

Analyse av vannprøver fra Glomma

Av N. Berg, G. E. Carlberg og G. Lunde

Alle er ansatt ved Sentralinstitutt for industriell forskning, og cand.real fra Universitetet i Oslo, henholdsvis 1975, 1973 og 1959. Forøvrig er Carlberg Ph.D. fra University of London og Lunde Dr.philos fra Universitetet i Oslo.

INNLEDNING

Det drikkevann som i dag benyttes i Norge fra større vannverk er i det alt vesentlige overflatevann fra elver og innsjøer. Disse kildene utgjør ca. 95% av den samlede drikkevannstilførsel, mens grunnvann bare utgjør ca. 5%. Overflatevannet vil være langt mere følsomt for påvirkning av forurensninger fra industri, jordbruk og kloakk enn kilder basert på grunnvann. Den økte tilførsel av slike forurensninger har også her i landet ført til at tradisjonelle nærkilder av overflatevann er blitt mer og mer forurenset.

Reduksjon av drikkevannskvaliteten vil ofte merkes på at lukt- og smaksstoffer opptrer i vannet. Disse forurensningene vil imidlertid ofte følges av andre komponenter som kan redusere vannets kvalitet og gjøre det uegnet som drikkevann. Når lukt- og smaksstoffer opptrer i vannet, bør det derfor utføres en utførlig analyse for å karakterisere forurensningsgraden.

Nye analyseteknikker, bl.a. koblet gasskromatograf og massespektrometer, har gjort det mulig å få kjennskap til de viktigste forurensningene i drikkevann. Det er først når disse forurensningene er identifisert at deres kilder kan fastlegges. Resultatene av slike undersøkelser vil

være viktige for vurderingen av de tiltak som bør gjennomføres for å bedre drikkevannskvaliteten. Disse kan omfatte både reduksjon av tilførselen av forurensninger og rensing av drikkevannet i vannverkene.

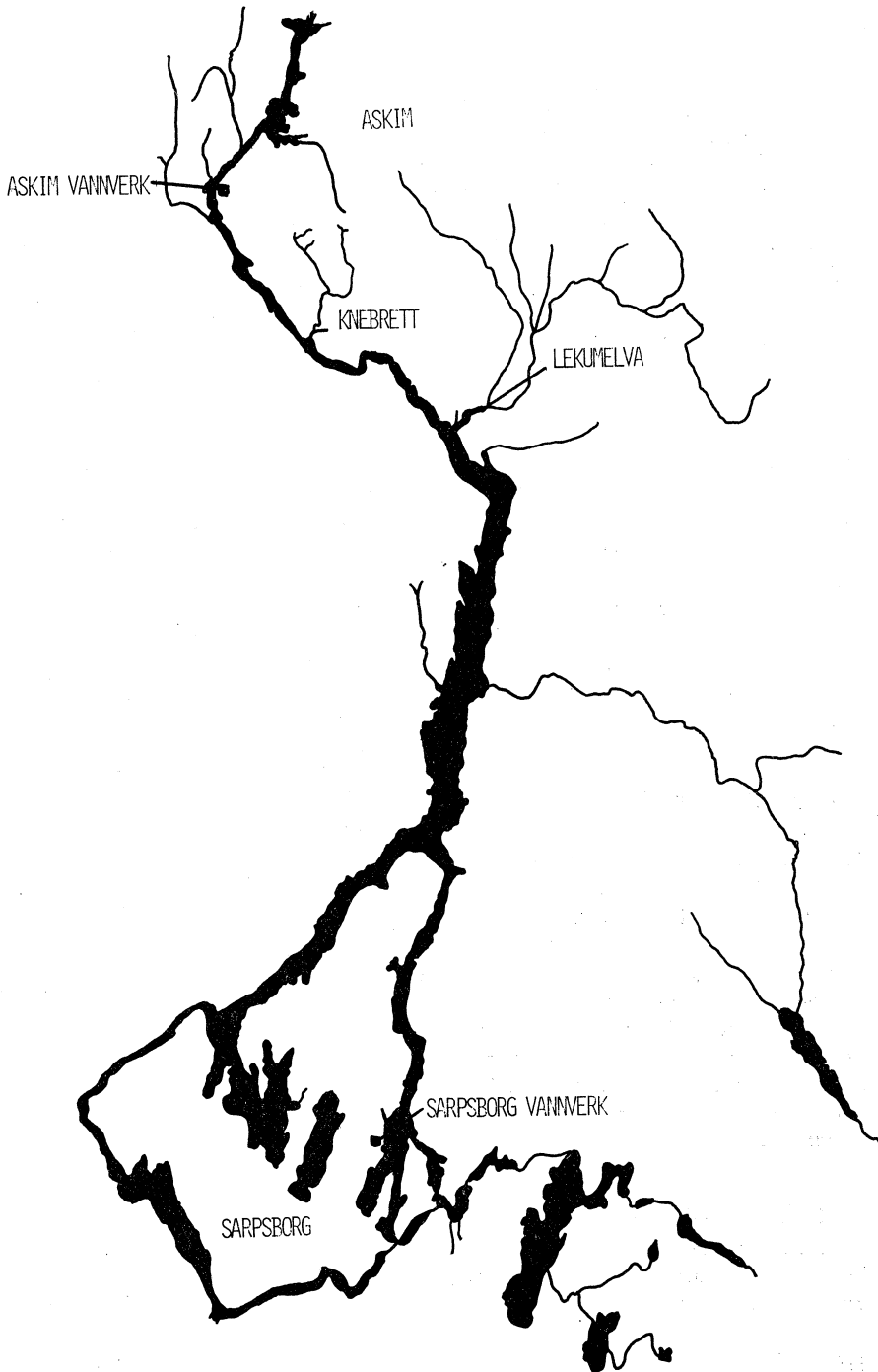
Hensikten med denne artikkelen er å beskrive noen innledende forsøk hvor forurensningsnivået i råvann og behandlet drikkevann fra Glomma i området Askim til Sarpsborg er undersøkt. Artikkelen skulle også illustrere hvilke muligheter moderne analyseteknikker har for å kartlegge forurensningsnivået i drikkevannskilder generelt. De viktigste trinnene og prinsippene i analyseprosedyren er derfor tatt med. Det er imidlertid ingen forutsetning å ha innsikt i kjemisk analyse for å ha utbytte av resultatene og konklusjonene i artikkelen.

EKSPERIMENTELT

Prøvetaking

Det ble anvendt 50 liters aluminium melkespann og 5 liters glassflasker med glasskork for prøvetaking av vann. Disse var på forhånd rensset med aceton.

De forskjellige prøvestedene er vist på kartet i figur 1. De første prøvene ble tatt i mai 1977 ved vanninntaket til



Figur 1. Oversiktskart med prøvestasjonene inntegnet.

Askim og Sarpsborg vannverk og i elvene Knebrett og Lekum. På denne tiden var den første vårfloppen over, og de verste lukt- og smaksproblemene hadde gitt seg. I oktober/november 1977 ble det tatt prøver ved vanninntakene til Askim og Sarpsborg vannverk og av det behandlede drikkevann i Sarpsborg. I forbindelse med den siste prøvetakingen ble det også tatt vannprøver fra Maridalsvannet ved Oslo.

Opparbeiding

De forurensningene som gir opphav til luktproblemer i drikkevannet vil som oftest være lettflyktige, mens smaksproblemene kan skyldes både lettflyktige og tungtflyktige forbindelser. Analysene er derfor gjennomført etter to forskjellige opparbeidingssteknikker, en for de lettflyktige og en for de tyngre flyktige forbindelsene.

Lett flyktige forbindelser

En prøve av vannet, vanligvis ca. 1 liter, overføres til en glassflaske. Gjennom denne bobles det 100 ml H nitrogen pr. min. under omrøring og oppvarming til 60°C. De flyktige forbindelsene som finnes i vannprøven frigis (stripes). Disse samles opp i et lite kapillarrør med ca. 2 mg finknust aktivt kull som er plassert ved utløpet av flasken. For å få en tilnærmet kvantitativ overføring av de flyktige forbindelsene til kullet, stripes løsningen i minimum 2 timer.

Tungt flyktige forbindelser

De tungt flyktige forbindelsene ekstraheres ut av vannprøvene ved hjelp av væske/væske-ekstraksjon eller adsorpsjon

på et fast resin. Væske/væske-ekstraksjonen foregår ved hjelp av cyclohexan. 4 l vann ekstraheres i 2 timer med 200 ml cyclohexan under omrøring. Den organiske fase skilles fra, tørkes med natriumsulfat og dampes inn til ca. 5 ml. Den andre metoden er basert på adsorpsjon av forurensningene til et resin (XAD). Her benyttes 20 l vann som passerer en glasskolonne som inneholder like mengder rensert XAD-4 og XAD-8 (1 g XAD pr. 3 l vann). Elueringen skjer med dietyleter (100 ml). For å fjerne vann fra eluatet, plasseres eterekstraktet i en fryseboks hvor vannet fryses ut. Eterekstraktet separeres fra og dampes inn til ca. 5 ml under nitorgenstrøm.

REGISTRERING MED GASS-KROMATOGRAF

Ekstrakter

Registrering av de opparbeidede ekstraktene foretas ved hjelp av gasskromatograf (GC) med flammeionisasjonsdetektor (FID). For registrering av halogenholdige forbindelser anvendes elektron capture detektor (ECD).

Forurensninger adsorbent til kull

Kapillarrøret med aktiv kull plasseres i injektoren på en gasskromatograf, og de absorberte komponenter avgis momentant ved høy temperatur (260°C).

Luktkomponentene som avgis fra kullet, analyseres ved at gasskromatografen er utstyrt med utstyr for såkalt «on-line»-lukting. Det er laget en splitt ved utløpet av kolonnen som gjør at en viss del (ca. 80%) av de separerte forbindelsene går ut i et såkalt nesestykke, mens resten går

til en FI-detektor og registreres med en skriver. Ved å lukte på de komponentene som separeres, kan et luktinntrykk tilordnes forbindelsene som blir registrert med detektoren og tegnet ned på skrivereen.

Følgende gasskromatografiske betingelser er anvendt:

GC-system A:

Kromatograf Perkin-Elmer 3920 og ECD. Kolonne 2 m stål pakket med 3% SE-30 på Supelcoport. Temperaturprogrammering 60 til 230°C med 8°C pr. minutt.

GC-system B:

Kromatograf Carlo Erba Fractovarp 2350 og FID. Kolonne 50 m glasskapillar med stasjonærfase SE-54. Temperaturprogrammering 40 til 250°C med 3°C pr. min.

GC-system C:

Kromatograf Perking-Elmer 3920, FID og «on-line»-lukting. Kolonne 120 m rustfri stålkapillar med stasjonærfase OV-101. Temperaturprogrammering: Isotermt 50°C i 8 min., deretter 4°C pr. min. til 140°C.

Det ble også utført innledende undersøkelser med å identifisere noen av de separerte lettflyktige komponentene ved bruk av et koblet gasskromatograf/massepektrometer (GC/MS)-system.

Tabell 1.

Prøvedato, metode	Vår 77	Vår 77	Høst 77	Høst 77	Høst 77
	GC-system C	GC-system A	GC-system C	GC-system A	GC-system B
Prøvested					
Askim	4	4	4	2	3
Knebrett	10	10	—	—	—
Lekum	8	4	—	—	—
Sarpsborg råvann	6	8	10	10	10
Sarpsborg renvann	—	—	8	8	2
Maridals- vannet, Oslo råvann	—	—	1	—	—

Oversikt over analyserte prøver med angivelse av relativ mengde forurensninger i prøvene. Det er benyttet en skala fra 0—10 hvor den mest forurensede prøve i hver serie er satt til 10.

GC-system A: EC-detektor, prøvevolum 4 l (tyngre flyktige halogenerte forbindelser)

GC-system B: FI-detektor, prøvevolum 4 l (tyngre flyktige forbindelser)

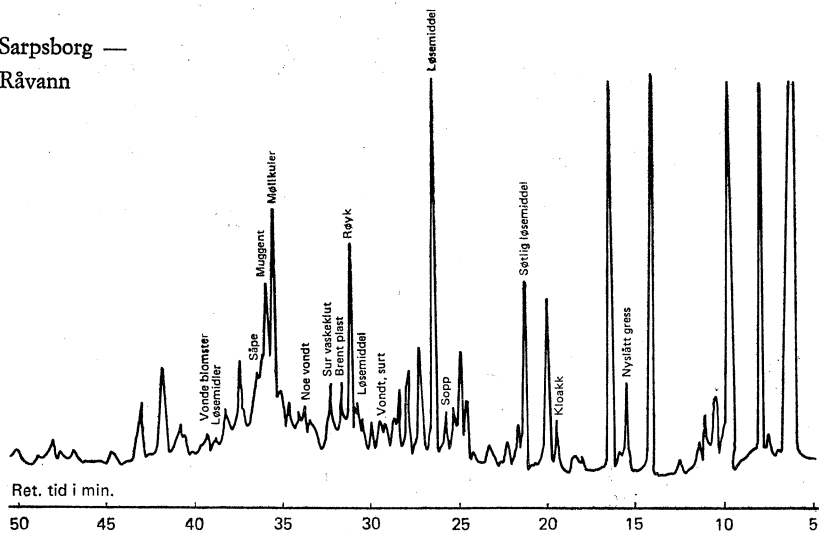
GC-system C: FI-detektor + «on-line»-lukting, prøvevolum 1 l (lettflyktige lukt/smakskomponenter)

RESULTATER OG DISKUSJON

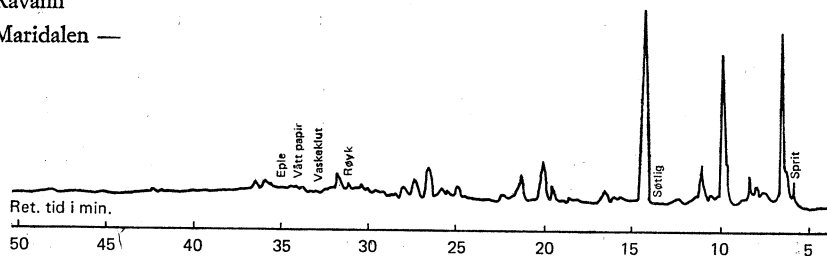
Tabell 1 viser en oversikt over hvilke prøver som er analysert og hvordan analysene er foretatt. Det er angitt et mål for mengden av forurensninger i prøvene. Dette er utført ved å sammenligne gasskromatogrammene av de opparbeidede prøvene. I kromatogrammene represen-

terer hver topp en komponent. En skala fra 0—10 er benyttet for hver prøveserie hvor 10 angir den mest forurensede prøve og 0 angir en prøve hvor forurensninger ikke kunne observeres med den benyttede analysemetoden. Forurensningsgraden av andre prøver er rangert i forhold til disse ytterpunktene på skalaen.

Sarpsborg —
Råvann



Råvann
Maridalen —



Figur 2. Kromatogram av råvannsprøver fra Sarpsborg og Maridalen, Oslo. 1 l prøvevolum oppkonsentrert på aktivt kull, analysert på GC-system C. De sterkeste lukttinntrykke tegnet inn.

Lett flyktige forbindelser

Figur 2 viser FID-gasskromatogrammer av råvannsprøver (høst 77) fra Sarpsborg og Maridalen. Prøvevolum er 1 liter og GC-system C er benyttet. De sterkeste luktinntrykkene funnet ved «on-line»-lukting er inntegnet. Av kromatogrammene fremgår det at både antallet og mengden av lukt/smakskomponenter er langt større i prøven fra Sarpsborg.

Prøver tatt våren 77 på de 4 prøvestedene i Glomma viser noenlunde samme profil som Sarpsborgprøven tatt høsten 77. Totalmengden var imidlertid endel større om våren. Særlig Knebrett-prøven avga sterke luktinntrykk og hadde også en sammensetning av forbindelser som minnet om tidligere analyser av kloakkvann. For sammenligning ble derfor en slik prøve analysert. Denne var tatt ved utløpet av sedimentasjonsbassenget ved Bekkelaget kloakkrensaneanlegg, og prøven viste mange likheter med vannprøvene fra Glomma.

Drikkevannsprøve Sarpsborg tatt høsten 77 viser svært liten reduksjon av flyktige komponenter sammenlignet med råvannsprøven. Dette tyder på at den eksisterende behandling av råvann i Sarpsborg ikke gir et lukt- og smaksmessig tilfredsstillende drikkevann når utgangspunktet er en så dårlig råvannskvalitet.

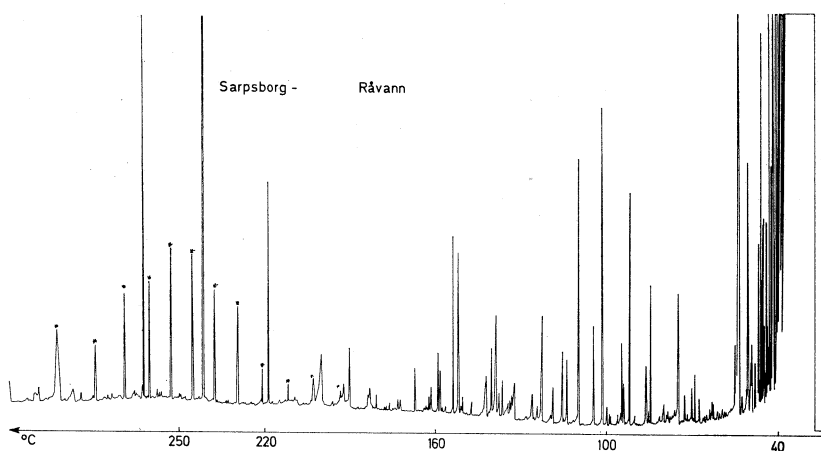
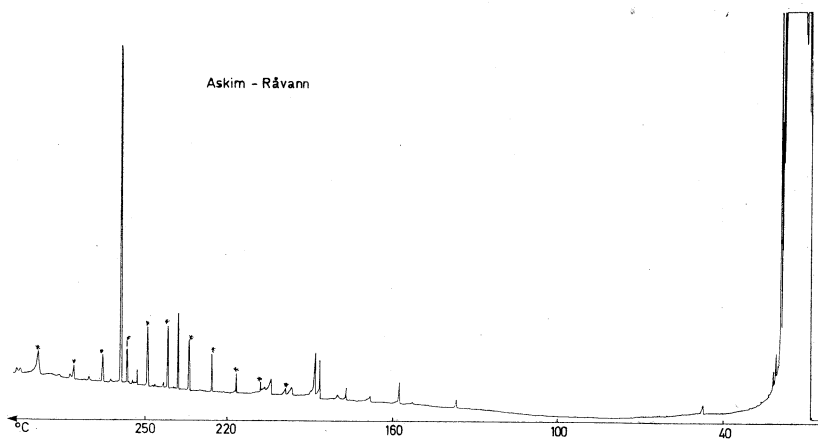
Ved den innledende identifisering med GC/MS av lukt/smakskomponenter i vann fra Sarpsborg, ble en rekke alkylerte aromatiske forbindelser påvist. Dessuten fantes diacetyl, metylmetakrylat, kloroform, klorbenzen, diklorbenzen, terpen, alkoholer og estere. Mange andre forbindelser var imidlertid tilstede i for liten mengde til at det var mulig med noen identifikasjon ved den benyttede analysemetode.

Tungt flyktige forbindelser

For å undersøke den relative mengden av klorerte hydrokarboner i prøvene ble ekstraktene analysert ved hjelp av gasskromatografisystem A, med ECD. Som vist i tabell 1 inneholder Glomma relativt lite klorerte hydrokarboner ved Askim, mens nivået er forholdsvis høyt ved Sarpsborg. Denne forskjellen kan tilskrives tilsig til Glomma vesentlig fra Knebrett, men også fra Lekum.

Sammenligning av kromatogrammene av råvannsprøven og drikkevannsprøven fra Sarpsborg viser at råvannet inneholder mer klorerte hydrokarboner enn drikkevannet. De to prøvene inneholder også endel forskjellige komponenter. Dette indikerer at renseprosessen fjerner mange komponenter, men at det også blir dannet en del nye. Det er trolig at disse komponentene dannes under kloreringsprosessen.

I figur 3 er det vist FID-gasskromatogrammer av råvannsprøver (høst 77) fra Askim og Sarpsborg. Prøvene er analysert ved hjelp av 4 l ekstraksjon og GC-system B. Tilsvarende drikkevannsprøve fra Sarpsborg viste bare få komponenter. Som det fremgår av figuren, er det stor forskjell på profilene av forurensningene i de to prøvene. Ved å sammenligne råvannsprøvene med en standard diesellojeblanding, ser det ut til at de fleste forbindelsene som påvises i råvannet fra Askim er diesellojekomponenter. De toppene som faller sammen med diesellojekspektret er merket med en stjerne i begge kromatogrammene. De fleste komponentene i råvannet fra Askim er forholdsvis tungtflytende, mens råvannet fra Sarpsborg i tillegg til de tungtflytende komponentene også inneholder et stort antall med flyktige forbindelser. Dette tyder på at diesellojekomponentene er tilstede i

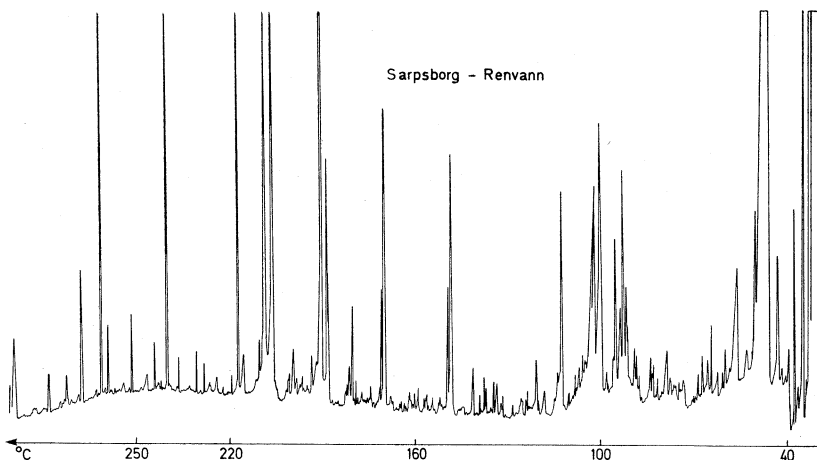


Figur 3. Kromatogram av råvannsprøver fra Askim og Sarpsborg 4 l vanneekstraksjon, analysert på GC-system B. Dieseloljekomponenter er merket med *

Glomma allerede ved Askim, og at elven i tillegg tilføres en lang rekke nye forurensninger på strekningen mellom Askim og Sarpsborg.

Som nevnt inneholdt drikkevannskro-

matogrammet fra Sarpsborg nesten ingen komponenter. Dette viser at den fullrensemetoden som brukes, fjerner store mengder tyngre flyktige forurensninger og videre at den 4 l ekstraksjonsmetoden som



Figur 4. Kromatogram av drikkevann fra Sarpsborg 20 l vann oppkonsentrert ved XAD-filtrering, analysert på GC-system B.

er benyttet ikke gir god nok oppkonsentrering for å påvise drikkevannsforurensningene.

For å oppnå en større oppkonsentrering, ble drikkevannsprøven også ekstrahert ved hjelp av XAD-filtrering. Det er benyttet 20 l vann og kromatogrammet er vist i figur 4. Som det fremgår av kromatogrammet, inneholder også drikkevannet mange forurensninger, men konsentrasjonsnivået er forholdsvis lavt i forhold til råvannsprøven. Det ble ikke gjort forsøk på å identifisere disse komponentene med GC/MS.

KONKLUSJONER

De undersøkelsene som har vært gjennomført hittil viser en stor forskjell på råvannskvaliteten i nedre Glomma fra Askim til Sarpsborgområdet. Det er funnet at elven tilføres en mengde forurensninger

i området mellom Askim og Sarpsborg. Analysene har vist at selv om rensanlegget ved Sarpsborg fjerner en god del av forurensningene i råvannet, inneholder drikkevannet allikevel mange smakspåvirkende og halogenererte komponenter.

Sammenlignes resultatene med tilsvarende fra Maridalsvannet, er det tydelig at Glommavannet må karakteriseres som svært forurenset, både av flyktige og mindre flyktige komponenter. En rekke av de påviste komponentene har også uheldig innvirkning på smaken og lukten av drikkevannet. Det ble tidligere antatt at drikkevannets lukt- og smakspåvirkning skyldtes fenoler, men forsøk vi har utført viser at fjerning av fenoler ikke påvirker vannets lukt og smak.

På bakgrunn av de resultatene som er oppnådd, må det kunne konkluderes med at de anvendte analysemetodene er vel

egnet til å overvåke vannressurser samt til å identifisere enkeltkomponenter.

For overvåking av vannkvaliteten med hensyn på lukt- og smakskomponenter og de mer tungtflyktige forbindelsene, bør de analyseoppleggene hvor det anvendes henholdsvis 1 og 4 liter vann egne seg godt. Disse metodene er raske, og de oppkonsentrerte prøvene kan analyseres ved alle de GC-systemene som er beskrevet. I de tilfellene hvor forurensningsnivået er lavt eller det er ønskelig å identifisere forbindelser ved hjelp av GC/MS, må prøvevolumet økes for å få tilstrekkelig stoffmengde. Det ser ut til at XAD-filtrering

egner seg godt for en slik oppkonsentrering.

Det bør nevnes at i de tilfellene hvor det er ønskelig med analyse av haloformer i drikkevann, må det anvendes spesielle analysemetoder*. Haloformer dannes ved innvirkning av klor på forløpere (precursors) som kan være humus og industriavfall.

Til slutt vil vi gjerne takke byveterinær K. Weel i Sarpsborg og kommuneveterinær L. Vik i Askim for all hjelp ved prøvetakingen og for interessante diskusjoner.

* En metode for analyse av haloformer ble lagt til rette og tatt i bruk ved Sentralinstitutt for industriell forskning sommeren 1978.