

Justyna Machi, Marek Molczan

Metody charakterystyki naturalnych organicznych składników wód ujmowanych z przeznaczeniem do spożycia przez ludzi

Związki organiczne naturalnie występujące w środowisku wodnym są obecne zarówno w wodach powierzchniowych, jak i – w nieco mniejszych ilościach – w wodach podziemnych, czyli w podstawowych źródłach wody ujmowanej z przeznaczeniem do spożycia przez ludzi. Mimo że substancje te nie stanowią bezpośredniego zagrożenia zdrowia konsumentów, to z wielu względów ich występowanie w ujmowanych wodach jest niepożądane. Związki organiczne przyczyniają się do pogorszenia właściwości organoleptycznych wody, powodują zwiększenie wymaganych dawek koagulantów oraz środków dezynfekcyjnych. Są też przyczyną wtórnego rozwoju mikroorganizmów w sieci wodociągowej, ponieważ z jednej strony stanowią substrat pokarmowy, a z drugiej wchodzi w reakcje z zawartymi w wodzie środkami dezynfekcyjnymi, powodując ich większe zużycie. W układach oczyszczania wody substancje organiczne powodują blokowanie żywic jonowymiennych oraz powierzchni membran i tworzą kompleksy z metalami śladowymi, które są trudniejsze do usunięcia z wody [1]. Z kolei reagując z utleniaczami (środkami dezynfekcyjnymi) związki organiczne są prekursorami ubocznych produktów utleniania (dezynfekcji), które cechuje udowodniony negatywny wpływ na zdrowie konsumentów [2].

Naturalne substancje organiczne występujące w wodach są mieszaniną składającą się z wielu różnorodnych związków o odmiennych właściwościach [3]. Z tego względu utrudnione, a niekiedy niemożliwe lub niezasadne, jest identyfikowanie każdego z nich. Dlatego w praktyce analitycznej najczęściej charakteryzuje się grupy związków o zbliżonych właściwościach. W ocenie jakości wody rutynowo stosuje się podstawowe metody ilościowe, które jedynie w ograniczonym zakresie informują o właściwościach związków organicznych. Z czasem znaczenia nabiera potrzeba ich charakteryzowania również od strony jakościowej, co daje podstawę do przewidywania przemian poszczególnych frakcji następujących w kolejnych etapach układu oczyszczania wody, a w konsekwencji pozwala na wybór odpowiednich metod usuwania związków organicznych. Z tego też względu wykorzystanie technik umożliwiających rozróżnienie poszczególnych grup naturalnych substancji organicznych oraz ich właściwości jest istotnym zadaniem z zakresu eksploatacji układu oczyszczania wody.

Absorbancja w nadfiolecie

Oznaczanie wartości absorbancji 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 [4–6]. W zależności od długości fali promieniowania (λ), możliwe jest identyfikowanie poszczególnych chromoforów [1, 6] – absorbancja mierzona przy $\lambda=220$ nm związana jest z obecnością grup karboksylowych oraz aromatycznych, natomiast przy $\lambda=254$ nm z obecnością grup aromatycznych o różnym stopniu aktywacji [1, 3, 6, 7]. Absorbancję przy $\lambda=254$ nm wykorzystuje się powszechnie jako wskaźnik zawartości grup aromatycznych, uważanych za składniki bardzo reaktywne podczas dezynfekcji wody [8]. Pomiar ten jest również stosowany jako wskaźnik potencjału tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji – w tym celu stosowana bywa także absorbancja przy $\lambda=272$ nm [7, 8]. Użyteczne w charakterystyce naturalnych związków organicznych są także wskaźniki wyrażane jako stosunek absorbancji mierzonych przy dwóch różnych długościach fali [1, 6], na przykład stosunek $[A_{254}]/[A_{202}]$ koreluje z powstawaniem halogenowych związków organicznych oraz trójhalometanów [7]. Należy jednak pamiętać, że określone długości fali nie są selektywne dla wybranych chromoforów. Również niektóre związki nieorganiczne absorbują promieniowanie UV. Z tego względu na pomiar absorbancji przy $\lambda=202$ nm w niefrakcjonowanych próbkach wody może mieć wpływ na przykład obecność azotanów czy bromków [7]. W pracach [9, 10] przedstawiono badania, z których wynika, że obecność jonów Fe(III) miała wpływ na pośrednie oznaczenie zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) wykonywane za pomocą pomiaru absorbancji przy $\lambda=254$ nm. Okazało się, że wzrost ilości jonów żelaza(III) w wodzie powodował liniowy wzrost absorbancji przy $\lambda=254$ nm [10]. W pracy [10] analizowano również wpływ obecności azotanów oraz wartości pH wody na pomiar absorbancji przy $\lambda=254$ nm. Znaczny wzrost absorbancji odnotowano dopiero przy zawartości azotanów równej $40 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ (azotany w wodach powierzchniowych występują w istotnie mniejszych ilościach [10]). Wpływ pH w zakresie wartości od 2 do 8,6 był nieznaczny [9].

Mimo pewnych ograniczeń, absorbancja w nadfiolecie jest najprostszym i jedynym powszechnie wykorzystywanym wskaźnikiem do oceny ilościowej i jakościowej

substancji organicznych zawartych w oczyszczanej wodzie. Dużą zaletą tego wskaźnika jest łatwość wykonywania pomiarów w sposób ciągły [11].

Absorbancja właściwa

Absorbancja w nadfiolecie przy długości fali 254 nm odniesiona do zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w wodzie umożliwia obliczenie wartości absorbancji właściwej w UV – SUVA (specific UV absorbance) [1, 3, 6, 12]. Wartości wskaźnika $SUVA_{254} \geq 4 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ wskazują na występowanie w wodzie głównie aromatycznej frakcji hydrofobowej o dużej masie cząsteczkowej, z kolei wartości $SUVA_{254} \leq 2 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ świadczą o obecności hydrofilowych substancji niehumusowych o małej masie cząsteczkowej. Wartości wskaźnika $SUVA_{254}$ z zakresu $2 \div 4 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ oznaczają, że w wodzie znajdują się zarówno hydrofilowe, jak i hydrofobowe oraz mało- i wielkocząsteczkowe naturalne związki organiczne [13].

Poza określeniem właściwości związków organicznych, absorbancja właściwa w nadfiolecie służy do oceny podatności RWO na usuwanie w procesie koagulacji [14]. Wielkocząsteczkowe frakcje hydrofobowe, charakteryzujące się obecnością struktur aromatycznych, a zatem naturalne związki organiczne o większych wartościach wskaźnika $SUVA_{254}$, są skuteczniej usuwane w procesie koagulacji [1]. W tabeli 1 zestawiono relacje pomiędzy wartością wskaźnika $SUVA_{254}$ a właściwościami naturalnych związków organicznych i skutecznością procesu koagulacji.

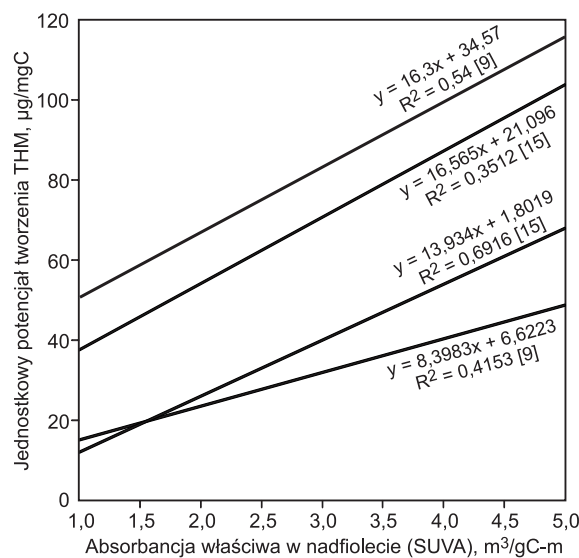
Tabela 1. Właściwości naturalnych związków organicznych oraz skuteczność koagulacji w zależności od wartości absorbancji właściwej w nadfiolecie [1]

Table 1. Natural organic matter characteristics and coagulation efficiency depending on SUVA value [1]

$SUVA_{254}$, $\text{m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$	Właściwości	Skuteczność usuwania RWO w koagulacji
>4	substancje humusowe, hydrofobowe, wielkocząsteczkowe	>50% z użyciem koagulantów glinowych, nieco więcej w przypadku koagulantów żelazowych
2÷4	mieszana substancja humusowych i niehumusowych, hydrofobowych i hydrofilowych, wielko- i małowielkocząsteczkowych	25÷50% z użyciem koagulantów glinowych, nieco więcej w przypadku koagulantów żelazowych
<2	substancje niehumusowe, hydrofilowe, małowielkocząsteczkowe	<25% z użyciem koagulantów glinowych, nieco więcej w przypadku koagulantów żelazowych

Korelacje między wartościami wskaźnika $SUVA_{254}$ a ryzykiem tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji były przedmiotem wielu badań [9, 15–18]. Wyniki opublikowane w pracach [17, 18] dowodzą, że występuje zależność między wartościami absorbancji właściwej w nadfiolecie a powstawaniem niektórych ubocznych produktów dezynfekcji wody, przy czym poszczególne grupy tych produktów w różnym stopniu korelują z wartościami wskaźnika $SUVA_{254}$. Zaobserwowano zadowalające zależności w przypadku tworzenia kwasów trójhalenooctowych (THAA) oraz niezidentyfikowanych halogenowych związków organicznych (unknown total organic halogen – UTOX) od wartości $SUVA_{254}$, jednakże gorsze korelacje wystąpiły w przypadku trójhalemetanów (THM) oraz kwasów dwuhalenooctowych (DHAA) [17].

Na rysunku 1 przedstawiono zależność między wartościami wskaźnika $SUVA_{254}$ a tworzeniem THM podczas dezynfekcji wody chlorem [9, 15, 17]. Analiza tych zależności wskazuje na zróżnicowaną reaktywność badanych źródeł wody, a także istotne zróżnicowanie korelacji opisane współczynnikami determinacji w zakresie $0,35 \div 0,69$. Zróżnicowanie tych zależności może wynikać z obecności azotanów oraz jonów żelaza, a także z wpływu pH wody na pomiar absorbancji przy $\lambda=254 \text{ nm}$. W literaturze można znaleźć sugestie, że wartości wskaźnika SUVA są właściwe do określenia ryzyka tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji, ale w odniesieniu do poszczególnych indywidualnych źródeł wody [19]. Naturalne związki organiczne o wysokich wartościach absorbancji właściwej są uznawane za główne prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji wody, jednak substancje organiczne charakteryzujące się małymi wartościami absorbancji właściwej są bardziej podatne na wiązanie z atomami bromu, co także pozwala zaliczyć je do potencjalnych prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji [15].



Rys. 1. Korelacja pomiędzy wartościami wskaźnika SUVA a powstawaniem trójhalemetanów [9, 15]

Fig. 1. Correlation between SUVA indicator values and formation of trihalomethanes [9, 15]

Absorbancja właściwa stanowi pewne rozwinięcie interpretacyjne absorbancji w nadfiolecie, możliwe dzięki odniesieniu wartości absorbancji do realnej zawartości węgla organicznego w wodzie. Korzystanie z wartości $SUVA_{254}$ zwiększa możliwości kontroli procesu oczyszczania wody, w szczególności dawkowania takich środków chemicznych, jak koagulanty i utleniacze. Pomaga też w dokonywaniu oceny skuteczności prowadzonych zabiegów technologicznych.

Spektroskopia fluorescencyjna

Metoda spektroskopii fluorescencyjnej polega na wzbudzeniu cząsteczek analitu poprzez absorpcję promieniowania widzialnego lub w nadfiolecie o określonej długości fali, a następnie na pomiarze emitowanego promieniowania [1, 6]. Fluorescencję cechuje zwiększona czułość i selektywność w porównaniu z absorbancją w UV [1, 3, 6]. Wiele związków organicznych fluoryzuje pod wpływem naświetlania [20]. Fluorescencja pozwala na chemiczną charakterystykę naturalnych związków organicznych,

gdz jej intensywność zależy od struktury molekularnej danego związku oraz obecnych w nim grup funkcyjnych [1, 6]. Właściwości fluorescencyjne dobrze korelują z masą cząsteczkową oraz hydrofobowością substancji organicznych [21]. Metoda ta jest polecana jako narzędzie do oceny obecności w wodzie biodegradowalnych związków organicznych, ponieważ intensywność fluorescencji silnie koreluje z biochemicznym zapotrzebowaniem na tlen (BZT₅) [22]. Inne opracowania [23] sugerują, że czujniki fluorescencji typu LED mogą być używane do ciągłego monitoringu rozpuszczonych związków organicznych, jak również do przewidywania zagrożenia tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji wody. Jednak na pomiar fluorescencji mają wpływ także czynniki środowiskowe, takie jak pH, siła jonowa roztworu, temperatura i inne [1, 6]. Obserwowano też wygaszanie fluorescencji RWO w obecności jonów żelaza(II) [10].

Jeszcze szersze możliwości interpretacyjne stwarza trójwymiarowa spektroskopia fluorescencyjna (excitation-emission matrix – EEM), która oferuje pełniejszy i bardziej jednoznaczny obraz emisji, niż tradycyjne techniki 2D [1, 6]. Spektroskopia EEM daje wartościowe informacje o szerokiej gamie frakcji naturalnych związków organicznych [1, 6]. Wodę w ujęciu charakteryzują zazwyczaj dwa główne piki emisji promieniowania, które wskazują na obecność substancji humusowych oraz białkowych lub też trzy piki, które mają związek z obecnością kwasów fulwowych, humusowych i tryptofanu [1, 6]. W tabeli 2 zestawiono charakterystyczne piki fluorescencyjne wybranych frakcji związków organicznych występujących w wodach naturalnych.

Tabela 2. Piki intensywności fluorescencji w przypadku wybranych frakcji naturalnych związków organicznych [6]

Table 2. Fluorescence peaks for selected natural organic matter fractions [6]

Zakres długości fali wzbudzenia, nm	Zakres długości fali emisji, nm	Grupa składników
320÷350	400÷450	kwasy fulwowe
310÷320	380÷420	morskie kwasy humusowe
330÷390	420÷500	kwasy humusowe

Fluorescencja jest narzędziem umożliwiającym monitoring jakości wody w czasie rzeczywistym, ułatwiając zarządzanie układem oczyszczania wody [24]. Lokalizacja pików fluorescencyjnych daje wartościowe informacje o strukturze chemicznej związków organicznych, pomagając zarówno w doborze metod ich usuwania, jak i w bieżącej eksploatacji układu oczyszczania wody. Stwierdzono, że substancje humusowe są skuteczniej usuwane z wody w wyniku koagulacji, a białkowe poprzez stosowanie metod biologicznych [25]. Intensywność fluorescencji w zakresie tryptofanu może okazać się dobrą miarą zawartości organicznych składników biodegradowalnych, z uwagi na jej korelację z BZT₅, przy większej czułości oraz pewności pomiaru w zakresie typowym w przypadku wód o małej zawartości frakcji biodegradowalnej, co można odnieść nie tylko do BZT₅, lecz także do zawartości biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO). W odróżnieniu od tych dwóch ostatnich wskaźników, analiza widma fluorescencyjnego dostarcza szeroką informację o naturze związków organicznych, w tym obecności frakcji biodegradowalnej [22].

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Jądra niektórych izotopów, znajdując się w jednorodnym i silnym polu magnetycznym, pochłaniają promieniowanie elektromagnetyczne o częstotliwości radiowej [20]. Zjawisko to wykorzystywane jest w metodzie spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (nuclear magnetic resonance – NMR). Spektroskopia NMR umożliwia identyfikację grup funkcyjnych związków chemicznych [1, 6]. Do rozpoznawania poszczególnych grup wykorzystuje się zależność pomiędzy strukturą cząsteczki a jej przesunięciem chemicznym [20]. W tabeli 3 przedstawiono regiony przesunięć chemicznych izotopu węgla ¹³C [26]. Poza metodą ¹³C NMR często stosuje się metodę ¹H NMR oraz ¹⁵N NMR, która używana jest do identyfikacji peptydów oraz innych struktur zawierających azot [1]. Techniki NMR, choć wartościowe, mają jak dotychczas ograniczone zastosowanie w obsłudze procesów technologicznych oczyszczania wody. Stanowią nadal przede wszystkim narzędzie analityki chemicznej nie aspirujące do roli standardowego wyposażenia laboratoriów przedsiębiorstw wodociągowych.

Tabela 3. Regiony przesunięć chemicznych w przypadku izotopu węgla ¹³C [26]

Table 3. Chemical shift regions for carbon isotope ¹³C [26]

Składnik	Przesunięcie, ppm
Węgiel w grupach ketonowych	190÷220
Węgiel w strukturach aromatycznych	110÷160
Węgiel w grupach alkilowych	0÷45
Węgiel w grupach karboksylowych	160÷190

Chromatografia cieczowa

Chromatografia jest metodą fizykochemiczną, umożliwiającą rozdzielenie składników jednorodnej mieszaniny za pomocą ich podziału pomiędzy fazą ruchomą i nieruchomą znajdującą się w układzie chromatograficznym [27]. W przypadku chromatografii cieczowej (liquid chromatography – LC) fazą ruchomą jest ciecz, a nieruchomą zazwyczaj ciało stałe (tzw. chromatografia adsorpcyjna) [27]. Za pomocą chromatografii cieczowej możliwa jest zarówno ocena jakościowa, jak i ilościowa występujących w próbce związków organicznych [27, 28]. W analizie jakościowej porównuje się czas retencji badanego składnika z czasem retencji wzorca. Na podstawie wielkości retencyjnych można wykryć obecność szukanego składnika w analizowanej próbce. Jednak niektóre związki, pomimo odmiennej struktury, charakteryzują się identycznymi czasami retencji [28]. Na podstawie wysokości oraz powierzchni pików można przeprowadzić analizę ilościową obecnych w badanej próbce związków organicznych [27, 28]. Wąskie oraz symetryczne piki umożliwiają poprawną interpretację ilościową na podstawie wysokości pików [28]. Zakres zastosowań chromatografii jest niezmiernie szeroki.

Szczególnym rozwiązaniem chromatografii cieczowej, umożliwiającym wartościową analizę próbki, jest frakcjonowanie związków organicznych metodą chromatografii wykluczenia (size exclusion chromatography – SEC), która opiera się na podziale mieszaniny ze względu na wielkość cząsteczek. Składniki o większej masie cząsteczkowej

wymywane są wcześniej niż te o mniejszej masie [1, 6, 29]. Rozwój chromatografii doprowadził do stworzenia wysoko-sprawnej chromatografii cieczowej (high performance liquid chromatography – HPLC), która charakteryzuje się lepszymi zdolnościami separacyjnymi [1, 6, 28]. Podstawowym detektorem rozdzielonych frakcji jest detektor UV. Połączenie wysokosprawnej chromatografii wykluczenia (high performance size exclusion chromatography – HPSEC) z detektorem UV umożliwia rozdzielenie rozpuszczonych związków organicznych na podstawie masy cząsteczkowej oraz jednoczesny pomiar absorbancji UV ich poszczególnych frakcji przy różnych długościach fali, co pozwala na zidentyfikowanie obecności grup aromatycznych [30, 31]. Takie połączenia technik chromatograficznych są przydatne do charakterystyki naturalnych związków organicznych podczas oczyszczania wody, jak również mogą być pomocne przy wyborze odpowiedniej metody ich usuwania. W pracy [32] zastosowano metodę SEC z detekcją UV w celu rozpoznania takich frakcji naturalnych związków organicznych, jak kwasy humusowe i fulwowe czy białka, jako potencjalne grupy mogące blokować membrany. Autorzy pracy [7] wskazują, że metoda HPSEC z przestrzenną analizą widma UV (detektor DAD – diode array detector) umożliwia obliczenie współczynnika nachylenia absorbancji (absorbance slope index – ASI) w przypadku poszczególnych mas cząsteczkowych według równania (1) [7]:

$$[\text{ASI}] = \frac{\left(\frac{dA}{d\lambda}\right)_{\lambda > 250 \text{ nm}}}{\left(\frac{dA}{d\lambda}\right)_{\lambda < 240 \text{ nm}}} = \text{np.} \cdot \frac{\left(\frac{[A_{254}] - [A_{272}]}{254 - 272}\right)}{\left(\frac{[A_{220}] - [A_{230}]}{220 - 230}\right)} \quad (1)$$

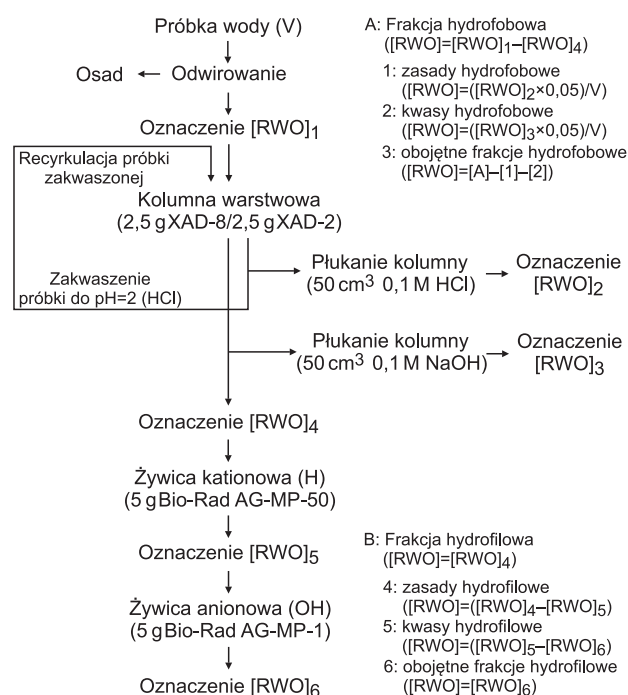
Detekcja w nadfioletu jest selektywna i nie daje pełnego obrazu zawartych w próbce frakcji związków organicznych. Znacznie lepiej są one charakteryzowane dzięki połączeniu techniki SEC z detekcją realizowaną w analizatorze ogólnego węgla organicznego w trybie ciągłym, sprzężonym z systemem chromatograficznym [33]. Zakres możliwej detekcji SEC jest znacznie szerszy i obejmuje między innymi absorpcyjną spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (Fourier transform infrared – FTIR) [34], wykorzystanie detektora fluorescencyjnego (excitation emission fluorescence detection) [35] czy spektrometrię mas (mass spectrometry – MS) [36]. Każda z tych technik daje odmienne, poszerzające zakres interpretacji, spojrzenie na rozdzielone frakcje naturalnych substancji organicznych. Śledzenie profili SEC w ciągu technologicznym oczyszczania wody umożliwia kontrolę prawidłowości działania poszczególnych procesów technologicznych, poprzez weryfikację ich skuteczności separacyjnej w odniesieniu do frakcji związków organicznych możliwej do usunięcia daną metodą. Daje też wgląd w skuteczność metod celowego przekształcania form strukturalnych substancji organicznych, na przykład w procesach utleniania.

Kolejnym sposobem frakcjonowania związków organicznych jest wysokosprawna chromatografia przeciwwądkowa z normalnym układem faz (normal-phase high-performance counter-current chromatography – HPCCC), która pozwala na rozdzielenie analizowanych składników na podstawie ich polarności [37, 38]. W pracy [38] uznano, że HPCCC jest znaczącym krokiem w kierunku identyfikacji pojedynczych składników substancji organicznych. Inne możliwości stwarza wysokosprawna chromatografia cieczowa faz odwróconych (reverse phase high performance liquid chromatography – RPHPLC), która może być metodą konkurencyjną do frakcjonowania na żywicach,

umożliwiając szybką ocenę hydrofobowości substancji organicznych [39]. Badania wykazały, że zmniejszenie powierzchni pików uzyskiwanych metodą HPSEC połączoną z techniką dopasowania pików korelowało ze skutecznością usuwania RWO oraz ze zmniejszeniem absorbancji w nadfioletu w wyniku koagulacji solami glinu [40]. Jednym z ważnych rozwiązań w badaniu struktury naturalnych substancji organicznych jest połączenie chromatografii cieczowej (bądź gazowej) ze spektrometrią mas (liquid chromatography-mass spectrometry – LC-MS), która łączy dwie funkcje – fizyczny rozdział za pomocą chromatografii z możliwością analizy mas [1, 6].

Frakcjonowanie z wykorzystaniem adsorpcji

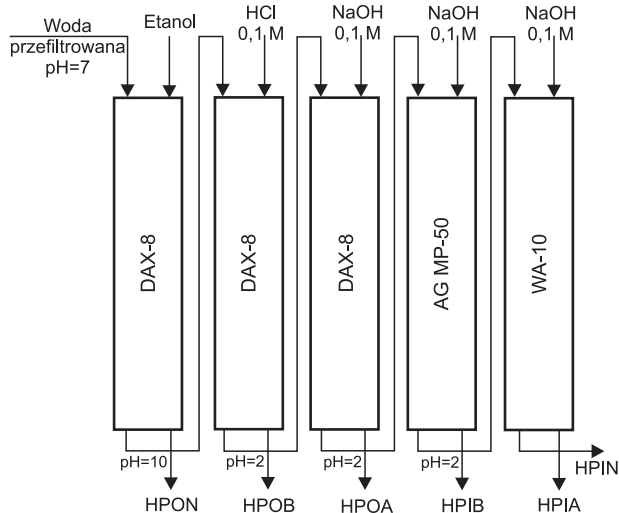
Naturalne substancje organiczne są mieszaniną związków o różnych właściwościach, dlatego częstą praktyką analityczną jest rozdzielenie ich na frakcje, najczęściej z użyciem żywic o zróżnicowanych cechach [1, 3, 6, 12, 41, 42]. Standardowe postępowanie opisuje metoda Leenheera, która polega na odpowiednio 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 [43]. Zaadsorbowane frakcje hydrofobowe są wymywane – kwasy poprzez zalkalizowanie, a zasady w wyniku zakwaszenia. 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. Charakterystycznym etapem tej procedury jest wstępne zakwaszenie roztworu do pH=2. Zabieg ten prowadzi do jonizacji zasad, lecz także powstrzymuje jonizację kwasów. Umożliwia to adsorpcję hydrofobowych kwasów na makroporowatej żywicy wypełniającej pierwszą kolumnę (rys. 2).



Rys. 2. Frakcjonowanie naturalnych związków organicznych według Leenheera [43]

Fig. 2. Natural organic matter fractionation according to Leenheer [43]

W celu uniknięcia wtórnego wymywania substancji organicznych, w pracach [12, 41] zmodyfikowano metodę Leenheera, zastępując pierwszą kolumnę trzema oddzielnymi, które zostały wypełnione niejonową żywicą DAX-8. Na pierwsze trzy kolumny wprowadzono próbkę wody o różnych wartościach pH, w następującej kolejności – pH=7, pH=10 oraz pH=2 (rys. 3).



Rys. 3. Procedura frakcjonowania naturalnych związków organicznych na żywicach jonowymiennych [12]

Fig. 3. Natural organic matter fractionation procedures on ion-exchange resins [12]

Następnie próbkę wody skierowano na złożę kationowymienne AG MP-50 oraz słaby anionit WA-10. W wyniku takich zabiegów otrzymano frakcje w postaci [12, 41]:

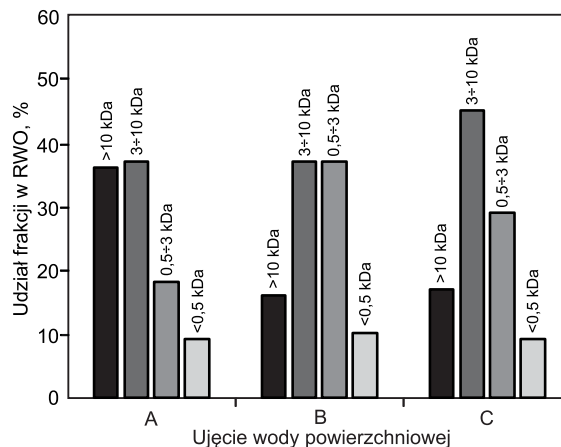
- hydrofobowych związków obojętnych (hydrophobic neutral – HPON),
- zasad hydrofobowych (hydrophobic base – HPOB),
- kwasów hydrofobowych (hydrophobic acids – HPOA),
- zasad hydrofilowych (hydrophilic base – HPIB),
- kwasów hydrofilowych (hydrophilic acids – HPIA),
- hydrofilowych organicznych związków obojętnych (hydrophilic neutral – HPIN).

Frakcjonowanie naturalnych substancji organicznych wykonywane jest w celu uzyskania czystych składników, które następnie można charakteryzować wykorzystując standardowe techniki [1]. Rozdzielanie składników na selektywnych adsorbentach, w tym żywicach jonowymiennych, stosuje się w badaniach dotyczących wpływu jakości związków organicznych na powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji w celu wyodrębnienia frakcji najbardziej sprzyjających tworzeniu THM, kwasów halogeno- octowych (HAA) i innych [12, 41]. Frakcjonowanie może też być łączone z innymi metodami analizy jakościowej. W pracach [44, 45] skojarzono frakcjonowanie na żywicach jonowymiennych ze spektroskopią fluorescencyjną 3D. Badaniom poddano wodę zanieczyszczoną oraz pobraną w wysokich górach, daleko od źródeł zanieczyszczeń, wodę niezanieczyszczoną [45]. Zaadsorbowana na żywicy DAX-8 frakcja hydrofobowa była następnie poddawana analizie fluorescencyjnej. Próbkę wody niezanieczyszczonej charakteryzowały się wyłącznie jednym pikiem (pik A – kwasy fulwowe, Ex250 nm/Em415 nm), jednak przy badaniu wody zanieczyszczonej pojawiły się również inne piky (pik C – substancje humusowe, Ex310 nm/Em410 nm, pik T – tryptofan, białko, Ex220÷230 nm/Em340÷360 nm), które według autorów mogą być identyfikowane jako wskaźnik zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego.

Mimo że frakcjonowanie naturalnych substancji organicznych z użyciem żywic jest często stosowane, to jednak ma pewne wady. Skrajne wartości pH mogą prowadzić zarówno do zmian fizycznych lub chemicznych związków organicznych, jak również do ich nieodwracalnej adsorpcji na materiale żywicy, co może prowadzić do uzyskania nieprawidłowych wyników analiz [1]. Frakcjonowanie z wykorzystaniem rozdziału na żywicach ma nie tylko duże znaczenie poznawcze, lecz również praktyczne. W drugim wypadku należy zwrócić uwagę przynajmniej na dwa aspekty. Po pierwsze, rozkład frakcji związków organicznych w ujmowanej wodzie (również jego zmienność) stanowi podstawową wskazówkę przy doborze procesów technologicznych oraz ich sekwencji. Powinowactwo poszczególnych metod oczyszczania wody wobec wiązania określonych frakcji naturalnych substancji organicznych jest dobrze znane. Po drugie, obserwacje zmian ilościowych oraz struktury jakościowej tych substancji w ciągu technologicznym pozwalają na dokonywanie oceny funkcjonowania poszczególnych elementów ciągu i wprowadzenie ewentualnych korekt w tym zakresie.

Frakcjonowanie na membranach

Cząsteczki naturalnych związków organicznych mają zróżnicowaną wielkość. W celu ich rozdzielania 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 [1]. Skuteczność separacji membranowej zależy nie tylko od rozmiaru cząsteczek związków organicznych, lecz również od ich cech strukturalnych, w tym formy przestrzennej, które związane są między innymi z pH roztworu oraz jego siłą jonową [1, 3]. W celu uzyskania frakcji o różnych wartościach masy cząsteczkowej stosuje się odpowiednią gradację membran mikrofiltracyjnych oraz ultrafiltracyjnych [3]. W celu wyodrębnienia zakresu wielkości cząsteczek naturalnych związków organicznych, mających największy wpływ na powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji, można zastosować ich frakcjonowanie za pomocą sekwencji membran ultrafiltracyjnych o granicznych przepuszczalnościach równych 10 kDa, 3÷10 kDa, 0,5÷3 kDa oraz <0,5 kDa, w których oznaczono między innymi zawartość RWO (rys. 4). Następnie każdą z próbek poddano



Rys. 4. Wyniki sekwencyjnego frakcjonowania naturalnych związków organicznych pochodzących z trzech ujęć wody [17]

Fig. 4. Results of sequential natural organic matter fractionation for three water intakes [17]

Tabela 4. Metody charakterystyki naturalnych związków organicznych w wodzie
Table 4. Methods for natural organic matter characterization in water

Metoda	Cecha naturalnych związków organicznych						
	masa cząsteczkowa	kwasowość	polarność	aromatyczność	reaktywność	biodegradowalność	identyfikacja grup funkcyjnych
Absorbancja w UV ₂₅₄	*	*	*	***	**1)	**1)	**
Absorbancja właściwa w UV ₂₅₄ (SUVA)	***	*	***	***	*	*	*
Fluorescencja	***	*	***	***	***	***	**
Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)	*	*	*	***	*	*	***
Chromatografia wykluczenia (SEC)	***	*	***2)	***3)	*	*	*
Frakcjonowanie jonowymienne	*	***	***	*	*	*	*
Frakcjonowanie membranowe	***	*	*	*	*	*	*

* brak przydatności, ** średnia przydatność, *** duża przydatność

1) jako wskaźnik zawartości frakcji biodegradowalnej, 2) HPLC, 3) z detektorem UV

chlorowaniu i oznaczono zawartość ubocznych produktów tego procesu. Badania wykazały, że frakcje o masie cząsteczkowej >0,5 kDa były w większym stopniu odpowiedzialne za powstawanie halogenowych związków organicznych, w porównaniu do związków organicznych o masie cząsteczkowej <0,5 kDa [17]. Operacja frakcjonowania cząsteczek związków organicznych wiąże się ze zjawiskiem blokowania membran [46–48], za co odpowiedzialna jest przede wszystkim frakcja hydrofilowa, a w mniejszym stopniu frakcje hydrofobowe i transfilowe [46].

Wielostopniowa separacja membranowa pozwala na selekcjonowanie naturalnych związków organicznych według klas wielkości cząsteczek, przy czym zarówno w aspekcie uzyskiwanych wyników, jak i możliwości ich wykorzystania wykazuje znaczącą zgodność z techniką chromatografii wykluczenia [49]. Istotnym wyróżnikiem separacji membranowej pozostaje natomiast możliwość otrzymania próbek wyselekcjonowanych pod względem rozmiaru frakcji związków organicznych niezanieczyszczonych chemicznie, które mogą być poddane dalszym badaniom.

Podsumowanie

Wiedza o zawartości sumy naturalnych substancji organicznych w wodzie ujmowanej przez zakłady wodociągowe nie jest obecnie wystarczająca zarówno do planowania, jak i podczas eksploatacji instalacji do oczyszczania wody. Pogłębiona charakterystyka zawartych w oczyszczanych wodach naturalnych związków organicznych pozwala na lepsze zrozumienie przemian substancji organicznych w procesach oczyszczania wody, a także odgrywa bardzo ważną rolę podczas optymalizacji pracy poszczególnych etapów układu technologicznego. Powszechnie stosowany wskaźnik, jakim jest absorbancja w nadfiolecie, umożliwia zarówno ocenę jakościową, jak i ilościową związków organicznych, także w sposób ciągły. Absorbancja właściwa (SUVA), jako odniesienie wartości absorbancji mierzonej przy długości fali 254 nm do zawartości rozpuszczonego węgla organicznego, umożliwia kontrolę procesu oczyszczania wody, zwłaszcza w zakresie dawkowania

koagulantów oraz utleniaczy. Inne metody charakterystyki naturalnych związków organicznych w wodzie stanowią raczej domenę prac badawczych i nie znalazły trwałego zastosowania w praktyce funkcjonowania przedsiębiorstw wodociągowych. Na monitorowanie jakości wody w czasie rzeczywistym pozwala fluorescencja cechująca się zwiększoną selektywnością oraz czułością w zestawieniu z absorbancją w nadfiolecie. Techniki analizy fluorescencyjnej, zapewniając wgląd w skład chemiczny związków organicznych, pozwalają na wybór odpowiednich metod ich usuwania. Bardzo duże możliwości analityczne zapewnia chromatografia, która w połączeniu z szeroką gamą dostępnych detektorów umożliwia ocenę takich cech substancji organicznych, jak ich masa cząsteczkowa, polarność, aromatyczność czy podatność na tworzenie ubocznych produktów dezynfekcji wody, dając szerokie możliwości interpretacyjne w odniesieniu do optymalizacji pracy układu technologicznego oczyszczania wody. Pomocne podczas charakteryzowania składu wody pod względem obecnych w niej związków organicznych są metody frakcjonowania, dające możliwość wydzielenia prostszych składników, które poddaje się dalszej analizie stosując standardowe techniki (tab. 4).

Artykuł powstał w ramach realizacji grantu NCBiR (PBS3/B9/44/2015) pt. „Badania skuteczności nowych technologii oczyszczania wody jako krok ku zmianie myślenia o rozwoju branży wodociągowej” (WODTECH), prowadzonego przez konsorcjum MPWiK SA we Wrocławiu i Politechniki Wrocławskiej.

LITERATURA

1. M. SILLANPÄÄ: Natural Organic Matter in Water. Characterization and Treatment Methods. Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2015.
2. J. NAWROCKI: Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody – doświadczenia ostatnich 30 lat (By-products of water disinfection: Summary of 30 years' experience). *Ochrona Środowiska* 2005, vol. 27, nr 4, ss. 3–12.
3. M. KABSCH-KORBUTOWICZ: Zaawansowane metody usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2012, vol. 92.

4. G. W. van LOON, S. J. DUFFY: Environmental Chemistry. A Global Perspective. II Edition. Oxford University Press, Oxford 2002.
5. J. NAWROCKI: Uzdatnianie wody. Część 1: Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Wydawnictwo Naukowe UAM, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
6. A. MATILAINEN, E. T. GJESSING, T. LAHTINEN, L. HED, A. BHATNAGAR, M. SILLANPÄÄ: An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 2011, Vol. 83, No. 11, pp. 1431–1442.
7. 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.
8. G. V. KORSHIN, C.-W. LI, 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.
9. 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 and Technology* 2003, Vol. 37, No. 20, pp. 4702–4708.
10. B. A. POULIN, J. N. RYAN, G. R. AIKEN: Effects of iron on optical properties of dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* 2014, Vol. 48, No. 17, pp. 10098–10106.
11. P. ROCCARO, M. YAN, G. V. KORSHIN: Use of log-transformed absorbance spectra for online monitoring of the reactivity of natural organic matter. *Water Research* 2015, Vol. 84, pp. 136–143.
12. A. WŁODYKA-BERGIER, T. BERGIER: Wpływ jakości materii organicznej na potencjał tworzenia się lotnych organicznych produktów chlorowania wody. *Archives of Environmental Protection* 2011, vol. 37, nr 4, ss. 25–35.
13. 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.
14. C. VOLK, K. BELL, E. IBRAHIM, D. VERGES, G. AMY, M. LeCHEVALLIER: Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. *Water Research* 2000, Vol. 34, No. 12, pp. 3247–3257.
15. N. ATEES, M. KITIS, U. YETIS: Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA – correlations with SUVA and differential UV spectroscopy. *Water Research* 2007, Vol. 41, No. 18, pp. 4139–4148.
16. Q. WEI, C. FENG, D. WANG, B. SHI, L. ZHANG, Q. WEI, H. TANG: Seasonal variations of chemical and physical characteristics of dissolved organic matter and trihalomethane precursors in a reservoir: A case study. *Journal of Hazardous Materials* 2008, Vol. 150, No. 2, pp. 257–264.
17. 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.
18. H. ZHAO, C. HU, D. ZHANG, H. LIU, J. QU: Probing coagulation behavior of individual aluminum species for removing corresponding disinfection byproduct precursors: The role of specific ultraviolet absorbance. *Plos One* 2016, Vol. 11, No. 1, pp. 1–17.
19. 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.
20. J. DOJLIDO, J. ZERBE: Instrumentalne metody badania wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1997.
21. K. XIAO, J.-Y. SUN, Y.-X. SHEN, S. LIANG, P. LIANG, X.-M. WANG, X. HUANG: Fluorescence properties of dissolved organic matter as a function of hydrophobicity and molecular weight: Case studies from two membrane bioreactors and an oxidation ditch. *Royal Society of Chemistry* 2016, Vol. 6, No. 29, pp. 24050–24059.
22. N. HUDSON, A. BAKER, D. WARD, D. M. REYNOLDS, C. BRUNSDON, 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.
23. W.-T. LI, J. JIN, Q. LI, C.-F. WU, H. LU, Q. ZHOU, A.-M. LI: Developing LED UV fluorescence sensors for online monitoring DOM and predicting DBPs formation potential during water treatment. *Water Research* 2016, Vol. 93, pp. 1–9.
24. J. BRIDGEMAN, A. BAKER, D. BROWN, J. B. BOXALL: Portable LED fluorescence instrumentation for the rapid assessment of potable water quality. *Science of the Total Environment* 2015, Vol. 524–525, pp. 338–346.
25. L. YANG, J. HUR, W. ZHUANG: Occurrence and behaviors of fluorescence EEM-PARAFAC components in drinking water and wastewater treatment systems and their applications: A review. *Environmental Science and Pollution Research* 2015, Vol. 22, No. 9, pp. 6500–6510.
26. K. IKEYA, A. WATANABE: Application of ¹³C ramp CP-MAS NMR with phase-adjusted spinning sidebands (PASS) for the quantitative estimation of carbon functional groups in natural organic matter. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2016, Vol. 408, No. 2, pp. 651–655.
27. Z. WITKIEWICZ, J. KALUZNA-CZAPLIŃSKA: Podstawy chromatografii i technik elektromigracyjnych. Wydawnictwo WNT, Warszawa 2012.
28. K. BIELICKA-DASZKIEWICZ, K. MILCZEWSKA, A. VOELKEL: Zastosowanie metod chromatograficznych. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2010.
29. M. YANG, G. KORSHIN, D. WANG, Z. CAI: Characterization of dissolved organic matter using high-performance liquid chromatography (HPLC)-size exclusion chromatography (SEC) with multiple wavelength absorbance detector. *Chemosphere* 2012, Vol. 87, No. 8, pp. 879–885.
30. H. HUANG, E. SAWADE, D. COOK, C. W. K. CHOW, M. DRIKAS, B. JIN: High-performance size exclusion chromatography with a multi-wavelength absorbance detector study on dissolved organic matter characterisation along a water distribution system. *Journal of Environmental Sciences* 2016, Vol. 44, pp. 235–243.
31. Q. ZHENG, X. YANG, W. DENG, X. C. LE, X.-F. LI: Characterization of natural organic matter in water for optimizing water treatment and minimizing disinfection by-product formation. *Journal of Environmental Sciences* 2016, Vol. 42, pp. 1–5.
32. G. AMY, N. G. HER, I. C. JARUSUTTHIRAK: Natural organic matter (NOM) fouling of pressure-driven membranes: Foulant identification by size exclusion chromatography (SEC) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In: Utilization of NOM Characteristics to Improve Process Selection and Performance, Workshop Results, Berlin 2001, pp. 56–60.
33. N. HER, G. AMY, J. CHUNG, J. YOON, Y. YOON: Characterizing dissolved organic matter and evaluating associated nanofiltration membrane fouling. *Chemosphere* 2008, Vol. 70, No. 3, pp. 495–502.
34. B. P. ALLPIKE, A. HEITZ, C. A. JOLL, R. I. KAGI: A new organic carbon detector for size exclusion chromatography. *Journal of Chromatography A* 2007, Vol. 1157, No. 1–2, pp. 472–476.
35. F. C. WU, R. D. EVANS, P. J. DILLON, Y. R. CAI: Rapid quantification of humic and fulvic acids by HPLC in natural waters. *Applied Geochemistry* 2007, Vol. 22, No. 8, pp. 1598–1605.

36. B. WARTON, A. HEITZ, B. ALLPIKE, R. KAGI: Size-exclusion chromatography with organic carbon detection using a mass spectrometer. *Journal of Chromatography A* 2008, Vol. 1207, No. 1–2, pp. 186–189.
37. A. ROJAS, S. SANDRON, R. WILSON, N. W. DAVIES, P. R. HADDAD, R. A. SHELLIE, P. N. NESTERENKO, B. PAULL: Simple, quantitative method for low molecular weight dissolved organic matter extracted from natural waters based upon high performance counter-current chromatography. *Analytica Chimica Acta* 2016, Vol. 909, pp. 129–138.
38. S. SANDRON, P. N. NESTERENKO, M. V. McCAUL, B. KELLEHER, B. PAULL: Normal-phase high-performance counter-current chromatography for the fractionation of dissolved organic matter from a freshwater source. *Journal of Separation Sciences* 2014, Vol. 37, No. 1–2, pp. 135–142.
39. L. XING, T. LO, R. FABRIS, C. W. K. CHOW, J. van LEEUWEN, M. DRIKAS, D. WANG: Using reverse phase high performance liquid chromatography as an alternative to resin fractionation to assess the hydrophobicity of natural organic matter. *Water Science and Technology* 2012, Vol. 66, No. 11, pp. 2402–2409.
40. L. XING, R. FABRIS, C. W. K. CHOW, J. van LEEUWEN, M. DRIKAS, D. WANG: Prediction of DOM removal of low specific UV absorbance surface waters using HPSEC combined with peak fitting. *Journal of Environmental Science* 2012, Vol. 24, No. 7, pp. 1174–1180.
41. A. WŁODYKA-BERGIER, T. BERGIER: Charakterystyka prekursorów lotnych ubocznych produktów chlorowania wody w sieci wodociągowej Krakowa (Characterization of precursors to volatile water chlorination by-products in the Krakow water distribution system). *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 3, ss. 29–33.
42. C. WANG, X. ZHANG, J. WANG, C. CHEN: Characterization of dissolved organic matter as N-nitrosamine precursors based on hydrophobicity, molecular weight and fluorescence. *Journal of Environmental Sciences* 2013, Vol. 25, No. 1, pp. 85–95.
43. 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.
44. Q. WEI, C. YAN, Z. LUO, X. ZHANG, Q. XU, C. W. K. CHOW: Application of a new combined fractionation technique (CFT) to detect fluorophores in size-fractionated hydrophobic acid of DOM as indicators of urban pollution. *Science of the Total Environment* 2012, Vol. 431, pp. 293–298.
45. Q. WEI, C. YAN, J. LIU, Z. LUO, Q. XU, X. ZHANG, C. W. K. CHOW, M. N. CHONG: Multistep, microvolume resin fractionation combined with 3D fluorescence spectroscopy for improved DOM characterization and water quality monitoring. *Environmental Monitoring and Assessment* 2013, Vol. 185, No. 4, pp. 3233–3241.
46. M. D. KENNEDY, H. K. CHUN, V. A. Q. YANGALIA, B. G. J. HEIJMAN, J. C. SCHIPPERS: Natural organic matter (NOM) fouling of ultrafiltration membranes: Fractionation of NOM in surface water and characterisation by LC-OCD. *Desalination* 2005, Vol. 178, No. 1–3, pp. 73–83.
47. Y. GAO, D. CHEN, L. K. WEAVERS, H. W. WALKER: Ultrasonic control of UF membrane fouling by natural waters: Effects of calcium, pH, and fractionated natural organic matter. *Journal of Membrane Science* 2012, Vol. 401–402, pp. 232–240.
48. Y. HAM, Y. KIM, Y. JU, S. LEE, S. HONG: Characterization of natural organic matters using flow field-flow fractionation and its implication to membrane fouling. *Desalination and Water Treatment* 2013, Vol. 51, No. 31–33, pp. 6378–6391.
49. E. T. GJESSING: Gel- and ultramembrane filtration of aquatic humus: A comparison of the two methods. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie* 1973, Vol. 35, No. 2, pp. 286–294.

Machi, J., Molczan, M. Methods for Natural Organic Matter Characterization in Water Taken and Treated for Human Consumption. *Ochrona Środowiska* 2016, Vol. 38, No. 4, pp. 25–32.

Abstract: Today's knowledge on total Natural Organic Matter (NOM) content proves not sufficient both at planning and operation of water treatment installations. Detailed characteristics of NOM present in raw and treated water enables better understanding of its changes during water treatment processes as well as substantially contributes towards operation optimization of subsequent stages of a technological set-up. UV absorbance, a common indicator used for NOM analysis in water, allows for both its qualitative and quantitative assessment. Specific UV absorbance (SUVA), being the UV absorbance of a water sample at 254 nm normalized for dissolved organic carbon (DOC), allows monitoring of water treatment processes, especially in terms of coagulant and oxidizing agent dosing. Other NOM characterization methods are a domain for research and are not widely employed in daily practice of water supply corporations. Among those techniques, fluorescence spectroscopy methods are worth noticing as they enable

water quality monitoring in real time and are characterized by higher selectivity and sensitivity compared to UV absorbance. Fluorescence analysis that allows identification of biodegradable organic fractions, enables selection of adequate methods of their removal. Chromatography offers a number of analytical capabilities, especially when combined with a wide range of available detectors. It allows examination of NOM characteristics such as molecular weight, polarity, aromaticity or susceptibility to water disinfection by-product formation. Thus multiple possibilities of interpretation arise in regard to optimization of technological system operation in water treatment. In terms of NOM presence, fractionation methods employing membranes and selective resins are particularly helpful in water composition characterization. NOM particle separation according to its size, hydrophilicity, acidity and others enables monitoring its removal susceptibility in particular treatment processes and predicting the technological effects based on NOM characteristics.

Keywords: Water treatment, UV absorbance, specific UV absorbance (SUVA), fluorescence spectroscopy, nuclear magnetic resonance, liquid chromatography, size exclusion chromatography, resin fractionation, membrane fractionation.