

Joanna Świetlik, Urszula Raczyk-Stanisławiak, Jacek Nawrocki

Wpływ procesów utleniania i biodegradacji na zmianę struktury substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie

Substancje organiczne, naturalnie występujące w wodach (natural organic matter – NOM) poddawanych oczyszczaniu w zakładach wodociągowych, łatwo reagują z utleniaczami stosowanymi w procesie oczyszczania wody. W konsekwencji – szczególnie podczas dezynfekcji – powstają w wodzie niepożądane uboczne produkty utleniania substancji organicznych, które stanowią pożywkę dla bakterii występujących w systemach dystrybucji wody. W ostatnich latach powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji stało się głównym powodem, dla którego duży nacisk kładzie się na usuwanie substancji organicznych z wody już na wcześniejszych etapach procesu oczyszczania.

Związki chemiczne wchodzące w skład naturalnych substancji organicznych są częściowo usuwane w procesach koagulacji i flokulacji oraz sedymentacji, jednak ich istotna część nadal pozostaje w wodzie i konieczne jest jej usunięcie w kolejnych procesach jednostkowych, np. podczas utleniania i filtracji połączonej z biodegradacją, a więc jeszcze przed wprowadzeniem wody do sieci wodociągowej. Stosowanie procesów jednostkowych opartych na utlenianiu chemicznym powoduje zmiany we właściwościach fizyczno-chemicznych cząsteczek substancji organicznych. Przekształcenia struktury składników tych substancji, spowodowane zastosowaniem silnych utleniaczy, obejmują przede wszystkim zmiany w reaktywności cząsteczek, wzrost potencjału tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji oraz wzrost ilości biologicznie dostępnego węgla organicznego, wyrażonego jako biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny (BRWO) [1–5].

Całkowitą ilość substancji organicznych rozpuszczonych w wodzie, wyrażoną jako ogólny węgiel organiczny (OWO), wyznacza się bezpośrednio przy pomocy odpowiednich metod analitycznych, jednakże badanie zmian w strukturze substancji organicznych, zachodzących pod wpływem poszczególnych utleniaczy, wywołuje liczne problemy związane z niezwykle złożoną budową strukturalną tych makromolekuł. Najczęściej do badania struktury substancji organicznych stosowane są takie metody, jak ultrafiltracja [6], filtracja membranowa [7], biofiltracja [8], wyznaczanie charakterystycznych grup funkcyjnych w cząsteczkach [7], pomiar spadku aromatyczności cząsteczek [9], a także chromatografia [9,10] i spektroskopia mas [11].

Jedną z metod umożliwiających analizowanie zarówno jakościowych, jak i ilościowych zmian w strukturze substancji organicznych jest badanie rozkładu ciężarów cząsteczkowych przy wykorzystaniu wysokosprawnej chromatografii wykluczania (HP-SEC) z detekcją w UV [7,9,10]. Niestety, metoda ta nie znajduje zastosowania w analizie związków o małych ciężarach cząsteczkowych i charakterze kwasowym, w tym przede wszystkim kwasów organicznych, stanowiących istotną część produktów ubocznych, powstających w procesach utleniania substancji organicznych naturalnie obecnych w wodzie [12]. Badanie ilości i rodzaju tworzących się w procesach utleniania kwasów organicznych umożliwia zastosowanie chromatografii jonowej. Dzięki wykorzystaniu tych dwóch technik chromatograficznych możliwe jest uzyskanie danych pozwalających na ocenę zmian jakościowych, zachodzących w cząsteczkach substancji organicznych pod wpływem utleniaczy.

W literaturze wielokrotnie prezentowano rezultaty badań ukazujących zmiany w strukturze substancji organicznych pod wpływem ozonowania. Proces ten najczęściej powoduje wzrost udziału cząsteczek o niskich (<500 Da) i średnich ciężarach cząsteczkowych (500+1000 Da), które na dalszym etapie procesu oczyszczania wody mogą być efektywnie usunięte podczas filtracji przez biologicznie aktywne złoża filtrów węglowych [13]. Badania przeprowadzone w Zakładzie Technologii Uzdatniania Wody Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dowiodły, że także wstępne utlenianie i dezynfekcja wody, zarówno chlorem jak i dwutlenkiem chloru, powodują podobne zmiany w strukturze i rozkładzie mas cząsteczkowych substancji organicznych [14,15], na skutek czego mogą powodować wzrost dostępności biologicznej związków organicznych obecnych w wodzie poddanej dezynfekcji i wprowadzonej do sieci dystrybucyjnej.

Celem badań omówionych w niniejszej pracy było określenie i porównanie zmian w rozkładzie mas cząsteczkowych substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie pod wpływem silnych utleniaczy stosowanych w technologii oczyszczania wody, tj. ozonu, dwutlenku chloru i chloru, a także określenie wpływu wstępnego utleniania na efektywność biodegradacji substancji organicznych. Zmiany w rozkładzie mas cząsteczkowych substancji organicznych poddanych następującym po sobie procesom utleniania i biodegradacji, jak również podatność na utlenianie i biodegradację frakcji substancji organicznych o określonych ciężarach cząsteczkowych, przeanalizowano wykorzystując technikę wysokosprawnej chromatografii wykluczania. Ponadto, dla analizowanych wód naturalnych i modelowych, wykorzystując

metodę Joreta określono ilość powstającego biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO) [16], a także oznaczono ilość powstających w procesach utleniania kwasów karboksylowych.

Metodyka badań

Badania mające na celu określenie i porównanie zmian w rozkładzie mas cząsteczkowych substancji organicznych pod wpływem różnych utleniaczy stosowanych w oczyszczaniu wody przeprowadzono dla substancji organicznych naturalnie obecnych w wodzie powierzchniowej (rzeka Bogdanka, $OWO=6,37 \text{ gC/m}^3$) oraz w wodzie modelowej (koncentrat, $OWO=71,84 \text{ gC/m}^3$). Koncentrat uzyskano przez zateżenie substancji organicznych obecnych w poznańskiej wodzie wodociągowej przy pomocy urządzenia membranowego 3XS28 (OBR Pleszew, Polska), wyposażonego w membrany ceramiczne (Tami Ind., Francja). Zastosowanie techniki membranowej zapewniło wzbogacenie koncentratu w substancje organiczne o ciężarach cząsteczkowych $\geq 1000 \text{ Da}$.

Dwutlenek chloru został wyprodukowany laboratoryjnie z chlorynu sodu i kwasu siarkowego [17]. Chlor dawковано w postaci podchlorynu sodu. Roztwory dwutlenku chloru i chloru wprowadzono bezpośrednio do próbek wody. Czas kontaktu wody z chlorem i dwutlenkiem chloru wynosił 24 godz. Ozonowanie prowadzono w szklanej kolumnie o pojemności 450 cm^3 . Do wytwarzania ozonu wykorzystano ozonator H-TU 500GE (Crystal, Canada).

Analizy rozkładu ciężarów cząsteczkowych substancji organicznych wykonano metodą wysokosprawnej chromatografii wykluczania (HP-SEC) na chromatografie Dionex ICS-2500 z detektorem UV-VIS AD 25 (Dionex, USA), wyposażonym w kolumnę TosoHaas TSK gel G 3000 SWXL i kolumnę ochronną TosoHaas TSK gel SW (Tosoh Corporation, Japonia). Chromatogramy zarejestrowano przy długościach fali 254 nm i 220 nm. Jako eluent zastosowano bufor fosforanowy o $\text{pH}=7$. Analizy wykonano w temperaturze $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zawartość BRWO oznaczono metodą opisaną przez Joreta, polegającą na oznaczeniu ubytku rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w badanej wodzie, inokulowanej florą bakteryjną charakterystyczną dla danej wody, po czasie 5 d i 10 d [15,16]. Zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO) oznaczono na analizatorze TOC1010 O.I. Analytical (USA).

Pomiary absorbancji w UV przeprowadzono na spektrofotometrze Hach DR/4000U, przy długości fali 253,7 nm. Do pomiaru zastosowano kuwety kwarcowe o grubości 1 cm (Hach).

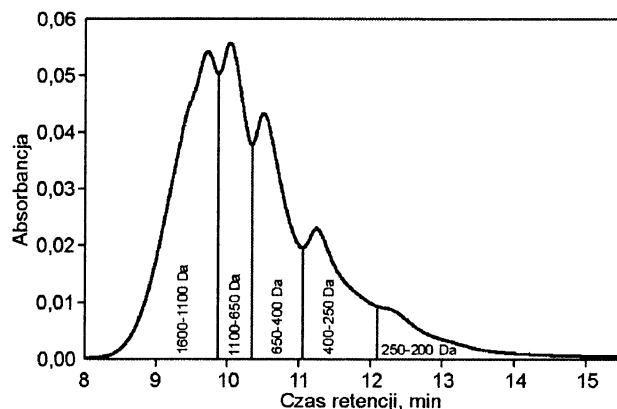
Kwasy organiczne (mrówkowy, octowy i szczawiowy) oznaczono metodą chromatografii jonowej przy użyciu systemu chromatograficznego Dionex ICS-2500, współpracującego z detektorem elektrochemicznym ED50A, wyposażonym w celę konduktometryczną (Dionex, USA). Rozdziału chromatograficznego dokonano na kolumnie analitycznej IonPac AS-19-HC (4 mm \times 250 mm), poprzedzonej kolumną ochronną IonPac AG-19-HC (4 mm \times 50 mm).

Dyskusja wyników

W celu określenia i porównania zmian zachodzących w strukturze cząsteczek substancji organicznych pod wpływem ozonu, dwutlenku chloru i chloru dla badanych wód wykonano analizy rozkładu ciężarów cząsteczkowych metodą

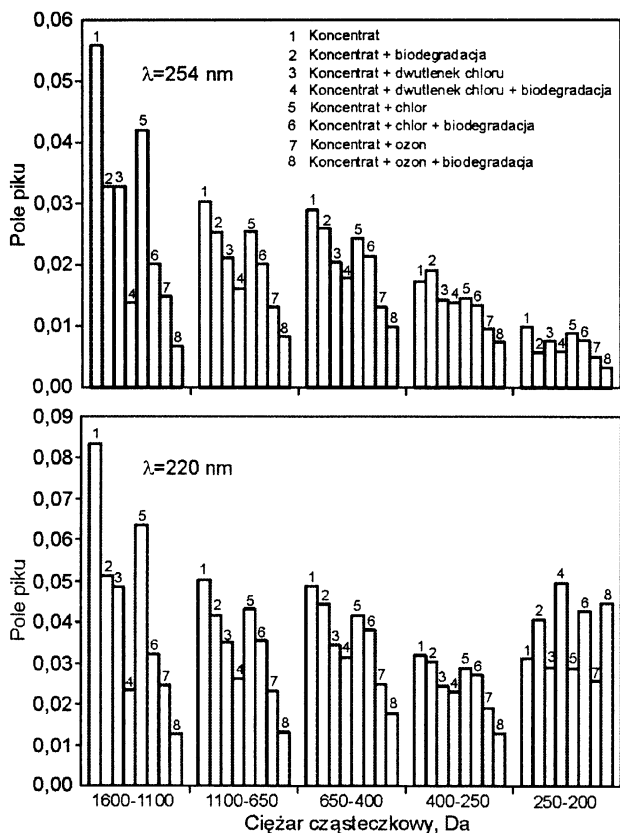
HP-SEC. Analogiczne badania wykonano dla wód poddanych wstępnemu utlenianiu po procesie biodegradacji. Próbkę analizowano po 5 d i 10 d inkubacji. Chromatogramy HP-SEC zarejestrowano przy długościach fali 254 nm i 220 nm. Detekcja przy $\lambda=254 \text{ nm}$ jest powszechnie stosowana do obserwacji zmian w strukturze substancji organicznych zachodzących podczas oczyszczania wody, ze względu na występowanie w cząsteczkach substancji organicznych wielkocząsteczkowych struktur aromatycznych silnie absorbujących promieniowanie UV przy $\lambda=240+260 \text{ nm}$ [14]. Z kolei detekcja przy $\lambda=220 \text{ nm}$ umożliwia obserwację zmian w rozkładzie ciężarów cząsteczkowych frakcji substancji organicznych, charakteryzujących się niższymi ciężarami cząsteczkowymi i niezawierającymi struktur aromatycznych w cząsteczkach. Składniki substancji organicznych o niższych ciężarach cząsteczkowych charakteryzują się względnie wyższą absorpcją promieniowania UV przy niższych długościach fali. Zastosowanie detekcji przy $\lambda=220 \text{ nm}$ pozwala na obserwowanie rozpadu cząsteczek substancji organicznych pod wpływem utleniaczy. Przy $\lambda=254 \text{ nm}$ detekcja produktów ubocznych utleniania jest utrudniona, ze względu na ich słabą absorpcję, spowodowaną utratą charakteru aromatycznego.

Na podstawie uzyskanych chromatogramów HP-SEC dla próbek wody modelowej (koncentrat) zaobserwowano występowanie pięciu różnych frakcji substancji organicznych, charakteryzujących się ciężarami cząsteczkowymi z zakresu $1600+200 \text{ Da}$ (rys. 1 i 2). Największe udziały procentowe zaobserwowano dla cząsteczek o dużych ciężarach cząsteczkowych z zakresu $1600+400 \text{ Da}$. Zjawisko to było konsekwencją zastosowanego sposobu zateżenia substancji organicznych na membranach ceramicznych, mającego na celu wzbogacenie badanych substancji w cząsteczki o ciężarach $>1000 \text{ Da}$. Taką charakterystykę substancji organicznych w koncentracji zarejestrowano zarówno przy $\lambda=254 \text{ nm}$, jak i $\lambda=220 \text{ nm}$.

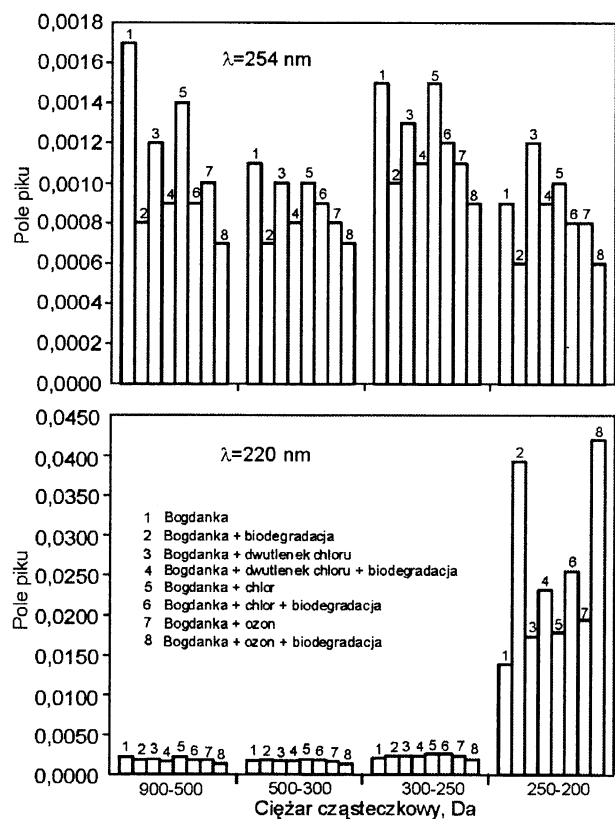


Rys. 1. Chromatogram HP-SEC – rozkład ciężarów cząsteczkowych substancji organicznych obecnych w koncentracji ($\lambda=254 \text{ nm}$)

Z kolei dla naturalnej wody powierzchniowej (rzeka Bogdanka) zaobserwowano występowanie jedynie czterech frakcji substancji organicznych. W wodzie powierzchniowej z Bogdanki występowały cząsteczki substancji organicznych o mniejszych ciężarach cząsteczkowych, z zakresu $900+200 \text{ Da}$. Dla detekcji przy $\lambda=254 \text{ nm}$ największe udziały procentowe zanotowano dla cząsteczek o ciężarach cząsteczkowych $900+500 \text{ Da}$ i $350+250 \text{ Da}$, natomiast na podstawie chromatogramów zarejestrowanych przy $\lambda=220 \text{ nm}$ stwierdzono, iż najwyższą absorpcją promieniowania UV charakteryzowały się cząsteczki o najmniejszych ciężarach, tj. z zakresu $250+200 \text{ Da}$ (rys. 3).

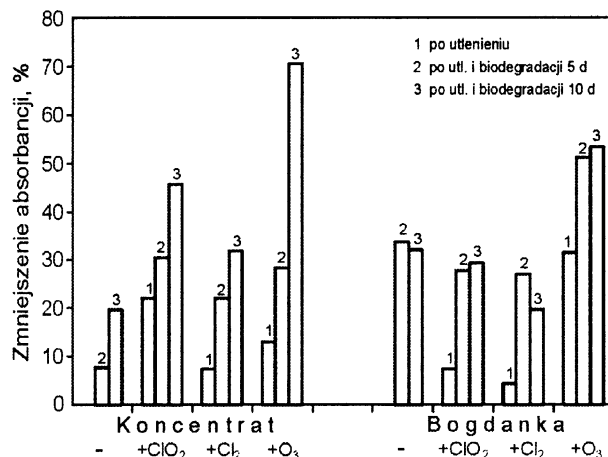


Rys. 2. Zmiany rozkładu ciężarów cząsteczkowych substancji organicznych (koncentrat) pod wpływem biodegradacji poprzedzonej działaniem utleniaczy (0,5 gClO₂/gC, 0,2 gCl₂/gC i 0,5 gO₃/gC)



Rys. 3. Zmiany rozkładu ciężarów cząsteczkowych substancji organicznych (Bogdanka) pod wpływem biodegradacji poprzedzonej działaniem utleniaczy (0,5 gClO₂/gC, 0,5 gCl₂/gC i 0,5 gO₃/gC)

Zastosowanie utleniaczy spowodowało istotne zmiany w rozkładzie ciężarów cząsteczkowych substancji organicznych, zarówno dla koncentratu, jak i dla wody z Bogdanki (rys. 2 i 3). W wypadku koncentratu zanotowano obniżenie intensywności sygnałów dla wszystkich analizowanych frakcji przy obu długościach fali. Największe zmiany w strukturze substancji organicznych spowodowane były działaniem ozonu, a najmniejsze odnotowano dla chloru. Analiza zmniejszenia zawartości OWO po reakcji utleniania substancji organicznych potwierdziła, iż najwyższy spadek tego wskaźnika zanotowano po reakcji z ozonem (22,3%), a najniższy po reakcji z chlorem (4,2%). Analogiczną zależność zaobserwowano dla zmniejszenia absorpcji właściwej, zmierzonej przy $\lambda=254$ nm (rys. 4).



Rys. 4. Zmniejszenie absorpcji w UV pod wpływem utleniania i biodegradacji substancji organicznych

W wypadku substancji organicznych obecnych w wodzie z Bogdanki, ich reakcja z ozonem spowodowała obniżenie intensywności sygnałów zarejestrowanych przy $\lambda=245$ nm dla wszystkich analizowanych frakcji tych substancji, natomiast przy $\lambda=220$ nm zaobserwowano wzrost pól powierzchni dla pików odpowiadających cząsteczkom o ciężarach cząsteczkowych z zakresu 350+200 Da.

Podobną zależność zaobserwowano po reakcji z dwutlenkiem chloru, przy czym wzrost udziału cząsteczek o najmniejszych ciężarach cząsteczkowych zaobserwowano przy obu długościach fali.

Najmniejsze zmiany w rozkładzie ciężarów cząsteczkowych zarejestrowano dla substancji organicznych po reakcji z chlorem, a chromatogramy zarejestrowane przy $\lambda=220$ nm wykazały wzrost intensywności pasm dla cząsteczek o ciężarach <500 Da. W przeciwieństwie do koncentratu, po reakcji substancji organicznych obecnych w wodzie z Bogdanki z utleniaczami zarejestrowano wzrost zawartości OWO (tab. 1), co wskazuje na rozpad wielkocząsteczkowych struktur aromatycznych substancji organicznych na mniejsze, łatwiej utleniane do dwutlenku węgla w analizatorze OWO.

Spadek intensywności absorpcji zarejestrowany dla cząsteczek o dużych ciężarach oraz wzrost intensywności pasm odpowiadających cząsteczkom o najmniejszych ciężarach po reakcji z utleniaczami świadczył o rozpadzie wielkocząsteczkowych struktur substancji organicznych, skutkujących powstaniem produktów ubocznych o mniejszych ciężarach cząsteczkowych [14,15]. Powstanie produktów degradacji substancji organicznych potwierdziły też analizy ilości powstającego w procesie BRWO oraz kwasów organicznych (tab. 1).

Tabela 1. Zmiana zawartości OWO i BRWO oraz sumaryczna zawartość kwasów organicznych w wodzie

| Woda | Zmniejszenie OWO po utlenianiu % | Zmniejszenie OWO po utlenianiu i biodegradacji (5 d) % | Zmniejszenie OWO po utlenianiu i biodegradacji (10 d) % | BRWO (5 d), gC/m ³ | BRWO (10 d), gC/m ³ | Suma kwasów organicznych przed biodegradacją g/m ³ |
|---|----------------------------------|--|---|-------------------------------|--------------------------------|---|
| Koncentrat | – | 14,37 | 15,77 | 10,32 | 11,27 | 0,43 |
| Koncentrat + dwutlenek chloru (0,5 gClO ₂ /gC) | 8,33 | 23,35 | 25,86 | 11,20 | 12,84 | 2,07 |
| Koncentrat + chlor (0,2 gCl ₂ /gC) | 4,24 | 20,76 | 23,04 | 11,87 | 12,01 | 2,09 |
| Koncentrat + ozon (0,5 gO ₃ /gC) | 22,30 | 41,37 | 56,23 | 17,87 | 20,87 | 15,18 |
| Bogdanka | – | 24,22 | 34,93 | 1,54 | 1,58 | 0,04 |
| Bogdanka + dwutlenek chloru (0,5 gClO ₂ /gC) | –12,54 | 20,13 | 32,57 | 1,68 | 2,08 | 0,53 |
| Bogdanka + chlor (0,5 gCl ₂ /gC) | –15,28 | 6,53 | 27,70 | 1,33 | 1,39 | 0,52 |
| Bogdanka + ozon (0,5 gO ₃ /gC) | –19,49 | 25,69 | 44,73 | 2,87 | 3,18 | 0,43 |

Proces biodegradacji substancji organicznych, zarówno naturalnie obecnych w wodzie, jak i poddanych działaniu utleniaczy, spowodował dalsze zmiany w rozkładzie ich ciężarów cząsteczkowych. Po 5 dobach inkubacji dla badanych wód wykazano istotny wzrost zmniejszenia zawartości OWO (tab. 1) i absorbancji właściwej (rys. 4). Po 10 dobach biodegradacji wykazano dalsze obniżenie zawartości OWO i zmniejszenie absorbancji. Analiza chromatogramów HP-SEC wykazała, że wstępne utlenianie wszystkimi utleniaczami spowodowało zmiany w strukturze substancji organicznych, zwiększając ich podatność na biodegradację. W obu wodach wysoką efektywność procesu degradacji zaobserwowano dla cząsteczek o dużych ciężarach cząsteczkowych (>500 Da). Z kolei dla frakcji substancji organicznych o najmniejszych ciężarach cząsteczkowych, po procesie utleniania i biodegradacji, zaobserwowano wzrost absorpcji promieniowania UV przy mniej selektywnej długości fali 220 nm. Dla wody z Bogdanki największy wzrost intensywności pasm, przypisanych cząsteczkom o ciężarach 250+200 Da, wykazano po biodegradacji substancji organicznych naturalnie obecnych w wodzie oraz utlenionych ozonem. Z kolei dla koncentratu największy wzrost intensywności absorbancji zanotowano po procesie biodegradacji dla substancji organicznych wstępnie utlenionych dwutlenkiem chloru i ozonem. Ponadto, na podstawie analizy danych obejmujących pomiary ubytku OWO, BRWO oraz zawartości kwasów organicznych po 5 d i 10 d inkubacji, zaobserwowano brak korelacji pomiędzy wzrostem intensywności pasm związanych z obecnością dużych ilości niskocząsteczkowych składników substancji organicznych a pozostałymi badanymi wskaźnikami. Wskazuje to, iż powstające w zintegrowanych procesach utleniania i biodegradacji produkty o małych ciężarach cząsteczkowych to przede wszystkim produkty degradacji substancji organicznych bogate w grupy funkcyjne, silnie absorbujące promieniowanie o długości fali 220 nm, oraz produkty metabolizmu bakterii.

Kompleksowa analiza uzyskanych danych wykazała, że największym potencjałem tworzenia biodostępnych składników substancji organicznych charakteryzował się ozon. Najniższą zawartość BRWO w wodzie stwierdzono po reakcji substancji organicznych z chlorem, co można wytłumaczyć powstaniem chlorowanych produktów ubocznych, słabo

przyswajanych przez bakterie. Wraz ze wzrostem zawartości BRWO pod wpływem utleniaczy wzrosła ilość biodegradalnych kwasów organicznych. Wzrost zawartości biodegradalnych składników substancji organicznych na skutek zastosowania utleniaczy ma istotne znaczenie w technologii oczyszczania wody. Wiadomo, że zastosowanie po ozonowaniu wody procesu filtracji przez biologicznie aktywne złoża węglowe zapewnia usunięcie większości substancji organicznych [18]. W wypadku dezynfekcji wody dwutlenkiem chloru lub chlorem woda wraz z nadmiarem utleniacza wprowadzana jest bezpośrednio do sieci dystrybucyjnej. W konsekwencji, powstające w reakcji substancji organicznych z dwutlenkiem chloru i/lub chlorem biodegradalne produkty utleniania [14,15,19–21], przy jednoczesnym chwilowym zaniku dezynfektanta pozostałego w wodzie, spowodować mogą spadek stabilności biologicznej wody w sieci dystrybucyjnej, a także rozwój biofilmu na ściankach rurociągów.

Podsumowanie

Niezależnie od pochodzenia substancji organicznych, reakcji z utleniaczami najłatwiej ulegały cząsteczki o największych ciężarach cząsteczkowych, absorbujące promienie UV zarówno przy $\lambda=254$ nm, jak i $\lambda=220$ nm. Analogiczne zależności wykazano dla substancji organicznych poddanych w dalszym etapie procesowi biodegradacji. Degradacja wielkocząsteczkowych składników substancji organicznych skutkowałą powstaniem cząsteczek o mniejszych ciężarach cząsteczkowych.

Wysoka zawartość BRWO w wodzie dowodzi, że na skutek zmian w strukturze substancji o dużych ciężarach cząsteczkowych zwiększa się ich podatność na biodegradację. Szczególnie dobrze widoczne było to dla substancji organicznych po reakcji z ozonem i dwutlenkiem chloru. Największe ilości BRWO były przyswajane przez bakterie podczas pierwszych 5 dób inkubacji. Dalsza biodegradacja zwiększyła efektywność procesu jedynie w niewielkim stopniu.

Zaobserwowane zmiany struktury substancji organicznych pod wpływem utleniaczy skutkowałą powstaniem znaczących ilości kwasów organicznych, stanowiących do 20%

BRWO. Podczas procesu biodegradacji analizowane kwasy organiczne były niemal całkowicie przyswajane przez bakterie.

Wzrost biodostępności składników substancji organicznych spowodowany dezynfekcją dwutlenkiem chloru i/lub chlorem powoduje konieczność usuwania wielkocząsteczkowych frakcji substancji organicznych z wody na wczesnych etapach procesu technologicznego, w celu zapewnienia wodzie przebywającej w sieci dystrybucyjnej odpowiedniej stabilności biologicznej.

LITERATURA

- O. GRIFFINI, M. L. BAO, K. BARBIERI, K. BURRINI, D. SANTIANNI, F. PANTANI: Formation and removal of biodegradable ozonation by-products during ozonation-biofiltration treatment: pilot scale evaluation. *Ozone Sci. Eng.*, 1999, 21, pp. 79–98.
- CH. K. KUO: Improved application of ion-chromatography determination of carboxylic acids in ozonated drinking water. *Journal Chromatogr. A.*, 1998, 804, pp. 265–272.
- D. S. SCHECHER, P. C. SINGER: Aldehydes formation during ozonation. *Ozone Sci. Eng.*, 1995, 1, pp. 53–59.
- J. NAWROCKI, I. KALKOWSKA: Humic and fulvic acids as precursors of aldehydes – ozonation by-products. *Toxicol. Environ. Chem.*, 1999, 68, pp. 297–306.
- P. SERVAIS, G. BILLEN, M. C. HASCOET: Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. *Wat. Res.*, 1987, 21(4), pp. 445–450.
- J. PEURAVUORI, K. PIHLAJA: Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: comparison of isolation with solid adsorption and tangential membrane filtration. *Environ. Int.*, 1997, 23, pp. 441–451.
- T. MYLLYKANGAS, T. K. NISSINEN, P. RANTAKOKKO, P. J. MARTIKAINEN, T. VARTIAINEN: Molecular size fractions of treated aquatic humus. *Wat. Res.*, 2002, 36, pp. 3045–3053.
- M. R. COLLINS, C. W. VAUGHAN: Characterization of NOM removal by biofiltration: impact of coagulation, ozonation, and sand media coating. In: R. A. MINEAR, G. L. AMY [Eds]. *Disinfection By-products in Water Treatment. The Chemistry of their Formation and Control*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1996, pp. 449–476.
- J. PEURAVUORI, K. PIHLAJA: Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *AnalyChim Acta*, 1997, 337, pp. 133–149.
- T. VARTIAINEN, A. LIIMATAINEN, P. KAURANEN: The use of size exclusion columns in determination of the quality and quantity of humus in artificially recharged ground waters and drinking waters. *Total Environ. Sci.*, 1987; 62, pp. 75–84.
- J. PEURAVUORI, N. PAASO, K. PIHLAJA: Characterization of lake-aquatic humic matter isolated with two different sorbing solid techniques: pyrolysis electron impact mass spectrometry. *AnalyChim Acta*, 1999, 391, pp. 331–344.
- S. D. RICHARDSON, A. D. THRUSTON JR., T. V. CAUGHRAN, P. H. CHEN, T. W. COLLETTE, T. L. FLOYD, K. M. SCHENCK, B. W. LYKINS JR., G. R. SUN, G. MAJETICH: Identification of new ozone disinfection by-products formed in drinking water. *Environ Sci. Technol.*, 1999, 33, pp. 3368–3377.
- I. SIBILLE: Stabilité biologique des réseaux de distribution d'eau potable. *Année Biol.*, 1998, 78, pp. 117–161.
- J. ŚWIETLIK, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, S. BIŁOZOR, W. ILECKI, J. NAWROCKI: Adsorption of natural organic matter oxidized with ClO₂ on granular activated carbon. *Wat. Res.*, 2002, Vol. 36, No. 9, pp. 2328–2336.
- U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. ŚWIETLIK, A. DĄBROWSKA, J. NAWROCKI: Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO₂ – case study. *Wat. Res.*, 2004, Vol. 38, No. 4, pp. 1044–1054.
- J. JORET, Y. LEVI, T. DUPIN, M. GILBERT: Rapid method for estimating bioeliminable organic carbon in water. *Proc. AWWA Annual Conf.*, Orlando FL, 1988, pp. 1715–1725.
- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 18th Edition. American Public Health Association/American Water Works Association/ Water Environment Federation, Washington DC 1992.
- K. CARLSON, G. AMY: The formation of filter-removable biodegradable organic matter during ozonation. *Ozone Sci. & Eng.*, 1997, Vol. 19, No. 2, pp. 179–199.
- A. DĄBROWSKA, J. NAWROCKI: Powstawanie aldehydów pod wpływem silnych utleniaczy w uzdatnianiu wody. *Ochrona Środowiska*, 2003, nr 3, ss. 53–56.
- U. RACZYK-STANISŁAWIAK, P. ANDRZEJEWSKI, A. DĄBROWSKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Dezynfekcja wody dwutlenkiem chloru i chlorem a stabilność biologiczna wody wodociągowej. *Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”*, PZITS, Poznań 2004, tom I, ss. 755–765.
- A. DĄBROWSKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Związki karbonylowe jako produkty uboczne dezynfekcji wody dwutlenkiem chloru. *Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę i jakość wód”*, PZITS, Poznań-Gdańsk 2002, ss. 709–719.

Świetlik, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Nawrocki, J. **Effect of Pre-Oxidation Followed by Biodegradation on the Molecular Weight Distribution of Natural Organic Matter.** *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 3, pp. 27–32.

Abstract: The primary objective of the study was to analyze the changes in the molecular weight distribution (MWD) of natural organic matter (NOM) promoted by the reaction with strong oxidants commonly used in water treatment technology, *i.e.* ozone, chlorine dioxide and chlorine. Another major objective was to establish the influence of pre-oxidation on the efficiency of subsequent biodegradation of organic matter. High-pressure size exclusion chromatography (SEC) with UV-254 nm and UV-220 nm detection was used to examine how the MWD of NOM had changed after the pre-oxidation and oxidation/biodegradation processes. The amount of biodegradable dissolved organic carbon

(BDOC) was measured using the method described by Joret. The quantity and quality of carboxylic acids were analyzed by ion chromatography. The study has shown that the oxidation of NOM with strong oxidants accounted primarily for the break-up of high-molecular-weight molecules into smaller fragments and for a drop in aromaticity. Similar trends were observed with organic matter after the biodegradation experiments. The high amount of BDOC in the oxidized NOM is an indication that the changes in the NOM structure contributed by the application of the said oxidants enhanced the biodegradability of organic matter, especially after oxidation with ozone and chlorine dioxide. A comprehensive analysis of the TOC, BDOC and carboxylic acids levels before and after biodegradation has confirmed the formation of low-molecular-weight, easily biodegradable by-products of NOM oxidation. The increased biodegradability of the NOM components

as a result of oxidation/disinfection with chlorine dioxide and/or chlorine may undesirably affect the biological stability of drinking water at a long residence time in the distribution network.

Keywords: Natural organic matter, molecular weight distribution, biodegradation, chlorine, ozone, chlorine dioxide, oxidation by-products.