

Marek Mołczan, Małgorzata Szlachta, Anna Karpińska, Andrzej Biłyk

Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody

Zanieczyszczenia i domieszki organiczne obecne w wodach naturalnych należą do podstawowych prekursorów grupy substancji określanej jako uboczne produkty utleniania lub dezynfekcji (UPU/UPD) [1], których obecność w wodzie stwarza potencjalne zagrożenie zdrowia jej konsumentów. Rozwój wiedzy na temat wpływu UPU/UPD na zdrowie człowieka powoduje systematyczne wprowadzanie ograniczenia ich zawartości w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi [2], a także wymusza dostosowywanie układów technologicznych oczyszczania wody do potrzeb zwiększonego usuwania organicznych prekursorów ubocznych produktów utleniania lub dezynfekcji.

W przyrodzie występuje olbrzymia różnorodność substancji organicznych i podobna różnorodność prekursorów UPU/UPD, których oznaczenie wymaga użycia zaawansowanych technik analitycznych [3]. W praktyce wodociągowej poszukuje się możliwie ogólnych wskaźników zawartości tych substancji, o prostej i szybkiej analizie, dających informację *on-line*, która może być wykorzystana do sterowania parametrami pracy instalacji technicznej.

Jakkolwiek nie brakuje wskaźników zawartości substancji organicznych w oczyszczanej wodzie, to jednak ich ocena jakościowa jest wyraźnie bardziej kłopotliwa. Jedną z propozycji rozwiązania tego problemu jest zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie – SUVA (Specific UV Absorbance) w ocenie jakości wody oczyszczanej.

Wskaźniki zanieczyszczenia wody związkami organicznymi

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r., w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [2], określa zawartość związków organicznych w wodzie za pomocą utlenialności (z KMnO_4) oraz barwy. Ponadto w rozporządzeniu tym wymieniono związki lub grupy związków organicznych, w podziale na substancje organiczne (część C) i uboczne produkty dezynfekcji (część D), których zawartość w wodzie jest ograniczona [2]. Spełnienie wymagań dotyczących zawartości UPU/UPD i wynikające stąd ograniczenia w dawkowaniu dezynfektantów stanowią zazwyczaj większy problem, niż utrzymanie intensywności barwy i utlenialności wody poniżej wartości dopuszczalnych.

Najbardziej miarodajnym wskaźnikiem całkowitej zawartości substancji organicznych w wodzie jest zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO). Wskaźnik ten określa bezpośrednio sumę węgla zawartego w związkach organicznych, w odróżnieniu od całej gamy wskaźników (chemiczne zapotrzebowanie na tlen, biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, barwa, absorbancja w UV), które opisują zawartość substancji organicznych w sposób pośredni. W obowiązującym jeszcze rozporządzeniu Ministra Zdrowia [2] dopuszczalna zawartość OWO w wodzie przeznaczonej do spożycia nie jest określona, przez co oznaczenie wartości tego wskaźnika wykonuje się tylko w laboratoriach dużych przedsiębiorstwach wodociągowych. Dane dotyczące zawartości OWO w wodzie ma 7,5% wodociągów pokrywających około 44% zapotrzebowania na wodę w Polsce [4].

W przygotowywanej nowej wersji rozporządzenia MZ dopuszczalną zawartość OWO określono jako „bez nieprawidłowych zmian”, przy czym nieprawidłowe zmiany występują wówczas, gdy różnica między wartością minimalną i maksymalną w skali roku jest wyższa od 40% wartości minimalnej.

Z technologicznego punktu widzenia nie mniej ważne od ogólnego węgla organicznego są poszczególne frakcje substancji organicznych, oznaczane jako:

- rozpuszczony węgiel organiczny (RWO),
- biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny (BRWO),
- przyswajalny węgiel organiczny (PWO).

Zawartość frakcji ogólnego węgla organicznego informuje o przydatności i skuteczności metod oczyszczania wody oraz o zagrożeniu jej wtórnego zanieczyszczenia w sieci wodociągowej. Wyniki badań wskazują na konieczność ograniczenia zawartości substancji organicznych (jako RWO) w wodzie oczyszczonej do zakresu $1+2 \text{ gC/m}^3$, co pozwala zarówno na zgodne z wymaganiami stosowanie dezynfektantów [5], jak i zabezpiecza przed nadmierną mutagennością wody po dezynfekcji [6], a także poprawia jej stabilność biologiczną w sieci wodociągowej.

Brak powszechnego dostępu do analiz ogólnego węgla organicznego i jego frakcji sprawia, że oznaczenie OWO bywa niekiedy zastępowane prostym badaniem absorbancji w nadfiolecie. Zastosowanie pomiaru absorbancji w UV, jako wskaźnika zawartości związków organicznych, jest jednak ograniczone selektywnością metody wykazującej obecność tylko niektórych grup związków, za to pozwala na charakteryzowanie składu jakościowego substancji organicznych naturalnie występujących w wodach (tzw. naturalne związki organiczne – NZO). W tabeli 1 zestawiono większość spotykanych w literaturze wskaźników zawartości oraz metod oceny jakościowej substancji organicznych występujących w wodach.

Tabela 1. Zestawienie wskaźników charakteryzujących substancje organiczne w ujmowanej wodzie

Wskaźnik, jednostka	Wartość dopuszczalna [2]	Metoda pomiarowa
Barwa, gPt/m ³	15	Spektrofometria w świetle widzialnym (VIS) Porównanie ze skalą wzorców
Utlenialność (z KMnO ₄), gO ₂ /m ³	5	Miareczkowanie oksydymetryczne
Ogólny węgiel organiczny (OWO), gC/m ³	–	Katalityczne utlenianie do CO ₂ i pomiar NDIR
Rozpuszczony węgiel organiczny (RWO), gC/m ³	–	Po zredukowaniu do CH ₄ pomiar FID
Biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny (BRWO), gC/m ³	–	Metoda Joreta lub metoda Servaisa wraz z metodami oznaczania RWO
Przyswajalny węgiel organiczny (PWO), gC/m ³	–	Metoda van der Kooija lub Wernera
Absorbancja w UV (wskaźnik aromatyczności)	–	Spektrofotometria w nadfiolecie (UV)
Absorbancja właściwa w UV (SUVA), m ³ /gC-m, m ² /gC	–	Metody pomiarowe stosowane do oznaczania: RWO, absorbancja w UV i VIS
Barwa właściwa (SCOA), m ³ /gC-m, m ² /gC	–	
Rozkład wielkości cząsteczek, Da	–	Chromatografia wykluczenia (SEC)
Hydrofilowość/hydrofobowość, g/mol, g/g	–	Metoda NOM-PAM
Potencjał tworzenia trihalometanów (THMFP), mgCHCl ₃ /m ³	–	Chromatografia gazowa (GC)
Wskaźnik THMFP/RWO, mgCHCl ₃ /gC	–	Metody pomiaru THMFP oraz RWO
Grupy funkcyjne	–	Techniki GC-MS, FTIR, NMR

Absorbancja w UV

Pomiar absorbancji w UV nie jest metodą ilościowego oznaczania ogólnej zawartości substancji organicznych w wodach, choć niekiedy w praktyce wodociągowej pełni taką rolę. Zakres UV odpowiada fali elektromagnetycznej o długości od 100 nm do 350(400) nm. Do analizy spektralnej związków chemicznych wykorzystuje się zakres tzw. nadfioletu kwarcowego (200+350 nm). Przydatność tego zakresu UV do analizy substancji organicznych w wodzie wynika ze zdolności naturalnych związków organicznych do absorpcji promieniowania w szerokim zakresie długości fal, podczas gdy obecne w wodach związki nieorganiczne nie wykazują znaczącej absorbancji promieniowania o długości powyżej 230 nm [7–10].

Widma absorpcyjne obserwowane w przypadku substancji organicznych w zakresach UV oraz VIS (zakres promieniowania widzialnego) są reprezentowane przez trzy rodzaje pasm. Powstają one w wyniku przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronów w pierścieniu benzenowym. Silne pasmo E1 (z maksimum przy ok. 184 nm) powstaje z przejścia dozwolonego, natomiast dwa słabe pasma E2 i B (z maksimum przy ok. 204 nm i 256 nm) powstają z przejść wzbronionych w wysoko symetrycznej cząsteczce benzenu [11]. Pasma B benzenu i wielu jego homologów charakteryzuje wyraźna struktura subtelną. Podstawienie pierścienia benzenowego grupami auksochromowymi (-OH, -NH₂, -nasycone grupy funkcyjne itp.) przesuwają pasma E2 i B w kierunku fal dłuższych. Bezpośrednie przyłączenie grupy nienasyconej (chromoforu) powoduje przesunięcie batochromowe pasma B w kierunku fal dłuższych, pojawienie się pasma K i silny wzrost absorbancji [11]. Parametry pasm pozwalają na scharakteryzowanie składu jakościowego związków organicznych oraz zmian w ich obrębie, jakie zachodzą na przykład podczas procesów oczyszczania wody [12].

Grupami funkcyjnymi w cząsteczce związku organicznego, które są zdolne do absorpcji promieniowania w zakresie UV oraz VIS są chromofory. Zazwyczaj grupy chromoforowe występują w postaci sprzężonych systemów π (naprzemiennych pojedynczych i wielokrotnych wiązań kowalencyjnych) oraz ligandów organicznych z metalami [13]. Najbogatszą

frakcją naturalnych związków organicznych pod względem zawartości grup chromoforowych są kwasy humusowe. Wody zawierające NZO z grupami chromoforowymi wykazują absorbancję w zakresie 200+350 nm. Wskazuje to na obecność w ich strukturze aktywowanych pierścieni aromatycznych (pierścieni podstawionych bogatymi w tlen grupami funkcyjnymi – karbonyłowymi, karboksylowymi, hydroksylowymi) oraz łańcuchów alkenów cechujących się obecnością nienasyconych wiązań podwójnych [14–17].

Pomimo znajomości budowy i właściwości grup chromoforowych, niemożliwy jest rozkład widma analizowanej wody na pojedyncze składowe, przypisane określonym chromoforom. Wynika to między innymi z dużej liczby typów chromoforów, których poszczególne stężenia w wodzie nie są znane, a także z faktu, że żadna z grup chromoforowych nie ma charakterystycznego widma absorpcyjnego. Ponadto w rozpuszczalniku polarnym, jakim jest woda, struktura subtelną pasma B zanika, a wewnętrzne drgania i rotacje cząsteczek oraz oddziaływanie między nimi powodują rozmycie pików w widmie UV. Powyższe czynniki, ograniczające możliwości interpretacji widma UV, skłoniły do prowadzenia obserwacji zmian absorbancji w UV przy standardowej długości fali, za którą uznano 254 nm [12].

Absorbancję w UV₂₅₄ wykazują przede wszystkim kwasy humusowe, taniny, ligniny, fenole, a także inne związki organiczne zawierające pierścień aromatyczny w cząsteczce. Nie wykazują jej natomiast między innymi alkohole, etery, cukry, nasycone kwasy karboksylowe i ich pochodne i wiele innych [18].

Pomiar absorbancji w UV₂₅₄ pozwala na identyfikację frakcji RWO cechującej się dużą zawartością składników aromatycznych, a tym samym dużym potencjałem tworzenia ubocznych produktów utleniania lub dezynfekcji. Jej wartość może być także interpretowana jako wskaźnik średniego stopnia aktywacji pierścieni aromatycznych, co umożliwia przewidywanie reaktywności składników aromatycznych podczas chlorowania. Zmiana wartości absorbancji w UV₂₅₄ podczas chlorowania pozwala na monitorowanie tego procesu oraz ocenę potencjału tworzenia THM [12].

Tabela 2. Zastosowanie SUVA₂₅₄ do opisu właściwości substancji organicznych i zalecane metody ich usuwania [20–23]

SUVA ₂₅₄ m ² /gC	Właściwości substancji organicznych	Metoda oczyszczania wody
≥4	Wysoka zawartość hydrofobowych oraz aromatycznych i wielkocząsteczkowych frakcji RWO	Koagulacja (skuteczność do 80%)
≤3	Przewaga substancji niehumusowych, hydrofilowych oraz o małych ciężarach cząsteczkowych	Koagulacja (skuteczność do 30%), zalecane metody sorpcyjne
≤2	–	W wypadku wody surowej brak wskazań do stosowania koagulacji W wypadku wody oczyszczonej brak wskazań do dalszego usuwania RWO

Pomiar absorbancji w UV₂₅₄ nie jest całkowicie selektywny ani w stosunku do substancji organicznych, ani wobec ich form reaktywnych. Zdolność absorpcji promieniowania o tej długości fali wykazują również azotany, bromki oraz niereaktywne składniki organiczne o sprzężonych wiązaniach podwójnych. Sugeruje się, że udział prekursorów THM może być mierzony precyzyjniej przy długości fali 272 (270+280) nm [19], jednakże przeszkodą może być szybko malejąca absorbancja związków organicznych obecnych w wodzie wraz ze wzrostem długości fali, co przy niewielkich stężeniach może utrudnić jej pomiar.

Absorbancja właściwa w UV (SUVA)

Absorbancja właściwa w nadfiolecie (SUVA) definiowana jest jako wartość absorbancji w UV odniesiona do 1 grama RWO w metrze sześciennym [20]. Jakkolwiek absorbancja jest wielkością bezwymiarową, jednak w celu umożliwienia porównywania wyników pomiarów uzyskanych przy różnych długościach drogi świetlnej (kuwety o różnej długości) przypisuje się jej jednostkę w postaci odwrotności długości drogi świetlnej, jaką światło przebywa w badanej próbce wody w kuwecie (cm⁻¹, m⁻¹). Stąd też w literaturze powszechnie spotyka się zapis jednostki SUVA w postaci m³/gC-m, w której wyraźnie rozdziela się metry sześciennie objętości, przypisane zawartości RWO w wodzie, od metrów długości drogi świetlnej przypisanych absorbancji. Wydaje się, że zapis ten można sprowadzić do postaci m²/gC, co odpowiada właściwemu przekrojowi czynnemu w prawie Lamberta-Beera.

Ogólna definicja SUVA nie precyzuje długości fali, przy której wykonywany jest pomiar absorbancji. Wskaźnik ten zawiera w sobie przede wszystkim informacje o jakości zanieczyszczeń organicznych, które są zawarte w oznaczeniu absorbancji. Odniesienie wartości absorbancji do zawartości RWO powoduje, że SUVA opisuje niejako zagęszczenie danej cechy substancji (wykazywanej przez absorpcję promieniowania o charakterystycznej długości fali – λ) w obecnych w wodzie związkach organicznych. Badacze posługują się wieloma wskaźnikami opartymi na zaprezentowanej konstrukcji, jak na przykład SUVA₂₅₄, SUVA₂₇₂, SUVA₃₆₅ czy SCOA₄₃₆ (Specific Colour Absorbance) – wskaźnik barwy właściwej, mierzony w zakresie światła widzialnego.

Zainteresowanie SUVA systematycznie wzrasta w czasie ostatnich dwudziestu lat, czemu towarzyszy wzrost wiedzy na temat możliwych interpretacji jego wartości. Analiza wykonanych dotychczas prac pozwala na wyróżnienie czterech aspektów zastosowania SUVA:

– jako wskaźnik opisujący właściwości rozpuszczonych substancji organicznych zawartych w wodzie,

– jako wskaźnik reaktywności RWO, dobrze korelujący z tworzeniem UPU/UPD,

– jako wskaźnik opisujący podatność RWO na usuwanie metodą koagulacji,

– jako element uregulowań formalnoprawnych związanych z regulami stosowania technik oczyszczania wody.

Ponieważ obecnie najczęściej oznacza się absorbancję w UV₂₅₄, to również SUVA₂₅₄ jest najczęściej analizowanym wskaźnikiem charakteryzującym jakościowo zawarte w wodach związki organiczne. Wody naturalne o dużych wartościach SUVA₂₅₄ (≥4 m²/gC) cechuje znaczna zawartość hydrofobowych oraz aromatycznych i wielkocząsteczkowych frakcji RWO, podczas gdy wody o małych wartościach SUVA₂₅₄ (≤2 m²/gC) zawierają przeważnie substancje niehumusowe, hydrofilowe oraz o małych masach cząsteczkowych [21,22]. Wartości SUVA₂₅₄ w zakresie 2+4 m²/gC sugerują, że w wodzie występuje mieszanina hydrofilowych i hydrofobowych substancji humusowych oraz innych NZO, zarówno o małych jak i dużych masach cząsteczkowych [23].

Połączenie absorbancji w UV₂₅₄ i zawartości RWO w jeden wskaźnik – SUVA₂₅₄ umożliwia ilościowy pomiar substancji aromatycznych w jednostce węgla organicznego. Struktury aromatyczne wykazują dużą podatność na reakcje z chlorem i innymi utleniaczami, przez co stanowią główny składnik NZO odpowiedzialny za tworzenie UPU/UPD [24,25]. SUVA₂₅₄ jest wartościowym wskaźnikiem do oceny reaktywności NZO, co potwierdzają liczne doniesienia wykazujące korelacje pomiędzy wartościami współczynnika absorbancji a tworzeniem UPU/UPD (w szczególności THM i HAA) [26–29]. Dużą zaletą SUVA₂₅₄ jest to, że charakteryzuje on wodę pod względem potencjalnych możliwości tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji, jeszcze przed poddaniem jej procesom oczyszczania.

Wartość SUVA₂₅₄ wskazuje na podatność wody na usuwanie RWO w procesie koagulacji. Koagulanty glinowe usuwają selektywnie hydrofobowe frakcje RWO, których obecność zwiększa wartość SUVA₂₅₄. W związku z tym stopień usuwania RWO w koagulacji wód o wysokich wartościach SUVA₂₅₄ (≥4 m²/gC) sięga 80%, podczas gdy w wypadku wód o niższych wartościach tego wskaźnika (≤3 m²/gC) przeważnie nie przekracza 30% [21,23]. Koagulacja, usuwając hydrofobową i pozostawiając hydrofilową frakcję RWO, istotnie obniża wartość absorbancji [23].

W 1998 r. pojęcie absorbancji właściwej w UV wprowadzono do dokumentu opracowanego przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U.S. EPA) pt. Disinfectants and Disinfection By-Products Rule (D/DBPR), zawierającego między innymi wytyczne technologiczne związane z ryzykiem tworzenia UPU/UPD [30]. Dokument ten traktuje

wartość $SUVA_{254}$ jako jedno z alternatywnych kryteriów wyboru sposobu oczyszczania wody, zwłaszcza w odniesieniu do stosowania koagulacji. Stwierdza brak potrzeby stosowania koagulacji w przypadku wód o $SUVA_{254}$ mniejszym niż $2 \text{ m}^2/\text{gC}$, a także spełnienie kryterium produkcji bezpiecznej wody do picia, gdy warunek $SUVA_{254} \leq 2,0 \text{ m}^2/\text{gC}$ odnotowano w wodzie oczyszczonej, przed dodaniem utleniacza. Wartość $SUVA_{254}$ staje się zatem, wraz z zawartością OWO (RWO), podstawowym kryterium pozwalającym łatwo stwierdzić spełnienie lub brak spełnienia wymagań związanych z usuwaniem organicznych zanieczyszczeń wody. Podstawowe dane do interpretacji wartości $SUVA_{254}$ zebrano w tabeli 2.

Analiza wartości $SUVA_{254}$

Większość prac z zakresu technologii wody, w których analizuje się uzyskane wartości $SUVA_{254}$ dotyczy badań procesu koagulacji oraz tworzenia ubocznych produktów utleniania lub dezynfekcji. Gdy chodzi o znaczenie $SUVA_{254}$ do oceny skuteczności koagulacji, to powszechną prawidłowością jest malejący wpływ zawartości NZO na przebieg i skuteczność procesu wraz z malejącą wartością $SUVA_{254}$ (tab. 3) [23]. Dotyczy to zarówno stosowania koagulantów glinowych, jak i żelazowych, choć zdania na temat przewagi którejś z tych grup w usuwaniu określonych frakcji organicznych, charakteryzowanych wartością $SUVA_{254}$, są podzielone [21,31–33]. Porównanie skuteczności trzech koagulantów (FeCl_3 , $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, PAC – $\text{Al}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_{15}$) w usuwaniu RWO i BRWO z dziesięciu różnych wód powierzchniowych wykazało przewagę koagulantu żelazowego oraz potwierdziło wpływ wartości $SUVA_{254}$ (ale także RWO i BRWO) na skuteczność procesu (tab. 4). Stwierdzono, że skrajne skuteczności usuwania RWO (76% i 8–15%) odpowiadały skrajnym wartościom $SUVA_{254}$ ($5,22 \text{ m}^2/\text{gC}$ i $2,18 \text{ m}^2/\text{gC}$) w wodzie surowej [31].

Tabela 3. Wpływ wartości $SUVA_{254}$ na skuteczność koagulacji wody [23]

$SUVA_{254}$ m^2/gC	Skuteczność koagulacji
≥ 4	Zawartość NZO decyduje o przebiegu procesu Usuwanie RWO – dobre (>50% w wypadku koagulantu glinowego)
2+4	Zawartość NZO wpływa na przebieg procesu Usuwanie RWO – od średniego do dobrego (25+50% w wypadku koagulantu glinowego, nieco większe żelazowego)
≤ 2	Zawartość NZO nie wpływa na przebieg procesu Usuwanie RWO – słabe (<25% w wypadku koagulantu glinowego, nieco większe żelazowego)

Wątpliwości nie budzi związek pomiędzy skutecznością koagulacji a zawartością frakcji hydrofobowej RWO w wodzie. Oceniając przebieg koagulacji 31 wód naturalnych z różnych rejonów Stanów Zjednoczonych ($SUVA_{254}$ – $1,5+5,7 \text{ m}^2/\text{gC}$, RWO – $2,3+26,5 \text{ gC}/\text{m}^3$, RWO hydrofobowe – 31+63%) potwierdzono wyższą skuteczność tego procesu w odniesieniu do wód cechujących się wysokim udziałem frakcji hydrofobowej RWO, a tym samym wyższymi wartościami $SUVA_{254}$ [21]. Powszechnie uznaje się zaproponowaną przez White'a i współpracowników [21] granicę wartości $SUVA_{254}=1,5+2,0 \text{ m}^2/\text{gC}$, poniżej której usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wody jest mało skuteczne, co znalazło wyraz również w zapisach D/DBPR [30]. Dalsze usuwanie NZO umożliwiają techniki adsorpcyjne, których zastosowanie umożliwia uzyskanie wartości $SUVA_{254}$ około $1 \text{ m}^2/\text{gC}$,

Tabela 4. Średni stopień usuwania RWO i BRWO podczas koagulacji wód o różnej jakości (RWO=2,5+15,1 gC/m^3 , $SUVA_{254}=2,18+5,22 \text{ m}^2/\text{gC}$, BRWO=0,39+2,44 gC/m^3) [31]

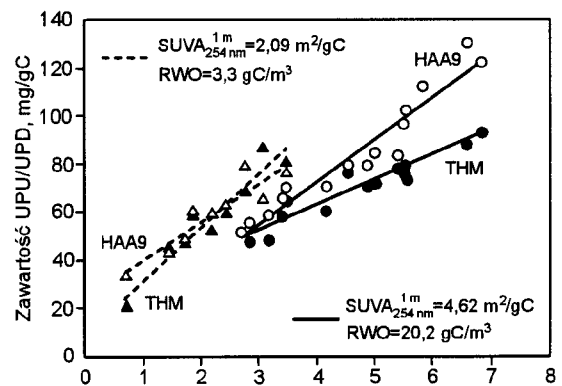
Woda surowa	Stopień usunięcia RWO, %	Stopień usunięcia BRWO, %
RWO<4 gC/m^3	31	18
RWO>4 gC/m^3	55	58
$SUVA_{254}<3 \text{ m}^2/\text{gC}$	35	32
$SUVA_{254}>3 \text{ m}^2/\text{gC}$	50	44
BRWO<1 gC/m^3	31	21
BRWO>1 gC/m^3	55	58

co stanowi prawdopodobnie dolną granicę interpretacji tego wskaźnika, gdyż zawartości RWO są już wówczas tak niskie (niekiedy na granicy detekcji), że odbierają wartościom $SUVA_{254}$ sens fizyczny [34].

Przewidywanie ryzyka tworzenia ubocznych produktów utleniania lub dezynfekcji w oparciu o wartości absorbancji w UV_{254} lub $SUVA_{254}$ jest cenną możliwością, gdyż pozwala na monitorowanie jakości wody kierowanej do dezynfekcji. Identyfikacja wymagającej usunięcia reaktywnej frakcji RWO umożliwia również dostosowanie parametrów procesów oczyszczania do wymagań stawianych wodzie oczyszczonej w zakresie zawartości UPU/UPD.

O ile absorbancja właściwa w UV_{254} uznawana jest za miarę reaktywności substancji organicznych [24–29], to trudność stanowi znalezienie skali wiążącej konkretne wartości $SUVA_{254}$ z ilością powstających UPU/UPD. Wyniki licznych badań sugerują, że związek $SUVA_{254}$ z tworzeniem UPU/UPD – choć istnieje – nie ma charakteru uniwersalnego, lecz jest specyficzny w przypadku danego źródła wody. Związek ten ilustruje rysunek 1, przedstawiający porównanie zawartości trihalometanów oraz kwasów halogenooctowych po chlorowaniu dwóch wód znacznie zróżnicowanych pod względem wartości $SUVA_{254}$ oraz zawartości RWO [35].

Każdą z badanych wód rozfrakcjonowano, stosując adsorpcję na żywicy XAD-8 oraz ultrafiltrację, w celu uzyskania zróżnicowanych wartości $SUVA_{254}$, lecz zachowując jednakową zawartość RWO oraz innych składników mogących wpływać na wynik końcowy. W efekcie w przypadku każdego ze źródeł wody uzyskano inne zależności opisujące tworzenie THM i HAA9 w funkcji $SUVA_{254}$ [35]. Nie jest to wynik jednostkowy. W pracy [36] przebadano 13 próbek wód zawierających substancje organiczne różnego pochodzenia i choć potwierdzono przydatność $SUVA_{254}$ do charakterystyki



Rys. 1. Wpływ wartości $SUVA_{254}$ na tworzenie UPU/UPD (THM i HAA9) podczas chlorowania wody pochodzącej z dwóch źródeł o różnej początkowej wartości $SUVA_{254}$ [35]

składników RWO, to zauważono również, że wody z różnych źródeł mogą wykazywać zróżnicowaną reaktywność przy podobnych wartościach SUVA₂₅₄. Wskazano też na takie cechy wody, jak pH oraz zawartość azotanów i związków żelaza, które mogą wpływać na wartość SUVA₂₅₄ [36]. Część mankamentów SUVA₂₅₄ może być w przyszłości złagodzona poprzez zastąpienie go np. SUVA₂₇₂, co wyeliminuje przynajmniej część czynników wpływających na wartość absorbancji, a niemających związku z reaktywnymi formami RWO. Wysokie korelacje z tworzeniem UPU/UPD dostrzeżono też w różnicy wartości SUVA₂₅₄₍₂₇₂₎ przed i po chlorowaniu [37], choć metoda ta ma tę wadę, że przewiduje efekty chlorowania po jego przeprowadzeniu.

Pomimo mankamentu związanego z brakiem uniwersalnej zależności ilości powstających ubocznych produktów utleniania lub dezynfekcji w funkcji wartości SUVA₂₅₄, wskaźnik ten jest powszechnie ceniony jako źródło informacji o ryzyku tworzenia UPU/UPD, zwłaszcza że w odniesieniu do konkretnego źródła wody zależności te są dość ściśle. Warto jednak pamiętać, że choć co prawda frakcje RWO absorbujące promieniowanie UV są głównym źródłem UPU/UPD, to składniki NZO wykazujące niskie wartości SUVA₂₅₄ mają z kolei większą zdolność do wiązania bromu [26], co włącza je również w skład prekursorów ubocznych produktów utleniania lub dezynfekcji [1].

Podsumowanie

Absorbancja właściwa w ultrafiolecie (SUVA) zawiera informacje o jakości zanieczyszczeń organicznych (zawarte w oznaczeniu absorbancji w UV) i opisuje zagęszczenie danej cechy (wykazywanej przez absorpcję promieniowania o charakterystycznej długości fali) substancji organicznych występujących w wodzie. Możliwe zastosowania SUVA₂₅₄ dotyczą opisu właściwości rozpuszczonych związków organicznych zawartych w wodach naturalnych, oceny reaktywności RWO i ryzyka tworzenia ubocznych produktów utleniania lub dezynfekcji, a także oceny podatności RWO na usuwanie metodą koagulacji. Wartości SUVA₂₅₄ są też stopniowo wprowadzane jako element uregulowań formalnoprawnych związanych z regułami stosowania metod oczyszczania wody.

Wody naturalne o dużych wartościach SUVA₂₅₄ cechuje wysoka zawartość hydrofobowych, aromatycznych i wielko-cząsteczkowych frakcji RWO, podczas gdy wody o małych wartościach SUVA₂₅₄ zawierają przeważnie substancje niehumusowe, hydrofilowe oraz o małych masach cząsteczkowych. Związek wartości SUVA₂₅₄ z powstawaniem UPU/UPD – choć istnieje – nie ma charakteru uniwersalnego, lecz jest specyficzny w wypadku danego źródła wody. Wartość SUVA₂₅₄ wskazuje na podatność RWO na usuwanie w procesie koagulacji, przy czym im jest ona wyższa, tym proces jest skuteczniejszy.

LITERATURA

1. J. NAWROCKI: Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody – doświadczenia ostatnich 30 lat. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 4, ss. 3–12.
2. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *DzURP* nr 203, poz. 1718.
3. Uboczne produkty dezynfekcji wody [Red. J. DOJLIDO]. *PZITS, Wyższa Szkoła Ekologii i Zarządzania*, Warszawa 2002.
4. M. MOŁCZAN, W. ADAMSKI, A. BIŁYK, H. MAŁYSA, E. GROCHULSKA-SEGAL: Ocena potrzeb krajowych wodociągów w zakresie usuwania zanieczyszczeń organicznych wody. *Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław 2005 (praca niepublikowana).
5. M. MOŁCZAN, J. CZARNIECKA: Rola węgla aktywnego w przygotowaniu wody do dezynfekcji dwutlenkiem chloru. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2000, t. 3, nr 3–4, ss. 389–394.
6. T.M. TRACZEWSKA, A. BIŁYK, J. CZARNIECKA, K. PIEKARSKA, A. TRUSZ: Ocena potencjalnej mutagenności wody pitnej metodą biotestu. *Raporty Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej*, seria SPR, nr 30, Wrocław 2004 (praca niepublikowana).
7. P. MacCARTHY, J.A. RICE: Spectroscopic Methods (Other than NMR) for Determining Functionality in Humic Substances, Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization [G.R. AIKEN, D.M. McKNIGHT, R.L. WERSHAW, P. MacCARTHY Eds.]. *John Wiley and Sons*, New York 1985, pp. 527–559.
8. P.R. BLOOM, J.A. LEENHEER: Vibrational, electronic and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. *Humic Substances II* [M.H.B. HAYES, P. MacCARTHY, L.R. MALCOLM, R.S. SWIFT Eds.]. *John Wiley and Sons*, New York 1989, pp. 409–446.
9. M. RKVA: Investigation of organic pollution of surface waters by ultraviolet spectrophotometry. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1969, Vol. 41 No. 11, pp. 1923–1931.
10. N. OGURA, T. HANYA: Nature of ultraviolet absorbance in seawater. *Nature*, 1966, Vol. 212, p. 758.
11. R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASSLER: Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych. *PWN*, Warszawa 1970.
12. G.V. KORSHIN, L. CHI-WANG, M. M. BENJAMIN: Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory. *Water Research*, 1997, Vol. 31, No. 7, pp. 1787–1795.
13. A. LECLERCQ, E. ZOJER, S. JANG, S. BARLOW, V.M. GESKIN, A.K. JEN, S.M. MARDER, J. BREDAS: Quantum-chemical investigation of second-order nonlinear optical chromophores: Comparison of strong nitrile-based acceptor end groups and role of auxiliary donors and acceptors. *Journal of Chemical Physics*, 2006, Vol. 124, No. 4, pp. 044510-1–044510-7.
14. R.F. CHRISTMAN, D.L. NORWOOD, Y. SEO, F. FRIMMEL: Oxidative Degradation of Humic Substances from Freshwaters Environments. *Humic Substances II* [Eds. M.H.B. HAYES, P. MacCARTHY, L.R. MALCOLM, R.S. SWIFT]. *John Wiley and Sons*, New York 1989, pp. 34–67.
15. S.J. TRIANA, J. NOVAK, N.E. SMECK: An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content in humic acids. *Journal of Environmental Quality*, 1990, Vol. 19, No. 1, pp. 151–153.
16. J.M. NOVAK, G.L. MILLS, P.M. BERTSCH: Estimating the percent aromatic carbon in soil and humic substances using ultraviolet absorbance spectroscopy. *Journal of Environmental Quality*, 1992, Vol. 21, No. 1, pp. 144–147.
17. Y.-P. CHIN, G. AIKEN, E. OLOGHLIN: Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 1994, Vol. 28, No 11, pp. 1853–1858.
18. R. BRENTON: New UV method added to the Organic Chemistry Program Catalog. *National Water Quality Laboratory Newsletter*, 1999, Vol. 7, No. 3.

19. A. COW, R. DAHLGREN, S. GAO, F. GUO, R. BREUER: Relationships Between Specific UV Absorbance and Trihalomethane Precursors from Water Sources of the Sacramento-San Joaquin Delta, California. *Water Quality Symposium Proceedings*, 2004.
20. T. KARANFIL, M.A. SCHLAUTMAN, I. ERDOGAN: Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination. *Journal AWWA*, 2002, Vol. 94, No. 12, pp. 68–80.
21. M.C. WHITE, J.D. THOMPSON, G.W. HARRINGTON, P.C. SINGER: Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance. *Journal AWWA*, 1997, Vol. 89, No. 5, pp. 64–77.
22. J.K. EDZWALD, J.E. Van BENSCHOTEN: *Chemical Water and Wastewater Treatment. Aluminum Coagulation of Natural Organic Matter*. Springer-Verlag, Berlin 1990.
23. J.K. EDZWALD, J.E. TOBIASON: Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. *Water Science and Technology*, 1999, Vol. 40, No. 9, pp. 63–70.
24. G.V. KORSHIN, C.W. LI, M.M. BENJAMIN: Monitoring of properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory. *Water Research*, 1997, Vol. 31, No. 7, pp. 1787–1795.
25. D.A. RECKHOW, P.C. SINGER, R.L. MALCOLM: Chlorination of humic materials: By-product formation and chemical interpretations. *Envir. Sci & Technol.*, 1990, Vol. 24, No. 11, pp. 1655–1664.
26. M. KITIS, T. KARANFIL, J.E. KILDUFF, A. WINGTON: The reactivity of natural organic matter to disinfection by-products formation and its relation to specific ultraviolet absorbance. *Water Science and Technology*, 2001, Vol. 43, No. 2, pp. 9–16.
27. C.-N. CHANG, Y.-S. MA, G.-C. FANG, F.-F. ZING: Characterization and isolation of natural organic matter from a eutrophic reservoir. *Journal Water SRT–Aqua*, 2000, Vol. 49, No. 5, pp. 269–280.
28. J.P. CROUE, J.F. DEBROUX, G.L. AMY, G.R. AIKEN, J.A. LEENHEER: Formation and Control of DBPs in Drinking Water. *Natural Organic Matter: Structural Characteristics and Reactive Properties* [Ed. P.C. SINGER]. AWWA, Denver 1999, pp. 65–93.
29. B.K. BEZBARUA, D.A. RECKHOW: Modeling Ozone Consumption by NOM. *Conf. proc. Atlanta 1997*.
30. National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection By-Products. Final Rule. *Fed. Reg.*, 63:241:69390, U.S. EPA, 1998.
31. C. VOLK, K. BELL, E. IBRAHIM, D. VERGES, G. AMY, M. LECHEVALLIER: Impact of enhanced and optimised coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. *Water Research*, 2000, Vol. 34, No. 12, pp. 3247–3257.
32. C.B. LIND: Experiments in TOC removal by polyaluminium hydroxychloride and enhanced coagulation. *AWWA Annual Conference, Anaheim 1995*, pp. 351–362.
33. G. CROZES, P. WHITE, M. MARSHALL: Enhanced coagulation: Its effect on NOM removal and chemical costs. *Journal AWWA*, 1995, Vol. 87, No. 1, pp. 78–89.
34. M. MOŁCZAN, A. BILYK: Usowanie substancji organicznych z wody w procesach wymiany jonowej, koagulacji i adsorpcji. *Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”*, Politechnika Częstochowska, Białowieża 2006, ss. 204–212.
35. M. KITIS, T. KARANFIL, A. WIGTON, J.E. KILDUFF: Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation. *Water Research*, 2002, Vol. 36, No. 15, pp. 3834–3848.
36. J.L. WEISHAAR, G.R. AIKEN, B.A. BERGAMASCHI, M.S. FRAM, R. FUJII, K. MOPPER: Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology*, 2003, Vol. 37, No. 20, pp. 4702–4708.
37. A.T. CHOW, R.A. DAHLGREN, S. GAO, F. GUO, R. BREUER: Relationships between specific UV absorbance and trihalomethane precursors from water sources of the Sacramento-San Joaquin Delta, California. *Water Quality Symposium Proceedings*, 2004.

Mołczan, M., Szlachta, M., Karpińska, A., Bilyk, A. Water Quality Assessment in Terms of Specific UV Absorbance. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 4, pp. 11–16.

Abstract: The use of Specific UV Absorbance (SUVA₂₅₄) as a quality indicator characterizing natural organic matter (NOM) was made subject to analysis. The uses where SUVA₂₅₄ is applicable include the description of the properties of dissolved organic substances, the assessment of the reactivity of dissolved organic carbon (DOC), the assessment of the potential for the formation of oxidation and/or disinfection by-products (DBP), and the determination of the susceptibility of DOC to removal by coagulation. SUVA₂₅₄ values are being incorporated into legal regulations pertaining to the use of particular water treatment methods. It has been found that natural water of high

SUVA₂₅₄ values features a high content of hydrophobic, aromatic and macromolecular DOC fractions while that of low SUVA₂₅₄ values contains predominantly non-humus, hydrophilic substances of low molecular weight. The study has also revealed that although there is a relation between the SUVA₂₅₄ value and DBP formation, the nature of the relation is, admittedly, far from being a general one; it is specific to each individual water source. The SUVA₂₅₄ value indicates the susceptibility of DOC to removal by coagulation: the higher the value, the more efficient the process.

Keywords: Ultraviolet absorbance (UVA), specific UV absorbance (SUVA), organics removal, disinfection by-product (DBP), total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC), reactivity, water treatment, coagulation.