

Fjerning av nitrat i drikkevann

Av Liv Schou

Liv Schou er siv.ing., NTH 1975 og dr.ing., NTH 1982. Hun er nå ansatt ved Institutt for Kontinentalsøkkellunder-søkelse. Denne artikkelen ble skrevet da hun som NAVF-stipendiat arbeidet med dr.ing.-graden ved Institutt for vassbygging, NTH.

Det har i de senere år vært registrert øket innhold av nitrat i både grunnvann og overflatevann (R. B. Gauntlett, 1980). I det følgende vil en del spørsmål i forbindelse med problematikken omkring nitratfjerning bli diskutert.

Hvorfor ønsker vi å fjerne nitrat?

Det finnes to hovedårsaker til at det er ønskelig å redusere nitratinnholdet i drikkevann. For det første har det vært påvist sammenhenger mellom nitratinnhold i vann og sykdommen infantil methemoglobinemia, som opptrer hos spebarn opp til 6 måneders-alderen (P. N. Magee, 1977). Nitrat i seg selv er relativt lite toksisk, men det kan reduseres til nitritt, blant annet i spytt. Nitritt vil så oksydere hemoglobin til methemoglobin, som har en mye lavere evne til å transportere oksygen. Sykdommen kan føre til døden.

Det andre en frykter ved høyt nitrat- og nitrittinnhold, er dannelsen av såkalte nitrosaminer. Nitrosaminer fryktes å være både karcinogene (kreftfremkallende), teratogene (fører til fosterskade) og mutagene (påvirker arveegenskapene), selv om dette ikke er bevist. I diskusjonen om konservering av kjøttvarer har dette forholdet vært fremtredende.

Dannelsen av nitrosaminer skjer ved reaksjon mellom nitritt og sekundære eller tertiære aminer i surt miljø. Forholdene i magen hos mennesker ligger vel til rette for dette (P. N. Magee, 1977, og S. S. Mirvish, 1975). I en amerikansk undersøkelse blir det imidlertid (J. W. White, 1975) anslått at under 10% av nitrittinntaket skyldes konservert kjøtt, og enda mindre skyldes drikkevann.

Kilder til nitratinnhold i drikkevann.

Atmosfæren inneholder ca. 78% fritt nitrogen. Den viktigste kilden til nitrogen i jord og vann, er N_2 -fiksering ved hjelp av bakterier eller i form av industrielle prosesser. Ved N_2 -fiksering omdannes fritt nitrogen til nitrogenformer som kan benyttes av planter og mikroorganismer. Det foregår dessuten en viss avsetning av nitrogenforbindelser fra atmosfæren. I jord og vann foregår det så prosesser som omdanner blant annet ammonium (NH_4^+) til nitrat (NO_3^-), og videre til nitritt (NO_2^-) og nitrogen gass (N_2) og dinitrogenoksyd (N_2O), ved hjelp av nitrifiserende og denitrifiserende mikroorganismer. Overføring fra land til vann skjer ved avrenning, og i vandig miljø skjer det også en sedimentering. I atmosfæren omdannes gassformige nitrogenforbindelser

til nitrogen-oksyder, som i høye konsentrasjoner kan føre til reduksjon av ozonlaget.

Mennesket griper forstyrrende inn i dette naturlige kretsløpet ved bruk av nitrogenholdig gjødsel, ved kloakkutslipp, ved forbrenning av fossilt brennstoff som fører til dannelse av blant annet nitrogen-oksyder, og ved kjemisk industri.

Dette betyr at de kilder vi har til nitratinnhold i drikkevann, er både naturlige prosesser og menneskelige aktiviteter. Dessuten vil et høyt nitratinnhold i grunnvann kunne gi bidrag til nivået i overflatevann.

Forholdet mellom mengdene fra de ulike kildene kan være vanskelig å bestemme, f.eks. er avrenning vanskelig å kvantifisere. Dessuten varierer forholdet mellom de forskjellige bidragene.

Når det gjelder grunnvann har en et stabilt bakgrunnsnivå hele året. Nivået avhenger blant annet av geologien i området.

For overflatevann sees et helt annet forhold. Store toppe i nitratinnholdet kan inntre om høsten og vinteren ved høy fuktighet. Om sommeren, i tørt vær, finnes relativt lave konsentrasjoner. Dette skyldes at om sommeren er tilførselen av nitrat bestemt av industriutslipp, kloakk og grunnvannsinnrenning. Kloakk kan gi stort bidrag, spesielt i tett befolkede områder, men både kloakk og industri gir bidrag som viser små årstidsvariasjoner.

Årsaken til toppene i nitratnivå er at nitrat som oftest frigjøres fra jordsmonnet ved pløying, fordi organisk bundet nitrogen oksyderes til nitrat. Dette nitratinnholdet vaskes ut med nedbør om høsten eller vinteren. Etter tørkeperioder blir nivået spesielt høyt, noe som blant annet ble funnet i England om høsten etter

den harde tørkeperioden sommeren 1976 (N. J. Nicolson, 1977).

En viss naturlig reduksjon kan oppnås ved biologisk denitrifikasjon og algevekst. Disse prosessene er favorisert ved høy temperatur, og er med på å senke nitratnivået om sommeren.

Konsentrasjonsområde.

Det har vært en tydelig tendens, i alle fall i England, over de siste 30—40 år til at nitratinnholdet i drikkevannskildene har øket jevnt. Toppene som finnes i overflatevann, varierer med klima, og de varierer også med tilførselsårenes størrelse. Små elver gir toppe som varer kort tid, mens større elver kan gi toppe som varer i ukevis.

Både de jevne konsentrasjonene i grunnvann og toppene i overflatevann i England overskrider grensene som Verdens Helseorganisasjon (WHO) har anbefalt (N. J. Nicolson, 1977):

anbefalt	
< 50 mg NO ₃ /l (<11.3 mg N/l)	
akseptabelt	
50—100 »	
ikke anbefalt	
>100 » (>22.6 mg N/l)	

De fåtallige opplysningene om nitratinnhold i drikkevann i Norge viser at konsentrasjonene alle er under den anbefalte grensen til WHO.

Metoder for nitratbestemmelse.

Som for andre analyser, er det nødvendig med metoder som gir god nøyaktighet og presisjon over et relativt stort konsentrasjonsområde. Metoden må heller ikke påvirkes av eventuelle andre komponenter som er til stede.

Nitratbestemmelse regnes som det vanskeligste blant analyser av nitrogenforbindelser i vann. Dette skyldes blant annet interferens fra andre typer forbindelser, noe som har ført til at det er foreslått mange forskjellige metoder (D. Jenkins, 1975). Bare de metodene som er anbefalt brukt (Standard Methods, 1975) vil bli omtalt her.

Det anbefales to forskjellige metoder for å bestemme størrelsesorden av nitratinnhold. For relativt lite forurenset vann foreslås bruk av UV-absorpsjon ved 220 nm, mens en ionespesifikk nitratelektrode anbefales for vann som er sterkere forurenset.

For mer nøyaktig bestemmelse av nitratinnholdet anbefales det fire forskjellige metoder. I det laveste konsentrasjonsområdet (<0.1 mg NO_3^- /l) foreslås det bruk av Cd-reduksjon. Cd-amalgam reduserer NO_3^- nesten kvantitativt til NO_2^- , som så bestemmes kolorimetrisk etter diazotering og dannelsen av et azo fargestoff. Reaksjonen mellom brucin og NO_3^- danner et gult fargestoff, som analyseres kolorimetrisk ved 410 nm. Den samme bølgelengden benyttes også for å bestemme mengde reaksjonsprodukt etter reaksjon mellom NO_3^- og en disulfonsyre. Disse to siste metodene anbefales brukt i konsentrasjonsområdet fra 0.1 til 5 mg NO_3^- /l. For det høyeste konsentrasjonsområdet (>2 mg NO_3^- /l) foreslås det å benytte reduksjon av NO_3^- ved hjelp av Devarda's legering (50% Cu, 45% Al og 5% Zn). Denne legeringen reduserer både NO_3^- og NO_2^- til ammoniak (NH₃), som så bestemmes enten kolometrisk eller titrimetrisk. For å bestemme NO_3^- separat, er det nødvendig å bestemme NO_2^- -innholdet før reduksjonen med Devarda's legering.

Metoder for fjerning av nitrat.

Med de variasjoner som finnes i nitratkonsentrasjonene, vil det ideelle være å kunne fjerne nitrat bare når det virkelig er nødvendig. Det må da enten være mulig å forutsi når øket konsentrasjon vil inntreffe eller en må ha en metode som kan settes i gang på kort varsel. Det er selvfølgelig også mulig, dersom en synes faren for dannelse av nitrosaminer er stor, å skaffe spebarn vann fra kilder som har lavt innhold av nitrat. Det er dessuten mulig å blande nitratholdig vann med vann uten nitrat, for å senke nivået.

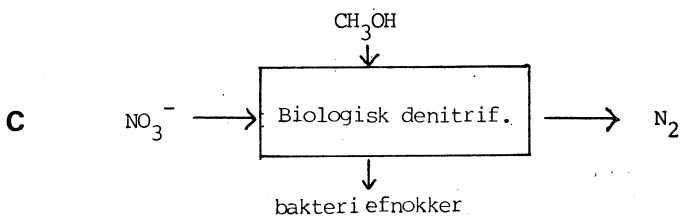
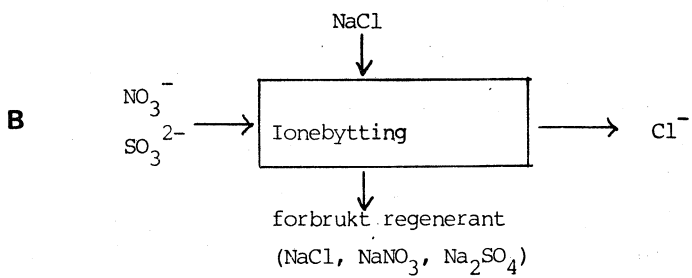
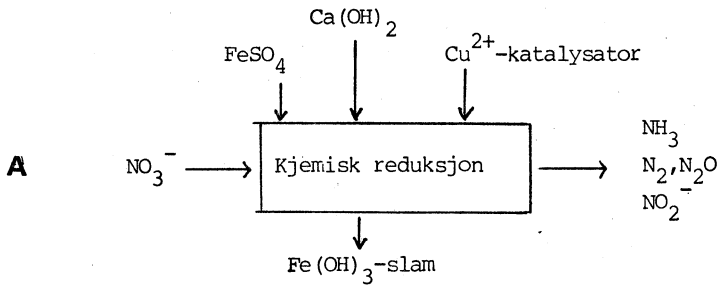
Det finnes tre prinsipielt forskjellige metoder for nitratfjerning — en rent kjemisk reduksjon, en fysikalsk-kjemisk metode og en biologisk (Fig. 1).

Kjemisk reduksjon.

Den rent kjemiske metoden går ut på å redusere NO_3^- med et reduksjonsmiddel som f.eks. Fe^{2+} . Denne metoden har flere ulemper og er ikke særlig aktuell foreløpig. Store mengder reduksjonsmiddel kreves, noe som gir et svært voluminøst slam som må deponeres. Avhengig av vannets sammensetning dannes det også forskjellige endeprodukter, hvorav NH_3 , N_2 , N_2O og NO_2^- er de vanligste. Selv med katalysator er reaksjonstiden lang, og metoden er således upraktisk. Dersom en kan finne nye effektive reduksjonsmidler, kan denne metoden bli mer aktuell i fremtiden. Immobiliserte enzym er under utprøving i denne forbindelse (R. B. Gauntlett, 1980).

Fysikalsk-kjemisk fjerning av nitrat.

Generelt kan det sies at en hvilken som helst demineralisering som fjerner anioner fra vannet, også vil redusere nitratkonsentrasjonen. Dette gjelder metoder som omvendt osmose og ionebytting.



Figur 1.
Metoder for fjerning av nitrat.
A: Kjemisk reduksjon
B: Ionebytting
C: Biologisk denitrifikasjon

Omvendt osmose er ikke så selektiv for nitrat som ionebytting, og kan bare konkurrere med ionebytting når konsentrasjonen av oppløst fast stoff (Total Dissolved Solids = TDS) er mer enn 1.000 mg TDS/l. Omvendt osmose har ikke vært særlig utprøvd for nitratfjerning, og den vil ikke bli nærmere omtalt.

Ionebytting er derimot en svært aktuell fysikalsk-kjemisk metode for nitratfjerning. Sterke basiske anionbyttere på klorbasis har vært mest benyttet, og regenerering av ionebyttermediet utføres vanligvis med en konsentrert NaCl-løsning. Denne typen ionebytter er mer selektiv for nitrat enn for klorid (Cl^-) og bikarbonat (HCO_3^-), selv om innhold av disse ionene kan påvirke ionebyttens kapasitet. Selektiviteten overfor sulfat (SO_4^{2-}) i det aktuelle konsentrasjonsområdet (<5.000 mg TDS/l) er imidlertid enda større. Årsaken til dette er at SO_4^{2-} er et toverdig ion, som foretrekkes fremfor det enverdige NO_3^- -ionet. Dette er et problem når SO_4^{2-} -innholdet er høyt, da det reduserer ionebytterens kapasitet for NO_3^- , noe som videre fører til at ionebyttermediet må regenereres oftere. Etter regenerering inneholder vaskevannet store mengder Cl^- , NO_3^- og SO_4^{2-} , som en må kvitte seg med.

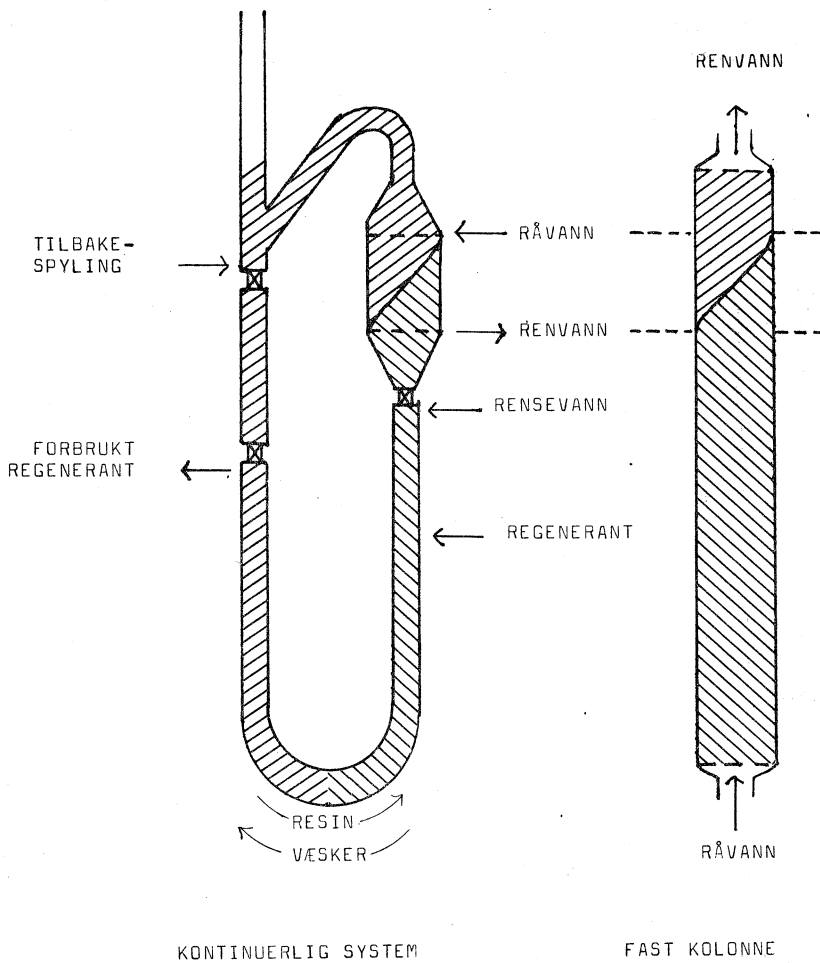
For å unngå problemene som oppstår med et høyt innhold av SO_4^{2-} , har det vært gjort forsøk på å finne ionebyttere som har en høyere selektivitet overfor NO_3^- enn for SO_4^{2-} . Det har imidlertid hittil ikke vært funnet slike ionebyttere som har høy kapasitet samtidig som de er lette å regenerere.

Andre problemer som kan oppstå, er begroing på grunn av høyt innhold av organisk stoff. En slik begroing kan også forekomme ved høyt innhold av jern — og til dels silicium.

Med utgangspunkt i et fullstendig regenerert ionebyttermedium på kloridbasis, vil et typisk forløp for konsentrasjonene i renvannet ha en økende nitratkonsentrasjon og en avtagende kloridkonsentrasjon. I starten vil ioni i vannet alle byttes ut med Cl^- , slik at Cl^- -konsentrasjonen er høy. Etterhvert vil adsorberte HCO_3^- -ioner byttes ut med NO_3^- og SO_4^{2-} -ioner, noe som fører til at alkaliteten, og dermed også pH, vil variere for renvannet. Denne pH-variasjonen er svært ugunstig for vann som skal benyttes som drikkevann.

Fordeelene med ionebytting er at det er raskt å starte opp prosessen, samtidig som den er relativt enkel å automatisere. Renvannet er aerobt og inneholder ikke nitrat, og det krever heller ikke særlig etterbehandling.

Rent teknisk er det flere forskjellige måter å utforme prosessen på. En kan benytte faste kolonner, enten enkeltkolonner eller flere kolonner koplet i serie eller parallell, eller det er mulig å benytte et kontinuerlig system. To enkeltkolonner koplet i serie har vært benyttet med godt resultat når det er nødvendig med hardhetsfjerning i tillegg til nitratfjerning. For å regenerere disse faste kolonnene, er det nødvendig å avbryte renseprosessen i forholdsvis lange tidsperioder. Et kontinuerlig system som er utviklet, lar ionebytterprosessen foregå på ett sted mens regenerering av ionebyttermediet foregår på et annet sted i systemet (R. B. Gaunlett, 1975). All væske i systemet strømmer i *en* retning, mens et visst volum av ionebyttermediet sirkuleres i motsatt retning med jevne mellomrom, slik at en del av det brukte resinnet forlater den øverste delen og erstattes av regenerert resin på bunnen av ionebyttermediets dybde (Fig. 2).



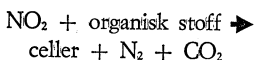
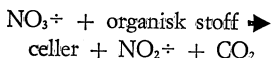
Figur 2. Eksempler på teknisk utforming av ionebytterprosesser.

En sammenligning av de to utformningene viser at det ikke er særlig stor forskjell med hensyn på nitratfjerning. To praktiske fordeler ble imidlertid oppnådd med det kontinuerlige systemet. For det første kan både tverrsnittsareal og dybde

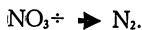
gjøres mindre i det kontinuerlige systemet enn i et fast kolonnesystem. Dessuten er problemet med variasjon i alkalitet/pH mindre i det kontinuerlige systemet. Også her fåes variasjoner, men utslagene er noe mindre og foregår over mye kort-

tere tidsperioder. Det gjør at det er forholdsvist enkelt å jevne ut vannkvaliteten ved hjelp av en lagertank. For det faste systemet er det nødvendig med en mye større tank.

Mange bakterier er i stand til å bruke nitrat som elektronakseptor på samme måte som oksygen. Dette er de såkalte fakulativt heterotrofe organismer. I biologisk denitrifikasjon skjer følgende anærobe prosesser:



Vanligvis påvises imidlertid ikke særlig store mengder NO_2^- , og reaksjonen kan beskrives ved en totalreaksjon:



Organismene som deltar i denne prosessen, er fakultative og vil benytte fritt oksygen dersom dette er tilgjengelig. Det som er nødvendig, er altså et lavt O_2 -innhold, ved siden av en passende karbon- og energikilde. I drikkevann, hvor innholdet av organisk stoff som oftest er lavt, er det nødvendig å tilføre en karbon- og energikilde. Til dette har det vanligvis vært benyttet metanol.

For at biologiske prosesser skal finne sted, må størst mulig overflate mellom mikroorganismer og vann oppnås. Dette kan være naturlige overflater, som overgang mellom vann og bunnforhold, eller det kan være kunstig dannede overflater, som f.eks. plastlegemer eller stein. I disse tilfellene vokser mikroorganismene som en tynn film på overflaten. Høy bakteriekonsentrasjon kan også forekomme ved

at bakteriene vokser sammen som fnokker.

Denitrifiserende bakterier gror lett og avsettes på overflater, og det er ikke særlig store problemer forbundet med fnokk- eller filmdannelse p.g.a. forgiftning.

Et problem med biologiske prosesser kan være at bakteriekulturene trenger en viss tid på å stabilisere seg, slik at det kan ta et par uker før full virkning oppnås. Andre problemer er at det denitrifiserte vannet er anaerobt og at det kan inneholde metanol og bakteriefnokker. Dette fører til at det denitrifiserte vannet må luftes og filtreres for å sikre drikkevannet. Det kan også oppstå problemer med lukt og smak og biologisk vekst i ledningsnettet.

I praksis kan biologisk denitrifikasjon utføres på forskjellige måter. En kan ha et fast system med grus som medium (10—40 mm), det kan være en suspendert vekst der fin sand eller elveslam er medium (1—6 mm), og det kan være en fluidisert vekst med enda finere sand som medium (0.2—0.5 mm). Det har vist seg at denitrifikasjonshastigheten er avhengig av størrelsen på filmarealet pr. volumenheter, noe som igjen har sammenheng med partikkelstørrelsen. Konklusjonen på dette er at de minste partiklene gir høyest denitrifikasjonshastighet, og at det fluidiserte systemet er det beste.

Vurdering av metodene.

Når det er spørsmål om hvilken metode som skal benyttes i de enkelte tilfeller, er dette et spørsmål om å vurdere kostnader i sammenheng med hva slags råvann som skal behandles.

De to metodene som det er aktuelt å vurdere, er ionebytting og anaerob bio-

logisk denitrifikasjon. I tillegg til disse, eller kombinert med en av dem, er det også mulig å blande vann med høyt nitratinnhold med nitratfritt vann. Det er også mulig å lagre vannet slik at en naturlig denitrifikasjon finner sted. Stor algevekst kan også være med å redusere nitratmengden i et slikt lager.

En kostnadmessig sammenlikning av metodene er gjort. Biologisk denitrifikasjon er økonomisk fordelaktig både når det gjelder investering og når det gjelder drift, mens ionebytting er adskillig mer kostnadskrevende spesielt ved et høyt SO_4^{2-} -innhold. Driftskostnadene for ionebytting er relativt store, noe som betyr at dersom det er tilstrekkelig å foreta nitrat-rensing bare i korte perioder, når konsentrasjonen er høy, vil ionebytting være et svært aktuelt alternativ. Dette gjelder for relativt små vannforsyningsenheter (4.500 m³/dag). Ved veldig store forsyningsenheter vil lagring av vannet i reservoar være kostnadmessig å foretrekke fremfor ionebytting. Kostnadene med nitratholdig vann er svært avhengig ved å frakte nitratfritt vann for blanding

både av avstanden vannet må fraktes og av vannmengdene.

Ut fra disse vurderingene og erfaringer som er oppnådd, anbefales det å benytte ionebytting når drikkevannskilden er grunnvann, mens det foreslås biologisk behandling av overflatevann. Ionebytteranlegg er i bruk for grunnvannsbehandling i både England og USA, og et biologisk anlegg i fullskala er under utprøving i England (T. Burke, 1982). Beliggenhet, størrelse på vannforsyningen og avstand til kilde for nitratfritt vann avgjør hvorvidt lagring og/eller blanding bør benyttes.

Sammendrag.

For å få en sammenheng i problematikken omkring nitratfjerning, blir det sett nærmere på hvorfor vi ønsker å opprettholde et lavt nitratinnhold, hva slags kilder som er årsak til øket konsentrasjon og hvilke konsentrasjoner vi finner. Analysemetoder for nitrat i vann er omtalt, sammen med de aktuelle metoder for nitratfjerning. De forskjellige rensemetodene blir også vurdert kostnadmessig.

REFERANSER

- T. Burke, 1982, *Aqua*, 1 (1982), 0351—0353.
R. B. Gauntlett, 1975. *Water Treatment and Examination*, 24 (1975), 172—193.
R. B. Gauntlett, 1980 i W. M. Lewis (red.) *Developments in Water Treatment* — 2, Applied Science Publishers Ltd., London, 1980, 59—88.
D. Jenkins, 1975 i proceedings fra *Conference on Nitrogen as a Water Pollutant*, IAWPR, Vol. 1. Danmark, 1975.
P. N. Magee, 1977. *Ambio*, VI, 2—3 (1977), 123—125.
S. S. Mirvish, 1975 i proceedings fra *Conference on Nitrogen as a Water Pollutant*, IAWPR, Vol. 1, Danmark, 1975.
N. J. Nicolson, 1977. *Report of the Joint Sub-Committee on Nitrate in Surface Waters*.
M. C. Rand, A. E. Greenberg og M. J. Taras (red.) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, 14. utg., Washington, 1975.
J. M. White, 1975. *Journ. Agric. and Food Chem.*, (1975), 886.