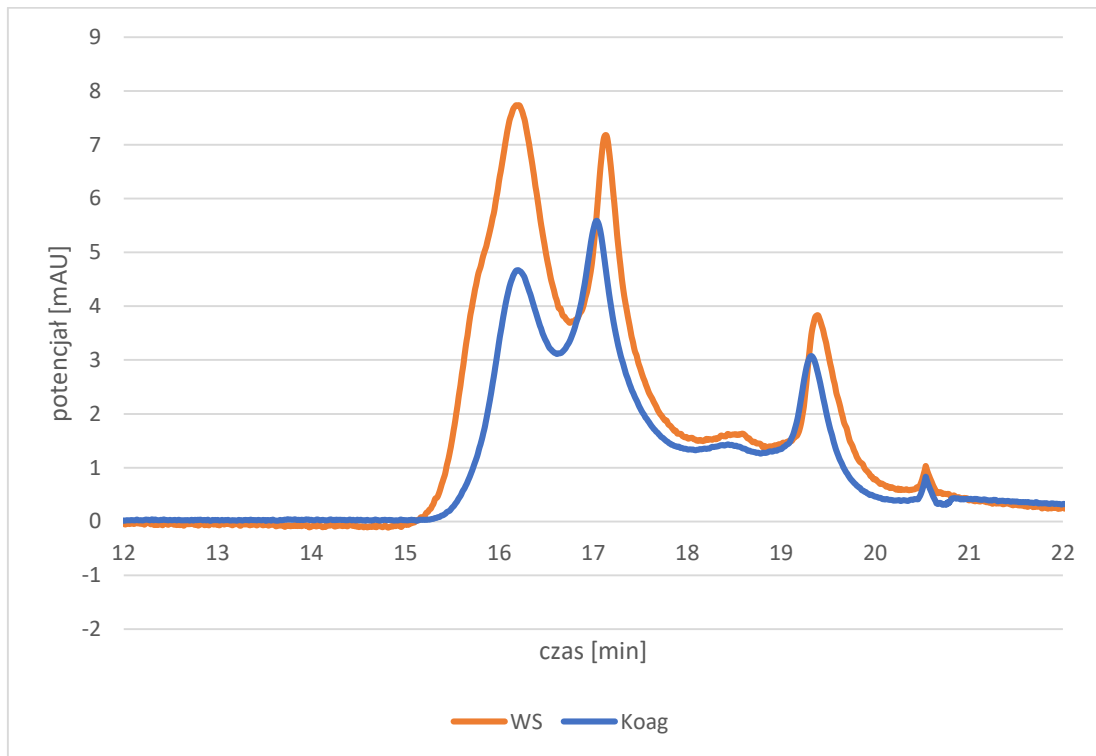
Woda surowa charakteryzowała się małą, jak na wodę powierzchniową, zawartością substancji organicznych, wśród których dominowała frakcja rozpuszczona, stanowiąca średnio 90,63%, a frakcja biodegradowalna stanowiła od 10,3% do 30,6% RWO. Jednocześnie należy zauważyć, że obecne w wodzie rozpuszczone substancje organiczne charakteryzowała mała masa molekularna (rys. 9.1.1, 9.1.2 i tab. 9.1.2.), czego konsekwencją była mała intensywność barwy i mała wartość absorbancji w UV₂₅₄ oraz U₂₇₂. Wartości wskaźników określających zawartość substancji organicznych wskazują na małą ich podatność na usuwanie w procesie koagulacji, a dowodzi tego zakres wartości specyficznej absorbancji UV (tab. 9.1.1.).

Dominację substancji organicznych o małej masie molekularnej potwierdza rozkład wielkości cząstek w próbkach wody przed i po koagulacji, natomiast niewielkie zmiany stężeń poszczególnych frakcji materii organicznej (rys. 9.1.1.) wskazują na przydatność wartości SUVA w ocenie podatności na usuwanie substancji organicznych w procesie koagulacji.

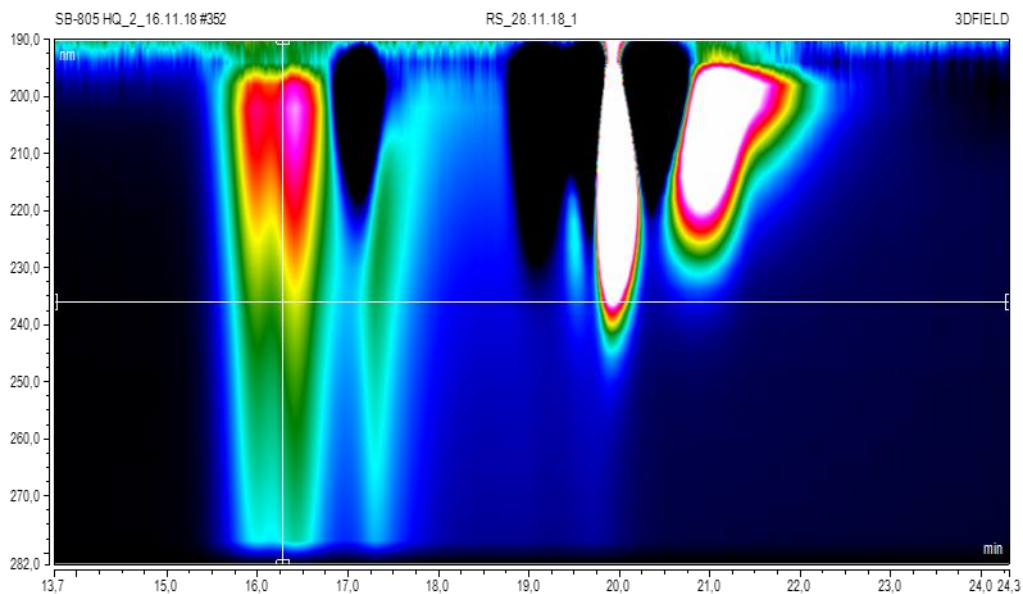
W wodzie obecna była frakcja biodegradowalna, której udział w rozpuszczonym węglu organicznym nie przekroczył 35%. Taka zawartość BRWO również świadczy o obecności znacznej ilości substancji o małych masach molekularnych, niepodatnych na usuwanie w procesie koagulacji.

Jednocześnie analiza widma 3D dowodzi, że w wodzie surowej obecne były (rys. 9.1.2.) kwasy humusowe i kwasy fulwowe. Identyfikacji substancji organicznych i ich pochodzenia

dokonywano na podstawie analizy porównawczej z wzorcowymi widmami prezentowanymi w literaturze [43] (rys. 9.1.3.).

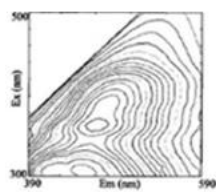
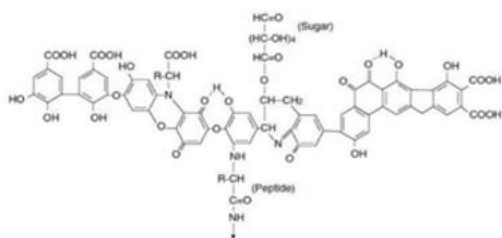


Rys. 9.1.1. Rozkład wielkości cząstek w wodzie surowej (WS) i po procesie koagulacji (Koag)

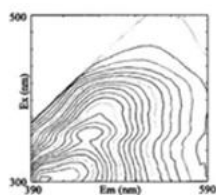
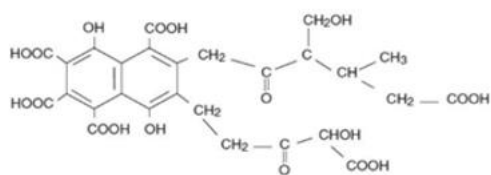


Rys. 9.1.2. Widmo 3D wody surowej układu 1

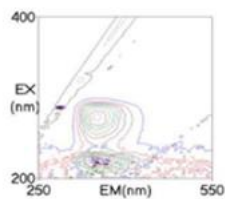
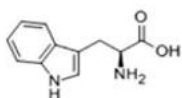
Kwas humusowy



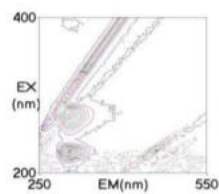
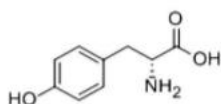
Kwas fulwowy



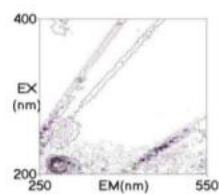
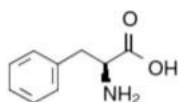
Tryptofan



Tyrozyna

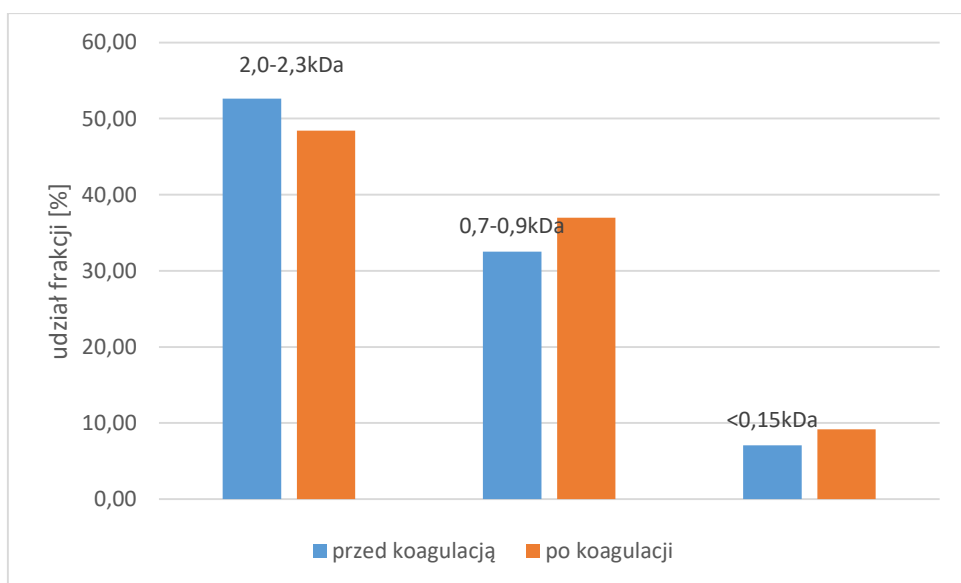


Fenylalanina



Rys. 9.1.3. Widma 3D dla substancji wzorcowych [43]

Zmniejszenie zawartości substancji organicznych (tab. 9.1.3. i 9.1.4) potwierdza małą ich podatność na usuwanie w procesie koagulacji. W największym stopniu usuwane były substancje o największej masie cząsteczkowej, czego konsekwencją stał się wzrost udziału substancji o masie cząsteczkowej 0,7-0,9 kDa w próbkach po koagulacji (rys. 9.1.4.). W efekcie nastąpiło również zmniejszenie intensywności barwy i absorpcji UV, proporcjonalne do skuteczności usuwania substancji o dużej masie cząsteczkowej.



Rys. 9.1.4. Średnie udziały frakcji substancji organicznej przed i po procesie koagulacji

Tabela 9.1.3. Zestawienie zakresów i średnich wartości zmiany parametrów jakości wody przed i po procesie koagulacji w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjal	stęż 2,0- 2,3 kDa	stęż 1,3- 1,5 kDa	stęż 0,7- 0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	SUV _a	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀
min	0,11	0,14	2,62	1,67	-0,30	1,58	1,27	-5,71	0,20	0,07	-0,06	-0,05	0,12	-0,21
max	1,11	1,02	6,46	3,84	0,71	3,56	2,92	-1,37	2,20	3,18	0,95	0,21	0,69	-0,03
średnia	0,66	0,56	4,23	2,62	0,10	2,46	2,00	-3,77	0,72	0,90	0,27	0,01	0,33	-0,08

Tabela 9.1.4. Zestawienie zakresów i średnich skuteczności usuwania związków organicznych w procesie koagulacji w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjal	stęż 2,0- 2,3 kDa	stęż 1,3- 1,5 kDa	stęż 0,7- 0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	SUV _a	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
min	2,76	3,30	24,46	20,30	-40,94	16,59	16,57	13,43	6,59	2,14	-5,73	-11,47	5,31	-19,14
max	24,37	24,02	42,56	36,97	55,60	32,68	32,53	46,42	56,86	55,05	80,23	45,85	21,47	-2,83
średnia	15,92	14,81	34,67	30,09	8,36	25,37	25,45	31,90	24,3	22,45	17,08	4,49	12,58	-6,83

Koagulacja zapewniła mniejszą, od stwierdzanej w literaturze, skuteczność usuwania ogólnego węgla organicznego (do 25%), co bezpośrednio wynika z charakterystyki i rozkładu wielkości cząstek organicznych zawartych w wodzie. Wśród usuwanych substancji dominowały te o masie molekularnej większej niż 1,3 kDa. W odniesieniu do frakcji o mniejszej masie molekularnej stwierdzono wzrost ich zawartości w pojedynczych próbkach wody, któremu towarzyszył wzrost zawartości BRWO. Najprawdopodobniej jest to wynik błędu analizy lub niepoprawnego przebiegu flokulacji, a nie transformacji substancji organicznych. W większości próbek wody po koagulacji stwierdzono zmniejszoną zawartość BRWO, jednak tylko w pojedynczych próbkach zmiana ta przekroczyła wartość błędu analizy.

W konsekwencji w wodzie po koagulacji stwierdzono wzrost udziału frakcji biodegradowalnej (tab. 9.1.5.), a więc zwiększyła się podatność materii organicznej na biodegradację. W wyniku procesu koagulacji nie nastąpiła istotna zmiana wartości specyficznej absorbancji UV, a więc i podatność na usuwanie w procesie koagulacji.

Tabela 9.1.5. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody po koagulacji w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjal	SUV _a	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀	Udziały w OWO	
											RWO	BRWO
Jednostka	mgC/dm ³	mgC/dm ³	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	mgC/dm ³	m ⁻¹	m ⁻¹	mV	m ² /g		%	%
min	2,75	2,53	5,28	4,22	0,35	5,29	4,28	-9,91	1,64	1,08	73,01	9,71
max	4,04	3,98	11,31	7,51	1,58	8,72	7,00	-6,12	3,00	1,30	99,79	44,90
średnia	3,49	3,19	7,92	6,05	0,72	7,18	5,82	-7,99	2,27	1,19	91,72	20,89

Tabela 9.1.6. Zestawienie zakresów i średnich zawartości poszczególnych frakcji materii organicznej w wodzie po koagulacji w ZOW 1

Ozn.	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	suma frakcji	Udział frakcji			
						stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa
Jednostka	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%	%	%
min	1,02	1,53	0,17	0,10	4,88	18,56	30,29	3,25	1,70
max	2,89	3,71	3,26	0,48	9,86	48,43	54,30	36,96	9,18
średnia	2,11	2,80	1,43	0,26	6,60	32,33	42,63	21,03	4,01

Koagulacja spowodowała również zmniejszenie wartości potencjału elektrokinetycznego koloidów w niej zawartych, co świadczy o prawidłowym przebiegu destabilizacji substancji organicznych. Skuteczność usuwania substancji organicznych, wszystkich analizowanych frakcji, była tym większa, im większą ich zawartość stwierdzono w wodzie; oznacza to, że stosowana dawka koagulantów została odpowiednio dobrana i zapewniła maksymalizację usuwania substancji organicznych.

9.1.2. Filtracja

Woda dopływająca do filtrów ze złożem piaskowym charakteryzowała się małą zawartością ogólnego węgla organicznego – maksymalnie 4,04 gC/m³. Tak samo jak w koagulacji, w analizowanej zawartości substancji organicznych dominowała frakcja rozpuszczona, a średni jej udział przekraczał 90% OWO. Ciągłe wśród rozpuszczonych substancji dominują cząsteczki o masie molekularnej większej od 1,3 kDa, a ich potencjał dzeta świadczy o destabilizacji koloidów, co może wpływać na zwiększenie skuteczności ich usuwania w wyniku aglomeracji. Konsekwencją tego może być stwierdzone maksymalne zmniejszenie stężenia RWO wynoszące 21,5%.

Zmiany wartości parametrów jakości wody w procesie filtracji oraz skuteczności zmniejszenia wartości poszczególnych parametrów prezentują tabele 9.1.7. i 9.1.8.

Tabela 9.1.7. Zestawienie zakresów i średnich wartości zmian poszczególnych parametrów jakości wody w procesie filtracji w ZOW 1

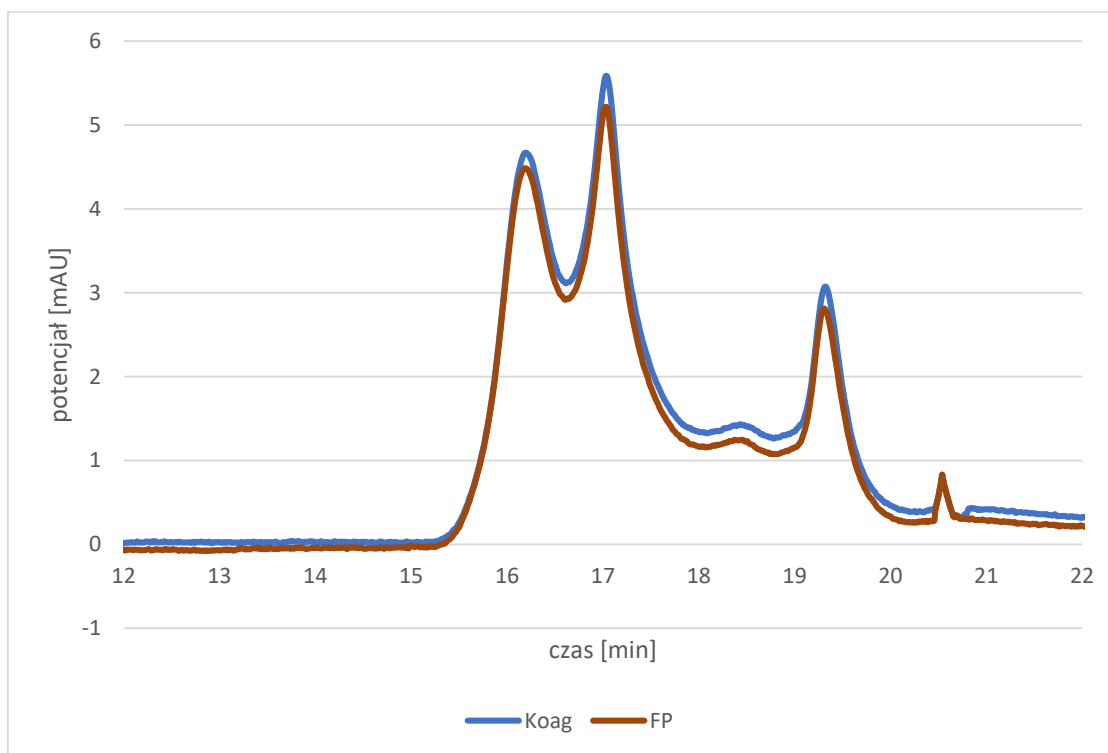
Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	SUV _a	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀
min	0,07	0,68	0,37	0,18	-0,77	0,22	0,22	-7,60	0,00	0,01	-0,17	-0,05	0,24	-0,02
max	1,12	0,70	2,15	1,42	0,42	1,46	1,24	0,57	1,63	1,76	0,40	0,15	0,30	0,04
średnia	0,37	0,52	0,67	0,29	0,32	0,59	-1,04	-1,08	0,55	0,37	0,08	0,01	0,002	0,002

Tabela 9.1.8. Zestawienie zakresów i średnich skuteczności usuwania związków organicznych w procesie filtracji w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	SUV _a	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀
Jednostka	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
min	1,61	16,99	-5,10	2,85	-75,37	3,27	3,57	-7,12	0,21	0,28	-32,95	-39,42	12,34	-39,42
max	30,18	21,51	20,61	19,43	50,24	18,16	18,80	85,88	62,39	52,49	45,82	46,45	17,68	46,45
średnia	14,12	7,91	9,12	8,69	-0,26	8,54	9,29	45,54	22,64	19,48	12,32	5,48	0,042	5,48

Wartości średnie parametrów (OWO, RWO, BRWO, barwa 410, barwa 340, UV₂₅₄, UV₂₇₂) nie różnią się znacząco przed i po procesie, podobnie jak suma frakcji dla poszczególnych mas cząsteczkowych oraz udziały tych frakcji. Zawartość OWO, RWO i obie barwy wykazują również nieduże zmiany: średnio od 8 do 14%. Nieznacznemu zmniejszeniu intensywności barwy i absorbancji w UV towarzyszyło zmniejszenie cząstek o określonej masie molekularnej (rys. 9.1.5.). Największe zmiany dotyczyły, podobnie jak w koagulacji, frakcji substancji

organicznych o masie molekularnej większej od 1,3 kDa. W procesie filtracji nie stwierdzono jednego kierunku zmian zawartości biodegradowalnego węgla organicznego, jego wzrost najprawdopodobniej spowodowany był błędem analizy. W większości próbek wody zmiana stężenia tej frakcji substancji organicznych nie przekroczyła błędu analizy.



Rys. 9.1.5. Wykres zależności potencjału od czasu retencji analizy SEC, w porównaniu dla próbek: woda przed (Koag) i po procesie filtracji (FP)

Stwierdzone nieznaczne zmiany zawartości substancji organicznych powodują, że ich właściwości w wodzie po filtracji (tab. 9.1.9. i 9.1.10.) nie ulegają zmianom, a więc wśród OWO dominują substancje humusowe i kwasy fulwowe o dużej aromatyczności.

Tabela 9.1.9. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody po filtracji w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	SUVA	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀	Udziały w OWO	
											RWO	BRWO
Jednostka	mgC/dm ³	mgC/dm ³	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	mgC/dm ³	m ⁻¹	m ⁻¹	mV			%	%
min	2,44	2,15	4,93	3,99	0,28	5,01	4,04	-8,58	1,37	1,07	82,21	9,78
max	3,98	4,66	9,70	6,95	2,35	8,28	6,62	-1,25	2,97	1,28	101,52	78,01
średnia	3,00	2,92	7,36	5,63	0,73	6,65	5,35	-4,40	2,32	1,19	95,14	24,74

Tabela 9.1.10. Zestawienie zakresów i średnich wartości stężeń cząstek o różnej masie molekularnej dla wody po filtracji w ZOW 1

Ozn.	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	suma frakcji	Udział frakcji			
						stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa
Jednostka	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%	%	%
min	0,98	1,23	0,02	0,06	2,02	20,82	42,29	0,89	2,25
max	2,65	3,54	2,98	0,45	6,67	78,03	94,14	45,93	11,78
średnia	1,76	2,31	1,32	0,23	3,86	48,80	62,42	31,61	5,97

Jednocześnie należy zauważyć, że woda po filtracji charakteryzowała się znacznie mniejszą zmiennością stężeń OWO w ciągu roku. Ograniczenie zmienności składu wody wynikało z usunięcia wielkocząsteczkowych substancji w procesach koagulacji i filtracji, których skuteczność była tym większa, im wyższą zawartość substancji organicznych stwierdzono w wodzie surowej. Zależność taka potwierdza prawidłowy przebieg i optymalizację parametrów realizacji obu procesów.

9.1.3. Ozonowanie

Proces ozonowania w ZOW 1 był prowadzony okresowo, co uniemożliwia pełną ocenę jego wpływu na zawartość substancji organicznych. Zestawienie wyników analiz próbek wody poddawanej ozonowaniu przedstawiają tabele 9.1.11. i 9.1.12.

Tabela 9.1.11. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody przed ozonowaniem w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjal	SUVa	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀	Udziały w OWO	
											RWO	BRWO
Jednostka	mgC/dm ³	mgC/dm ³	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	mgC/dm ³	m ⁻¹	m ⁻¹	mV			%	%
min	2,44	2,15	4,93	3,99	0,28	5,01	4,04	-8,58	1,37	1,07	82,21	9,78
max	3,98	4,66	9,70	6,95	2,35	8,28	6,62	-1,25	2,97	1,28	101,52	78,01
średnia	3,00	2,92	7,36	5,63	0,73	6,65	5,35	-4,40	2,32	1,19	95,14	24,74

Tabela 9.1.12. Zestawienie zakresów i średnich zawartości substancji organicznych o określonej masie molekularnej wody przed ozonowaniem w ZOW 1

Ozn.	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	suma frakcji	Udział frakcji			
						stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa
Jednostka	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%	%	%
min	0,98	1,23	0,02	0,06	2,02	20,82	42,29	0,89	2,25
max	2,65	3,54	2,98	0,45	6,67	78,03	94,14	45,93	11,78
średnia	1,76	2,31	1,32	0,23	3,86	48,80	62,42	31,61	5,97

Tak jak w poprzednich procesach, woda poddawana ozonowaniu charakteryzuje się dominującą zawartością substancji organicznych o masach molekularnych większych od 1,3 kDa i średnim udziale frakcji biodegradowalnej na poziomie 24,7%. W wodzie poddawanej ozonowaniu obecne były głównie substancje humusowe i fulwowe.

Proces ozonowania, zgodnie z oczekiwaniami, wpłynął na strukturę materii organicznej obecnej w wodzie. Zakresy i średnie wartości zmian poszczególnych parametrów jakości wody oraz skuteczność procesu przedstawiają tabele 9.1.13. i 9.1.14.

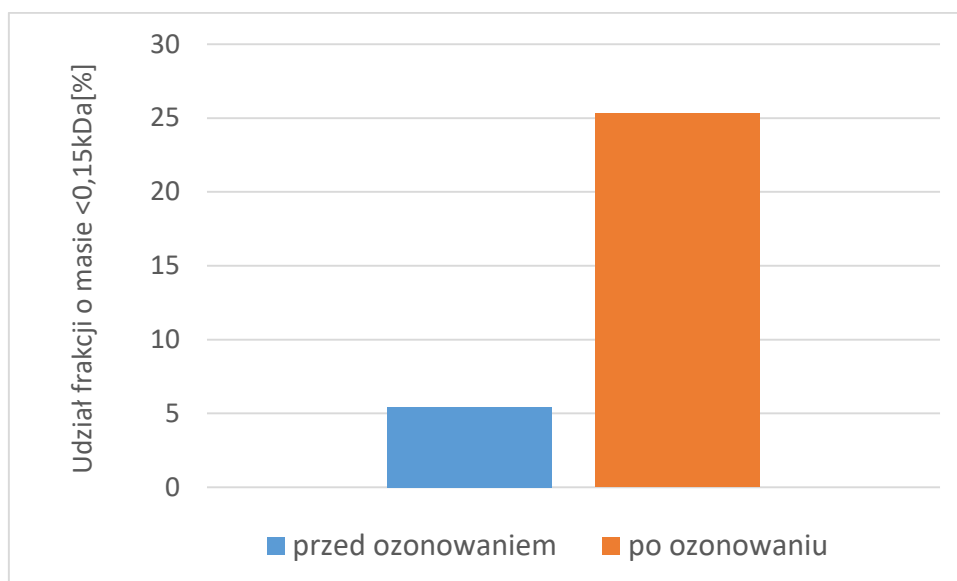
Tabela 9.1.13. Zestawienie zakresów i średnich wartości zmian poszczególnych parametrów jakości wody w procesie ozonowania w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	SUV _a	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀
min	0,04	0,00	3,54	1,27	-0,34	2,06	0,70	-0,42	0,14	0,10	0,02	-0,06	0,87	-0,49
max	0,46	0,24	8,57	6,15	0,28	6,67	5,48	1,32	2,18	2,71	1,54	0,06	2,54	0,18
średnia	0,17	0,12	5,60	3,88	0,01	3,64	3,09	0,12	1,13	1,49	0,80	0,01	1,29	-0,09

Tabela 9.1.14. Zestawienie zakresów i średnich skuteczności usuwania związków organicznych w procesie ozonowania w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	SUV _a	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀
min	1,46	0,03	48,23	26,35	-48,84	37,81	15,52	-30,41	15,38	4,22	39,30	-52,07	36,85	-20,66
max	15,07	8,05	97,38	98,24	27,62	94,37	97,67	9,19	99,00	98,80	98,90	38,44	93,91	15,56
średnia	5,79	4,09	76,11	67,69	0,39	54,38	57,81	-3,24	54,88	54,95	67,22	1,89	53,52	-8,19

Analiza porównawcza rozkładu wielkości cząstek w wodzie przed i po ozonowaniu wykazała zmianę w sumie stężeń frakcji oraz udziale poszczególnych mas molekularnych. Dotychczas wyraźnie dominowały frakcje o masie molekularnej 1,3-1,5 kDa i 2,0-2,3 kDa (odpowiednio w procesie koagulacji 42,6% i 32,3% oraz w procesie filtracji 62,5% i 46,3%). Z kolei w procesie ozonowania udziały poszczególnych frakcji są dużo bardziej zbliżone do siebie (tab. 9.1.16.) Dodatkowo po obu poprzednio omawianych procesach średnia wartość udziału cząsteczek o masie <0,15 kDa była na poziomie około 6%; w przypadku ozonowania jest to 25,3% (rys. 9.1.6.). Suma frakcji poszczególnych mas molekularnych jest nieduża, a udział wszystkich frakcji – wyrównany.



Rys. 9.1.6. Średni udział substancji o masie molekularnej <0,15 kDa w wodzie przed i po ozonowaniu

Zmianie rozkładu wielkości cząstek towarzyszył wzrost biodegradowalnej frakcji materii organicznej, której średni udział w RWO w wodzie po ozonowaniu wyniósł 40,2% (tab. 9.1.15.). Konsekwencją przemian i transformacji substancji organicznych podczas ozonowania było zmniejszenie wartości specyficznej absorpcji i znaczące obniżenie aromatyczności substancji.

Generalnie proces ozonowania w większym stopniu wpłynął na zmianę struktury i właściwości substancji organicznych, niż zapewnił mineralizację materii organicznej. Stosowane dawki ozonu spowodowały zmniejszenie aromatyczności NOM i wzrost biodegradowalności. Natomiast wartość potencjału dzeta świadczy o podatności tych cząsteczek na koagulację i/lub proces adsorpcji.

Tabela 9.1.15. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody po ozonowaniu w ZOW 1

Ozn	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	SUVa	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀	Udziały w OWO	
											RWO	BRWO
Jednostka	mgC/dm ³	mgC/dm ³	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	mgC/dm ³	m ⁻¹	m ⁻¹	mV			%	%
min	2,29	2,27	0,23	0,11	0,30	0,40	0,13	-5,66	0,16	0,95	86,87	11,52
max	3,42	3,41	4,16	3,56	1,02	4,30	3,79	-4,15	1,49	3,62	99,88	40,25
średnia	2,85	2,75	1,81	1,77	0,65	3,00	2,28	-4,87	1,06	2,11	96,56	23,43

Tabela 9.1.16. Zestawienie zakresów i średnich zawartości substancji organicznych o określonej masie molekularnej w wodzie po ozonowaniu w ZOW 1

Ozn	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	suma frakcji	Udział frakcji			
						stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa
Jednostka	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%	%	%
min	0,00	0,00	0,00	0,10	0,11	0,09	0,01	0,00	3,88
max	1,52	2,29	1,45	0,32	4,37	37,79	52,36	33,79	86,60
średnia	0,80	1,09	0,55	0,19	2,63	24,53	33,32	16,84	25,32

9.1.4. Adsorpcja

Wyniki analiz zawartości substancji organicznych w wodzie poddawanej adsorpcji zestawiono w tabelach 9.1.17. i 9.1.18. Woda poddawana adsorpcji, woda po procesie filtracji, zawierała w większości substancje organiczne o masie molekularnej większej od 0,7 kDa, a frakcja najmniejszych cząstek stanowiła średnio 4%. Należy zauważyć, że we wszystkich próbkach wody poddawanej adsorpcji obecna była frakcja biodegradowalna w ilości większej od wskazywanej jako limitującą rozwój mikroorganizmów. Oznacza to, że na powierzchni węgla aktywnego istniały warunki do rozwoju błony biologicznej, a więc przebiegu biodegradacji. Małe wartości absorbancji UV świadczą o małej aromatyczności tych substancji.

Tabela 9.1.17. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody przed procesem adsorpcji w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	SUVa	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀	Udziały w OWO	
											RWO	BRWO
Jednostka	mgC/dm ³	mgC/dm ³	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	mgC/dm ³	m ⁻¹	m ⁻¹	mV			%	%
min	2,44	2,15	4,93	3,99	0,28	5,01	4,04	-7,68	1,37	1,07	82,21	9,78
max	4,66	3,92	9,70	6,95	2,35	8,28	6,62	-1,25	2,97	1,28	99,97	50,52
średnia	3,07	2,89	7,36	5,63	0,73	6,65	5,35	-4,25	2,32	1,19	94,37	23,66

Tabela 9.1.18. Zestawienie zakresów i średnich wartości stężeń cząstek organicznych o określonej masie molekularnej przed procesem adsorpcji w ZOW 1

Ozn.	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	suma frakcji	Udział frakcji			
						stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa
Jednostka	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%	%	%
min	0,92	1,23	0,02	0,06	2,60	24,95	30,92	0,52	1,74
max	2,65	3,54	2,98	0,45	9,28	41,38	55,18	33,26	8,53
średnia	1,81	2,40	1,33	0,23	5,78	31,82	42,04	22,03	4,10

Zakresy zmian zawartości substancji organicznych oraz efektywności ich eliminacji (tab. 9.1.19. i 9.1.20.) świadczą o bardzo zróżnicowanej skuteczności przebiegu tego procesu. Na uzyskane wyniki analiz wpływ miały prowadzone w okresie badań wymiany złóż filtracyjnych.

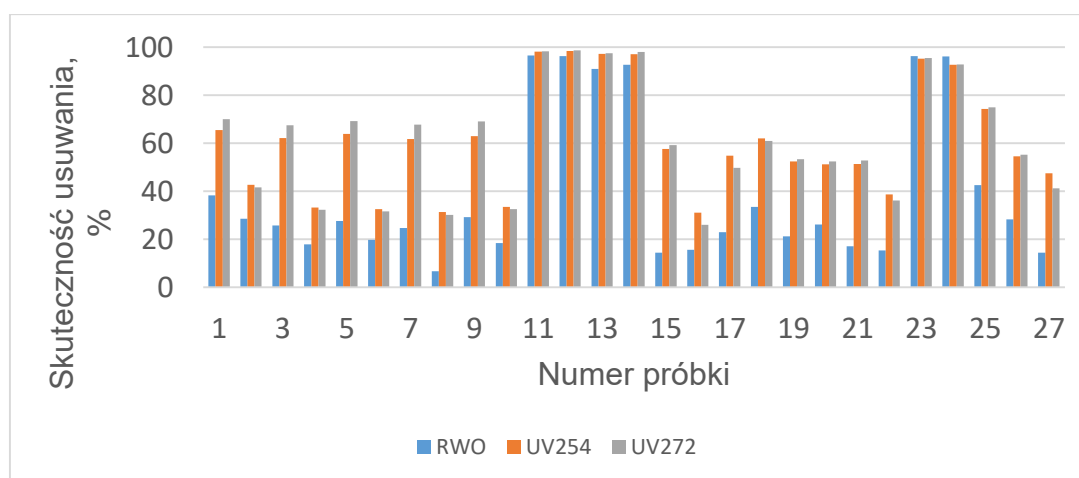
Tabela 9.1.19. Zestawienie zakresów i średnich wartości zmian parametrów jakości wody w procesie adsorpcji w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjal	stęż 2,3-2,0 kDa	stęż 1,5-1,3 kDa	stęż 0,9-0,7 kDa	stęż <0,15 kDa	SUV _a	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀
min	0,20	0,26	1,52	1,34	-0,24	1,92	1,32	-3,47	0,32	0,43	0,02	-0,03	-0,65	-0,37
max	3,03	2,90	9,54	6,60	0,61	7,55	5,80	2,18	2,08	2,78	2,47	0,12	1,88	0,15
średnia	1,16	1,10	5,15	3,75	0,18	4,09	3,30	0,37	1,07	1,42	0,90	0,04	0,91	-0,05

Tabela 9.1.20. Zestawienie zakresów i średnich skuteczności usuwania związków organicznych w procesie adsorpcji w ZOW 1

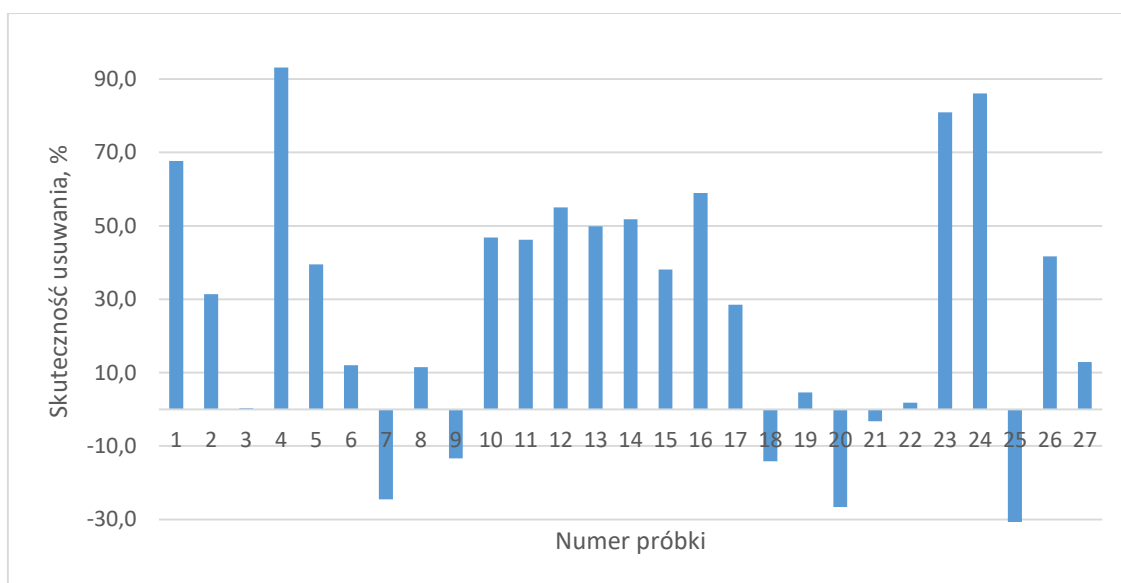
Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjal	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	SUV _a	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀
min	8,07	6,67	28,47	25,95	-34,96	31,12	26,06	-166,4	19,55	19,55	17,46	-19,52	-29,66	-32,53
max	96,18	96,52	99,03	99,35	93,15	98,39	98,64	46,77	100,00	100,00	100,00	58,21	69,31	13,24
średnia	38,38	38,80	69,02	66,02	27,48	60,90	61,28	-9,17	61,28	61,11	72,37	15,68	38,17	-4,98

Należy wspomnieć, że maksymalne wartości skuteczności procesu wiążą się z próbkami po adsorpcji na świeżym węglu (rys. 9.1.7.). W początkowym okresie po jego wymianie skuteczności zmniejszenia analizowanych parametrów jakości wody (OWO, RWO, BRWO, barwy 410, barwy 340, UV₂₅₄, UV₂₇₂ oraz stężenia cząsteczek o większej masie molekularnej) wynosiły powyżej 90%. Jedynie skuteczność usuwania cząsteczek o masie molekularnej <0,15 kDa ulega wahaniom i chociaż nie są to duże wartości, mogą być istotne w dalszej części dyskusji.



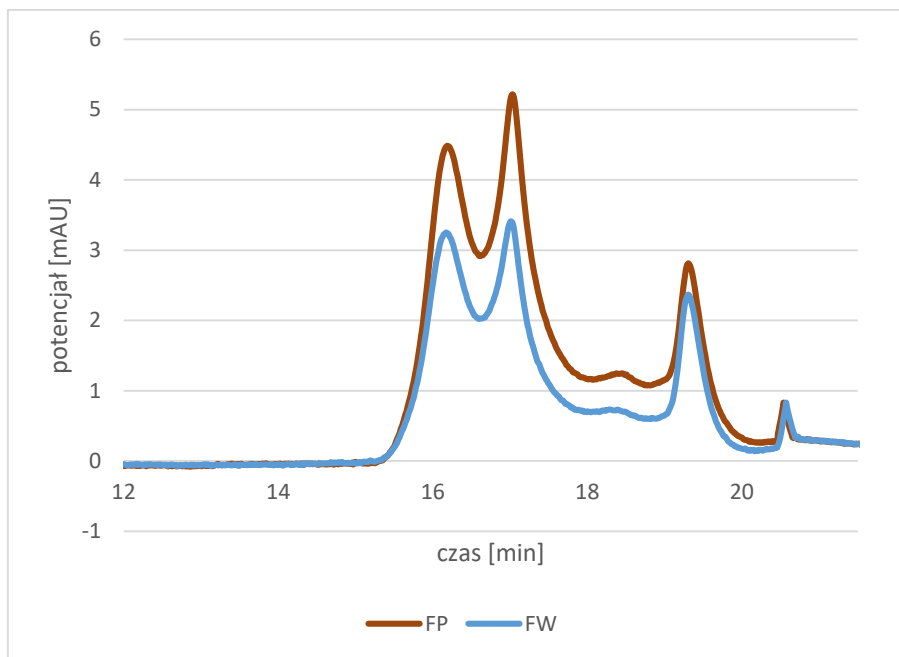
Rys. 9.1.7. Zmienność skuteczności usuwania RWO i zmniejszenie absorbancji UV₂₅₄ i UV₂₇₂

Stwierdzono, że okres bardzo dużej skuteczności eliminacji substancji organicznych po wymianie złóż trwał ok. 3 miesięcy. W tym przedziale czasowym usuwane były skutecznie wszystkie frakcje, natomiast później, wraz z wydłużającym się czasem eksploatacji złóż, zwiększała się skuteczność usuwania frakcji biodegradowalnej (rys. 9.1.9.), co wskazuje na zasiedlanie złóż adsorpcyjnych mikroorganizmami, a także na zintensyfikowanie biodegradacji. O przebiegu procesów biologicznych może również świadczyć stwierdzone zwiększenie stężenia BRWO w procesie adsorpcji. Prawdopodobnie substancje te pochodziły z rozkładu obumarłej materii.

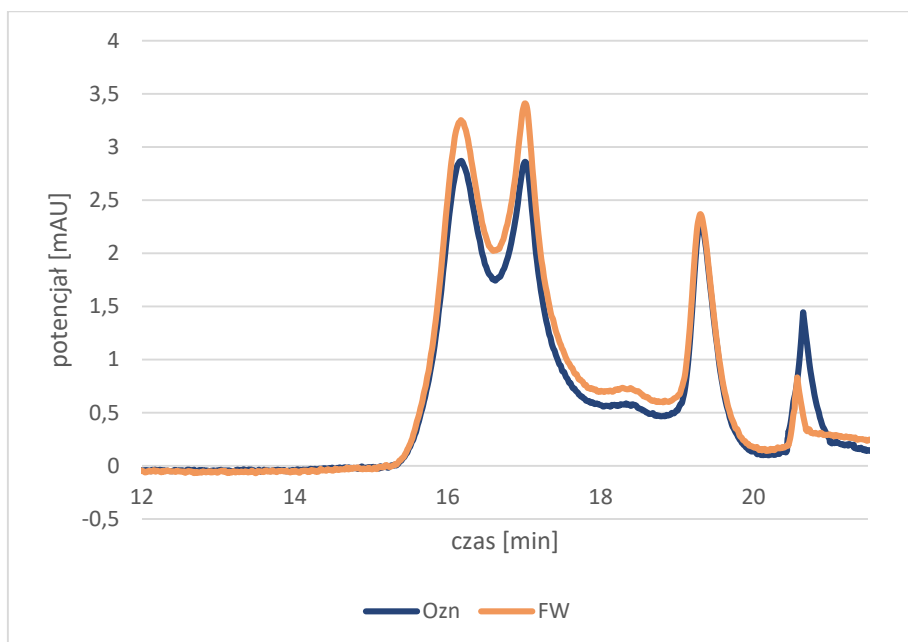


Rys. 9.1.8. Zmienność skuteczności usuwania BRWO

Na przebieg procesu adsorpcji wpływ miało również okresowe włączanie ozonowania przed filtrami ze złożem z GWA, co potwierdzają rozkłady wielkości cząstek w obu przypadkach (rys. 9.1.9. i 9.1.10.)



Rys. 9.1.9. Wykres zależności potencjału od czasu retencji analizy SEC w porównaniu próbek: woda przed adsorpcją (FP) i po adsorpcji (FW)

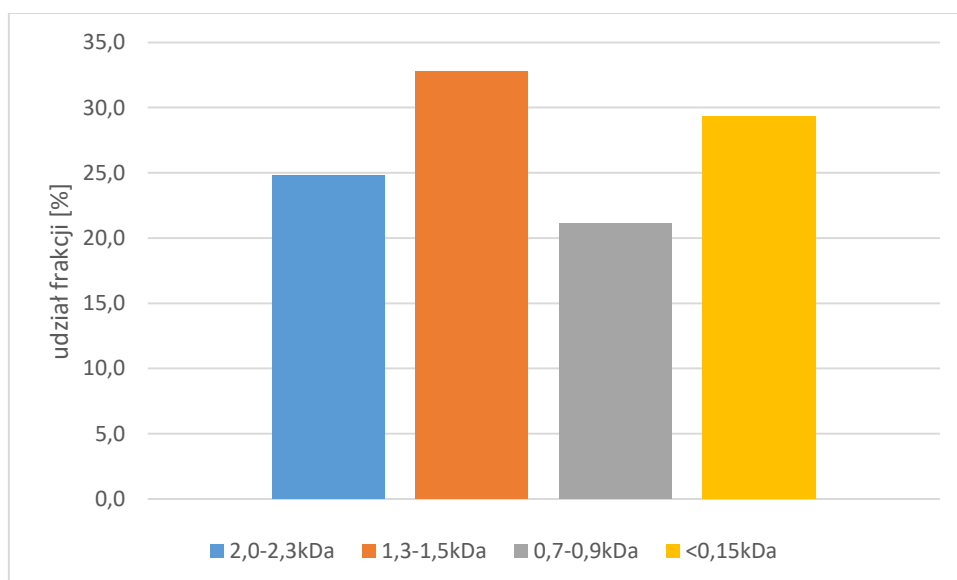


Rys. 9.1.10. Wykres zależności potencjału od czasu retencji rozkładu wielkości cząstek w porównaniu: woda po procesie ozonowania (Ozo) i po adsorpcji (FW)

W układzie bez ozonowania stwierdzono znacznie szybsze wyczerpywanie złoża adsorpcyjnego, natomiast przebiegające procesy adsorpcji i ozonowania wydłużały żywotność węgla aktywnego. Należy zauważyć, że proces ozonowania poprzedzający adsorpcję nie wpływał istotnie na uzyskiwane skuteczności zmniejszenia stężeń substancji organicznej.

Nie stwierdzono również wpływu czasu kontaktu wody ze złożem z GWA na zmiany w uzyskiwanych skutecznościach.

Wyniki analiz próbek wody po procesie wykazały, że zawierają one bardzo małe stężenia substancji organicznych, a minimalne wartości tych parametrów wyniosły: OWO – 0,12 mg/dm³, RWO – 0,087 mg/dm³, barwa 410 – 0,085 mg/dm³, barwa 340 – 0,041 mg/dm³, UV₂₅₄ – 0,12 mg/dm³, UV₂₇₂ – 0,24 mg/dm³. Potwierdza to dużą skuteczność procesu oraz istotny wpływ czasu eksploatacji złóż węglowych na jego przebieg. Warto zwrócić uwagę, że po procesie adsorpcji suma frakcji cząstek o poszczególnych masach molekularnych jest nieduża, a udział wszystkich frakcji – wyrównany (rys. 9.1.11). Widać także wyraźny wzrost średniego udziału cząsteczek o masie <0,15 kDa: z 4,1% – przed procesem, do 29,3% – po procesie.



Rys. 9.1.11. Wykres zależności udziału frakcji poszczególnych mas cząstek po procesie adsorpcji

Zmianom zawartości poszczególnych frakcji substancji organicznych towarzyszyło zmniejszenie aromatyczności, mierzone jako absorbancja UV w 254 i 272 nm. Stwierdzono również, że wartość potencjału dzeta po procesie adsorpcji zwiększyła się znacząco, co może świadczyć o stabilizacji koloidów zawartych w wodzie.

Tabela 9.1.21. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody po adsorpcji w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	SUVa	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀	Udziały w OWO	
											RWO	BRWO
Jednostka	mgC/dm ³	mgC/dm ³	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	mgC/dm ³	m ⁻¹	m ⁻¹	mV			%	%
min	0,12	0,09	0,09	0,04	0,04	0,12	0,24	-6,88	0,83	0,97	41,23	1,32
max	4,04	3,65	5,71	4,42	2,08	5,12	4,15	-2,20	2,83	4,80	99,28	84,35
średnia	1,91	1,80	2,21	1,87	0,55	2,57	2,38	-3,94	1,41	1,67	90,59	30,44

Tabela 9.1.22. Zestawienie zakresów i średnich wartości stężeń cząstek o określonej masie molekularnej po adsorpcji w ZOW 1

Ozn.	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	Stęż <0,15 kDa	suma frakcji	Udział frakcji			
						stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa
Jednostka	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%	%	%
min	0,00	0,00	0,00	0,07	0,07	0,00	0,00	0,00	2,47
max	2,05	2,74	1,65	0,48	39,84	39,84	53,12	30,63	100,00
średnia	0,74	0,98	0,44	0,20	2,35	24,82	32,75	13,07	29,36

9.1.5. Dezynfekcja chemiczna

Ostatnim procesem w ZOW 1 była dezynfekcja. Tak jak podano w rozdziale 8.1., stosowano zamiennie lub równocześnie chlor i/lub ditlenek chloru w zakresie podanych tam dawek. Wyniki analiz jakości wody przed dezynfekcją przedstawiają tabele 9.1.23. i 9.1.24., a po procesie zestawione zostały w tabelach 9.1.25. i 9.1.26.

Tabela 9.1.23. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody przed dezynfekcją w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	SUVa	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀	Udziały w OWO	
											RWO	BRWO
Jednostka	mgC/dm ³	mgC/dm ³	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	mgC/dm ³	m ⁻¹	m ⁻¹	mV			%	%
min	0,12	0,09	0,09	0,04	0,04	0,12	0,24	-6,88	0,83	0,97	41,23	1,32
max	4,04	3,65	5,71	4,42	2,08	5,12	4,15	-2,20	2,83	4,80	99,28	84,35
średnia	1,91	1,80	2,21	1,87	0,55	2,57	2,38	-3,94	1,41	1,67	90,59	30,44

Tabela 9.1.24. Zestawienie zakresów i średnich zawartości cząstek o określonej masie molekularnej przed dezynfekcją w ZOW 1

Ozn.	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	suma frakcji	Udział frakcji			
						stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa
Jednostka	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%	%	%
min	0,00	0,00	0,00	0,07	0,07	0,00	0,00	0,00	2,47
max	2,05	2,74	1,65	0,48	39,84	39,84	53,12	30,63	100,00
średnia	0,74	0,98	0,44	0,20	2,35	24,82	32,75	13,07	29,36

Tabela 9.1.25. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody po dezynfekcji w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjal	SUV _a	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀	Udziały w OWO	
											RWO	BRWO
Jednostka	mgC/dm ³	mgC/dm ³	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	mgC/dm ³	m ⁻¹	m ⁻¹	mV			%	%
min	0,11	0,09	0,03	0,08	0,03	0,21	0,20	-10,700	0,10	1,00	43,66	7,67
max	3,34	3,24	6,61	4,99	1,46	5,43	4,43	-3,710	3,35	3,02	101,40	114,87
średnia	1,88	1,82	1,85	1,67	0,49	2,39	2,19	-6,859	1,33	1,73	92,99	38,81

Tabela 9.1.26. Zestawienie zakresów i średnich zawartości cząstek o określonej masie molekularnej po dezynfekcji w ZOW 1

Ozn.	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	suma frakcji	Udział frakcji			
						stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa
Jednostka	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%	%	%
min	0,00	0,00	0,00	0,07	0,08	0,00	0,00	0,00	2,52
max	1,83	2,44	1,47	0,50	4,85	39,55	52,74	33,60	100,00
średnia	0,59	0,79	0,33	0,21	1,92	22,85	30,46	11,79	34,90

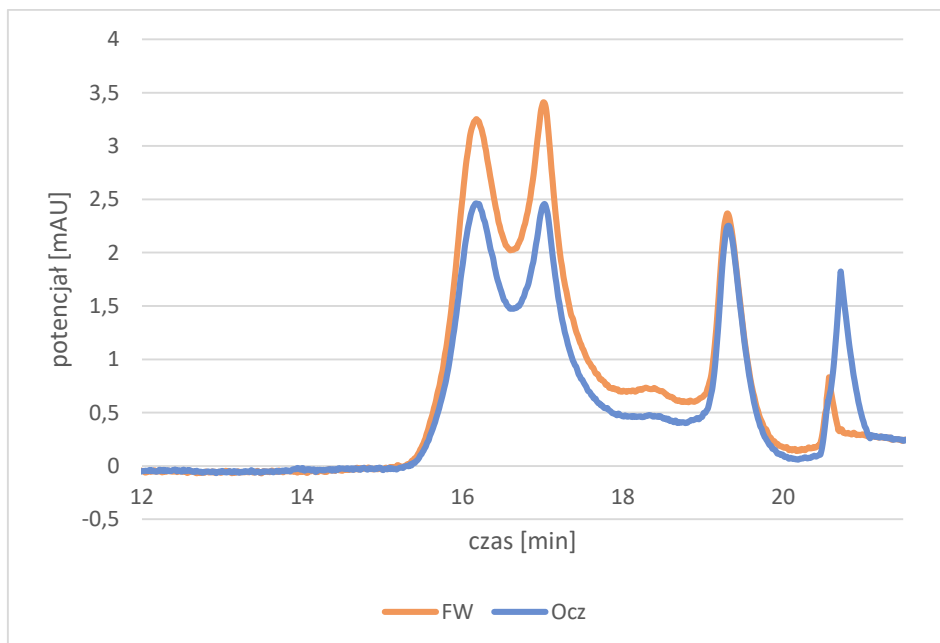
Tabela 9.1.27. Zestawienie zakresów i średnich wartości zmiany poszczególnych parametrów jakości wody w procesie dezynfekcji w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjal	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	SUV _a	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀
min	-0,31	-0,47	1,62	0,74	-0,19	-0,75	-0,62	0,65	0,11	0,14	0,09	-0,06	-0,73	-1,23
max	0,71	0,74	3,00	0,68	0,62	0,28	0,51	4,76	0,47	0,63	0,54	0,04	1,03	2,85
średnia	0,10	0,04	0,26	0,10	0,06	-0,09	-0,03	3,17	0,14	0,18	0,07	0,00	0,00	-0,06

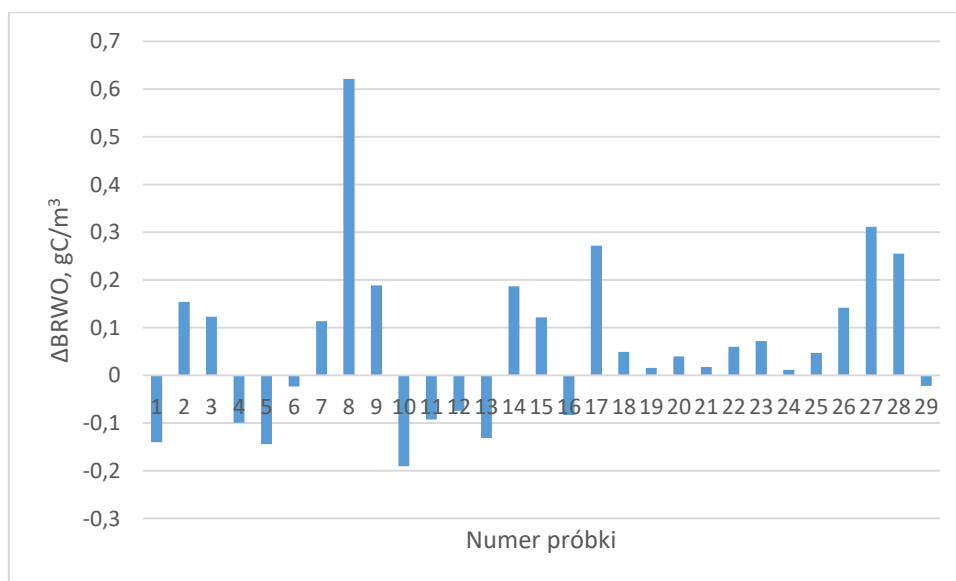
Tabela 9.1.28. Zestawienie zakresów i średnich skuteczności w odniesieniu do poszczególnych parametrów jakości wody w procesie dezynfekcji w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjal	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	SUV _a	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀
min	-64,6	-75,8	-54,0	-56,1	-66,84	-89,68	-94,68	-197,33	-	45,43	-45,43	-51,48	-27,59	43,92
max	44,58	55,58	97,84	66,99	74,23	21,48	27,49	-14,22	55,78	55,78	61,02	23,46	87,67	59,37
średnia	2,57	0,35	0,87	-0,28	5,61	-7,02	-7,86	-86,97	10,96	10,96	10,80	-1,74	1,03	-12,02

Zależności pomiędzy wartościami $SUVA_{254}$ a ryzykiem tworzenia się ubocznych produktów dezynfekcji były przedmiotem wielu badań; wyniki prezentowane w publikacji [86] dowodzą zależności pomiędzy tym wskaźnikiem a powstawaniem niektórych ubocznych produktów dezynfekcji. Podobnie pomiar UV_{272} wielu badaczy również uznaje za wskaźnik potencjału tworzenia się tychże związków [85]. W przedstawionych danych wynika, że w niektórych próbkach wody nastąpił wzrost wartości poszczególnych parametrów jakości wody przy jednoczesnym zmniejszeniu lub braku zmian stężenia OWO, a więc podczas dezynfekcji doszło do transformacji substancji organicznych. Wyniki przedstawione w tabeli 9.1.27. wskazują, że proces ten nie jest dedykowany do usuwania z wody substancji organicznych, ale będzie ważny dla tworzenia i analizowania zależności między podstawowymi parametrami a wielkością cząstek. Patrząc na tabelę 9.1.28. w zakresie skuteczności usuwania RWO, OWO, zmniejszenia obu barw także wydają się istotne, jednak odnosząc się do wyników zmiany i zauważając, jak one są niewielkie, przy uzyskanej dokładności pomiaru nie traktowano tego jako ważnej zależności dla założonego celu badawczego. Ponadto kluczowe są wartości OWO, RWO, barwy 410 i barwy 340, które w tych kilku przypadkach oscylują wokół wartości $0,1 \text{ mg/dm}^3$. Zmiany w zawartości cząstek o poszczególnych wielkościach nie były duże, ale – co widać na rys. 9.12. – doprowadziły do zmniejszenia o kolejne kilka procent poszczególnych wielkości. Zmniejszeniu zawartości poszczególnych frakcji towarzyszył wzrost biodegradowalności materii organicznej, stwierdzony w 24% próbek wody (rys. 9.1.13.). Zwiększenie stężenia cząstek o najmniejszej masie molekularnej i frakcji biodegradowalnej świadczy o przebiegu transformacji substancji organicznych w procesie dezynfekcji.



Rys. 9.1.12. Wykres zależności potencjału od czasu retencji analizy SEC w porównaniu próbek: woda przed dezynfekcją (FW) i po procesie dezynfekcji (Ocz)



Rys. 9.1.13. Zmiana zawartości biodegradowalnych substancji organicznych w procesie dezynfekcji

Stosowane dawki chloru i ditlenku chloru zależały od poziomu skażenia mikrobiologicznego, a nie od zawartości substancji organicznych; jednak nie stwierdzono zależności pomiędzy skutecznością mineralizacji i dawką stosowanych reagentów. Jest to efekt małej zawartości OWO w wodzie poddawanej dezynfekcji.

9.1.5. Dezynfekcja przy użyciu lampy UV

Dodatkowy proces, którego nie było w ciągu technologicznym prezentowanego układu, ale prowadzono dla niego dodatkowe badania związane z zasadnością jego użycia, to stosowanie lampy UV. Użyto modułu z lampą niskociśnieniową. Jako źródło promieniowania UV zastosowano system firmy Philips z lampą UV typu TUV Amalgam XPT, o mocy 130 W. Pobierano próbki wody po procesie adsorpcji na GWA oraz po dezynfekcji UV. Zestawienie wyników analiz jakości wody przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV prezentują tabele 9.1.29.-9.1.34.

Tabela 9.1.29. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody poddawanej naświetlaniu

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	SUV _a	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀	Udziały w OWO	
											RWO	BRWO
Jednostka	mgC/dm ³	mgC/dm ³	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	mgC/dm ³	m ⁻¹	m ⁻¹	mV			%	%
min	0,12	0,09	0,16	0,18	0,16	0,12	1,91	-3,33	0,19	0,84	70,52	9,18
max	3,65	3,52	4,99	4,42	2,08	5,12	4,15	-2,54	2,02	1,49	97,49	60,08
średnia	2,17	2,04	3,22	3,21	0,61	3,33	3,40	-2,94	1,41	1,19	90,08	29,60

Tabela 9.1.30. Zestawienie zakresów i średnich zawartości cząstek o określonej masie molekularnej w wodzie przed naświetlaniem lampą UV

Ozn.	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	suma frakcji	Udział frakcji			
						stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa
Jednostka	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%	%	%
min	0,00	0,00	0,00	0,07	0,07	0,00	0,00	0,00	3,05
max	2,05	2,74	1,65	0,33	5,96	37,65	50,20	30,63	100,00
średnia	0,97	1,29	0,73	0,20	3,19	21,78	29,05	15,31	33,87

Tabela 9.1.31. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody po naświetlaniu lampą UV

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	SUV _a	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀	Udziały w OWO	
											RWO	BRWO
Jednostka	mgC/dm ³	mgC/dm ³	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	mgC/dm ³	m ⁻¹	m ⁻¹	mV			%	%
min	0,09	0,09	0,09	0,10	0,25	0,17	1,93	-9,94	0,95	1,08	73,26	16,60
max	3,51	3,30	4,33	4,02	1,48	5,57	4,35	-4,71	2,00	1,93	99,00	86,46
średnia	2,03	1,91	2,73	2,77	0,60	3,38	3,31	-7,33	1,65	1,40	92,20	33,56

Tabela 9.1.32. Zestawienie zakresów i średnich wartości stężeń cząstek o określonej masie molekularnej dla wody po naświetlaniu lampą UV

Ozn.	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	suma frakcji	Udział frakcji			
						stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa
Jednostka	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%	%	%
min	0,00	0,00	0,00	0,08	0,08	0,00	0,00	0,00	4,23
max	1,59	2,15	1,39	0,33	4,62	36,83	51,05	32,48	100,00
średnia	0,70	0,93	0,55	0,18	2,37	24,56	33,06	14,61	27,77

Sredni udział frakcji rozpuszczonej w ogólnej zawartości węgla organicznego w wodzie poddawanej naświetlaniu wynosił 92,2%. Udział frakcji biodegradowalnej mieścił się w bardzo szerokim zakresie (tab. 9.1.29.) i był konsekwencją przemian zachodzących w procesie adsorpcji, a więc udziału biodegradacji w jej przebiegu. Również udziały cząstek o określonych masach molekularnych mieściły się w szerokich zakresach i nie uległy istotnej zmianie w wyniku naświetlania wody (tab. 9.1.32). Promieniowanie UV spowodowało, podobnie jak ozonowanie pośrednie i dezynfekcja chemiczna, transformację substancji organicznych. W pojedynczych próbkach wody stwierdzono wzrost stężenia cząstek o masie molekularnej 2,0-2,3 kDa, które prawdopodobnie pochodziły z rozkładu komórek bakteryjnych. Natomiast wzrost stężeń cząstek o mniejszych masach molekularnych może być skutkiem rozpadu cząstek wielkocząsteczkowych. Wyraźnie widać, że skuteczności usuwania poszczególnych cząsteczek o większych masach molekularnych jest na bardzo zbliżonym poziomie (37%, 37% i 40%). Wartości UV₂₅₄ i UV₂₇₂ są bardzo podobne przed i po dezynfekcji lampą UV, a więc zastosowanie fizycznej metody dezynfekcji nie wpływało na poziom aromatyczności substancji organicznych.

Tabela 9.1.33. Zestawienie zakresów i średnich wartości zmiany poszczególnych parametrów jakości wody w procesie dezynfekcji lampą UV w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	SUVa	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀
min	0,00	0,00	-0,07	-0,09	-0,19	-0,45	-0,19	0,81	-0,57	-0,79	-0,05	-0,04	-1,28	-0,67
max	0,44	0,54	1,10	1,18	0,60	1,11	1,25	7,41	1,15	1,54	0,51	0,17	0,23	0,21
średnia	0,14	0,13	0,50	0,39	0,01	-0,05	0,06	3,38	0,26	0,36	0,18	0,02	-0,25	-0,21

Tabela 9.1.34. Zestawienie zakresów i średnich skuteczności usuwania związków organicznych w procesie dezynfekcji fizycznej lampą UV w ZOW 1

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	SUVa	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀
min	-7,46	-11,64	-1,74	-5,58	-57,00	-42,24	-45,00	-91,7	22,16	19,07	15,98	-23,09	-52,28	-53,58
max	23,28	20,89	45,96	41,57	28,77	26,16	33,30	-19,15	76,73	76,63	100,00	55,00	19,62	15,33
średnia	6,98	4,72	19,78	15,55	-20,31	-4,04	-6,50	68,30	36,66	36,86	39,86	3,03	-10,11	-18,50

Proces naświetlania wody nie wpłynął w istotny sposób na zawartości substancji organicznych a zmiany wartości parametrów jakości wody tylko w kilku próbkach przekroczyły granicę błędu analizy.

Ze względu na stałą wydajność układu w ciągu badań, nie zaobserwowano wpływu czasu naświetlania na poziom przemian i mineralizacji substancji organicznych.

9.2. Analiza zawartości substancji organicznych i ich zmian w ZOW 2

Tak jak wspomniano już w rozdziale 8.1., dla ZOW 1 stwierdzono, że zawartości substancji organicznych, szczególnie w wodzie surowej, nie były duże. Dotyczy to głównie zawartości OWO i RWO. Po pierwsze, dla wody o stosunkowo niskiej zawartości NOM inaczej prowadzi się procesy uzdatniania, szczególnie te nastwione na usuwanie substancji organicznych nierozpuszczonych w wodzie i wielkocząsteczkowych rozpuszczonych związków organicznych. Po drugie, odnosząc te wartości do danych literaturowych dotyczących składu wody powierzchniowej [32], należy uznać te wartości za niższe od średnich. Dlatego przeprowadzono badania w kolejnym zakładzie oczyszczania wody, w którym ujmowana woda surowa charakteryzowała się wyższymi wartościami oznaczanych parametrów jakości wody.

9.2.1. Koagulacja

Pierwszym analizowanym procesem dla ZOW 2 była koagulacja objętościowa (rys. 8.2). Woda surowa charakteryzowała się w tym zakładzie dużą, jak na wodę powierzchniową, zawartością substancji organicznych (tab. 9.2.1.). Średnia wartość barwy 410 ($65,4 \text{ mgPt/dm}^3$) i UV_{254} ($44,4 \text{ m}^{-1}$) oraz OWO ($13,9 \text{ mg/dm}^3$) świadczą o występowaniu dużej ilości NOM i cząsteczek o większych masach oraz ogólnie większej ich ilości. Zdecydowanie większość OWO stanowiła frakcja rozpuszczona, a jej udział maksymalny wyniósł 88,3%. Wśród RWO frakcja biodegradowalna występowała w bardzo zróżnicowanych stężeniach i udziałach, co wynika ze zróżnicowania składu ujmowanej wody.

Natomiast SUVA wyraźnie przekracza wartość $3 \text{ m}^2/\text{g}$, a maksimum wynosi $3,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Wartość SUVA w przedziale $2-4 \text{ m}^2/\text{g}$ wskazuje na zawartość mieszaniny substancji humusowych hydrofilowych i hydrofobowych o różnych masach cząsteczkowych, podczas gdy dla wartości $SUVA > 4 \text{ m}^2/\text{g}$ – na zawartość głównie substancji hydrofobowych o dużych

masach cząsteczkowych [44]. Stwierdzone wartości specyficznej absorpcji UV świadczą o podatności substancji organicznych na usuwanie w procesie koagulacji, a wartości potencjału dzeta – o znacznej destabilizacji koloidów obecnych w wodzie, a więc łatwym uleganiu koagulacji.

Tabela 9.2.1. Zakresy wartości wskaźników jakości wody surowej z ZOW 2

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjal	SUVa	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀	Udziały w OWO	
											RWO	BRWO
Jednostka	mgC/dm ³	mgC/dm ³	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	mgC/dm ³	m ⁻¹	m ⁻¹	mV			%	%
min	12,82	11,12	54,80	38,80	2,00	35,50	29,00	-9,08	3,19	0,92	95,66	1,32
max	15,09	13,33	74,00	53,00	2,76	51,70	41,80	-8,06	3,88	1,01	97,49	56,98

Tabela 9.2.2. Zakresy zawartości substancji o określonej masie molekularnej w wodzie surowej w ZOW 2

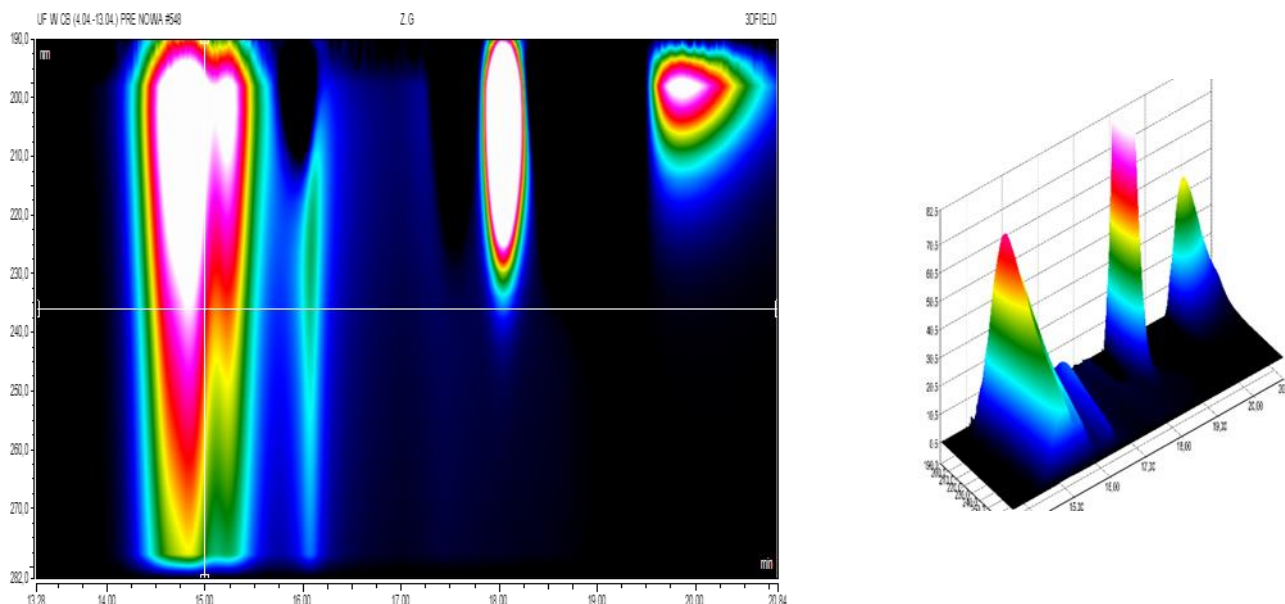
Ozn.	stęż 2,3-2,5 kDa	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	suma frakcji	Udział frakcji				
							stęż 2,3-2,5 kDa	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa
Jednostka	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%	%	%	%
min	61,91	34,23	17,92	0,81	0,67	116,64	53,08	26,50	13,56	0,70	0,40
max	124,55	56,40	28,78	1,64	1,94	212,23	58,69	29,35	15,37	0,78	1,51

W analizie rozkładu wielkości cząstek pojawiają się cząsteczki o masie 2,3-2,5 kDa, a ich maksymalne stężenia w próbce wody surowej to ponad 124 mg/dm³. Natomiast maksymalne stężenie cząsteczek o masie 2,0-2,3 kDa wyniosło ponad 56 mg/dm³ (tab. 9.2.2.). Frakcje cząsteczek o najmniejszych masach molekularnych mają znikomy udział i stanowią zaledwie około 1% sumy wszystkich branych pod uwagę frakcji.

Obecność cząstek o większej niż w ZOW 1 masie molekularnej i znacznie większe ich stężenia świadczą o większej podatności materii organicznej na usuwanie w procesie koagulacji. Substancje te charakteryzował duży poziom aromatyczności, na co wskazują wartości absorpcji UV i intensywności barwy.

Widmo absorpcji przedstawione na rys. 9.2.1. sugeruje duże zawartości cząstek pochodzenia humusowego o dużych masach molekularnych oraz cząstek pochodzących od kwasów humusowych o mniejszych masach. Dodatkowo wyraźną frakcją NOM stanowią związki pochodzenia fulwowego. Dobrze zaznaczone są również cząstki białkowe, należące do małych komponentów, jakimi są aromatyczne aminokwasy. Intensywność sygnału wskazuje na duże

ilości opisanych związków i dowodzi różnicy badanej wody surowej w stosunku do wody surowej z ZOW 1. Różnica zauważalna jest nie tylko w ilości, ale również składzie tych wód i właściwościach materii organicznej. Analiza porównawcza tych dwóch wód wykazuje obecność większej ilości dużych hydrofobowych związków i obecność składników pochodzenia białkowego.



Rys. 9.2.1. Widmo 3D dla wody surowej w ZOW 2

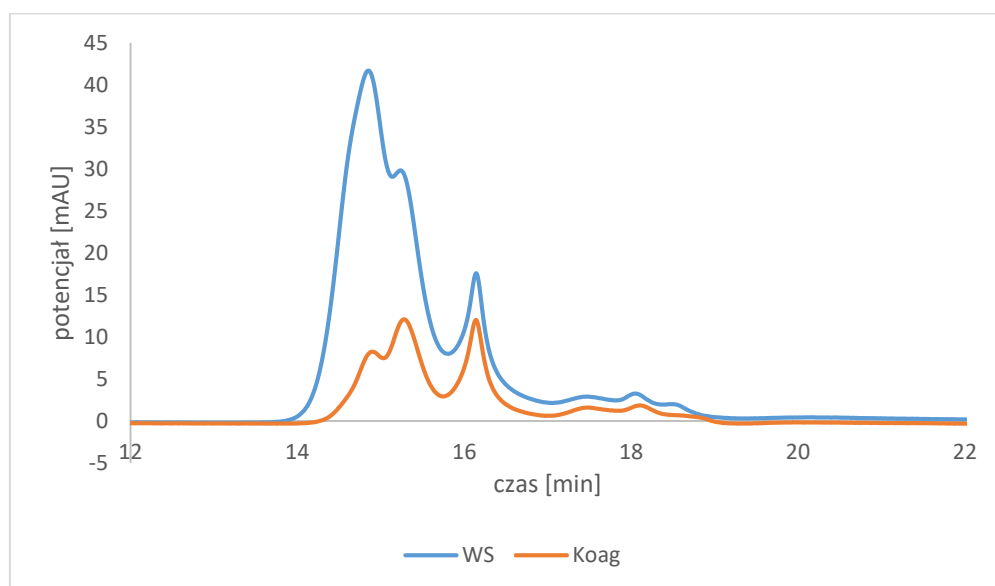
Warto zauważyć, że po procesie koagulacji wartość SUVA obniża się poniżej $2 \text{ m}^2/\text{g}$ (tab. 9.2.3.). Po procesie koagulacji zaobserwowano bardzo wyraźne zmniejszenie zawartości omawianych substancji: średnia wartość barwy 410 – $18,9 \text{ mgPt}/\text{dm}^3$ i UV_{254} – $14,5 \text{ m}^{-1}$, a OWO – $9,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Maksymalne stężenie cząsteczek o masie 2,3-2,5 kDa w próbce wody po koagulacji to tylko $14,8 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (tab. 9.2.4.). Natomiast maksymalne stężenie cząsteczek o masie 2,0-2,3 kDa wyniosło $22,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Frakcje cząsteczek o najmniejszych masach molekularnych miały ciągle niewielki, ale jednak dużo większy udział i stanowią maksymalnie 6,6% sumy wszystkich branych pod uwagę frakcji. Związane jest to z wartością sumy frakcji, która po koagulacji ma wartość ponad trzy razy mniejszą niż przed procesem. O skutecznej eliminacji substancji o największej masie cząsteczkowej świadczy stwierdzona zmiana rozkładu wielkości cząstek (rys. 9.2.2.) oraz zmiana w udziale poszczególnych cząstek o określonych masach molekularnych (rys. 9.2.3.).

Tabela 9.2.3. Zakresy wartości wskaźników dla wody po koagulacji w ZOW 2

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	SUVA	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀	Udziały w OWO	
											RWO	BRWO
Jednostka	mgC/dm ³	mgC/dm ³	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	mgC/dm ³	m ⁻¹	m ⁻¹	mV			%	%
min	8,20	7,35	14,70	12,20	1,48	12,90	10,40	-8,80	1,69	1,00	88,87	16,27
max	9,51	8,57	21,70	15,80	1,69	15,80	13,00	-7,72	1,84	1,12	91,37	20,65

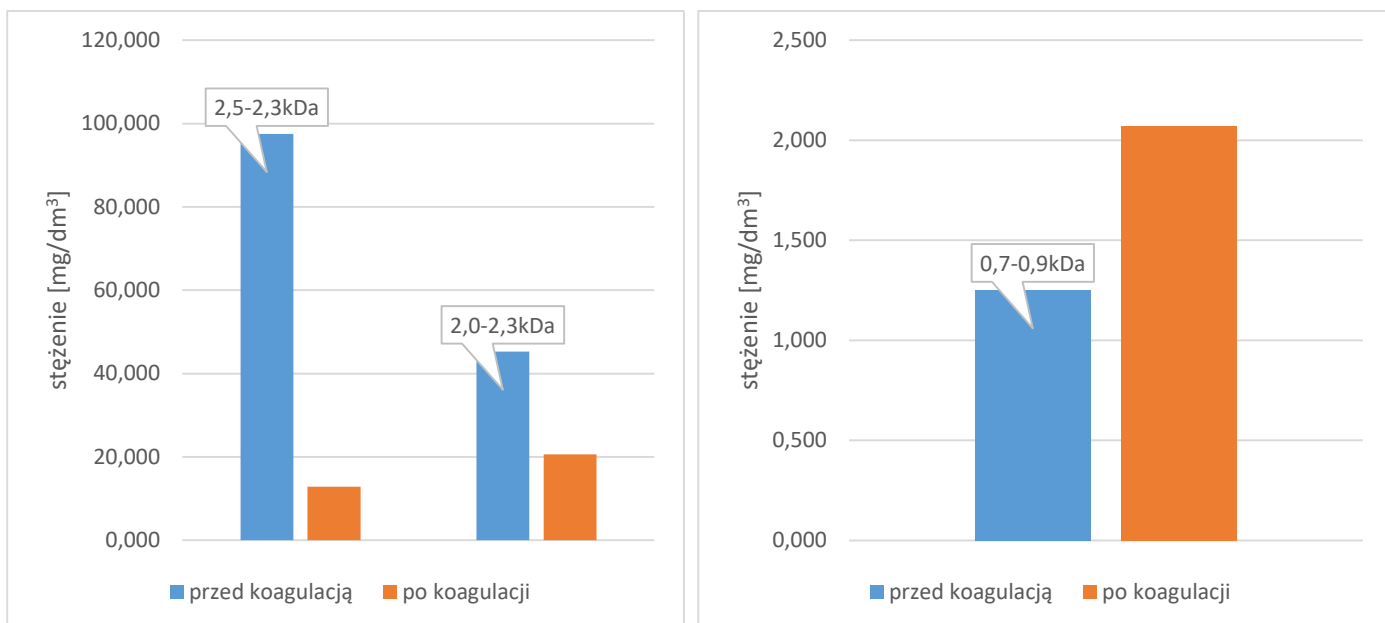
Tabela 9.2.4. Zakresy zawartości substancji o określonej masie molekularnej w wodzie po koagulacji w ZOW 2

Ozn.	stęż 2,3-2,5 kDa	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	suma frakcji	Udział frakcji				
							stęż 2,3-2,5 kDa	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa
Jednostka	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%	%	%	%
min	10,84	18,92	14,73	1,22	0,19	47,58	21,94	37,82	28,74	2,47	0,40
max	14,81	22,46	17,33	3,65	2,20	58,13	25,48	41,32	30,96	6,66	4,45



Rys. 9.2.2. Wykres zależności potencjału od czasu retencji analizy SEC w porównaniu próbek: woda surowa (WS) i po procesie koagulacji (Koag)

Wyraźnie można zauważyć skuteczność usuwania cząstek o największych masach i cząstek o masie 2,0-2,3 kDa, odpowiednio – powyżej 80% i 50%; jednocześnie zauważalny jest wzrost cząstek o masie 0,7-0,9 kDa.



Rys. 9.2.3. Maksymalne udziały poszczególnych frakcji dla analizy SEC przed i po koagulacji

Proces koagulacji zapewnił ponadto (tab. 9.2.5.) skuteczne usuwanie obu barw (na poziomie maksymalnym powyżej 70%), obu absorbancji UV (na poziomie maksymalnym bliskim 70%) oraz OWO i SUVA (na poziomie maksymalnym odpowiednio bliskim 37% i 52%). Skuteczność usuwania cząsteczek o masie 2,3-2,5 kDa to zakres od 82,5% do 88,9%.

Tabela 9.2.5. Zestawienie zakresu skuteczności usuwania związków organicznych w procesie koagulacji w ZOW 2

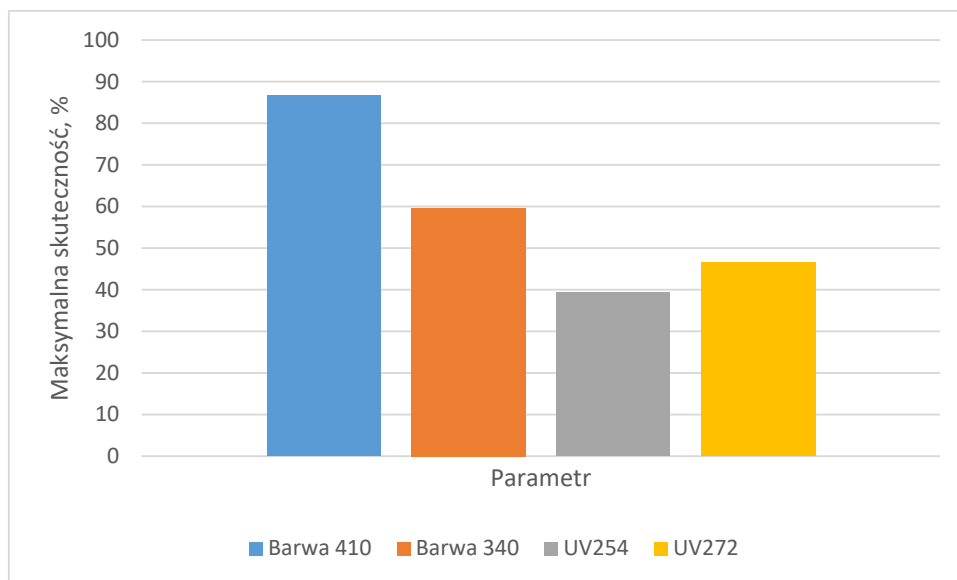
Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV ₂₅₄	UV ₂₇₂	potencjał	stęż 2,3-2,5 kDa	stęż 2,0- 2,3 kDa	stęż 1,3- 1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	SUVa	UV ₂₅₄ /B ₃₄₀
min	32,60	30,14	67,02	66,24	21,73	63,66	64,14	-8,64	82,49	40,39	17,81	-121,9	24,60	45,05	-18,27
max	36,96	36,14	73,54	73,19	39,71	69,63	69,14	9,89	88,87	63,31	45,38	-23,76	71,61	52,44	0,64

We wszystkich próbkach wody stwierdzono zmianę wartości potencjału elektrokinetycznego, jednak w stopniu niezmiennym poziomu destabilizacji. Zmniejszenie wartości absorbancji UV przy długości fali 254 nm i 272 nm było wprost proporcjonalne do zmniejszenia rozpuszczonego węgla organicznego.

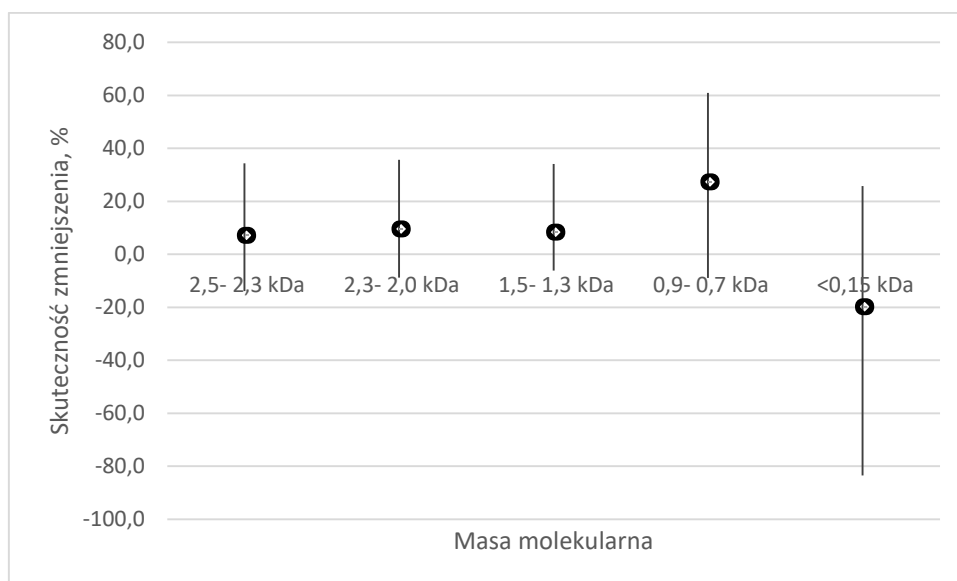
9.2.2. Filtracja

Filtracja przez złożę piaskowe w ZOW 2 nie zapewniła istotnych zmian w zawartości materii organicznej. Maksymalne zmniejszenie stężenia OWO wyniosło 17,9 % i było mniejsze od stwierdzonego dla RWO, jednak różnice te nie przekroczyły granicy błędu analizy. Natomiast stwierdzone średnie skuteczności usuwania barwy 410 to 67%, a barwy 340 – 47,4%, absorbancji UV₂₅₄ – 26,8% i absorbancji UV₂₇₂ – 36,3%, co świadczy o usuwaniu głównie wielkocząsteczkowych substancji aromatycznych (rys. 9.2.4.).

Maksymalne skuteczności usuwania cząsteczek o wszystkich analizowanych masach molekularnych pozostawały na zbliżonym poziomie i wahały się od 34,1% – dla cząsteczek o masie 1,5-1,3 kDa, do 46,7% – dla cząsteczek o masie 0,7-0,9 kDa. Natomiast bardzo szeroki zakres stwierdzonych zmian zawartości cząstek o określonej masie molekularnej (rys. 9.2.5.) świadczy o możliwym uwalnianiu niektórych frakcji substancji organicznych do wody podczas przepływu wody. Należy jednak zauważyć, że zmiana zawartości stężeń tych frakcji była mała i w większości próbek wody nie przekraczała błędu analizy.



Rys. 9.2.4. Maksymalne skuteczności zmniejszenia wybranych parametrów jakości wody



Rys. 9.2.5. Wykres zależności maksymalnej skuteczności obniżenia zawartości substancji organicznych o określonej masie cząsteczkowej

Nieznacznym zmianom w zawartości ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego towarzyszyło zmniejszenie stężenia BRWO średnio o 32% ($0,5 \text{ gC/m}^3$) oraz wzrost potencjału dzeta, świadczącego o wzroście stabilizacji koloidów obecnych w wodzie po procesie koagulacji.

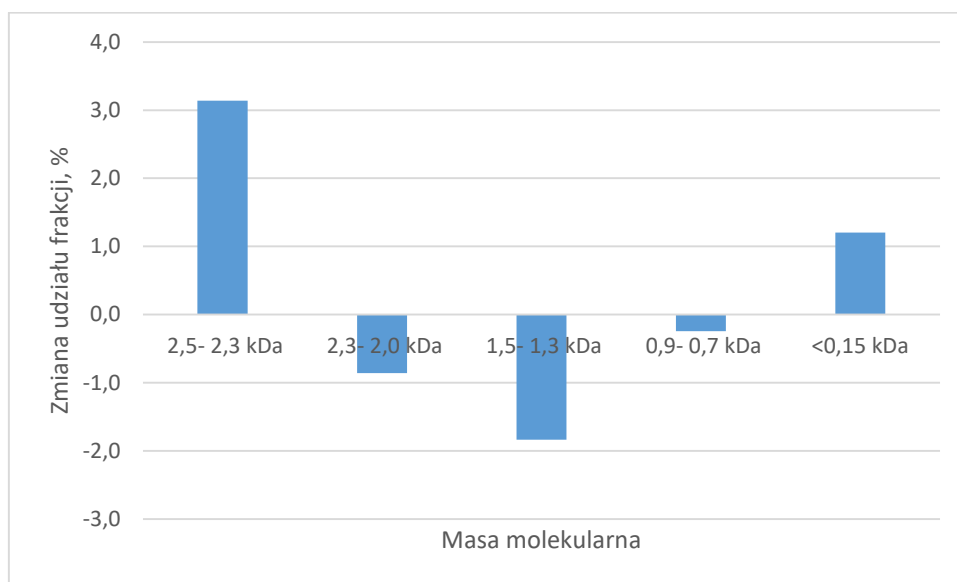
9.2.3. Dezynfekcja lampą UV

Wartości uzyskane przed i po procesie dla parametrów: barwa 410, barwa 340, UV_{254} i UV_{272} ulegały niewielkim tylko zmianom na poziomie kilku procent, przy czym nie stwierdzono jednego kierunku tych zmian (tab. 9.2.6.). Dla OWO, RWO skuteczność usuwania wynosiła kilkanaście procent. Suma zawartości poszczególnych frakcji przed i po procesie była bardzo zbliżona: $51,9 \text{ mg/dm}^3$ – przed i $49,2 \text{ mg/dm}^3$ – po dezynfekcji UV.

Tabela 9.2.6. Zakresy skuteczności (%) zmian wartości parametrów jakości wody

Ozn.	OWO	RWO	Barwa 410	Barwa 340	BRWO	UV_{254}	UV_{272}	potencjał	stęż 2,3-2,5 kDa	stęż 2,0-2,3 kDa	stęż 1,3-1,5 kDa	stęż 0,7-0,9 kDa	stęż <0,15 kDa	SUVa	UV_{254}/B_{340}
min	16,55	19,72	-7,08	-4,96	-9,93	1,75	0,23	-39,53	0,29	5,27	-6,15	-7,39	18,42	-26,8	-0,05
max	23,63	22,51	25,63	2,02	25,61	6,03	3,97	37,92	13,91	9,53	6,17	26,29	30,64	-17,1	6,40

Promieniowanie UV wpłynęło natomiast na rozkład wielkości cząstek, co jest efektem transformacji materii organicznej. Udziały cząsteczek o największych masach zmniejszyły się na rzecz cząsteczek o mniejszych masach molekularnych (rys. 9.2.6.). Nie stwierdzono natomiast powstawania substancji o najmniejszych (z analizowanych) masach molekularnych, co może świadczyć o niewystarczającej dawce promieniowania lub mniejszej podatności substancji organicznych obecnych w tej wodzie na fotolizę.

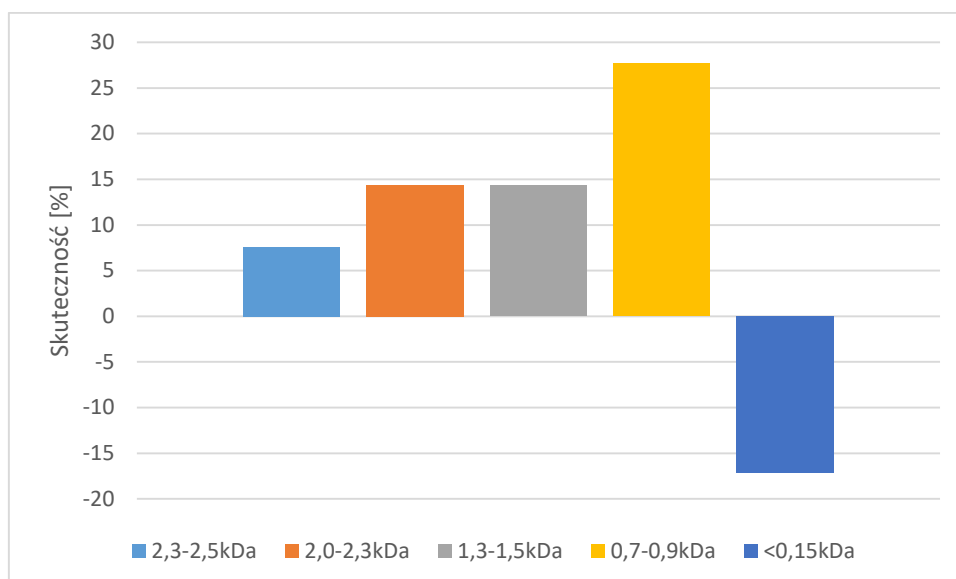


Rys. 9.2.6. Udział frakcji o określonych masach molekularnych

Konsekwencją zachodzących przemian podczas naświetlania był wzrost biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego, stwierdzony w połowie próbek wody, i zmniejszenie wartości tego parametru w 25% próbek.

9.2.4. Dezynfekcja chemiczna

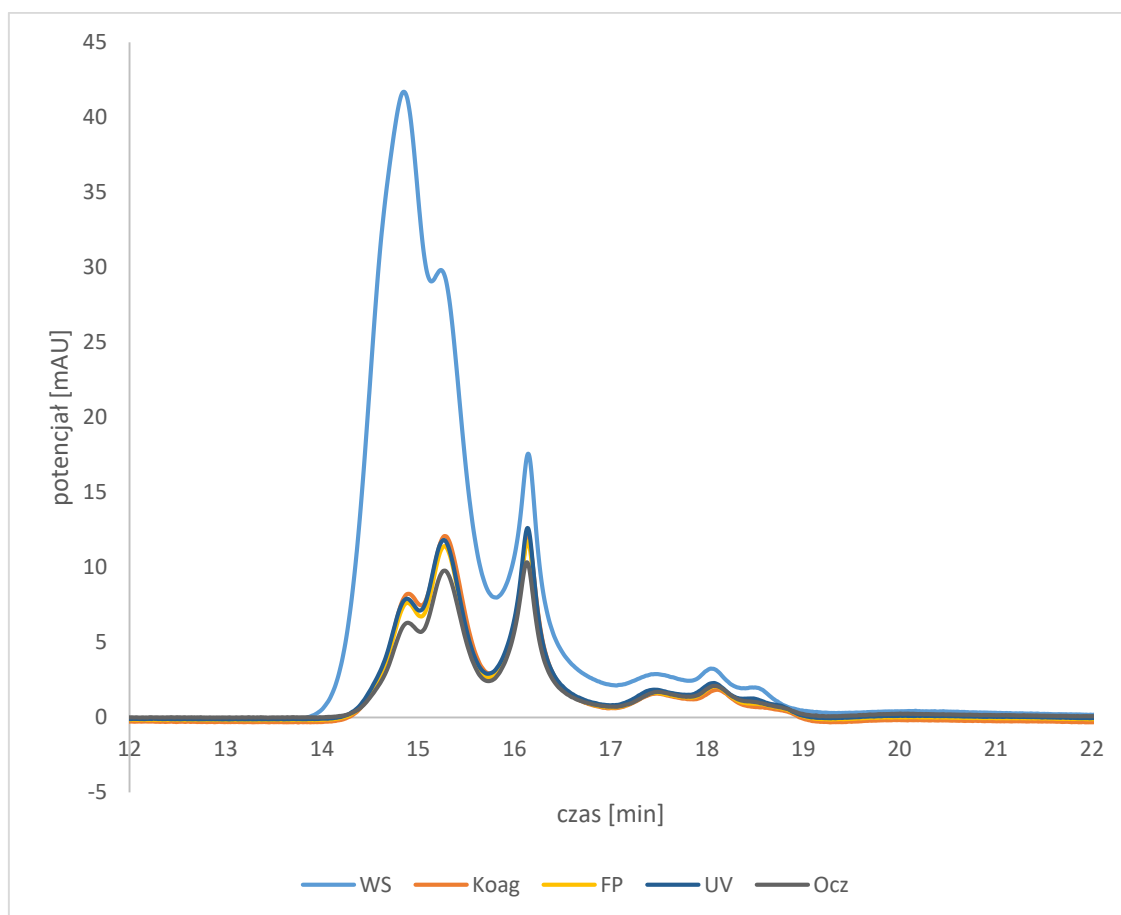
Dezynfekcję prowadzono tak, jak przedstawiono w rozdziale 8.1. – za pomocą chloru i ditlenku chloru. Wyniki uzyskane dla próbek przed i po procesie, dla parametrów: OWO, RWO, barwa 410, barwa 340, UV₂₅₄ i UV₂₇₂, ulegały niewielkim zmianom na poziomie skuteczności: od kilku procent – dla barw i UV, do kilkunastu procent – dla OWO i RWO. Podobnie było w przypadku cząstek o większych masach. Jedynie stężenie cząstek o masie <0,15 kDa wzrosło z 5% do 19%; wynikało to najprawdopodobniej z rozbitcia większych cząsteczek na mniejsze w większej ilości (rys. 9.2.7.). Prawdopodobnie w procesie dezynfekcji zachodziły dalsze przemiany materii organicznej, zainicjowane w procesie fotolizy.



Rys. 9.2.7. Skuteczność zmian zawartości substancji organicznych o określonej masie molekularnej w 3 serii badawczej

Należy zauważyć, że zawartość cząsteczek o poszczególnych masach molekularnych na tym etapie uzdatniania nie była duża jeszcze przed procesem, np. dla cząsteczek o masie 0,7- 0,9 kDa: przed procesem stężenie wyniosło $1,25 \text{ mg/dm}^3$, a po procesie – $0,90 \text{ mg/dm}^3$; zmiana o $0,35 \text{ mg/dm}^3$ daje skuteczność ponad 27%. Nieznaczne zmniejszenie stężenia (na poziomie granicy błędów analizy) powoduje dużą skuteczność usuwania.

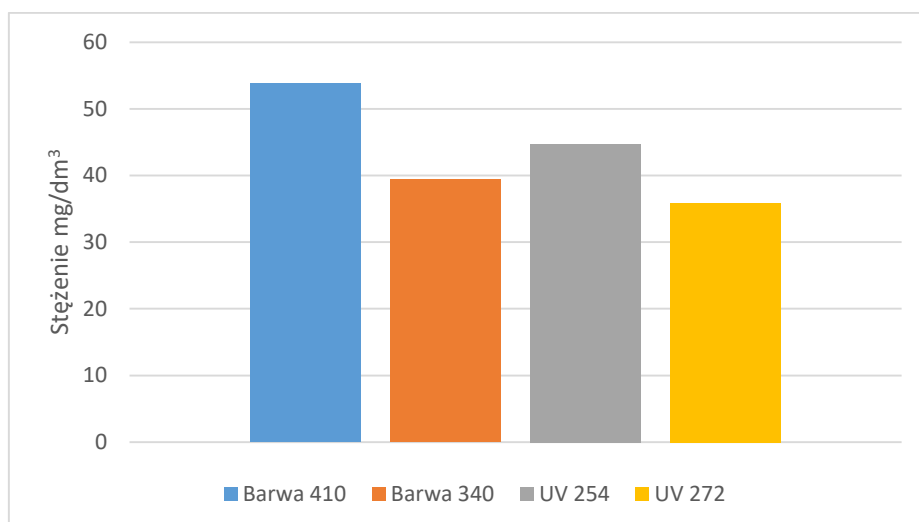
W ZOW 2 jedynie proces koagulacji zapewnił istotne, ze względów technologicznych, zmiany w zawartości wszystkich frakcji substancji organicznych (rys. 9.2.8.). Natomiast przemiany w strukturze tych substancji, które nastąpiły w procesach fotolizy, spowodowały zmiany w udziale i rodzaju analizowanych grup związków organicznych, o czym świadczy zmiana intensywności sygnału uzyskanego w widmie absorbancji 3D.



Rys. 9.2.8. Rozkład wielkości cząstek dla próbek: woda surowa (WS) , po procesie koagulacji (Koag), po procesie filtracji (FP), po naświetlaniu lampą UV (UV) i dezynfekcji (Ocz)

9.3. Analiza zawartości substancji organicznych i ich zmian w ZOW 3

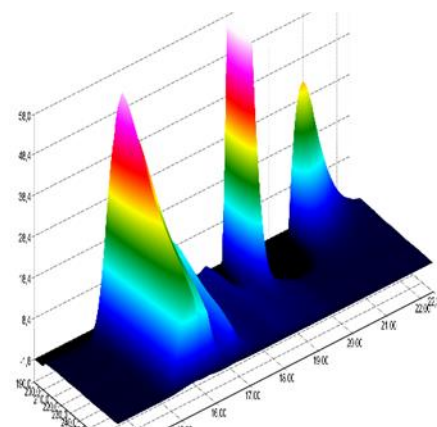
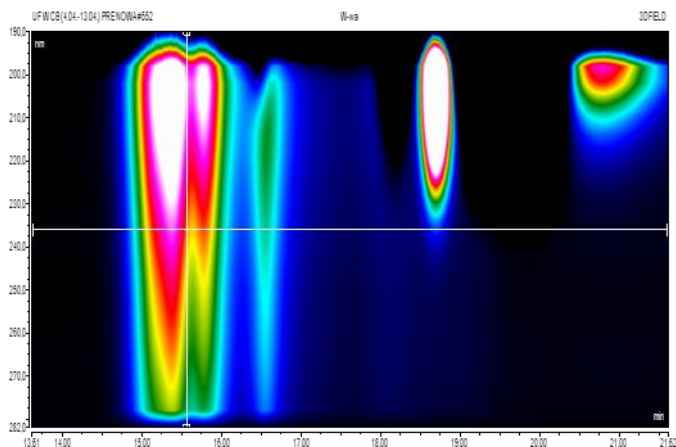
Weryfikacja uzyskanych wyników badań dokonana została również w ZOW 3, którego schemat technologiczny został przedstawiony w rozdziale 7.1.. Wodę ujmowaną z jeziora charakteryzowała duża zawartość OWO – do 13,4 gC/m³. Podobnie jak w pozostałych zakładach, w ujmowanej wodzie dominowała frakcja rozpuszczona, stanowiąca ponad 90% OWO. Biodegradowalne substancje organiczne stanowiły maksymalnie 19,6% OWO, a udział ten był najmniejszy w zestawieniu wszystkich analizowanych zakładów. Wśród substancji organicznych zidentyfikowano obecność związków aromatycznych, co potwierdzają wyniki analiz spektrofotometrycznych, a więc intensywność barwy i absorbancja UV, których maksymalne wartości przedstawia rysunek 9.3.1..



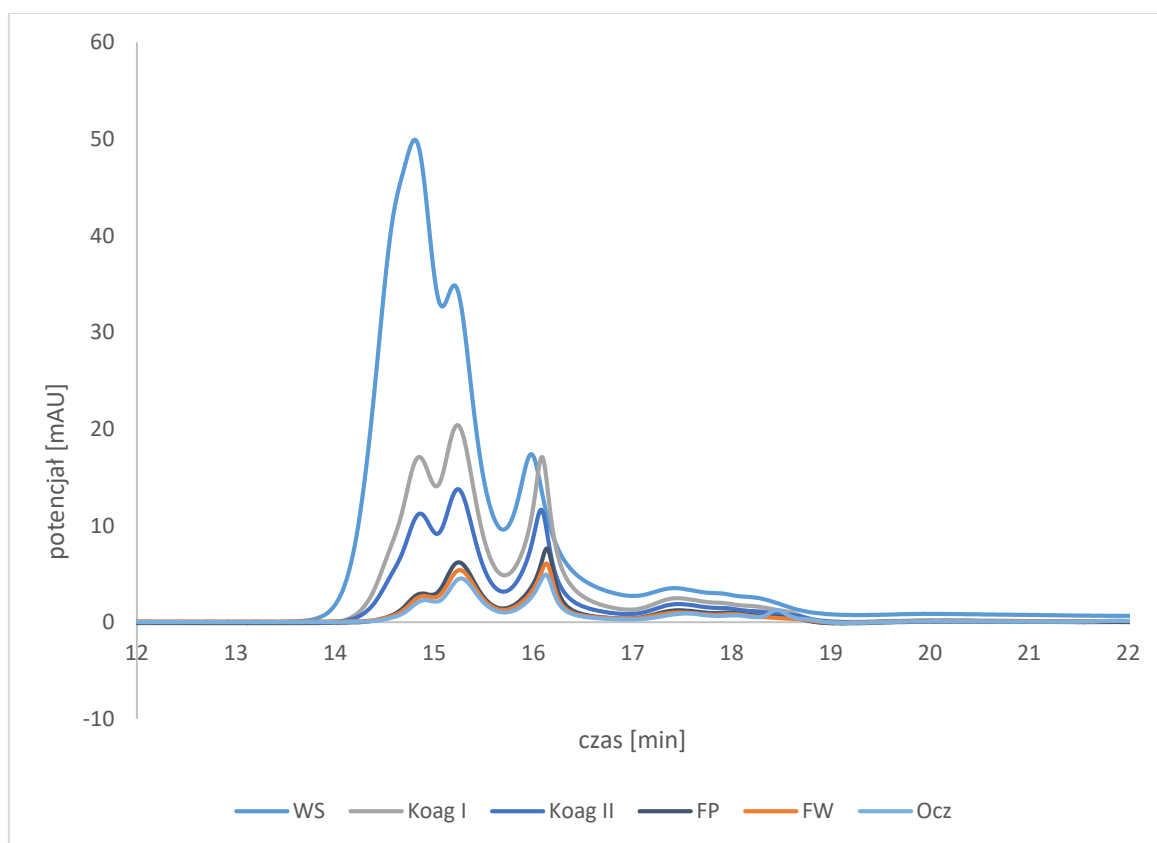
Rys. 9.3.1. Maksymalne wartości wybranych parametrów jakości wody

Analiza rozkładu wielkości cząstek dla wody surowej ZOW 3 i po kolejnych procesach jej oczyszczania wykazała obecność cząstek o większych masach molekularnych niż w wodzie z pozostałych zakładów. Na chromatogramie pojawiły się piki wyraźne i pozwalające na dobrą interpretację zależności powierzchni piku jako stężenia; wykryto więc cząsteczki o masach: 2,3-2,5 kDa, 2,0-2,3 kDa i 1,3-1,5 kDa (rys. 9.3.3.), a cząsteczki o mniejszej masie molekularnej obecne były w znacznie mniejszych stężeniach niż w pozostałych analizowanych wodach.

Z kolei analiza widma absorbancji 3D pozwoliła określić obecność większości analizowanych w widmach substancji organicznych. W wodzie surowej obecne były cząstki pochodzenia humusowego – zarówno te o większych masach molekularnych, jak i te o mniejszych, a także związki pochodzenia fulwowego i białkowego. Te białkowe, podobnie jak w ZOW 2, wskazywały na aromatyczne aminokwasy. Mimo podobnej struktury widma, woda surowa różniła się od tej z ZOW 2 ilościami identyfikowanych związków. Widać to zarówno na wykresie widma, jak i w tabelach pokazujących poziomy stężenie cząstek o określonych masach molekularnych (rys. 9.3.4.).



Rys. 9.3.2. Widmo 3D dla wody surowej w ZOW 3



Rys. 9.3.3. Rozkład wielkości cząstek dla próbek: woda surowa (WS) , po procesie koagulacji (Koag I i Koag II), po procesie flotacji (Flot), filtracji (FP), po adsorpcji (FW) i dezynfekcji (Ocz)

W próbce wody surowej cząsteczki o największej masie molekularnej oznaczono na poziomie 130 mg/dm^3 (rys.9.3.4.).



Rys. 9.3.4. Maksymalne zawartości poszczególnych frakcji substancji organicznych w wodzie surowej w ZOW 3

9.3.1. Koagulacja

Zgodnie ze schematem przedstawionym w rozdziale 7.1. koagulacja w ZOW 3 była prowadzona dwukrotnie. W pierwszym stopniu koagulacji do separacji zawiesiny pokoagulacyjnej wykorzystywano proces flotacji. Natomiast drugi stopień koagulacji realizowano jako koagulację kontaktową w pulsatorach.

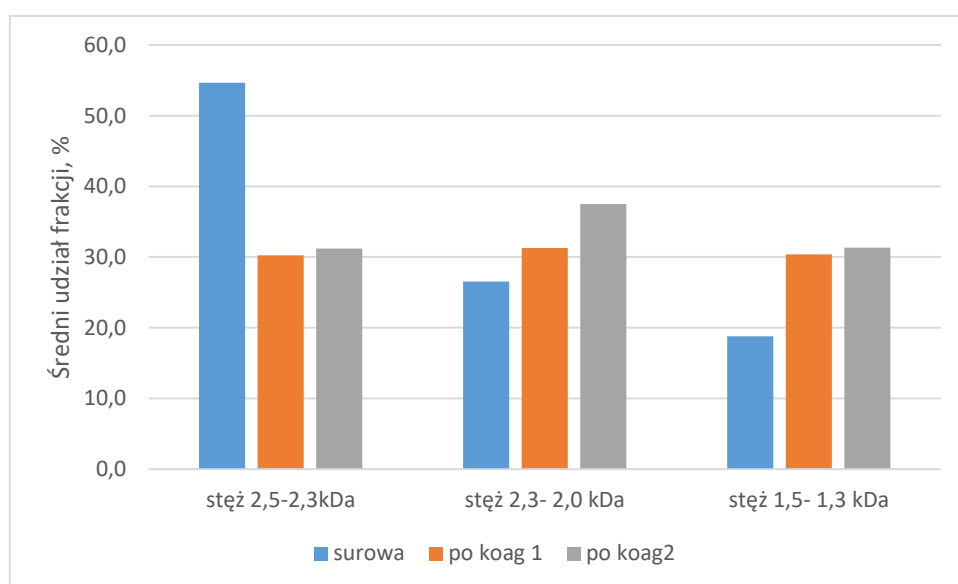
Uzyskane skuteczności usuwania wszystkich analizowanych parametrów jakości wody były większe w przypadku koagulacji pierwszego stopnia (tab. 9.3.1.). Woda poddawana koagulacji charakteryzowała się wartościami właściwej absorbancji większymi od $3 \text{ m}^2/\text{g}$, a więc dużą podatnością na usuwanie w tym procesie, dlatego uzyskane w pierwszym stopniu koagulacji skuteczności zmniejszenia OWO były największe w zestawieniu wszystkich analizowanych układów. A wartości SUVA w wodzie poddawanej drugiemu stopniowi koagulacji były mniejsze i nie przekroczyły $2,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabela 9.3.1. Porównanie maksymalnych skuteczności zmiany wybranych parametrów jakości wody

Parametr	OWO	RWO	BRWO	B₄₁₀	B₃₄₀	UV₂₅₄	UV₂₇₂
Koagulacja 1	33	33	21,1	78	68	62	60
Koagulacja 2	14	16	-18,6	46	43	30	35

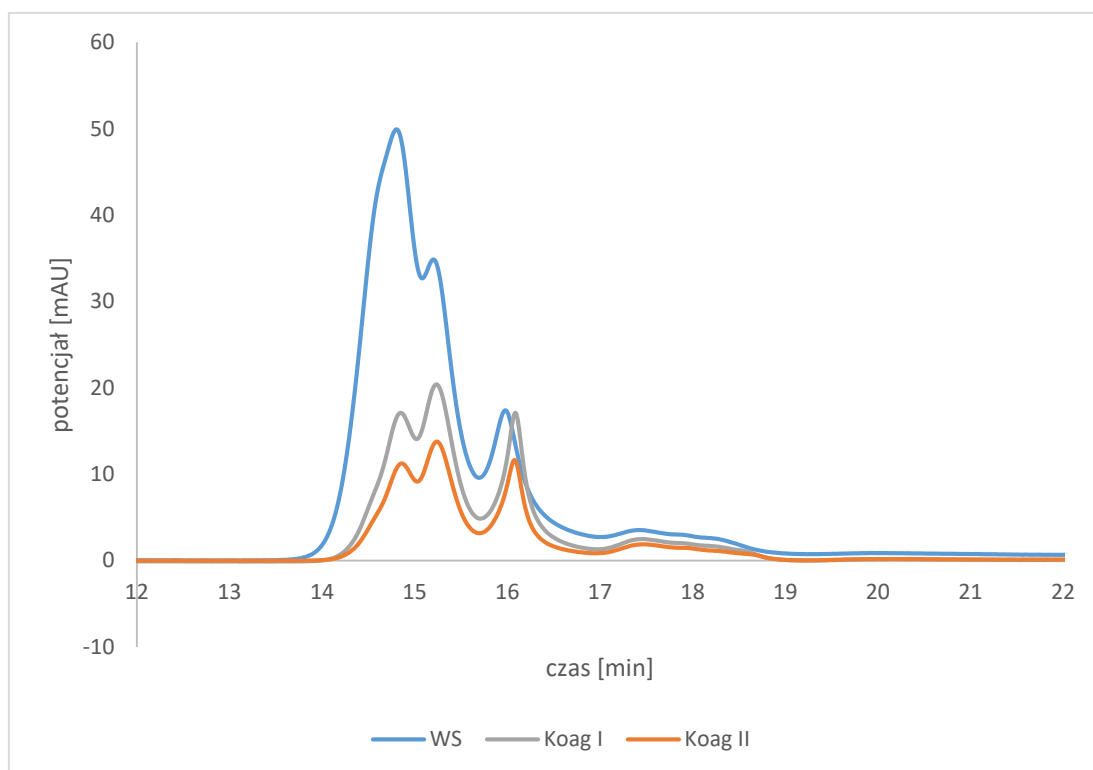
Wśród usuwanych substancji organicznych dominowały te o największej masie molekularnej i substancje aromatyczne, które decydują o wartości absorbancji UV. W obu stopniach koagulacji nie stwierdzono istotnych zmian w zawartości biodegradowalnej frakcji RWO. W wyniku eliminacji cząstek o największej masie molekularnej zmienił się rozkład wielkości cząstek oraz udział poszczególnych frakcji.

Maksymalne skuteczności usuwania cząstek o poszczególnych masach molekularnych prezentowały się następująco: 2,3-2,5 kDa (76%), 2,0-2,3 kDa (36%) i 1,3-1,5 kDa (26%) – w pierwszym stopniu koagulacji. W drugim stopniu tego procesu skuteczności były dużo bardziej wyrównane dla wszystkich oznaczanych mas molekularnych i mieściły się w zakresie od 48% do 52%. W wodzie surowej przed pierwszym stopniem procesu udział frakcji cząsteczek o największej masie molekularnej był największy i stanowił, aż 57%. Po procesie koagulacji, już w pierwszym jej stopniu, udział poszczególnych frakcji wyrównał się i wszystkie trzy frakcje stanowiły około 30% sumy (rys. 9.3.5.). Po drugim stopniu koagulacji bardzo podobnie – wszystkie frakcje stanowiły około 30%.



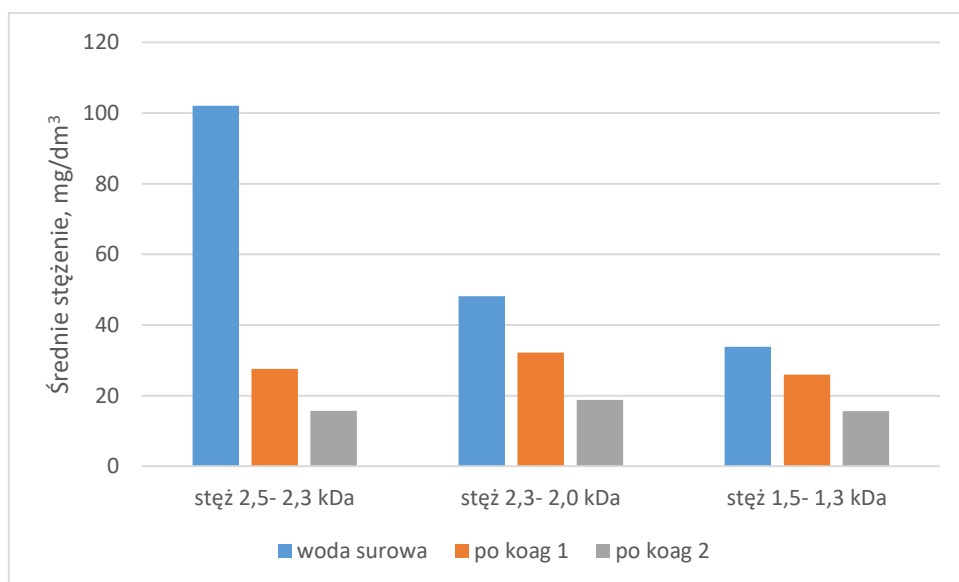
Rys. 9.3.5. Średnie udziały frakcji substancji organicznych w wodzie surowej i po kolejnych stopniach koagulacji

Na rys. 9.3.6. przedstawiono chromatogram, na którym wyraźnie widać skuteczność eliminacji materii organicznej podczas obu stopni procesu koagulacji, głównie w odniesieniu do cząstek o największej masie molekularnej.



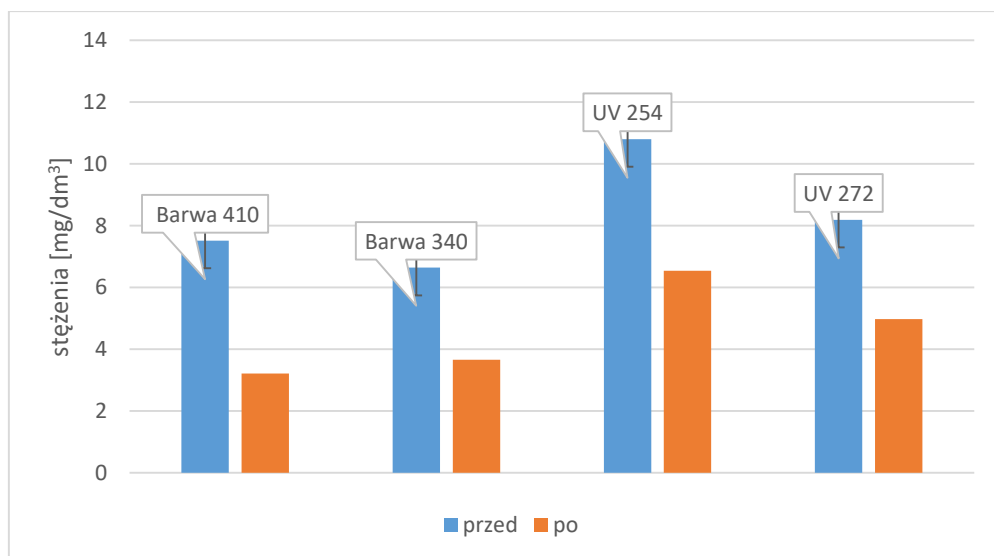
Rys. 9.3.6. Wykres zależności potencjału od czasu retencji analizy SEC próbek: wody surowej (WS) i po procesie koagulacji (Koag I i Koag II)

Skuteczną eliminację tylko wielkocząsteczkowych substancji potwierdza porównanie średnich stężeń substancji o określonej masie molekularnej (rys. 9.3.7.).



Rys. 9.3.7. Średnie stężenia cząstek o określonej masie molekularnej w wodzie surowej i po kolejnych stopniach koagulacji

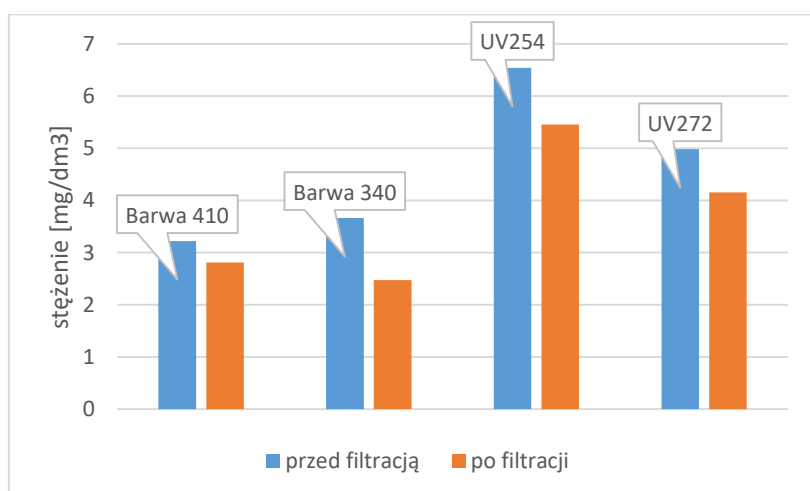
Eliminacja cząstek o największej masie molekularnej była wprost proporcjonalna do zmniejszenia intensywności barwy i absorpcji UV, których wartości przed i po koagulacji drugiego stopnia przedstawia rysunek 9.3.8..



Rys. 9.3.8. Wartości wybranych parametrów jakości wody przed i po koagulacji II

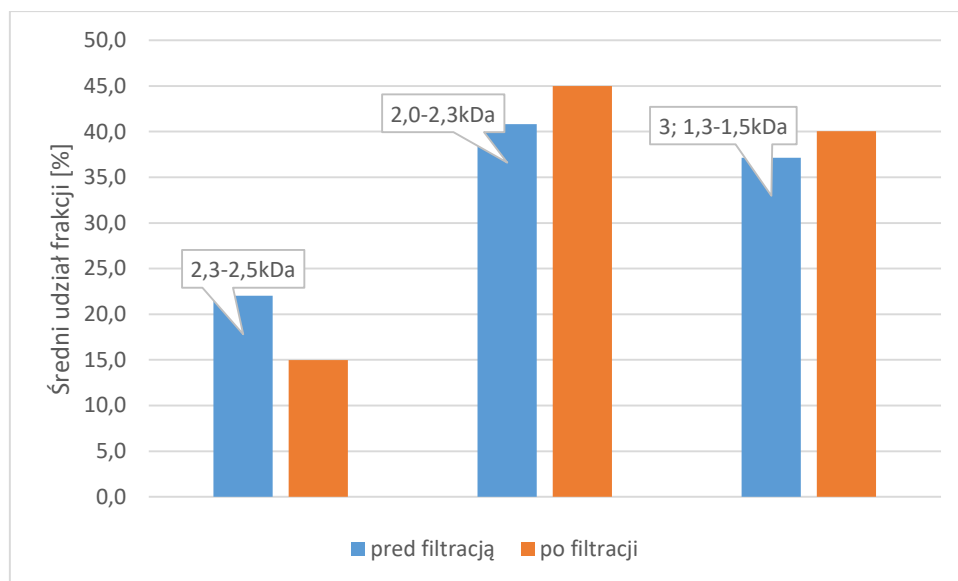
9.3.2. Filtracja

Podobnie jak w poprzednich analizowanych układach, w ZOW 3 proces filtracji nie wpłynął w znacznym stopniu na zawartość substancji organicznych ani ich frakcji. Na wykresie 9.3.9. przedstawiono średnie wartości wybranych parametrów jakości wody przed i po procesie filtracji.



Rys. 9.3.9. Wartości wybranych parametrów jakości wody przed i po procesie filtracji

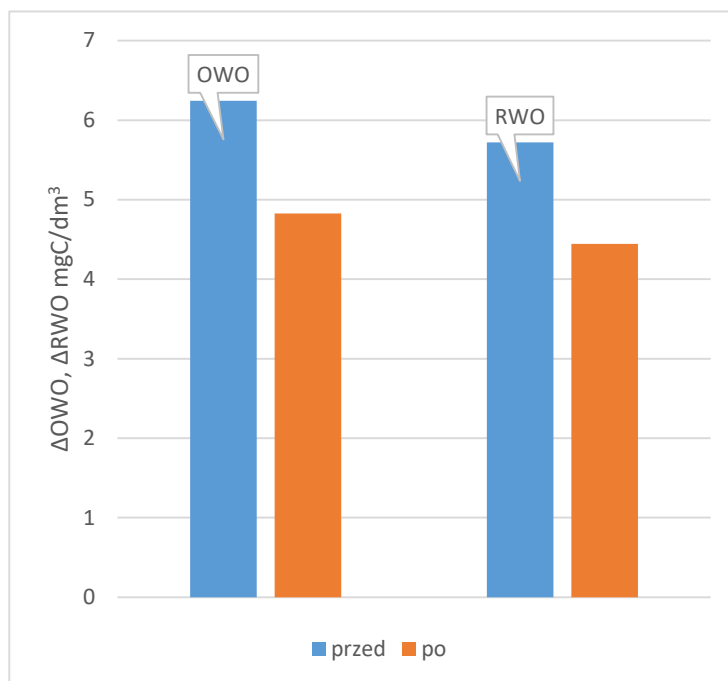
Wraz z obniżeniem intensywności barwy i absorpcji oznaczanej przy obu długościach fali można również wyraźnie zauważyć kolejne obniżenie udziału frakcji cząstek o największej masie molekularnej, a wzrost udziału mniejszych cząstek (rys. 9.3.10.).



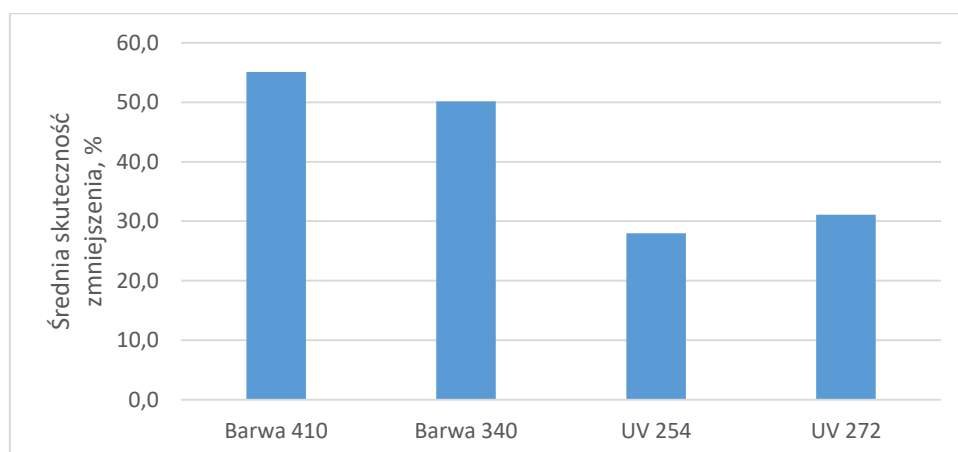
Rys. 9.3.10. Wykres zależności udziału frakcji substancji organicznych przed i po filtracji

9.3.4. Adsorpcja

Proces adsorpcji prowadzony był na filtrach ze złożem z granulowanego węgla aktywnego WG-12. Proces ten zapewnił głównie zmniejszenie zawartości rozpuszczonych substancji organicznych. (rys. 9.3.11.) przy jednoczesnym znacznym zmniejszeniu stężenia BRWO, maksymalnie o $0,6 \text{ mgC/dm}^3$, co stanowiło 31% początkowej zawartości tej frakcji substancji organicznych. Mniejsze od stwierdzonego w ZOW 1 skuteczności wynikają z prowadzenia badań w okresie częściowego wyczerpania złóż adsorpcyjnych. Skuteczności zmniejszenia barwy 410 i 340 były zbliżone do siebie, podobnie jak zmiany wartości UV (rys. 9.3.12.).



Rys.9.3.11. Zmiana zawartości OWO i RWO przed i po adsorpcji



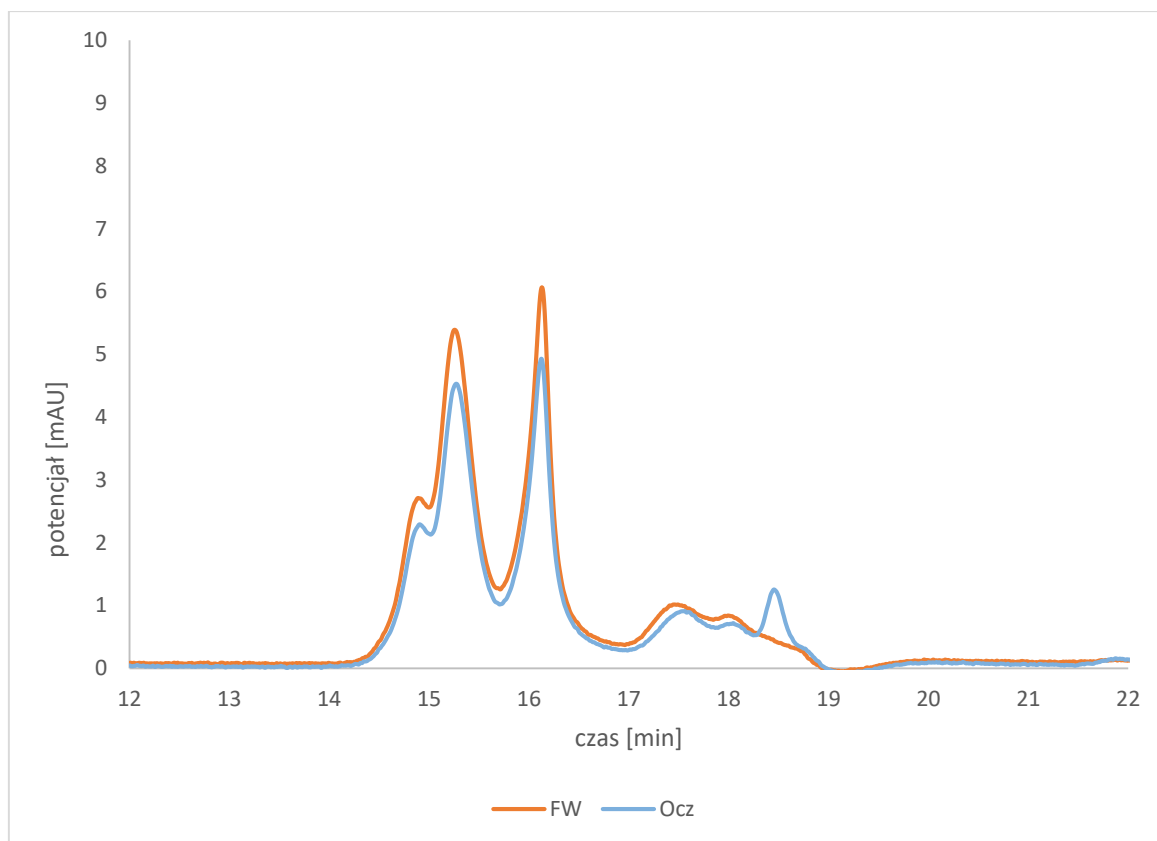
Rys. 9.1.12. Średnie skuteczności zmniejszenia intensywności barwy i absorbancji UV w procesie adsorpcji

Proces adsorpcji zapewnił zmniejszenie zawartości największych frakcji substancji organicznych w zakresie 17,0-62,8%. W adsorpcji usuwane były głównie substancje humusowe o mniejszej masie molekularnej i substancje fulwowe.

9.3.4. Dezynfekcja

Dezynfekcję prowadzono tak, jak przedstawiono w rozdziale 7.1 – za pomocą chloru i ditlenku chloru. Ze względu na małe stężenie substancji organicznych w wodzie poddawanej

dezynfekcji, skuteczność tego procesu w zmianie zawartości substancji organicznych była niewielka. W największym stopniu wpłynął on na wielkość substancji organicznych, a nie na ich ilość w wodzie oczyszczonej (rys. 9.3.13.).



Rys. 9.3.13. Rozkład wielkości cząstek w wodzie przed i po procesie dezynfekcji

Transformacji substancji organicznych towarzyszył wzrost poziomu biodegradowalności tych związków. Nieznacznym zmianom w zawartości substancji organicznych towarzyszyły małe skuteczności zmniejszenia intensywności barwy i absorpcji UV (tab. 9.3.2.).

Tabela 9.3.2. Minimalne skuteczności zmniejszenia absorpcji UV i intensywności barwy

Parametr	B₄₁₀	B₃₄₀	UV₂₅₄	UV₂₇₂
Zmniejszenie, %	10,8	9,1	9,2	8,5

10. Dyskusja wyników

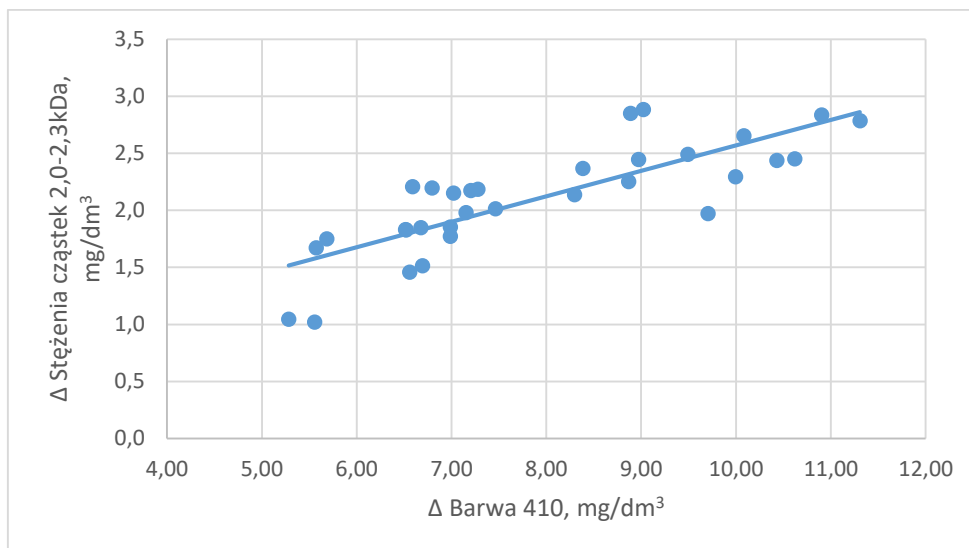
10.1. Ocena właściwości substancji organicznych usuwanych w jednostkowych procesach oczyszczania wody w ZOW 1

10.1.1 Koagulacja

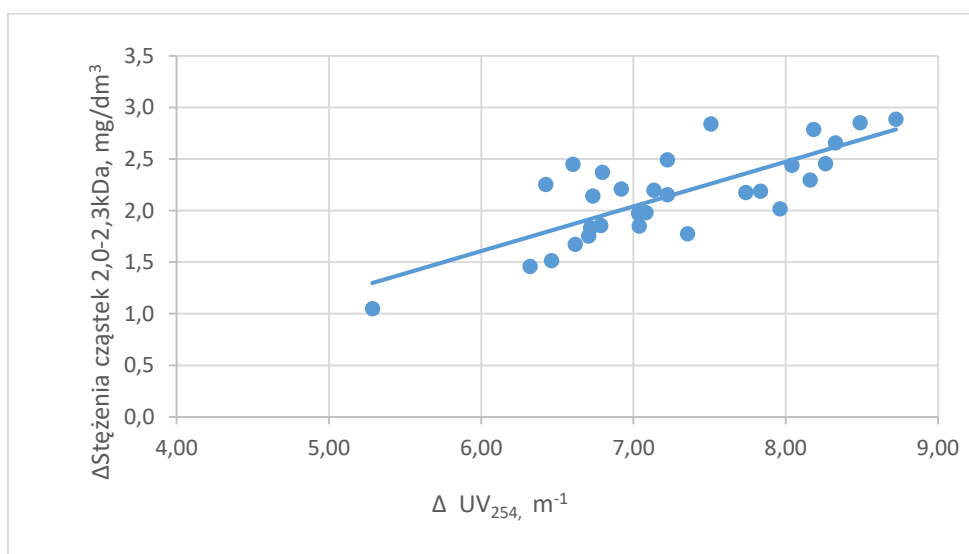
Skuteczność usuwania NOM z wody powierzchniowej zależy nie tylko od parametrów prowadzenia procesu koagulacji, w tym głównie rodzaju i dawki koagulantu, ale również od właściwości substancji organicznych obecnych w oczyszczanej wodzie. Koagulacja preferencyjnie usuwa frakcje o dużej masie cząsteczkowej, co potwierdza analiza rozkładu wielkości cząstek. Jednocześnie stwierdzono zależność pomiędzy skutecznością usuwania barwy 410 i cząstek o masie molekularnej 2,0-2,3 kDa (rys 10.1.1). Konwencjonalne metody optyczne, np. absorbanca UV_{254} , również opisują właściwości hydrofobowe i hydrofilowe związków organicznych zawartych w próbce i określają proporcje pomiędzy tymi grupami [78]. Wartości absorbanca UV_{254} , a w szczególności ich zmiany, świadczą o usuwaniu dużych hydrofobowych cząstek, głównie o największej masie molekularnej 2,0-2,3 kDa (rys 10.1.2.). Pomiar absorbanca UV_{254} stosowany jest do określania stopnia aktywnych form aromatycznych zawartych w NOM, a także ich występowania w różnych frakcjach rozpuszczonej materii organicznej, ponieważ te aktywne rejonu cząstek mogą łączyć się z chlorem lub tlenem podczas procesów utleniania [77]. Wykazano, że skuteczność usuwania cząstek o największej masie zależy liniowo od zmiany absorbanca UV_{254} (rys. 10.1.2.). Jednocześnie wartość absorbanca UV_{254} jest wprost proporcjonalna do zawartości ogólnego węgla organicznego, a więc analiza zmniejszenia wartości tego parametru może służyć do szybkiej oceny skuteczności procesu koagulacji w usuwaniu OWO (tab. 10.1.1.).

Tabela 10.1.1. Zestawienie zależności wyznaczonych dla wartości po procesie koagulacji

Zależność	Współczynnik korelacji R	Równanie prostej
OWO/ UV_{254}	0,88	$UV_{254}=2,41 \cdot OWO-1,13$
barwa 410/ UV_{254}	0,89	$UV_{254}=0,45 \cdot B_{410}+3,93$
barwa 340/ UV_{272}	0,98	$UV_{272}=0,73 \cdot B_{340}+1,47$



Rys. 10.1.1. Wykresy zależności barwy 410 od stężenia cząstek o masie molekularnej 2,0-2,3 kDa



Rys. 10.1.2. Wykresy zależności absorbancji UV₂₅₄ od stężenia cząstek o masie molekularnej 2,0-2,3 kDa

Badania Piccolo i Conte potwierdziły hipotezę, że cząsteczki humusu mogą być mniejsze niż wcześniej opisywano [32]. Wyniki analiz wody wskazują na istnienie silnej korelacji dla stężeń cząstek o masie 2,0-2,3 kDa z wartościami i zmianami wartości barwy 410 i UV₂₅₄. A więc monitorowanie wartości tych parametrów przed i po procesie nie tylko świadczy o skuteczności tego procesu, ale także o zmianach zawartości cząstek o największej masie molekularnej. Informuje również o poziomie zanieczyszczenia wody kierowanej do kolejnego procesu jednostkowego, a przede wszystkim pozwala na określenie zmiany poziomu

aromatyczności substancji organicznych, a tym samym podatności na kolejne procesy jednostkowe, przede wszystkim na utlenianie chemiczne.

Analiza zależności pomiędzy stężeniem cząstek o poszczególnych masach molekularnych a dawkami koagulantu wykazała, że stosowane dawki koagulantu, niezależnie od rodzaju stosowanej soli glinu, zapewniały zbliżoną skuteczność usuwania największych frakcji materii organicznej. Natomiast stwierdzona zależność pomiędzy wartością OWO a absorbancją UV_{254} świadczy o możliwości optymalizowania dawki koagulantu na podstawie pomiaru wartości tego parametru jakości wody przed procesem koagulacji. Z kolei zmniejszenie wartości absorbancji UV_{254} , świadczące o zmniejszeniu aromatyczności substancji organicznych, decyduje o zmniejszeniu potencjału tworzenia THM-ów podczas dezynfekcji [87].

Długość fali 410 do oznaczania barwy została wybrana jako najkrótsza, przy której widmo próbki wody naturalnej zawierającej kwas humusowy o żółtobrunatnym zabarwieniu, odpowiadającym wartości 100 mgPt/dm^3 , przecina się z widmem roztworu wzorcowego 100 mgPt/dm^3 . Dlatego uzyskane wartości barwy 410 świadczą o obecności substancji pochodzenia humusowego, a więc jej zmniejszenie dostarcza istotnych informacji o skuteczności eliminacji tej frakcji materii organicznej. Struktura kwasów humusowych (HS) jest ciągle przedmiotem wielu dyskusji, ale Paul i in. (2006) [98], a później Peuravaouri (2012) [99], potwierdzają niezależnie, że HS zawierają duże ilości wolnych rodników, które wchodzą w reakcje z różnymi substancjami chemicznymi organicznymi i nieorganicznymi. Mogą też działać jako donory, akceptory lub transportery elektronów [32]. Dlatego stwierdzona zależność pomiędzy intensywnością barwy 410 a zawartością substancji organicznych o największej frakcji dostarcza informacji o zawartości substancji humusowych w wodzie przed i po koagulacji, a stopień zmniejszenia barwy pozwala na ocenę skuteczności usuwania substancji humusowych.

Potwierdzają to badania Yuxuan i in. [88], którzy zauważają równocześnie, że w procesie koagulacji preferencyjnie usuwane są cząstki z mniejszą liczbą grup funkcyjnych. Szczególnie przy małych dawkach koagulantu lepsze jest usuwanie makrocząsteczkowych, hydrofobowych związków organicznych. Związki zawierające dużo grup karboksylowych, fenolowych oraz te o mniejszych wielkościach cząstek, hydrofilowe, są gorzej usuwane podczas koagulacji. Dodatkowo ich badania wykazały, że zmiany zawartości materii organicznej w koagulacji można dobrze określać za pomocą pomiaru absorbancji UV_{254} [88].

Oceny skuteczności usuwania wielkocząsteczkowych, hydrofobowych substancji organicznych w procesie koagulacji w ZOW 1 można dokonać na podstawie analizy zmian absorbancji UV_{254} oraz barwy 410. Natomiast nie stwierdzono istotnych zależności pomiędzy zawartością frakcji substancji organicznych a wartościami absorbancji UV_{272} nm i barwy 340. Najprawdopodobniej jest to związane z obecnością głównie wielkocząsteczkowych substancji o masach molekularnych $>2,0$ kDa.

10.1.2 Filtracja

W wodzie przed procesem filtracji dominowały cząstki o dużej masie molekularnej przekraczającej 1 kDa, ale nie największej oznaczanej w ZOW 1. Dla cząstek o masie 1,3-1,5 kDa wyznaczono zależność liniową dla barwy 340 i absorbancji UV_{272} (rys. 10.1.3.a i b). Cząstki te mogą należeć do frakcji NOM zawierającej mniej hydrofobowych, dużych aromatycznych grup funkcyjnych niż wymieniane wcześniej i usuwane w procesie koagulacji. Są to związki o mniejszej masie, ale także o mniej silnych wiązaniach części aromatycznej. W ich budowie ciągle obecne są grupy fenolowe, jednak częściej pojawiają się grupy kwasowe, takie jak karboksylowe, metoksyłowe lub karbonyłowe [43]. Frakcja ta nazywana jest pośrednią, ponieważ pojawiają się aminy aromatyczne, ale również alifatyczne i aminokwasy oraz hydrofilowe kwasy alifatyczne [43]. Jest to bardzo istotne, ponieważ nie tylko wielopierścieniowe związki aromatyczne są prekursorami UPD, ale również opisane powyżej związki chemiczne mają udział w tworzeniu THM-ów, kwasów haloctowych i aldehydów. Istnieje więc zależność między frakcjami substancji organicznych a rodzajem powstających UPD [36]. W pracy wyznaczano zależności liniowe nie tylko dla podstawowych parametrów (tab. 10.1.2), ale również dla odpowiednich wielkości cząstek i wartości UV_{272} oraz barwy 340 (rys. 10.1.3.), co w ocenie przebiegu procesów technologicznych może posłużyć do określenia potencjału tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji, zgodnie z powyższymi opisami. Dodatkowo związki organiczne, takie jak aldehydy czy aminy, są odpowiedzialne za zapach wody, który może nie być akceptowany przez konsumenta.

Zmiany zawartości mniejszych frakcji substancji organicznych w procesie filtracji (1,3-1,5 kDa) należy tłumaczyć małą granulacją piasku stanowiącego złożę filtracyjne, a więc zatrzymywaniem mniejszych zanieczyszczeń [89]. Wyznaczone zależności pomiędzy zmianami parametrów jakości wody podczas filtracji świadczą o zmniejszeniu aromatyczności proporcjonalnie do zmniejszenia OWO. Wśród usuwanych substancji organicznych

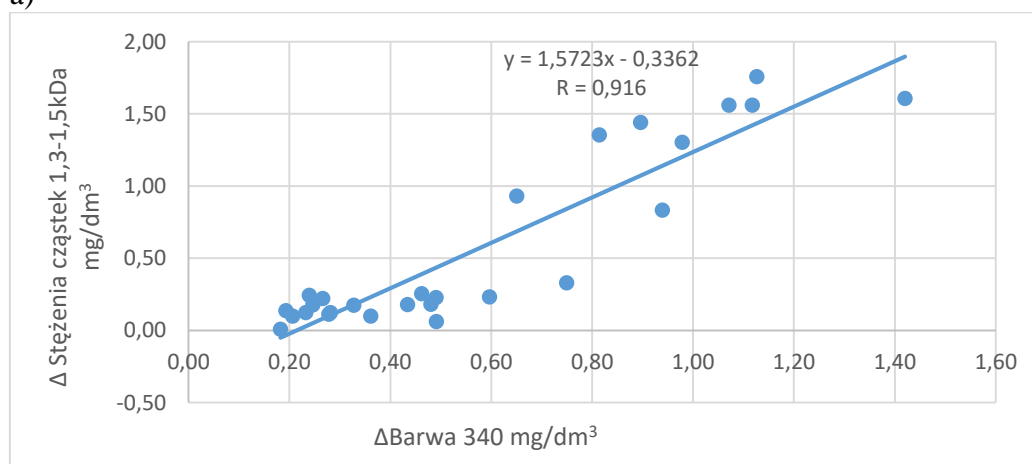
dominowały substancje humusowe, o czym świadczą zależności pomiędzy barwami a wartościami absorbancji UV przy długości fali 254 i 272 nm.

Tabela 10.1.2. Zestawienie zależności dla wyznaczonych zmian parametrów mierzonych przed i po procesie filtracji

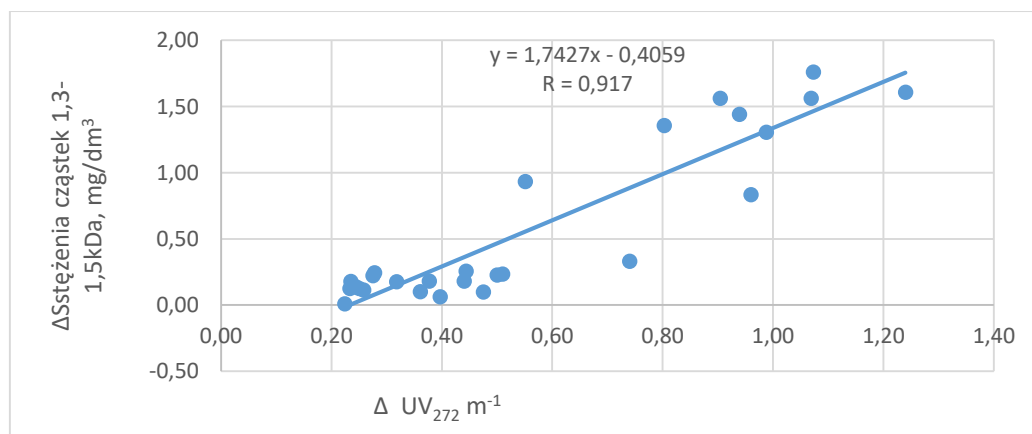
Zależność	Współczynnik korelacji R	Równanie prostej
OWO/UV ₂₅₄	0,77	$\Delta UV_{254} = 1,82 \cdot \Delta OWO + 1,24$
barwa 410/UV ₂₅₄	0,92	$\Delta UV_{254} = 0,53 \cdot \Delta B_{410} + 0,21$
barwa 340/UV ₂₇₂	0,97	$\Delta UV_{272} = 0,88 \cdot \Delta B_{340} + 0,05$

Proces filtracji nieznacznie wpłynął na zawartość substancji organicznych, a mimo to do oceny właściwości substancji organicznych w tym procesie można wykorzystać absorbancję UV i intensywności barwy. Jednak ze względu na sterowanie procesem on-line bardziej zasadne jest użycie pomiaru mętności wody, a nie absorbancji UV [90].

a)



b)

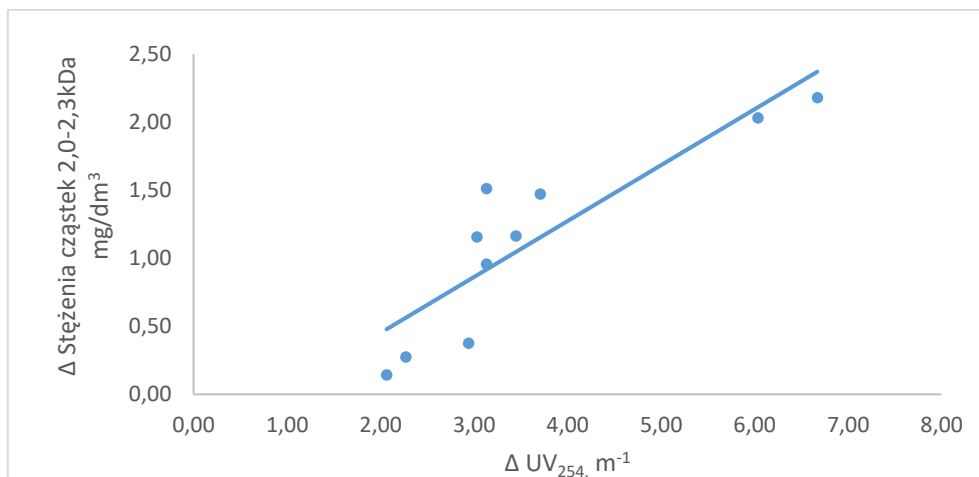


Rys. 10.1.3. Wykresy zależności zmian stężenia cząstek o masie molekularnej 1,3-1,5 kDa oraz barwy 340 (a) i absorbancji UV₂₇₂ (b) w procesie filtracji

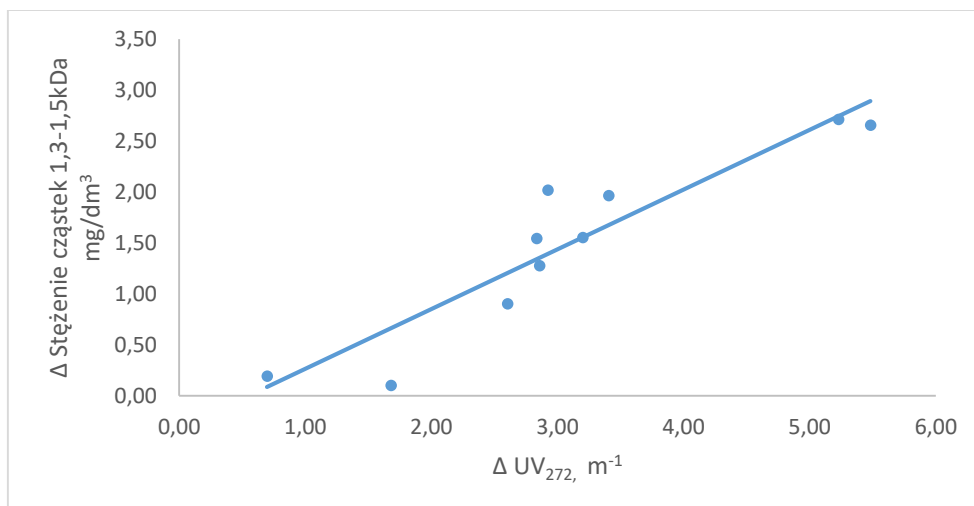
10.1.3. Ozonowanie

Ozonowanie jest procesem, który w największym stopniu wpływa na zmianę zawartości i strukturę substancji organicznych, w tym ich właściwości i podatności na usuwanie w innych procesach jednostkowych [91]. Zmiany właściwości materii organicznej w wodzie podczas ozonowania mogą przyczynić się do wzrostu potencjału tworzenia UPD, dlatego jego optymalizacja jest kluczowa w kontekście ograniczenia zagrożeń związanych z dezynfekcją wody. Wyniki prezentowanych badań potwierdziły przebieg transformacji substancji organicznych, czego skutkiem był wzrost udziału frakcji cząstek o mniejszej masie molekularnej (poniżej 1 kDa) w wyniku ozonowania wody. W procesie ozonowania zmniejszenie stężenia cząstek o masie 2,0-2,3 kDa było wprost proporcjonalne do zmniejszenia wartości absorbancji UV_{254} (rys. 10.1.4.), co potwierdza, że ten pomiar może być wykorzystywany do określania zawartości i ich zmian w stężeniach wielkocząsteczkowych substancji organicznych w procesie ozonowania. Natomiast zmniejszenie stężenia cząstek o masie 1,3-1,5 kDa, było wprost proporcjonalne do zmiany wartości absorbancji UV_{272} (rys. 10.1.5.). Można więc wysnuć wniosek, że analiza zmiany, w trakcie rutynowego prowadzenia procesu, absorbancji UV_{272} i UV_{254} stanowi źródło informacji o zmianie zawartości cząsteczek związków organicznych o masach molekularnych większych od 1,3 kDa. A pomiar absorbancji w różnych długościach fali informuje o zmniejszeniu poszczególnych frakcji substancji organicznych i umożliwia optymalizację stosowanych dawek ozonu.

Nie stwierdzono zależności pomiędzy zmianą zawartości najmniejszych analizowanych frakcji a zmianami absorbancji UV_{254} i UV_{272} , co może wynikać z powstawania substancji o bardzo zróżnicowanej masie molekularnej, a jednocześnie o dużej aromatyczności [41]. W procesie ozonowania powstają związki o mniejszej masie molekularnej. Wśród powstających substancji dominuje frakcja biodegradowalna, co potwierdziły badania Lyon i in. (2014) [43].



Rys. 10.1.4. Zależność pomiędzy zmianą wartości absorpcji UV_{254} a stężeniem cząstek o masie molekularnej 1,3-1,5 kDa w procesie ozonowania



Rys. 10.1.5. Zależność pomiędzy zmianą wartości absorpcji UV_{272} a stężeniem cząstek o masie molekularnej 1,3-1,5 kDa w procesie ozonowania

W procesie ozonowania, podobnie jak w przypadku procesów koagulacji i filtracji, zmniejszenie ogólnego węgla organicznego było wprost proporcjonalne do zmniejszenia absorpcji UV_{254} (tab. 10.1.3.). Oznacza to, że na podstawie absorpcji przy różnych długościach fali możliwe jest określenie skuteczności mineralizacji substancji organicznych. A brak zależności zmian absorpcji UV przy różnych długościach fali od poziomu zwiększenia zawartości frakcji substancji organicznych o małej masie molekularnej (<1 kDa) świadczy o braku możliwości bezpośredniej oceny stopnia transformacji substancji organicznych. Jest to jednak możliwe na podstawie różnicy w zmianie absorpcji UV_{254} ,

wynikającej ze zmniejszenia zawartości OWO i frakcji substancji organicznych o dużej masie molekularnej.

Również pomiar absorbancji pozwala na określenie poziomu zmniejszenia zawartości substancji humusowych w procesie ozonowania, o czym świadczą stwierdzone zależności pomiędzy intensywnościami barwy a absorbancjami UV (tab. 10.1.3.); przy czym zmniejszeniu intensywności barwy 340 towarzyszy obniżenie zawartości cząstek o masie molekularnej 1,3-1,5 kDa, a barwy 410 – o największej masie z badanych frakcji materii organicznej.

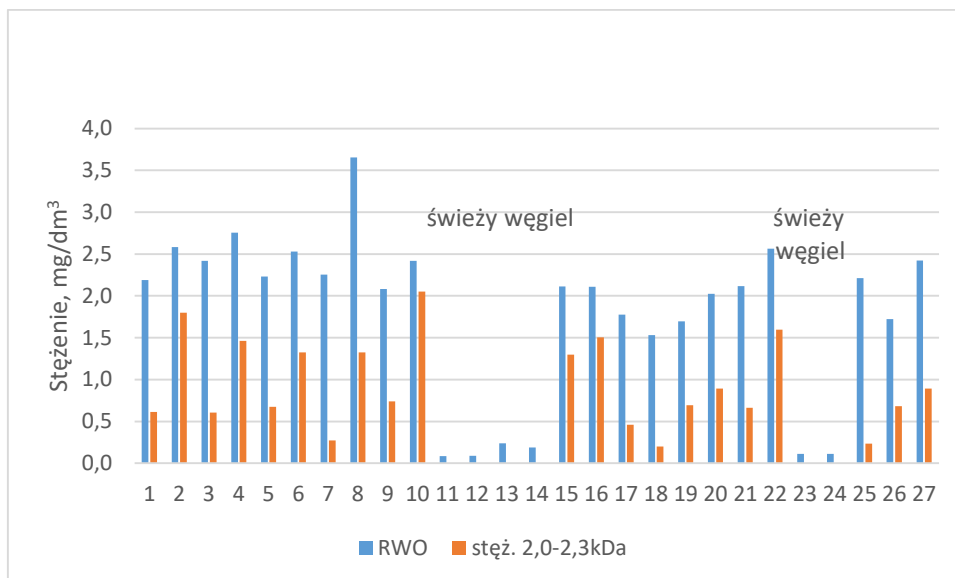
Tabela 10.1.3. Zestawienie zależności dla wyznaczonych zmian parametrów mierzonych przed i po procesie ozonowania

Zależność	Współczynnik korelacji R	Równanie prostej
OWO/UV ₂₅₄	0,88	$\Delta UV_{254} = 1,71 \cdot \Delta OWO + 0,21$
barwa 410/UV ₂₅₄	0,96	$\Delta UV_{254} = 0,96 \cdot \Delta B_{410} - 1,72$
barwa 340/UV ₂₇₂	0,98	$\Delta UV_{272} = 0,96 \cdot \Delta B_{340} - 0,62$

Nie stwierdzono istotnego wpływu dawki ozonu na stopień mineralizacji substancji organicznych ani ich transformacji, co wynikało ze stosowania zmiennych dawek ozonu, które były dostosowane do zawartości substancji organicznych w wodzie przed ozonowaniem. Stosowane dawki mieściły się w bardzo wąskim zakresie: 0,00-0,15 gO₃/gC.

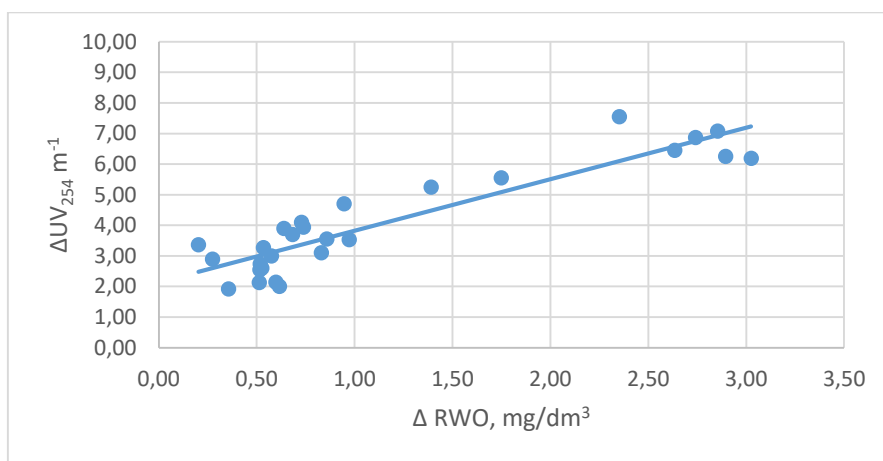
10.1.4 Adsorpcja

W adsorpcji przede wszystkim zachodzi usuwanie hydrofobowych frakcji materii organicznej [31], a więc substancji humusowych a w szczególności kwasów humusowych [92], które dominowały w oczyszczanej wodzie z ZOW1. Skuteczność procesu adsorpcji w usuwaniu poszczególnych frakcji substancji organicznych jest był zależny od fazy cyklu adsorpcji, co ma potwierdzenie w uzyskanych wynikach badań (rys. 10.1.6.). Największą skuteczność uzyskuje się na świeżym węglu aktywnym i maleje ona wraz z wydłużającym się czasem eksploatacji. Świadczą o tym uzyskiwane wartości RWO mniejsze niż 0,25mgC/dm³ oraz brak cząstek o masie 2,0-2,3kDa w próbkach wody po adsorpcji przez pierwsze tygodnie eksploatacji świeżego GWA. Jednocześnie należy zauważyć, że wzrost stężenia nastąpił gwałtownie po ok 3 miesiącach, a w kolejnym cyklu adsorpcji (węgiel po kolejnej regeneracji) po ok 1,5 miesiąca.



Rys. 10.1.6. Zmienność stężenia RWO i cząstek o masie molekularnej 2,0-2,3 kDa w wodzie po procesie adsorpcji w różnych fazach cyklu adsorpcji

Czasami wykonanie oznaczenia OWO lub RWO nie jest możliwe od razu, dlatego dla monitorowania przebiegu tego procesu może zostać zastosowana szybsza metoda pomiaru, jaką jest absorbancja UV_{254} . Współczynnik korelacji R dla zmiany przed i po procesie adsorpcji dla tych parametrów wyniósł 0,92 (rys. 10.1.7.).



Rys. 10.1.7. Korelacja pomiędzy zmianami stężeń RWO i wartości absorbancji UV_{254} w procesie adsorpcji

Aromatyczne substancje organiczne oddziałują ze światłem ultrafioletowym, zwłaszcza przy adsorpcji przy długości fali 254 nm. Uznano, że UV_{254} ma liniową korelację z RWO,

ponieważ głównymi pierwiastkami NOM są azot i węgiel, przy czym przeważającą większość stanowią związki węgla, dlatego często zawartość związków węgla organicznego określa się jako zawartość NOM [43]. Adsorpcja skutecznie usuwa związki organiczne pozostałe po procesie koagulacji, aby ograniczyć ilość powstających podczas dezynfekcji ubocznych produktów, w tym toksycznych [31]. Podczas reakcji z chlorem wiązania w związkach organicznych, szczególnie te przy połączeniach z chromoforami, rozpadają się, a w te miejsca podstawia się chlor, ale wiązanie z chlorem nie jest już tak silne i często dochodzi do rozpadu cząsteczek właśnie w tym miejscu [37]. Dla procesu tworzenia się UPD informacja o wzrastającej absorpcji UV_{254} po procesie adsorpcji może być bardzo ważna, może świadczyć to o obecności w wodzie związków chemicznych, które mogą być prekursorami UPD.

Brak zależności pomiędzy wartościami absorpcji UV a stężeniami żadnej z analizowanych frakcji substancji organicznych świadczy o nieselektywnej adsorpcji substancji aromatycznych. Oznacza to, że nie masa molekularna, a poziom hydrofobowości i aromatyczności materii organicznej decyduje o skuteczności tego procesu. Właśnie stopień aromatyczności, a nie wielkość cząstek, Sabzehmeidani [93] wskazał jako czynnik decydujący o skuteczności usuwania substancji organicznych. Uzyskane wyniki badań świadczą również o braku istotnego wpływu pochodzenia substancji organicznych na przebieg adsorpcji, tzn. intensywność barwy, świadcząca o obecności substancji humusowych, nie zmieniała się zależnie od zmian RWO.

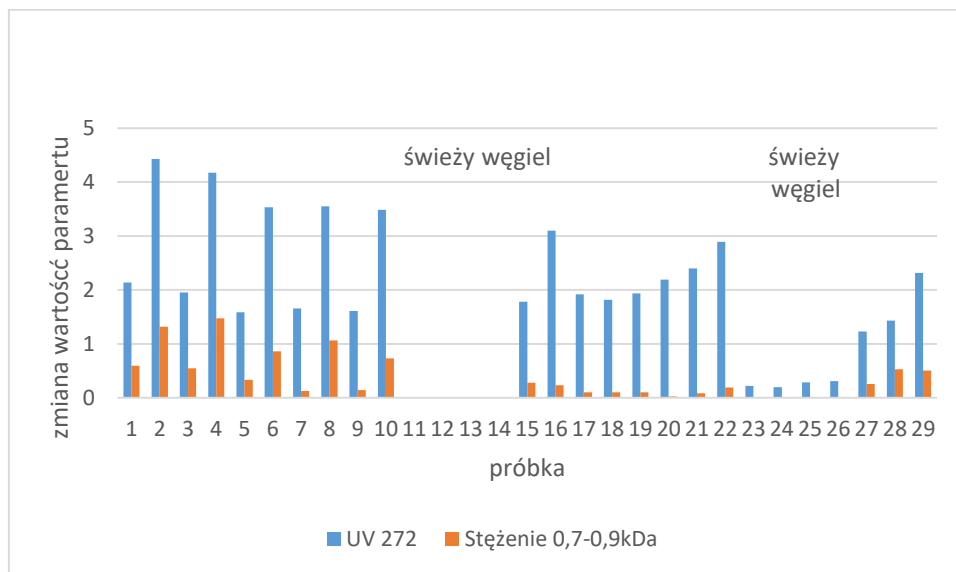
Przeprowadzone badania nie pozwoliły na jednoznaczne określenie wpływu czasu kontaktu wody ze złożem adsorpcyjnym na skuteczność usuwania substancji organicznych (czasy kontaktu mieszczące się w zakresie 20-26 minut, co odpowiada wymaganym czasom kontaktu – 20-30 min – niezbędnym do usuwania mikrozanieczyszczeń z wody) [94]. Oznacza to, że w analizowanym układzie oczyszczania wody parametry realizacji procesu adsorpcji zapewniają warunki niezbędne do usuwania różnych frakcji substancji organicznych.

10.1.4. Dezynfekcja

Większość związków pochodzących z NOM jest powiązanych z powstawaniem UPD, prekursorzy tych związków są przedmiotem wielu badań [44]. Badacze zajęli się powiązaniem wielkości mas poszczególnych cząsteczek z tworzeniem i rodzajem UPD powstających podczas chlorowania i chloraminowania. Dwie główne grupy halogenowe powstające w dezynfekowanej wodzie stanowią kwasy haloctowe (HAA) i trihalometany (THM).

Analizowano rozkład wielkości mas cząsteczkowych w kontekście tworzenia się UPD w celu wykazania powiązań między funkcjonalnym składem materii organicznej a powstawaniem UPD [35]. Zawarte w pracy wyniki i analiza zależności potwierdzają przedstawione przez S.S. Marais i innych [35] korelacje frakcji cząstek o dużej masie cząsteczkowej, aromatycznych związków NOM z potencjałem tworzenia THM-ów. Badania nad modelowaniem reakcji tworzenia się UPD prowadzili Zhu i Zhang [35], śledząc powstawanie chlorowanych i bromowanych ubocznych produktów w wyniku dezynfekcji. Związki aromatyczne zawarte w materii organicznej bogate w wolne elektrony i jednocześnie w grupy odciągające elektrony pomagają uaktywnić chemicznie pierścienie aromatyczne. Mohory i inni [53] podali, że aż 41% THM i 21% HAA jest kojarzone z tym zjawiskiem chemicznym. Uaktywnione grupy aromatyczne łatwo wiążą się z halogenkami, równocześnie tworząc bardziej nietrwałe związki, które mogą ulegać rozpadowi [35]. Potwierdzają to wyniki badań skuteczności usuwania substancji organicznych w procesie dezynfekcji, które wykazały wyraźny wzrost udziału frakcji cząstek o małych masach molekularnych podczas utleniania. Natomiast zmniejszenie zawartości substancji organicznych dotyczyło głównie związków o masie molekularnej 0,7-0,9 kDa, które było wprost proporcjonalne do zmniejszenia absorpcji UV_{272} (rys. 10.1.8.); oznacza to, że w procesie dezynfekcji do oceny stopnia mineralizacji substancji organicznych może być wykorzystany pomiar absorpcji UV_{272} . Wang i inni (2015) [100] charakteryzowali grupy fenolowe i karboksylowe pochodzące ze złożonych związków organicznych, które były odpowiedzialne za tworzenie UPD, podkreślając, że tworzenie chloroformu jest związane z obecnością większej ilości ligniny. Można dzięki temu stwierdzić, że związki organiczne pochłaniają światło, identyfikować je po konkretnej ekstynkcyj, w której pojawia się maksimum absorpcji [44]. W przedstawionych wynikach badań zaobserwowano wzrost absorpcji UV_{272} po procesie dezynfekcji przy równoczesnym wzroście udziału frakcji cząstek o najmniejszej masie, które powstały w wyniku rozrywania nietrwałych wiązań. Mnogość reakcji, jakie mogą zachodzić w środowisku tak bogatym w różnorodne związki chemiczne, oddala jednak od wniosków co do identyfikacji konkretnych substancji. Dla procesu oczyszczania wody najważniejsze jest jednak, aby na podstawie wartości prostych do wykonania oznaczeń możliwe stało się oszacowanie niebezpieczeństwa tworzenia się UPD, dlatego wyznaczone zależności dla absorpcji i barwy od stężenia cząstek o określonej masie cząsteczkowej mogą być wykorzystane w tym celu i pozwalają na optymalizację pracy układów oczyszczania wody oraz ograniczenia zagrożeń związanych z toksycznym charakterem produktów dezynfekcji. Stwierdzona zależność pomiędzy zawartością substancji organicznych o masie molekularnej

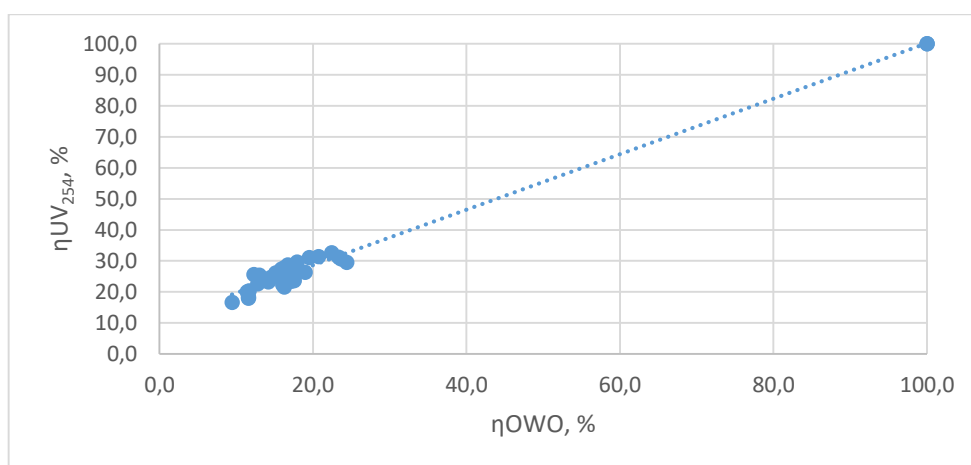
0,7-0,9 kDa i absorpcji UV_{272} świadczy o możliwości powstawania prostych THM-ów (rys. 10.1.8.).



Rys. 10.1.8. Zmienność zmian absorpcji UV_{272} i stężenia cząstek o masie molekularnej 0,7-0,9 kDa w procesie dezynfekcji

10.1.5. Skuteczność usuwania substancji organicznych w ZOW 1

Podobnie jak w poszczególnych procesach jednostkowych oczyszczania, również skuteczność usuwania substancji organicznych w całym układzie była wprost proporcjonalna do poziomu zanieczyszczenia wody surowej, a skuteczność zmniejszenia OWO można określić na podstawie zmniejszenia absorpcji UV_{254} (rys. 10.1.9).



Rys. 10.1.9. Zależność pomiędzy skutecznością usuwania OWO i zmniejszeniem absorpcji UV_{254}

Oceny pracy całego układu technologicznego można dokonać na podstawie zmian wartości intensywności barwy i absorpcji UV przy długościach fali 254 nm i 272 nm, których zmiany wartości odpowiadają obniżeniu stężenia ogólnego węgla organicznego i jego frakcji.

Tabela 10.1.4. Zestawienie zależności dla wyznaczonych zmian parametrów dla wody surowej i po procesie dezynfekcji w ZOW 1

Zależność	Współczynnik korelacji R	Równanie prostej
OWO/UV ₂₅₄	0,85	$\Delta UV_{254} = 1,66 \cdot \Delta OWO + 3,53$
barwa 410/UV ₂₅₄	0,86	$\Delta UV_{254} = 0,56 \cdot \Delta B_{410} + 1,49$
barwa 340/UV ₂₇₂	0,98	$\Delta UV_{272} = 0,85 \cdot \Delta B_{340} - 0,07$
barwa 410/F1	0,78	$\Delta F1 = 0,18 \cdot \Delta B_{410} + 0,51$
UV ₂₅₄ /F1	0,76	$\Delta F1 = 0,26 \cdot \Delta UV_{254} + 0,43$
barwa 340/F2	0,78	$\Delta F2 = 0,36 \cdot \Delta B_{340} + 0,30$
UV ₂₇₂ /F2	0,77	$\Delta F2 = 0,41 \cdot \Delta UV_{272} + 0,40$

Obniżenie barwy 410 i 340 świadczy odpowiednio o eliminacji z wody cząstek humusowych wielkocząsteczkowych i o mniejszej masie cząsteczkowej [43]. Natomiast zmiana absorpcji UV₂₅₄ mówi o poziomie zmniejszenia frakcji 2,0-2,3 kDa, a absorpcja UV₂₇₂ – o skuteczności eliminacji mniejszych cząstek (1,3-1,5 kDa).

Nie stwierdzono natomiast zależności pomiędzy zmianą zawartości mniejszych frakcji substancji organicznych a pomiarami spektrofotometrycznymi. Jest to związane z małą aromatycznością tych frakcji substancji organicznych [31], jak również małym stężeniem w ujmowanej wodzie powierzchniowej.

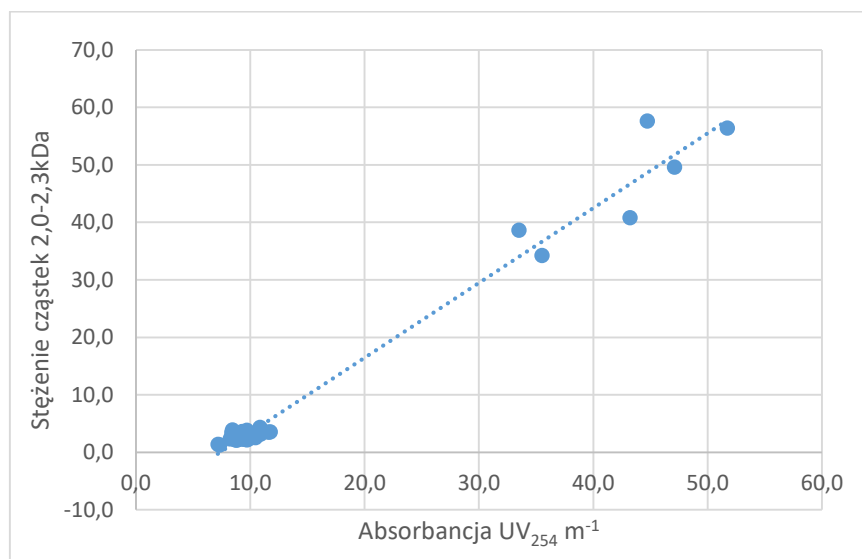
10.2. Ocena skuteczności usuwania substancji organicznych w jednostkowych procesach oczyszczania wody powierzchniowej

Stwierdzone w ZOW 1 zależności pomiędzy zawartością poszczególnych frakcji substancji organicznych a pomiarami spektrofotometrycznymi wskazują na możliwość oceny i sterowania realizacją jednostkowych procesów oczyszczania wody za pomocą prostych analiz spektrofotometrycznych. Jednocześnie możliwa jest ocena właściwości usuwanych substancji organicznych w tych procesach. Ze względu na małą, jak na wodę powierzchniową, zawartość substancji organicznych i brak obecności wielkocząsteczkowych substancji organicznych w ZOW zasadne było potwierdzenie hipotezy badawczej dla wód o innej charakterystyce i strukturze NOM. Niezależnie od poziomu zanieczyszczenia, rodzaju i wielkości substancji

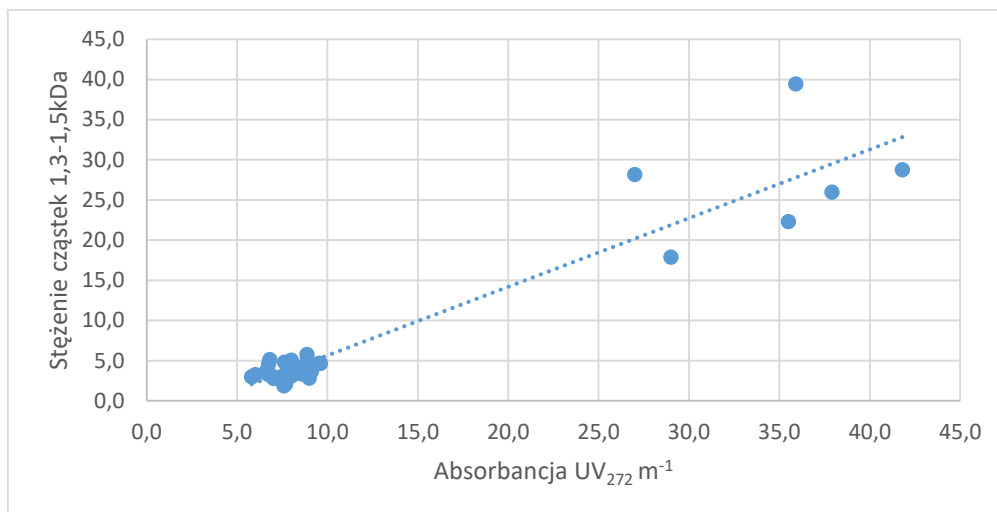
organicznej, stwierdzono, że stężenie OWO jest wprost proporcjonalne do absorbancji UV_{254} (tab. 10.2.1); przy czym absorbancja UV_{254} świadczy o obecności substancji o masie molekularnej $>2,0$ kDa, a więc obecności dużych cząstek pochodzenia humusowego (rys. 10.2.1.) [43]. Natomiast o obecności mniejszych cząstek, również pochodzenia humusowego, świadczy wartość absorbancji UV_{272} (rys. 10.2.2.).

Tabela 10.2.1. Korelacje liniowe pomiędzy wartościami parametrów jakości wód surowych

Zależność	Współczynnik korelacji R	Równanie prostej
OWO/ UV_{254}	0,99	$UV_{254}=3,63 \cdot OWO-5,62$
barwa 410/ UV_{254}	0,99	$UV_{254}=0,68 \cdot B_{410}+1,49$
barwa 340/ UV_{272}	0,99	$UV_{272}=0,79 \cdot B_{340}+1,03$



Rys. 10.2.1. Zależność pomiędzy zawartością cząstek organicznych o masie molekularnej 2,0-2,3 kDa i wartością absorbancji UV_{254} dla wód powierzchniowych



Rys. 10.2.2. Zależność pomiędzy zawartością cząstek organicznych o masie molekularnej 1,3-1,5 kDa i wartością absorbancji UV₂₇₂

Wyznaczone zależności (rys. 9.2.1. i 9.2.2.) potwierdzają hipotezę, że wartość absorbancji UV₂₅₄ świadczy o ilości cząstek o masie cząsteczkowej >2,0 kDa w próbce, niezależnie od rodzaju wody powierzchniowej. Może to sugerować obecność cząstek pochodzenia humusowego, hydrofobowych, o złożonej, aromatycznej budowie chemicznej. Podobnie o ilości cząstek o masach 1,3-1,5 kDa mogą świadczyć wartości absorbancji UV₂₇₂, wśród których dominują związki pochodzących od kwasów humusowych, ale o mniejszych masach molekularnych. Tak jak zbadano [43], typowe piki fluorescencji odpowiadają specyficznym cząsteczkom (humusowym, fulwowym, białkowym), dlatego fluorescencja 3-D może wskazać charakter chemiczny rozpuszczonej materii organicznej. Opisane i zaprezentowane w wynikach widma absorbancji oraz chromatogramy rozkładu wielkości cząstek pozwalają wnioskować, że absorbancja UV₂₅₄ i barwa 410 świadczą o zawartości w próbce aromatycznych cząstek o dużej masie molekularnej pochodzenia humusowego. Zawartość cząstek pochodzących od kwasów humusowych o mniejszej masie można określać za pomocą UV₂₇₂ i barwy 340.

Różnice w ilości i rodzaju substancji organicznych w ujmowanych wodach były główną przyczyną stwierdzonych różnic w uzyskiwanych skutecznościach jednostkowych procesów oczyszczania wody (tab. 10.2.2.).

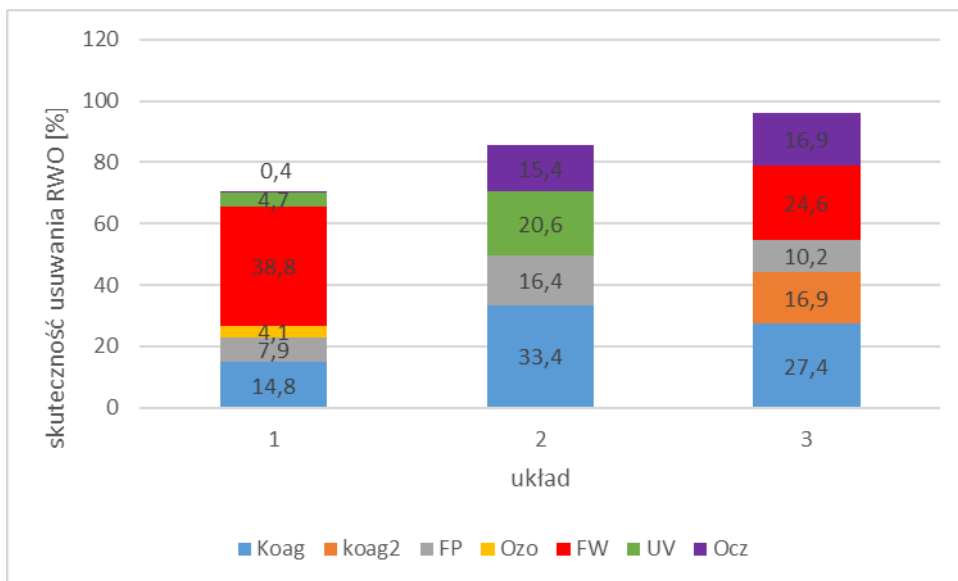
Tabela 10.2.2. Średnie skuteczności dla jednostkowych procesów oczyszczania: stężenie 2,0-2,3 kDa (Frak 1), stężenie 1,3-1,5 kDa (Frak 2), stężenie 2,3-2,5 kDa (Frak 5)*

Proces	Układ	η UV ₂₅₄ [%]	η UV ₂₇₂ [%]	η B 410 [%]	η B 340 [%]	η OWO [%]	η BRWO [%]	η Frak. 1 [%]	η Frak. 2 [%]	η Frak. 5 [%]
Koagulacja	1	30,1	25,4	34,7	30,1	21,6	8,36	24,4	22,4	-
	2	67,0	66,8	71,2	69,6	34,9	28,1	53,0	32,6	86,0
Koag. 1	3	57,5	56,9	71,7	63,5	27,6	9,5	32,2	22,6	71,6
Koag. 2		28,4	33,0	45,7	40,7	13,5	21,6	42,8	41,0	44,3
Filtracja	1	12,1	9,3	9,1	9,0	17,8	0,39	20,0	18,3	-
	2	26,8	32,4	67,0	47,4	15,4	0,52	9,6	8,4	7,2
	3	21,6	23,7	39,3	37,6	10,2	42,6	46,9	45,4	49,8
Dezynfekcja związkami chloru	1	-2,7	-2,3	0,87	0,28	2,6	5,6	10,0	9,9	-
	2	7,2	10,0	13,2	15,7	16,4	1,26	4,1	3,5	5,4
	3	-4,7	-2,5	52,0	12,6	17,0	-9,3	-7,0	-7,4	23,0
Adsorpcja	1	61,0	61,3	69,6	66,0	38,4	27,5	61,3	61,1	-
	3	28,0	31,1	55,1	50,1	27,3	31,0	38,4	42,1	43,3
Dezynfekcja UV	1	-4,1	-6,5	19,8	15,6	7,0	-20,3	36,8	36,9	-
	2	4,3	2,4	4,4	1,8	20,6	5,3	3,9	1,6	8,9

*W analizie nie uwzględniono najmniejszych frakcji substancji organicznych ze względu na bardzo małe ich stężenia w analizowanych wodach powierzchniowych

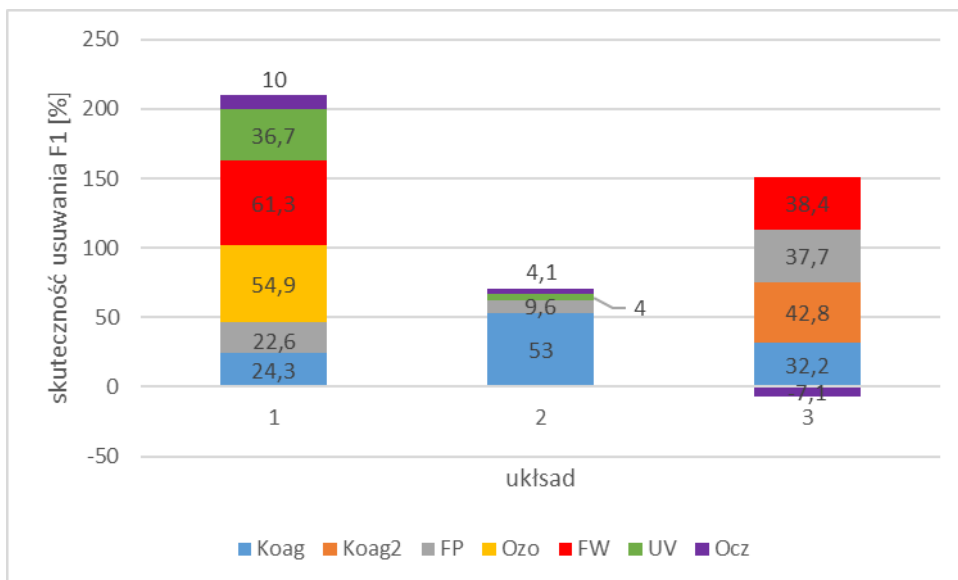
We wszystkich układach realizowano proces koagulacji, a stosowane dawki koagulantów były wprost proporcjonalne do zawartości OWO w ujmowanych wodach. Wyniki badań wykazały, że największą skuteczność uzyskano dla najbardziej zanieczyszczonej wody (ZOW 2), co wskazuje na współstrącanie substancji organicznych podczas koagulacji. Potwierdzają to uzyskane mniejsze skuteczności usuwania OWO w ZOW 3 podczas drugiego stopnia koagulacji oraz doniesienia literaturowe [95].

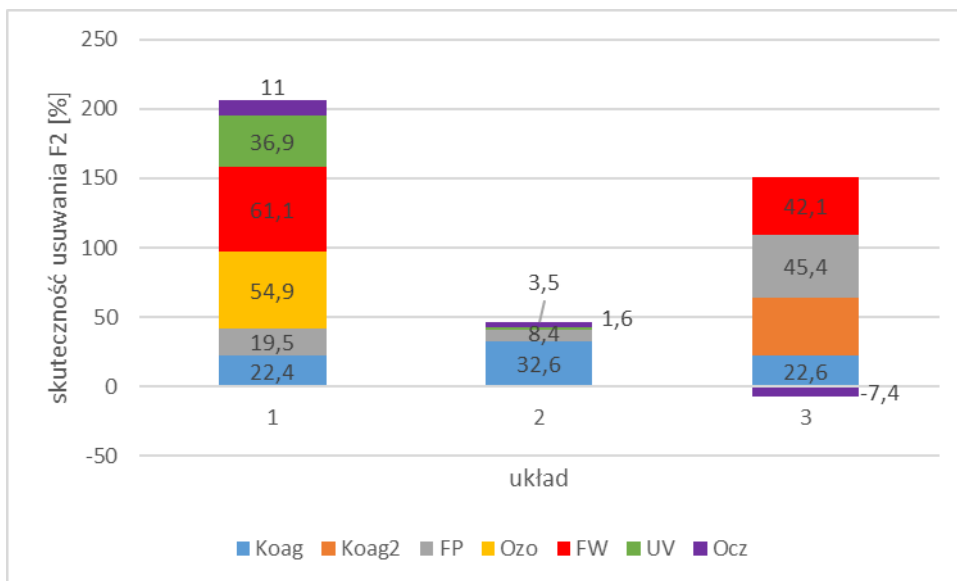
Udział poszczególnych procesów jednostkowych w usuwaniu ogólnego węgla organicznego świadczy o kluczowej funkcji koagulacji w tym aspekcie (rys. 10.2.3.) w przypadku występowania cząstek o masie molekularnej większej od 2,3 kDa (ZOW 2 i 3). Natomiast w sytuacji występowania w wodzie powierzchniowej tylko substancji o mniejszej masie molekularnej większą skuteczność zapewnił proces adsorpcji.



Rys. 10.2.3. Udział procesów jednostkowych w usuwaniu ogólnego węgla organicznego (Skuteczność procesu została wyznaczona dla składu wody przed i po poszczególnych procesach, a nie w odniesieniu do wody surowej)

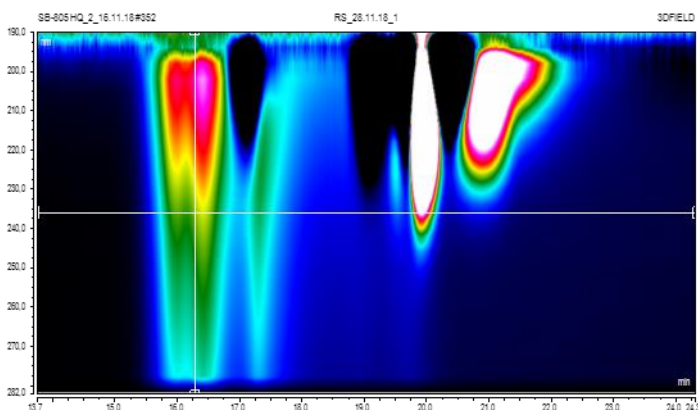
O większej skuteczności usuwania OWO w ZOW 2 i 3 może również decydować obecność większej frakcji substancji organicznych (2,3-2,5 kDa), które są w największym stopniu usuwane w procesie koagulacji. We wszystkich trzech układach cząstki o największej masie molekularnej usuwanie były w największym stopniu, a proces koagulacji należy wskazać jako kluczowy w ich eliminacji (rys. 10.2.4.).



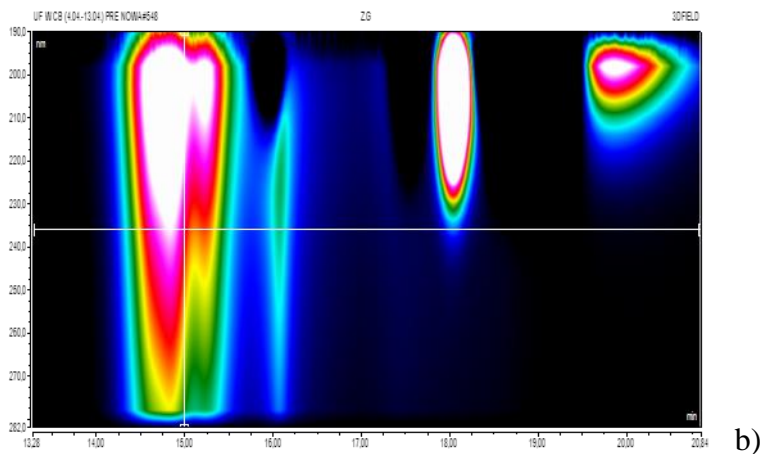


Rys. 10.2.4. Udział procesów jednostkowych w usuwaniu frakcji o największej masie molekularnej

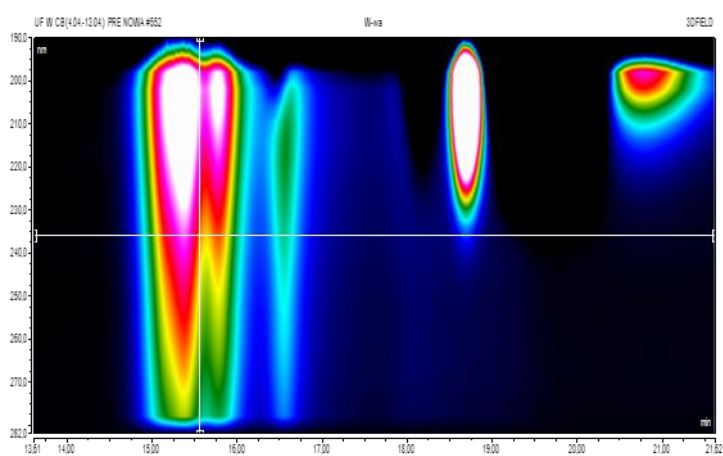
Na uzyskaną różną skuteczność może mieć wpływ również inna struktura substancji organicznych i obecność wielkocząsteczkowych substancji humusowych oraz fulwowych (rys. 10.2.5.) [96].



a)



b)



c)

Rys. 10.2.5. Widmo 3-D wody surowej: a) ZOW 1, b) ZOW 2, c) ZOW 3

O skuteczności procesu koagulacji świadczą zmiany absorbancji UV 254 nm i 272 nm, których zmniejszenie jest wprost proporcjonalne do zmniejszenia cząstek o masie molekularnej $>2,0$ kDa (w zależności od składu ujmowanej wody maksymalna masa może być różna) i 1,3-1,5 kDa (tab. 10.2.3.). Można również dokonać oceny skuteczności usuwania substancji humusowych, wielkocząsteczkowych i o średniej masie molekularnej na podstawie zmian intensywności barwy (tab. 10.2.3.). Prawdliwość taką stwierdzono dla każdej z analizowanych wód i niezależnie od rodzaju stosowanego koagulantu. Należy zauważyć, że w żadnym z analizowanych układów proces koagulacji nie zapewnił skutecznej eliminacji biodegradowalnej frakcji substancji organicznych.

Tabela 10.2.3. Zestawienie zależności zmiany parametrów przed i po procesach technologicznych wspólnych dla wszystkich trzech układów

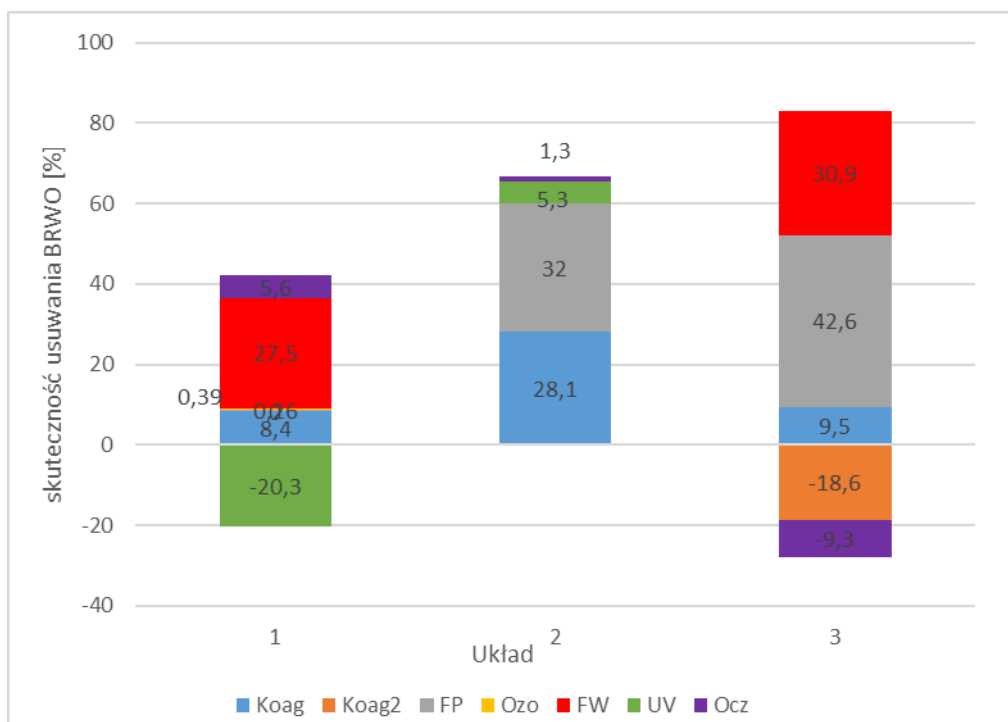
Zależność	Proces jednostkowy	Współczynnik korelacji R	Równanie prostej
UV ₂₅₄ /stężenie cząstek 2,0-2,3 kDa	Koagulacja*	0,973	$\Delta UV_{254}=0,86 \cdot \Delta Frak1-1,76$
	Filtracja	0,935	$\Delta UV_{254}=1,48 \cdot \Delta Frak1-0,43$
	Dezynfekcja	0,851	$\Delta UV_{254}=1,83 \cdot \Delta Frak1+0,15$
	Adsorpcja**	0,881	$\Delta UV_{254}=0,28 \cdot \Delta Frak1-0,01$
UV ₂₇₂ /stężenie cząstek 1,3-1,5 kDa	Koagulacja*	0,965	$\Delta UV_{272}=0,38 \cdot \Delta Frak2+0,04$
	Filtracja	0,976	$\Delta UV_{272}=1,22 \cdot \Delta Frak2-0,13$
	Dezynfekcja	0,795	$\Delta UV_{272}=0,63 \cdot \Delta Frak2+0,10$
	Adsorpcja**	0,858	$\Delta UV_{272}=0,45 \cdot \Delta Frak2+0,04$
barwa 410/ stężenie cząstek 2,0-2,3 kDa	Koagulacja*	0,967	$\Delta B_{410}=0,56 \cdot \Delta Frak1-1,72$
	Filtracja	0,976	$\Delta B_{410}=0,46 \cdot \Delta Frak1+0,07$
	Dezynfekcja	0,829	$\Delta B_{410}=0,82 \cdot \Delta Frak1-0,01$
	Adsorpcja**	0,810	$\Delta B_{410}=0,20 \cdot \Delta Frak1+0,11$
barwa 340/ stężenie cząstek 1,3-1,5 kDa	Koagulacja*	0,954	$\Delta B_{340}=0,29 \cdot \Delta Frak2+0,06$
	Filtracja	0,964	$\Delta B_{340}=0,68 \cdot \Delta Frak2+0,14$
	Dezynfekcja	0,728	$\Delta B_{340}=0,57 \cdot \Delta Frak2+0,13$
	Adsorpcja**	0,831	$\Delta B_{340}=0,38 \cdot \Delta Frak2+0,12$

* Dla ZOW 3 uwzględniono tylko koagulację 1

** Dla ZOW 1 i 2.

Podobne zależności stwierdzono w procesie filtracji, w którym z większą skutecznością usuwane były cząstki największej masy molekularnej (tab. 10.2.2.), a skuteczność ich eliminacji w największym stopniu zależała od stężenia początkowego tych substancji oraz granulacji złoża piaskowego stosowanego w poszczególnych układach. Wpływ granulacji piasku na skuteczność usuwania substancji organicznych potwierdzili inni [97]. We wszystkich trzech analizowanych układach proces filtracji nie zapewnił skutecznej eliminacji węgla organicznego z wody, a udział tego procesu w skuteczności całych układów jest nieistotny z punktu widzenia technologii.

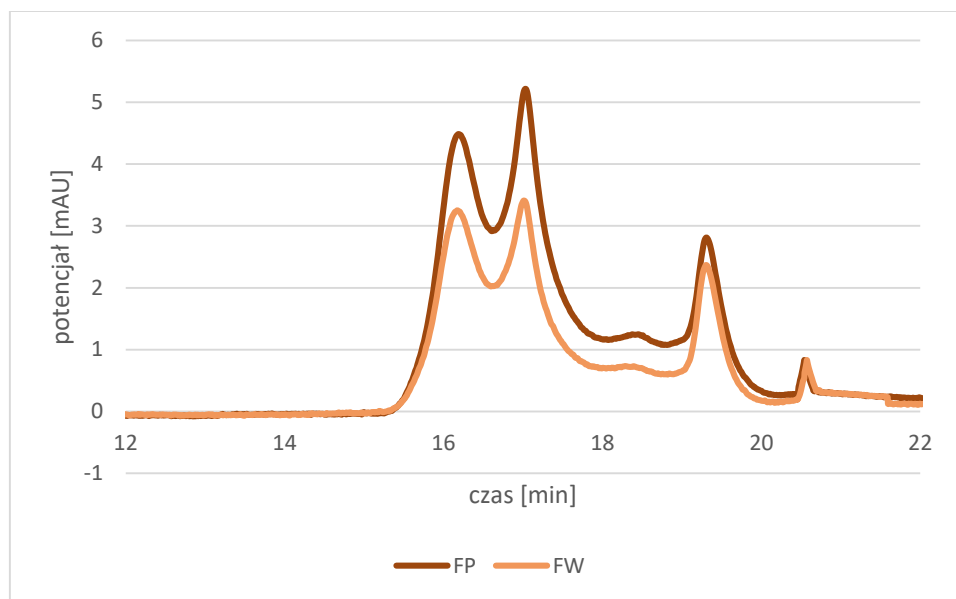
Natomiast skuteczność procesu adsorpcji w ZOW 1 i 3 zależała przede wszystkim od zawartości ogólnego węgla organicznego w wodach poddawanych temu procesowi oraz od zawartości BRWO w tych wodach. Analiza zawartości frakcji rozpuszczonej i biodegradowalnej wykazała, że istotny wpływ na usuwanie substancji organicznych miała ich biodegradacja, a później adsorpcja (rys. 10.2.6).



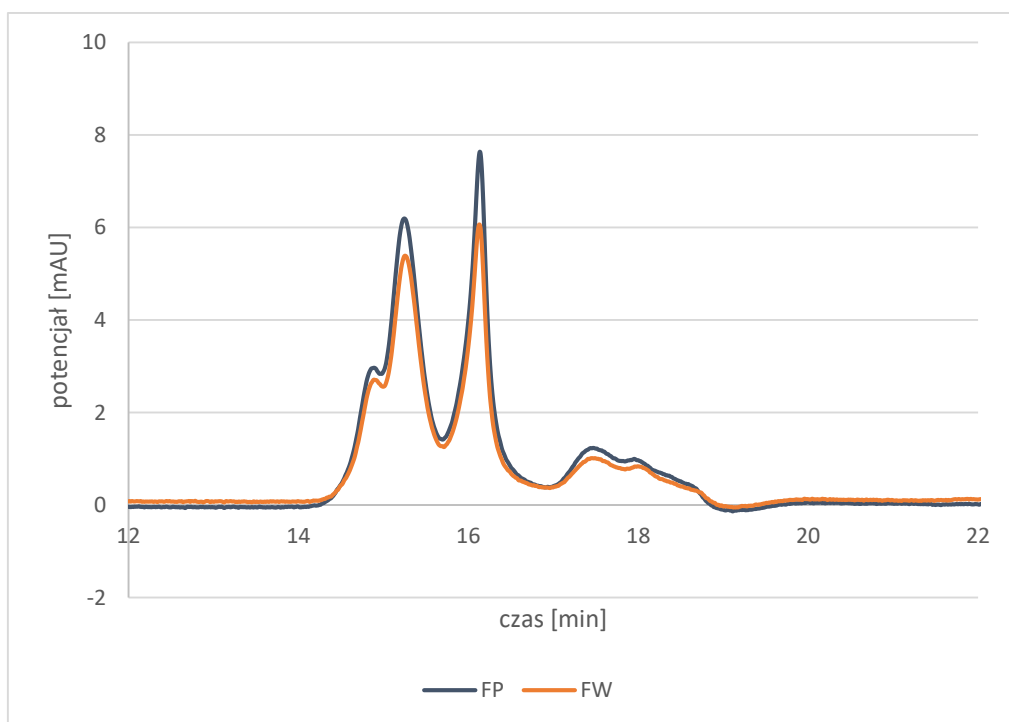
Rys. 10.2.6. Udział procesów jednostkowych w zmianach zawartości BRWO

W przypadku tego procesu również zmiana absorbancji UV_{254} świadczy o eliminacji cząstek o największej masie molekularnej, a absorbancja UV_{272} – o mniejszej (tab. 10.2.3.). W obu układach wśród usuwanych substancji organicznych dominowały substancje humusowe, decydujące o intensywności barwy 340 i 410 nm. A więc niezależnie od jakości wody poddawanej procesowi adsorpcji jej przebieg można oceniać na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych. W procesie tym nie zachodzi zmiana właściwości substancji organicznych, co potwierdza rozkład wielkości cząstek przed i po procesie adsorpcji w obu układach wykorzystujących proces adsorpcji (rys. 10.2.7).

a)



b)



Rys. 10.2.7. Rozkład wielkości cząstek substancji organicznych w wodzie przed i po adsorpcji: a) ZOW 1, b) ZOW 3

W procesach dezynfekcji za pomocą chloru czy lampą UV absorbancja UV_{272} często wskazuje na obecność mniejszych cząstek pochodzenia fulwowego lub pochodzących z rozpadu dużych aromatycznych cząstek na mniejsze. Większość tych związków nie jest

identyfikowana dokładnie pod kątem budowy chemicznej. Istotny jest fakt obecności cząstek z aktywnymi chromoforami, które po rozpadzie i połączeniu w aktywnych miejscach mogą łączyć się z chlorem. Jest to niezmiernie ważne dla identyfikacji ubocznych produktów dezynfekcji i utleniania. W każdym z analizowanych układów oczyszczania wody dezynfekcja w nieznacznym stopniu przyczynia się do mineralizacji substancji organicznych (tab. 10.2.2), a w znacznie większym stopniu – do transformacji substancji organicznych i wzrostu ich biodegradowalności. Współczynnik R korelacji wyznaczonych dla zmian w procesie dezynfekcji (tab. 10.2.3.) jest wyraźnie niższy niż dla pozostałych procesów. Jak wspomniano, korelacja między absorbancją UV_{272} jest po procesie dezynfekcji dużo bardziej wyraźna dla cząstek o mniejszej masie cząsteczkowej. Współczynnik R dla zależności stężenia cząstek o masie 0,7-0,9 kDa i absorbancji UV_{272} wyznaczono na wyższym poziomie: $R=0,86$. O dominującym udziale transformacji substancji organicznych w procesie dezynfekcji fizycznej, jak i chemicznej, świadczy wzrost stężenia biodegradowalnych substancji organicznych (rys. 10.2.7.) oraz najmniejszych analizowanych frakcji substancji organicznych.

We wszystkich analizowanych układach oczyszczania wody zmniejszeniu uległy wszystkie analizowane parametry świadczące o ilości organicznych zanieczyszczeń. Największe skuteczności eliminacji frakcji substancji organicznych stwierdzono dla ZOW 3 (tab. 10.2.4. i 10.2.5.). Jest to spowodowane stosowaniem dwustopniowej koagulacji i procesu adsorpcji oraz obecności w ujmowanej wodzie cząstek o największej masie molekularnej.

Tabela 10.2.4. Zestawienie średnich skuteczności dla całych układów oczyszczania wody

Układ	OWO [%]	RWO [%]	Barwa 410 [%]	Barwa 340 [%]	BRWO [%]	UV₂₅₄ [%]	UV₂₇₂ [%]	SUVA [%]
1	54,7	51,3	84,8	80,8	40,5	75,2	72,0	49,0
2	63,4	62,7	91,4	86,6	58,3	77,5	80,6	41,6
3	69,2	68,3	99,4	97,2	65,0	89,9	91,5	68,2

Tabela 10.2.5. Średnie skuteczności zmian zawartości frakcji substancji organicznych w całych układach technologicznych

Układ	stęż 2,0- 2,3 kDa (F1) [%]	stęż 1,3- 1,5 kDa (F2) [%]	stęż 0,7- 0,9 kDa F(3) [%]	stęż <0,15 kDa (F4) [%]	stęż 2,3- 2,5 kDa (F5) [%]
1	79,2	78,7	80,6	24,2	-
2	62,8	44,0	16,9	18,1	89,1
3	86,8	84,0	-	-	97,8

We wszystkich układach oczyszczania wody na ostateczną skuteczność usuwania OWO i jego frakcji decydujący wpływ miała zawartość substancji organicznych w ujmowanej wodzie. We wszystkich układach zawartość substancji organicznych można oceniać na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych i wykorzystać je do optymalizacji procesów jednostkowych, jak również przewidywania uzyskiwanej skuteczności w układach oczyszczania wód powierzchniowych (tab. 10.2.6.).

Tabela 10.2.6. Zestawienie zależności wyznaczonych dla zmian parametrów jakości wody w układach technologicznych

Zależność	Współczynnik korelacji R	Równanie prostej
OWO/UV ₂₅₄	0,96	$\Delta UV_{254} = 4,0 \cdot \Delta OWO - 1,55$
barwa 410/UV ₂₅₄	0,98	$\Delta UV_{254} = 0,60 \cdot \Delta B_{410} + 1,17$
barwa 340/UV ₂₇₂	0,99	$\Delta UV_{272} = 0,75 \cdot \Delta B_{340} + 0,68$
barwa 410/F1	0,97	$\Delta F1 = 0,52 \cdot \Delta B_{410} - 3,08$
UV ₂₅₄ /F1	0,98	$\Delta F1 = 0,94 \cdot \Delta UV_{254} - 4,48$
barwa 340/F2	0,95	$\Delta F2 = 0,24 \cdot \Delta B_{340} + 1,10$
UV ₂₇₂ /F2	0,96	$\Delta F2 = 0,34 \cdot \Delta UV_{272} + 0,76$

11. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że:

- We wszystkich analizowanych wodach powierzchniowych wśród substancji organicznych dominowała frakcja rozpuszczona, a rozkład wielkości cząstek wskazuje na największy udział cząstek o masach molekularnych większych od 2,0 kDa.
- Zawartość OWO była wprost proporcjonalna do wartości absorbancji UV_{254} w ujmowanych wodach, niezależnie od poziomu ich zanieczyszczenia. Zależność ta występowała na każdym z etapów oczyszczania wody.
- Proces koagulacji zapewnia usuwanie substancji humusowych zarówno wielkocząsteczkowych, jak i o małej masie molekularnej, a w mniejszym stopniu – kwasów fulwowych. Jednocześnie nie wpływa na zawartość substancji aminowych lub aminokwasów.
- Skuteczność procesu koagulacji rośnie wraz ze wzrostem poziomu zanieczyszczenia organicznego ujmowanych wód, a przede wszystkim rozkładu wielkości cząstek materii organicznej w ujmowanej wodzie.
- Pomiar absorbancji UV_{254} i barwy 410 mogą być wykorzystane do oceny eliminacji substancji humusowych o różnej masie molekularnej z wody podczas procesu koagulacji.
- Proces filtracji nieznacznie wpłynął na zawartość materii organicznej, a mimo to do oceny właściwości substancji organicznych usuwanych w tym procesie można wykorzystać absorbancję UV i intensywności barwy. Zmiany wartości tych parametrów świadczą o eliminacji cząstek o wielkości 2,0-2,3 kDa (UV_{254}) i 1,3-1,5 kDa (UV_{272}) oraz substancji humusowych (barwa 410 i 340).
- Adsorpcja zapewnia zmianę zawartości substancji o średniej i dużej masie molekularnej, a jej skuteczność zależy od rozkładu wielkości cząstek w wodzie poddawanej procesowi, a w mniejszym stopniu zależy od poziomu zanieczyszczenia wody poddawanej temu procesowi.
- Do oceny przebiegu usuwania frakcji humusowych podczas adsorpcji możliwe jest wykorzystanie absorbancji UV_{254} i UV_{272} , świadczących o skuteczności usuwania cząstek odpowiednio o wielkości 2,0-2,3 kDa i 1,3-1,5 kDa.

- Stopień mineralizacji substancji organicznych w procesie ozonowania jest wprost proporcjonalny do zmiany wartości absorbancji UV_{254} . Na podstawie pomiarów absorbancji UV i intensywności barwy nie jest możliwa ocena poziomu transformacji substancji organicznych.
- Zmiana zawartości substancji organicznych w procesach utleniania (ozonowanie i chlorowanie) oraz fotolizy jest proporcjonalna do zmian wartości absorbancji UV_{272} – w odniesieniu do cząstek o masie molekularnej 0,7-0,9 kDa, a absorbancji UV_{254} – dla cząstek o większej masie molekularnej.
- Największą skuteczność usuwania substancji organicznych zapewniają procesy koagulacji i adsorpcji, natomiast utlenianie chemiczne i naświetlanie w największym stopniu wpływały na strukturę materii organicznej.
- Niezależnie od rodzaju stosowanego procesu, absorbancja UV_{254} świadczy o zawartości substancji organicznych o masie molekularnej większej od 2,0 kDa, a absorbancja 272 nm – o stężeniu substancji o masie molekularnej 1,3-1,5 kDa.
- Zmiana intensywności barwy 410 świadczy o zmianie zawartości wielkocząsteczkowych substancji humusowych, natomiast barwa 340 – o stężeniu substancji o mniejszej masie molekularnej.
- Na podstawie pomiarów absorbancji UV i intensywności barwy można dokonać oceny poprawności przebiegu procesów jednostkowych oczyszczania wody powierzchniowej.
- Stwierdzone zależności pomiędzy zawartością substancji organicznych a wartościami wskaźników spektrofotometrycznych potwierdzono dla każdego z analizowanych układów technologicznych.
- Zmiany wartości absorbancji UV przy różnych długościach fali świadczą o usuwaniu substancji organicznych o określonej wielkości cząstek zależnej od etapu oczyszczania wody.

Literatura

1. Organizacja Narodów Zjednoczonych Zgromadzenie Ogólne Rezolucja przyjęta przez Zgromadzenie Ogólne w dniu 25 września 2015 r. A/RES/70/1
2. Guidelines for drinking water quality. Fourth edition incorporating the first and second addenda. WHO 03.2022.
3. <https://gmd.copernicus.org/articles/16/4481/2023/#&gid=1&pid=1> dostęp w dniu 20.04.2024
4. A. L. Kowal, M. Świdorska-Bróz, M. Wolska, *Oczyszczanie wody. Tom 1. Zasoby, wymagania, ocena jakości i monitoring*, wydawnictwo PWN Warszawa 2022
5. M. Karagülle, M. Karagülle, *Effects of drinking natural hydrogen sulfide (H₂S) waters: a systematic review of in vivo animal studies*, International Journal of Biometeorology 2020, nr 64.
6. *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6th Edition AWWA 2010
7. https://books.google.pl/books?hl=pl&lr=&id=57vAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA17&dq=NOM+propertis+characterisation+by+absorbance+in+water&ots=kqarRfem9-&sig=Jci9dAmG5XJWDNZ1-zAD8UtMhJI&redir_esc=y#v=onepage&q=NOM%20propertis%20characterisation%20by%20absorbance%20in%20water&f=false
8. E. Lipczynska-Kochany, *Humic substances, their microbial interactions and effects on biological transformations of organic pollutants in water and soil: A review*. Chemosphere, (2018), 202, 420-437.
9. M. Sillanpaa, *Natural organic matter in water: Characterization and treatment methods*. Butterworth-Heinemann (2014).
10. A. Budzyńska, R. Dondajewska-Pielka, J. Rosińska, A. Kozak, K. Kowalczywska-Madura, *Ekosystemy wodne funkcjonowanie, znaczenie, ochrona i rekultywacja*, Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań 2019.
11. A. Mojiri, J. L. Zhou, A. Ohashi, N. Ozaki, T. Kindaichi, *Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments*, Science of the total environment (2019), 696, 133971.
12. K. Bratkowski, *Czy pestycydy są problemem w środowisku naturalnym?*, Tutoring Gedanensis (2016), 1(1).
13. R.M. de Souza, D. Seibert, H. B. Quesada, F. de Jesus Bassetti, M.R. Fagundes-Klen, & R. Bergamasco, *Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review*. Process Safety and Environmental Protection, (2020), 135, 22-37.
14. T. Aus der Beek, F. A. Weber, A. Bergmann, S. Hickmann, A. Hein, A. Küster, *Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives*. Environmental toxicology and chemistry, (2016), 35(4), 823-835.
15. R. Seals, S. M. Bartell, K. Steenland, *Accumulation and clearance of perfluorooctanoic acid (PFOA) in current and former residents of an exposed community*, Environmental Health Perspectives (2011), nr 119(1).
16. S. Y. Wee, A. Z. Aris, *Occurrence and public-perceived risk of endocrine disrupting compounds in drinking water*, NPJ Clean Water (2019), nr 2(1).
17. M. Huerta-Fontela, M. T. Galceran, F. Ventura, *Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment*, Water Research (2013), 45.

18. K. Jardak, P. Drogui, R. Daghrir, *Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes*, Environmental Science and Pollution Research (2016), 23, 3195-3216.
19. U. Miller, I. Sówka, M. Skrętowicz, *Zastosowanie surfaktantów w biotechnologii środowiska*, In *EKO-DOK 11th conference on interdisciplinary problems in environmental protection and engineering*, Polanica-Zdrój (2019).
20. M. Kida, P. Koszelnik, *Występowanie ftalanów i substancji powierzchniowo czynnych w środowisku*. Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury/Journal of Civil Engineering, Environment and Architecture (2015), (62, nr 1), 279-298.
21. L. D. Nghiem, A. I. Schäfer, M. Elimelech, *Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modelling, and mechanisms*, Environmental Science & Technology (2004), 38(6).
22. K. H. Kucharzyk, R. Darlington, M. Benotti, R. Deeb, E. Hawley, *Novel treatment technologies for PFAS compounds: a critical review*, Journal of Environmental Management (2017), 204.
23. E. Gagliano, M. Sgroi, P. P. Falciiglia, F. G. Vagliasindi, P. Roccaro, *Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration*, Water Research (2020).
24. I. Ericson, R. Martí-Cid, M. Nadal, B. Van Bavel, G. Lindström, J. L. Domingo, *Human exposure to perfluorinated chemicals through the diet: intake of perfluorinated compounds in foods from the Catalan (Spain) market*, Journal of Agricultural and Food Chemistry (2008), 56(5).
25. A. A. Horton, A. Walton, D. J. Spurgeon, E. Lahive, C. Svendsen, *Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities*, Science of the Total Environment (2017), 586.
26. L. Nizzetto, M. Futter, S. Langaas, *Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin?*, Environmental Science & Technology (2006), 50(20).
27. W. Wang, A. W. Ndungu, Z. Li, J. Wang, *Microplastics pollution in inland freshwaters of China: a case study in urban surface waters of Wuhan, China*, Science of the Total Environment (2017), 575.
28. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, DzUrz UE L 435/1.
29. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda, WHO march 2022
30. *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*. Dz.U. 2017 poz. 2294.
31. A. Bhatnagar, M. Sillanpää, *Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption—a review*. Chemosphere (2017), 166, 497-510.
32. M. Mołczan, M. Szlachta, A. Karpińska, A. Biłyk, *Zastosowanie absorpcji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody*, Ochrona środowiska (2006), 4, vol.28, 11-16.
33. M. Mołczan, J. Machi, *Metody charakterystyki naturalnych organicznych składników wód ujmowanych z przeznaczeniem do spożycia przez ludzi*. Ochrona środowiska (2016), 4, vol. 38, 25-32.
34. M. Kabsch-Korbutowicz: *Zaawansowane metody usuwania naturalnych substancji organicznych z wody*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN 2012, vol. 92.

35. K. Brezinski, B. Gorczyca, *An overview of the uses of high performance size exclusion chromatography (HPSEC) in the characterization of natural organic matter (NOM) in potable water, and ion-exchange applications*. *Chemosphere* 217 (2019), 122-139
36. H. Huang, E. Sawade, D. Cook, C. W. K. Chow, M. Drikas, Bo Jin, *High-performance size exclusion chromatography with a multi-wavelength absorbance detector study on dissolved organic matter characterisation along a water distribution system*. *Jurnal of Environmental Sciences* (2016), 44, 235-243
37. D. M. Golea, A. Upton, P. Jarvis, G. Moore, S. Sutherland, S. A. Parsons, S. J. Judd, *THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters*. *Water Research* 112, (2017), 226-235.
38. Qian-Yuan Wu, Tian-Hui Zhou, Ye Duc, Bei Ye, Wen-Long Wangb, Hong-Ying Hu, *Characterizing the molecular weight distribution of dissolved organic matter by measuring the contents of electron-donating moieties, UV absorbance, and fluorescence intensity*. *Environment International* 137, (2020), 105570.
39. X. Zhang, J. Shen, X. Huo, J. Li, Y. Zhou, J. Kang, Z. Chen, W. Chu, S. Zhao, L. Bi, X. Xu, B. Wang, *Variations of disinfection byproduct precursors through conventional drinking water treatment processes and a real-time monitoring method*. *Chemosphere* 272, (2021), 129930
40. J. A. Leenheer, E. W. D. Huffman Jr., *Classification of organic solutes in water by using macroreticular resins*. *Journal of Research of the U.S. Geological Survey* 1976, Vol. 4, No. 6, pp. 737-751.
41. M. Sillanpää, *Natural Organic Matter in Water. Characterization and Treatment Methods*, Elsevier, Butterworth-Heinemann, (2015).
42. N. Hudson, A. Baker, D. Ward, D. M. Reynolds, C. Brunson, C. Carliell-marquet, S. Browning, *Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the biochemical oxygen demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England*. *Science of the Total Environment* (2008), Vol.391, No. 1, pp. 149-158
43. *Application of 3-D Fluorescence: Characterization of Natural Organic Matter in Natural Water and Water Purification Systems*, *J Fluoresc* (2017), 27: 2069-2094
44. S. S. Marais, E. J. Ncube, T. A. M. Msagati, B. B. Mamba, T. T. I. Nkambule: *Assessment of trihalomethane (THM) precursors using specific ultraviolet absorbance (SUVA) and molecular size distribution (MSD)*, *Jurnal of Water Process Engineering* 27, (2019), 143-151.
45. S. Sher, M. Waseem, M. K. Leta, *Review of techniques for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from produced water*. *Environments* (2023), 10(3), 40.
46. M. Sillanpää, M. C. Ncibi, A. Matilainen, M. Vepsäläinen, *Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review*. *Chemosphere* (2018), 190, 54-71.
47. C. Zwiernerm, F. H. Frimmel, *Oxidative treatment of pharmaceuticals in water*, *Water Research* (2000), nr 34.
48. M. Huerta-Fontela, M. T. Galceran, F. Ventura, *Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment*, *Water Research* (2013), 45.
49. D. Ghernaout, A. Badis, G. Braikia, N. Matâam, M. Fekhar, B. Ghernaout, A. Boucherit, *Enhanced coagulation for algae removal in a typical algeria water treatment plant*, *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)* (2010), 16(10).
50. N. A. Booker i in., *Hybrid membrane processes for drinking water treatment*, *Chemical Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London 2002.

51. Chiang i in., *NOM characteristic and treatabilities of ozonation process*, Chemosphere (2002), 46, 929.
52. K. Rucka, A. Solipiwo-Pieścik, M. Wolska, *Effectiveness of humic substance removal during the coagulation process*. SN Applied Sciences (2019), 1, 1-7.
53. Q. Han, H. Yan, F. Zhang, N. Xue, Y. Wang, Y. Chu, B. Gao, *Trihalomethanes (THMs) precursor fractions removal by coagulation and adsorption for bio-treated municipal wastewater: molecular weight, hydrophobicity/hydrophily and fluorescence*. Journal of Hazardous Materials (2015), 297, 119-126.
54. M. C. Ariza-Tarazona, J. F. Villarreal-Chiu, V. Barbieri, C. Siligardi, E. I. Cedillo-González, *New strategy for microplastic degradation: green photocatalysis using a protein-based porous N-TiO₂ semiconductor*, Ceramics International 2019, 45(7).
55. A. Mojiri, J. L. Zhou, A. Ohashi, N. Ozaki, T. Kindaichi, *Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments*. Science of the total environment (2019), 696, 133971.
56. A. Matilainen, M. Vepsäläinen, M. Sillanpää, *Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review* Adv. Colloid Interf. Sci., 159 (2) (2010), pp. 189-197, 10.1016/j.cis.2010.06.007
57. O. G. Júnior, M. G. B. Santos, A. B. Nossol, M. C. V. Starling, A. G. Trovó, *Decontamination and toxicity removal of an industrial effluent containing pesticides via multistage treatment: coagulation-flocculation-settling and photo-Fenton process*. Process safety and environmental protection (2021), 147, 674-683.
58. M. Hubert, T. Meyn, M. C. Hansen, S. E. Hale, H. P. H. Arp, *Per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS) removal from soil washing water by coagulation and flocculation*. Water Research (2024), 249, 120888.
59. N. Li, G. P. Sheng, Y. Z. Lu, R. J. Zeng, H. Q. Yu, *Removal of antibiotic resistance genes from wastewater treatment plant effluent by coagulation*. Water research (2017), 111, 204-212.
60. Y. Dai, N. Zhang, C. Xing, Q. Cui, Q. Sun, (2019). *The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: a review*. Chemosphere (2019), 223, 12-27.
61. C. Liang, P. Chiang, *Modeling the behaviors of adsorption and biodegradation in biological activated carbon filters*, Water Research 2007 /41
62. U. Raczyk-Stanisławiak, E. Ciemniecka i in., *Usuwanie prekursorów biodegradowalnych substancji organicznych w procesie biofiltracji*, Ochrona Środowiska 2007/3
63. J. Czarniecka, A. Dziubek, J. Maćkiewicz, *Badania wpływu jakości wody na powstawanie adsorbowanych chlorowcopochodnych związków organicznych (AOX)*. Ochrona Środowiska 2007/2
64. E. Touraud, B. Roig, J. P. Sumpter, C. Coetsier, *Drug residues and endocrine disruptors in drinking water: risk for humans?*, International Journal of Hygiene and Environmental Health (2011), nr 214(6).
65. R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet, C. Derome, A. Buleté, E. Vulliet, ... & V. Rocher, *Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater*. Journal of environmental chemical engineering (2016), 4(1), 1102-1109.
66. Finalization of Guidance on Incorporation of Water Treatment Effects on Pesticide Removal and Transformations in Drinking Water Exposure Assessments <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/finalization-guidance-incorporation-water-treatment>

67. R. Länge, T. H. Hutchinson, C. P. Croudace, F. Siegmund, H. Schweinfurth, P. Hampe, G. H. Panter, *Effects of the synthetic oestrogen 17 α -ethinylestradiol over the life-cycle of the fathead minnow (*Pimephales Promelas*)*, Environmental Toxicology and Chemistry (2001), 20.
68. Z. Du, S. Deng, Y. Bei, Q. Huang, B. Wang, J. Huang, G. Yu, *Adsorption behaviour and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents- A review*, Journal of Hazardous Materials (2014), 274.
69. D. N. Kothawala, S. J. Kohler, A. Ostlund, K. Wiberg, L. Ahrens, *Influence of dissolved organic matter concentration and composition on the removal efficiency of perfluoroalkyl substances (PFASs) during drinking water treatment*, Water Research (2017), 121.
70. B. Masoomi, N. Jaafarzadeh, T. Tabatabaie, E. Kouhgard, S. Jorfi, *Effects of pre-ozonation and chemical coagulation on the removal of turbidity, color, TOC, and chlorophyll a from drinking water*. Environmental Health Engineering and Management Journal (2019), 6(1), 53-61.
71. J. B. Clark, P. Neale, M. Tzortziou, F. Cao, R. R. Hood, *A mechanistic model of photochemical transformation and degradation of colored dissolved organic matter*. Marine Chemistry (2019), 214, 103666.
72. A. Kabziński i inni, *Wpływ jakości wody i parametrów jej uzdatniania na usuwanie toksyn sinicowych na przykładzie wodociągu Sulejów-Łódź*, Ochrona Środowiska, nr 3 (2004), str. 13-20.
73. B. Falkus, A. Handzlik, *Wpływ wstępnego ozonowania na liczebność planktonu w wodzie ujmowanej dla wodociągu „Dzieńkowice*, Ochrona Środowiska, nr 2 (1998), str. 41-44.
74. Z. Łepkowski, *Miejsce procesu ozonowania w układach uzdatniania wody*, Ochrona Środowiska, nr 3 (1997), str. 29-31
75. Q. Lin, F. Dong, Y. Miao, C. Li, W. Fei, *Removal of disinfection by-products and their precursors during drinking water treatment processes*. Water Environment Research (2020), 92(5), 698-705.
76. K. Dejaeger, J. Criquet, M. Vanoppen, C. Vignal, G. Billon, E. R. Cornelissen, *Identification of disinfection by-product precursors by natural organic matter fractionation: a review*. Environmental Chemistry Letters (2022), 20(6), 3861-3882.
77. D. L. Sedlak, K. Pinkston, C. H. Huang, *Occurrence Survey of Pharmaceutically Active Compounds*. AWWA Research Foundation, American Water Works Research Foundation, Denver 2005.
78. H. A. Hasan, M. H. Muhammad, *A review of biological drinking water treatment technologies for contaminants removal from polluted water resources*. Journal of Water Process Engineering (2020), 33, 101035.
79. A. W. Zularisam, A. F. Ismail, R. Salim, *Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review*. Desalination (2006), 194(1-3), 211-231.
80. X. Cui, K. H. Choo, (2014). *Natural organic matter removal and fouling control in low-pressure membrane filtration for water treatment*. Environmental Engineering Research (2014), 19(1), 1-8.
81. M. A. Zazouli, L. R. Kalankesh, *Removal of precursors and disinfection by-products (DBPs) by membrane filtration from water; a review*. Journal of Environmental Health Science and Engineering (2017), 15, 1-10.
82. R. Zhu, A. J. Diaz, Y. Shen, F. Qi, X. Chang, D. P. Durkin, D. Shuai, *Mechanism of humic acid fouling in a photocatalytic membrane system*. Journal of Membrane Science (2018), 563, 531-540.

83. K. Kimura, S. Toshima, G. Amy, Y. Watanabe, *Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes*, Journal of Membrane Science (2004), 245(1–2).
84. J. Talvitie, A. Mikola, O. Setälä, M. Heinonen, A. Koistinen, *How well is microlitter purified from wastewater? A detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant*, Water Research (2017), 109.
85. G. Korshin, C. W. K. Chow, R. Fabris, M. Drikas, *Absorbance spectroscopy-based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights*. Water Research (2009), Vol. 43, No. 6, pp. 1541–1548.
86. G. Hua, D. A. Reckhow, I. Abusallout, *Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources*. Chemosphere (2015), Vol. 130, pp. 82–89
87. M. Qadafi, R. T. Rosmalina, O. Rohman, D. R. Wulan, *Trihalomethanes formation potential of polluted tropical river water and its correlation with UV-Vis spectral ratio: A case study in Citarum River, Indonesia*. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (2023) (Vol. 1201, No. 1, p. 012021). IOP Publishing.
88. Y. Zhou, Y. Xie, M. Wang, F. Zou, C. Zhang, Z. Guan, M. Yan: *In-situ characterization of dissolved organic matter removal by coagulation using differential UV-Visible absorbance spectroscopy*. Chemosphere (2020), 242, 125062.
89. A. Cescon, J. Q. Jiang, (2020). *Filtration process and alternative filter media material in water treatment*. Water (2020), 12(12), 3377.
90. D. Wang, K. L. Kundert, M. B. Emelko, *Optimisation and improvement of in-line filtration performance in water treatment for a typical low turbidity source water*. Environmental technology (2020).
91. C. K. Remucal, E. Salhi, N. Walpen, U. von Gunten, *Molecular-level transformation of dissolved organic matter during oxidation by ozone and hydroxyl radical*. Environmental science & technology (2020), 54(16), 10351-10360.
92. S. Cianese, A. Fenti, P. Iovino, D. Musmarra, S. Salvestrini, *Sorption of organic pollutants by humic acids: A review*. Molecules (2020), 25(4), 918.
93. M. M. Sabzehmeidani, S. Mahnaee, M. Ghaedi, H. Heidari, V. A. Roy, *Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds*. Materials Advances (2021), 2(2), 598-627.
94. T. Fundneider, V. A. Alonso, G. Abbt-Braun, A. Wick, D. Albrecht, S. Lackner, *Empty bed contact time: the key for micropollutant removal in activated carbon filters*. Water research, (2021), 191, 116765.
95. T. F. Marhaba, N. S. Pipada, *Coagulation: effectiveness in removing dissolved organic matter fractions*. Environmental engineering science (2000), 17(2), 107-115.
96. D. B. Babcock, P.C. Singer, *Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids*. Journal-American Water Works Association (1979), 71(3), 149-152.
97. M. Achak, L. Mandi, N. Ouazzani, *Removal of organic pollutants and nutrients from olive mill wastewater by a sand filter*. Journal of environmental management (2009), 90(8), 2771-2779.
98. A. Paul, R. Stosser, A. Zehl, E. Zwirnmann, R. D. Vogt, C. E. W. Steinberg, *Nature and abundance of organic radicals in natural organic matter: effect of pH and irradiation*, Environ. Sci. Technol. (2006), 40, 5897e5903.
99. J. Peuravuori, *Aquatic photochemistry of dichlorofenac in the presence of natural dissolved organic chromophoric material and nitrate*, Int. J. Environ. Anal. Chem. (2012), 92, 15470e21492.
100. B. Wang, J. Lehmann, K. Hanley, R. Hestrin, A. Enders, *Adsorption and*

desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH, Chemosphere (2015), 138, 120-126

Spis tabel:

Tabela 2.1.1. Główne grupy toksyn sinicowych i ich działanie na organizm

Tabela 2.2.1. Najczęściej występujące WWA w wodach i ich źródła

Tabela 2.2.2. Występowanie wybranych pestycydów w wodach powierzchniowych na świecie

Tabela 2.2.3. Liczba krajów w różnych regionach świata, w których identyfikuje się farmaceutyki w wodach powierzchniowych, podziemnych i wodociągowych

Tabela 2.2.4. Występowanie substancji powierzchniowo czynnych w wodach powierzchniowych

Tabela 3.1. Wartości dopuszczalne stężeń substancji organicznych w wodzie wodociągowej

Tabela 5.1.1 Wyniki wybranych badań skuteczności usuwania substancji organicznych w procesie koagulacji

Tabela 5.4.1. Wpływ metody podczyszczania wody przed niskociśnieniowymi procesami separacji membranowej na poziom eliminacji NOM i zmniejszenie foulingu membran

Tabela 8.3.1. Zakres analityczny i stosowane metody

Tabela 9.1.1. Zakresy i średnie wartości wskaźników jakości wody surowej z ZOW 1

Tabela 9.1.2. Zakresy i średnie wartości oraz udziały substancji organicznych o różnej masie molekularnej dla wody surowej w ZOW 1

Tabela 9.1.3. Zestawienie zakresów i średnich wartości zmiany parametrów jakości wody przed i po procesie koagulacji w ZOW 1

Tabela 9.1.4. Zestawienie zakresów i średnich skuteczności usuwania związków organicznych w procesie koagulacji w ZOW 1

Tabela 9.1.5. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody po koagulacji w ZOW 1

Tabela 9.1.6. Zestawienie zakresów i średnich zawartości poszczególnych frakcji materii organicznej w wodzie po koagulacji w ZOW 1

Tabela 9.1.7. Zestawienie zakresów i średnich wartości zmian poszczególnych parametrów jakości wody w procesie filtracji w ZOW 1

Tabela 9.1.8. Zestawienie zakresów i średnich skuteczności usuwania związków organicznych w procesie filtracji w ZOW 1

Tabela 9.1.9. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody po filtracji w ZOW 1

Tabela 9.1.10. Zestawienie zakresów i średnich wartości stężeń cząstek o różnej masie molekularnej dla wody po filtracji w ZOW 1

Tabela 9.1.11. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody przed ozonowaniem w ZOW 1

Tabela 9.1.12. Zestawienie zakresów i średnich zawartości substancji organicznych o określonej masie molekularnej wody przed ozonowaniem w ZOW 1

Tabela 9.1.13. Zestawienie zakresów i średnich wartości zmian poszczególnych parametrów jakości wody w procesie ozonowania w ZOW 1

Tabela 9.1.14. Zestawienie zakresów i średnich skuteczności usuwania związków organicznych w procesie ozonowania w ZOW 1

Tabela 9.1.15. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody po ozonowaniu w ZOW 1

Tabela 9.1.16. Zestawienie zakresów i średnich zawartości substancji organicznych o określonej masie molekularnej w wodzie po ozonowaniu w ZOW 1

Tabela 9.1.17. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody przed procesem adsorpcji w ZOW 1

Tabela 9.1.18. Zestawienie zakresów i średnich wartości stężeń cząstek organicznych o określonej masie molekularnej przed procesem adsorpcji w ZOW 1

Tabela 9.1.19. Zestawienie zakresów i średnich wartości zmian parametrów jakości wody w procesie adsorpcji w ZOW 1

Tabela 9.1.20. Zestawienie zakresów i średnich skuteczności usuwania związków organicznych w procesie adsorpcji w ZOW 1

Tabela 9.1.21. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody po adsorpcji w ZOW 1

Tabela 9.1.22. Zestawienie zakresów i średnich wartości stężeń cząstek o określonej masie molekularnej po adsorpcji w ZOW 1

Tabela 9.1.23. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody przed dezynfekcją w ZOW 1

Tabela 9.1.24. Zestawienie zakresów i średnich zawartości cząstek o określonej masie molekularnej przed dezynfekcją w ZOW 1

Tabela 9.1.25. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody po dezynfekcji w ZOW 1

Tabela 9.1.26. Zestawienie zakresów i średnich zawartości cząstek o określonej masie molekularnej po dezynfekcji w ZOW 1

Tabela 9.1.27. Zestawienie zakresów i średnich wartości zmiany poszczególnych parametrów jakości wody w procesie dezynfekcji w ZOW 1

Tabela 9.1.28. Zestawienie zakresów i średnich skuteczności w odniesieniu do poszczególnych parametrów jakości wody w procesie dezynfekcji w ZOW 1

Tabela 9.1.29. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody poddawanej naświetlaniu

Tabela 9.1.30. Zestawienie zakresów i średnich zawartości cząstek o określonej masie molekularnej w wodzie przed naświetlaniem lampą UV

Tabela 9.1.31. Zestawienie zakresów i średnich wartości parametrów jakości wody po naświetlaniu lampą UV

Tabela 9.1.32. Zestawienie zakresów i średnich wartości stężeń cząstek o określonej masie molekularnej dla wody po naświetlaniu lampą UV

Tabela 9.1.33. Zestawienie zakresów i średnich wartości zmiany poszczególnych parametrów jakości wody w procesie dezynfekcji lampą UV w ZOW 1

Tabela 9.1.34. Zestawienie zakresów i średnich skuteczności usuwania związków organicznych w procesie dezynfekcji fizycznej lampą UV w ZOW 1

Tabela 9.2.1. Zakresy wartości wskaźników jakości wody surowej z ZOW 2

Tabela 9.2.2. Zakresy zawartości substancji o określonej masie molekularnej w wodzie surowej w ZOW 2

Tabela 9.2.3. Zakresy wartości wskaźników dla wody po koagulacji w ZOW 2

Tabela 9.2.4. Zakresy zawartości substancji o określonej masie molekularnej w wodzie po koagulacji w ZOW 2

Tabela 9.2.5. Zestawienie zakresu skuteczności usuwania związków organicznych w procesie koagulacji w ZOW 2

Tabela 9.2.6. Zakresy skuteczności (%) zmian wartości parametrów jakości wody

Tabela 9.3.1. Porównanie maksymalnych skuteczności zmiany wybranych parametrów jakości wody

Tabela 9.3.2. Minimalne skuteczności zmniejszenia absorbancji UV i intensywności barwy

Tabela 10.1.1. Zestawienie zależności wyznaczonych dla wartości po procesie koagulacji

Tabela 10.1.2. Zestawienie zależności dla wyznaczonych zmian parametrów mierzonych przed i po procesie filtracji

Tabela 10.1.3. Zestawienie zależności dla wyznaczonych zmian parametrów mierzonych przed i po procesie ozonowania

Tabela 10.1.4. Zestawienie zależności dla wyznaczonych zmian parametrów dla wody surowej i po procesie dezynfekcji w ZOW 1

Tabela 10.2.1. Korelacje liniowe pomiędzy wartościami parametrów jakości wód surowych

Tabela 10.2.2. Średnie skuteczności dla jednostkowych procesów oczyszczania: stężenie 2,0-2,3 kDa (Frak 1), stężenie 1,3-1,5 kDa (Frak 2), stężenie 2,3-2,5 kDa (Frak 5)

Tabela 10.2.3. Zestawienie zależności zmiany parametrów przed i po procesach technologicznych wspólnych dla wszystkich trzech układów

Tabela 10.2.4. Zestawienie średnich skuteczności dla całych układów oczyszczania wody

Tabela 10.2.5. Średnie skuteczności zmian zawartości frakcji substancji organicznych w całych układach technologicznych

Tabela 10.2.6. Zestawienie zależności wyznaczonych dla zmian parametrów jakości wody w układach technologicznych

Spis rysunków:

Rys. 2.1. Poziom zanieczyszczenia substancjami organicznymi wód powierzchniowych na świecie [3] (w rzekach o średnim rocznym przepływie większym od 10 m³/s w latach 2010-2019)

Rys. 2.2.1. Klasyfikacja substancji powierzchniowo czynnych [18]

Rys. 4.2.1. Przykłady (a, c) wody surowej i (b, d) uzdatnionej, dla (a,b) THMFP i (c, d) HAAFP vs. WQD (i) UV254 i (ii) HPO, z 95-procentowymi przedziałami ufności dla średnich stężeń UPD (mg/dm³) [37]

Rys. 4.2.2. Współczynniki determinacji prostych liniowych zależności UPD-UV/fluorescencja przy użyciu absorpcji UV lub intensywności fluorescencji przy określonej długości fali (s) dla (a) i (c) frakcji humifikowanych (n ¼ 18) oraz (b) i (d) frakcji pochodzenia biologicznego (n ¼ 6) [39]

Rys. 4.4.1. Modelowane frakcje NOM na podstawie analizy fluorescencyjnej

Rys. 4.5.1. Przykładowy chromatogram: a) dane z chromatografu b) oznaczenie próbki wody powierzchniowej dla analizy SEC

Rys. 4.5.2. Rozkład wielkości cząstek dla substancji humusowych

Rys. 4.5.3. Porównanie profili wysokosprawnej chromatografii wykluczania wielkości w ultrafiolecie (HPSEC-UV), zmierzonych przy różnych długościach fal

Rys. 4.5.4 Typowe chromatogramy HPSEC próbek wody surowej i po dezynfekcji. Duże masy cząsteczkowe (HMW), średnie masy cząsteczkowe (IMW), małe masy cząsteczkowe (LMW)

Rys. 5.1.1. Porównanie skuteczności usuwania PFAS z wody podczas koagulacji różnymi koagulantami

Rys. 5.2.1. Ilość usuwanych półproduktów ozonowania w wyniku adsorpcji oraz adsorpcji wraz z biodegradacją

Rys. 5.2.2. Mechanizm usuwania produktów ozonowania wody

Rys. 5.2.3. Wpływ stężenia RWO na skuteczność usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń

Rys. 5.2.4. Izotermy adsorpcji frakcji substancji organicznych na GWA i CNT

Rys. 5.3.1 Wpływ czasu kontaktu oczyszczanej wody z ozonem na skuteczność usuwania substancji organicznych podczas ozonowania wstępnego

Rys. 5.3.2. Zależność pomiędzy RWO a SUVA dla trzech klas podatności substancji organicznych na utlenianie

Rys. 5.4.1. Schemat doboru procesu separacji membranowej do usuwania substancji organicznych

Rys. 8.1.1. Układ technologiczny oczyszczania wody w ZOW 1

Rys. 8.1.2. Układ oczyszczania wody w ZOW 2

Rys. 8.1.3. Układ oczyszczania wody w ZOW 3

Rys. 8.2.1. Lokalizacja miejsc poboru próbek wody w ZOW 1

Rys. 9.1.1. Rozkład wielkości cząstek w wodzie surowej (WS) i po procesie koagulacji (Koag)

Rys. 9.1.2. Widmo 3D wody surowej układu 1

Rys. 9.1.3. Widma 3D dla substancji wzorcowych

Rys. 9.1.4. Średnie udziały frakcji substancji organicznej przed i po procesie koagulacji

Rys. 9.1.5. Wykres zależności potencjału od czasu retencji analizy SEC, w porównaniu dla próbek: woda przed (Koag) i po procesie filtracji (FP)

Rys. 9.1.6. Średni udział substancji o masie molekularnej $<0,15$ kDa w wodzie przed i po ozonowaniu

Rys. 9.1.7. Zmienność skuteczności usuwania RWO i zmniejszenie absorbancji UV_{254} i UV_{272}

Rys. 9.1.8. Zmienność skuteczności usuwania BRWO

Rys. 9.1.9. Wykres zależności potencjału od czasu retencji analizy SEC w porównaniu próbek: woda przed adsorpcją (FP) i po adsorpcji (FW)

Rys. 9.1.10. Wykres zależności potencjału od czasu retencji rozkładu wielkości cząstek w porównaniu: woda po procesie ozonowania (Ozo) i po adsorpcji (FW)

Rys. 9.1.11. Wykres zależności udziału frakcji poszczególnych mas cząstek po procesie adsorpcji

Rys. 9.1.12. Wykres zależności potencjału od czasu retencji analizy SEC w porównaniu próbek: woda przed dezynfekcją (FW) i po procesie dezynfekcji (Ocz)

Rys. 9.2.1. Widmo 3D dla wody surowej w ZOW 2

Rys. 9.2.2. Wykres zależności potencjału od czasu retencji analizy SEC w porównaniu próbek: woda surowa (WS) i po procesie koagulacji (Koag)

Rys. 9.2.3. Maksymalne udziały poszczególnych frakcji dla analizy SEC przed i po koagulacji

Rys. 9.2.4. Maksymalne skuteczności zmniejszenia wybranych parametrów jakości wody

Rys. 9.2.5. Wykres zależności maksymalnych skuteczności obniżenia zawartości substancji organicznych o określonej masie cząsteczkowej

Rys. 9.2.6. Udział frakcji o określonych masach molekularnych

Rys. 9.2.7. Skuteczność zmian zawartości substancji organicznych o określonej masie molekularnej w 3 serii badawczej

Rys. 9.2.8. Rozkład wielkości cząstek dla próbek: woda surowa (WS), po procesie koagulacji (Koag), po procesie filtracji (FP), po naświetlaniu lampą UV (UV) i dezynfekcji (Ocz)

Rys. 9.3.1. Maksymalne wartości wybranych parametrów jakości wody

Rys. 9.3.2. Widmo 3D dla wody surowej w ZOW 3

Rys. 9.3.3. Rozkład wielkości cząstek dla próbek: woda surowa (WS) , po procesie koagulacji (Koag I i Koag II), po procesie flotacji (Flot), filtracji (FP), po adsorpcji (FW) i dezynfekcji (Ocz)

Rys. 9.3.4. Maksymalne zawartości poszczególnych frakcji substancji organicznych w wodzie surowej w ZOW 3

Rys. 9.3.5. Średnie udziały frakcji substancji organicznych w wodzie surowej i po kolejnych stopniach koagulacji

Rys. 9.3.6. Wykres zależności potencjału od czasu retencji analizy SEC próbek: wody surowej (WS) i po procesie koagulacji (Koag I i Koag II)

Rys. 9.3.7. Średnie stężenia cząstek o określonej masie molekularnej w wodzie surowej i po kolejnych stopniach koagulacji

Rys. 9.3.8. Wartości wybranych parametrów jakości wody przed i po koagulacji II

Rys. 9.3.9. Wartości wybranych parametrów jakości wody przed i po procesie filtracji

Rys. 9.3.10. Wykres zależności udziału frakcji substancji organicznych przed i po filtracji

Rys.9.3.11. Zmiana zawartości OWO i RWO przed i po adsorpcji

Rys. 9.1.12. Średnie skuteczności zmniejszenia intensywności barwy i absorbancji UV w procesie adsorpcji

Rys. 9.3.13. Rozkład wielkości cząstek w wodzie przed i po procesie dezynfekcji

Rys. 10.1.1. Wykresy zależności barwy 410 od stężenia cząstek o masie molekularnej 2,0-2,3 kDa

Rys. 10.1.2. Wykresy zależności absorbancji UV_{254} od stężenia cząstek o masie molekularnej 2,0-2,3 kDa

Rys. 10.1.3. Wykresy zależności zmian stężenia cząstek o masie molekularnej 1,3-1,5 kDa oraz barwy 340 (a) i absorbancji UV_{272} (b) w procesie filtracji

Rys. 10.1.4. Zależność pomiędzy zmianą wartości absorbancji UV_{254} a stężeniem cząstek o masie molekularnej 1,3-1,5 kDa w procesie ozonowania

Rys. 10.1.5. Zależność pomiędzy zmianą wartości absorbancji UV_{272} a stężeniem cząstek o masie molekularnej 1,3-1,5 kDa w procesie ozonowania

Rys. 10.1.6. Zmienność stężenia RWO i cząstek o masie molekularnej 2,0-2,3 kDa w wodzie po procesie adsorpcji w różnych fazach cyklu adsorpcji

Rys. 10.1.7. Korelacja pomiędzy zmianami stężeń RWO i wartości absorbancji UV_{254} w procesie adsorpcji

Rys. 10.1.8. Zmienność zmian absorbancji UV_{272} i stężenia cząstek o masie molekularnej 0,7-0,9 kDa w procesie dezynfekcji

Rys. 10.1.9. Zależność pomiędzy skutecznością usuwania OWO i zmniejszeniem absorbancji UV_{254}

