

Naturlig organisk materiale som årsak til vannkvalitetsproblemer; betydningen av molvektsfordelingen til det organiske materialet

Av Lars J. Hem

Dr. ing. Lars J. Hem er ansatt hos Aquateam
- Norsk vannteknologisk senter AS

Sammendrag

Naturlig organisk materiale (NOM) er sammensatt av en rekke humus- og ikke-humus-forbindelser med varierende molekylstørrelse. En måte å karakterisere NOM på ut fra molekylstørrelsen er ved molvekts (MW) fraksjonering. Ulike vannkvalitetsproblemer kan knyttes til ulike MW-fraksjoner av NOM. Farge kan primært knyttes til NOM med $MW > 10.000$, begroingspotensialet kan primært knyttes til NOM med $MW < 1000$, og dannelsen av trihalometaner ved klorering synes å være mindre avhengig av MW på NOM.

Ulike vannbehandlingsmetoder for fjerning av NOM vil fjerne ulike MW-fraksjoner av NOM, slik at en ved valg av renseprosess må være seg bevisst hvilke vannkvalitetsparametre knyttet til organisk materiale som er målet for vannrensingen.

Abstract

Natural organic matter (NOM) can be

divided into humic- and non-humic substances with various molecular size. The molecular size of the organic matter can be characterized by the (apparent) molecular weight (MW) distribution. Different water quality problems are related to different MW fractions of the NOM. High colour will mainly be due to the part of the NOM with a $MW > 10.000$, the biofilm formation potential is mainly due to the part of the NOM with a $MW < 1000$, and the trihalomethane formation potential seems less dependent of the MW of the NOM.

Different water treatment processes will remove different MW fractions of the NOM, and during the choice of treatment process, great attention must be paid to the NOM related water quality parameter being the main objective of the treatment.

Hva er naturlig organisk materiale?

Betegnelsen naturlig organisk materiale

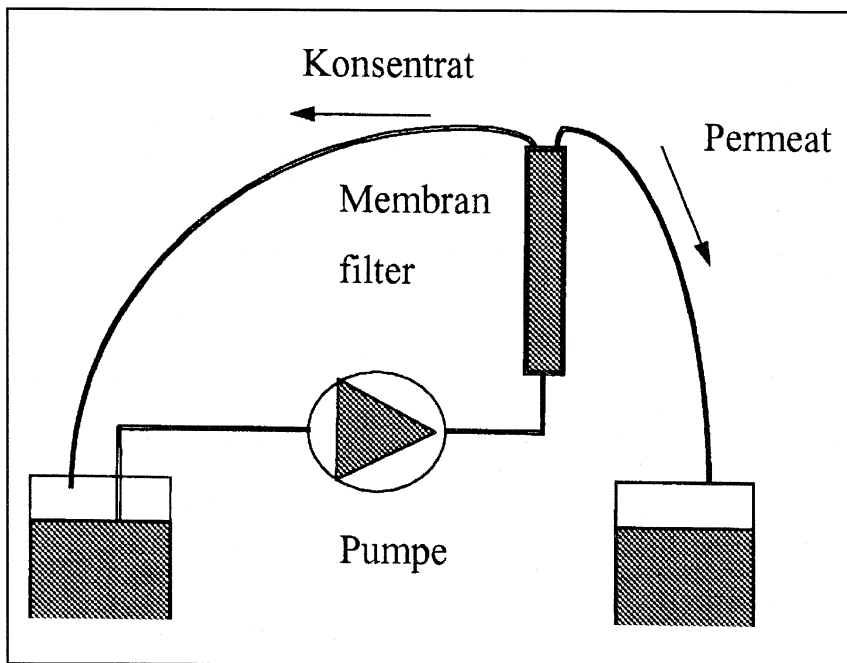
(NOM) brukes om det komplekst sammensatte innholdet av organisk materiale som finnes i "naturlig" vann (vann som er lite påvirket av menneskelig aktivitet) (Owen et al., 1995). NOM deles normalt inn i en humus-fraksjon og en ikke-humus-fraksjon, der humus-fraksjonen er mest hydrofob.

Humus-fraksjonen består av humus- og fulvussyrer. Humussyrene har molekylvekt (MW) fra 1000-100.000, mens fulvussyrene har MW fra 50-5.000 (Buffle, 1977). Det er noe variasjon i litteraturen med hensyn på det rapporterte MW-området for de to gruppene av syrer. Dette skyldes bl.a. at det er benyttet ulike metoder for å bestemme MW.

Ikke-humus-fraksjonen av NOM består av hydrofile syrer, proteiner, aminosyrer og karbohydrater (Thurman, 1985).

Molvektsfraksjonering av naturlig organisk materiale

Ved MW-fraksjonering av NOM er det mulig å angi hvor mye av det organiske materialet som har MW < 1000, 1000-10.000 osv. Det organiske materialet kan karakteriseres ved totalt organisk karbon (TOC), farge, begroingspotensiale (assimilerbart organisk karbon (AOC) eller bionedbrytbart organisk karbon (BDOC)) eller potensiale for dannelse av trihalometaner (THMFP).



Figur 1: Laboratorieoppsett for ultrafiltrering (Hiller, 1997).

Det er to metoder som normalt anvendes for å karakterisere MW-fordelingen for NOM i vann:

- Gelfiltrering (kromatografi)
- Ultrafiltrering (membranfiltrering)

Ultrafiltrering har den fordelene fremfor gelfiltrering at store volumer kan fraksjoneres og lagres for videre karakterisering. Størrelsesfordelingene etter ultrafiltrering kan avvike fra fordelingene etter gelfiltrering på samme prøve (Amy et al., 1987, Grady et al., 1984).

Et oppsett for ultrafiltrering er vist i Figur 1. Dette oppsettet blir benyttet ved NIVA til karakterisering av NOM (prosjekt finansiert av NFRs program Drikkevann mot år 2000). Konsentratet ble resirkulert inntil minst 80 % av prøvevolumet var gjenvunnet. Det ble benyttet membraner med MW-cut-off på 1000, 10.000, 50.000 eller 100.000.

Vannkvalitetsproblemer knyttet til naturlig organisk materiale

NOM kan primært knyttes til tre ulike vannkvalitetsproblemer:

- Farge, som vil redusere vannets bruksmessige kvalitet. En høy farge på vannet vil dessuten nedsette effekten av UV-bestråling.
- Begroingspotensiale, og da primært potensialet for dannelse av biofilm. Biofilmdannelse kan skape et slamproblem på ledningsnettet samt øke mulighetene for patogene organismer overlevelse i distribusjonssystemet (LeChevallier, 1987).
- Biprodukter fra desinfeksjonen (DBP). I Norge utgjøres dette hoved-

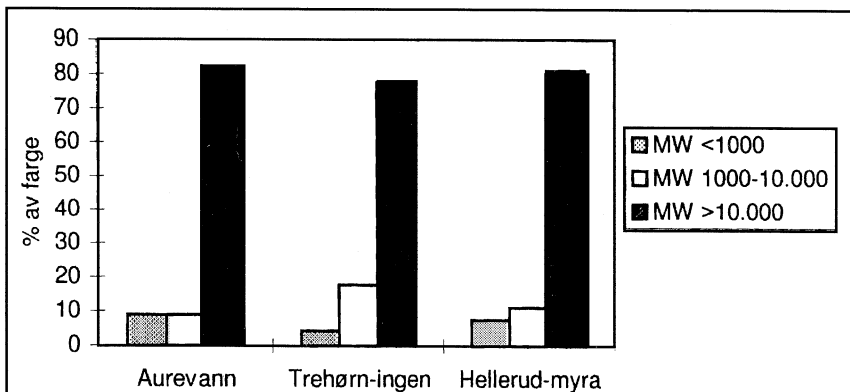
saklig av klororganiske forbindelser. Disse bør begrenses av helsemessige årsaker (SHD, 1995). NOM, og da særlig humus- og fulvussyrer, er antatt å være utgangspunktet for dannelse av trihalometaner ved klorering (Beck, 1980, Rook, 1977).

NOM kan også ha betydning for vannets lukt og smak. Vannets innhold av organisk materiale vil dessuten påvirke desinfeksjonen. Generelt vil et høyt innhold av naturlig organisk materiale kreve høyere doser av klor og ozon enn et lavt innhold av NOM. Dette vil ofte resultere i forhøyete konsentrasjoner av DBP. Reduksjoner av NOM for å redusere DBP-problemet vil også redusere klor- eller ozon-behovet.

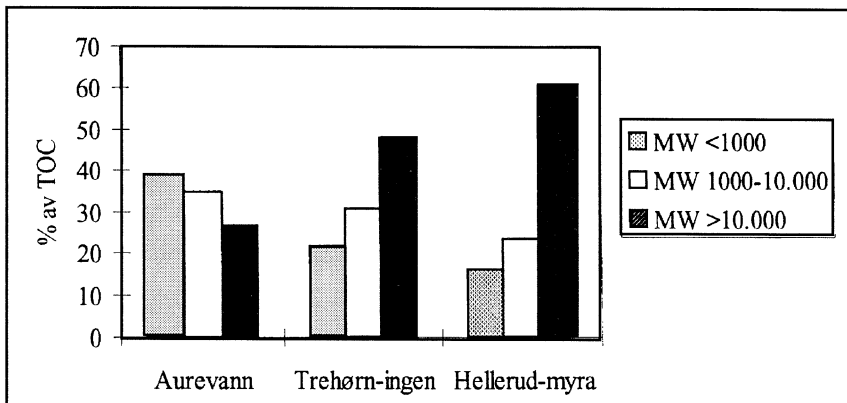
Vannkvalitetsproblemer knyttet til ulike molvektsfraksjoner av naturlig organisk materiale

Vannets farge fjernes effektivt med behandlingsmetoder som membranfiltrering og koagulering/direktefiltrering (Eikebrokk et al., 1989). Dette er behandlingsmetoder som primært fjerner partikler, kolloider og store molekyler. Fargen kan også reduseres ved ionebytting, som i hovedsak fjerner molekyler.

Farge, TOC og begroingspotensialet (AOC) som funksjon av MW er undersøkt for 3 vann i nedslagsfeltet til Aurevann i Bærum (Hem et al., 1997, Hem and Efraimsen, 1997). Hvilke bidrag til farge, TOC og AOC som kommer fra de ulike MW-fraksjonene er vist i Figur 2, Figur 3 og Figur 4



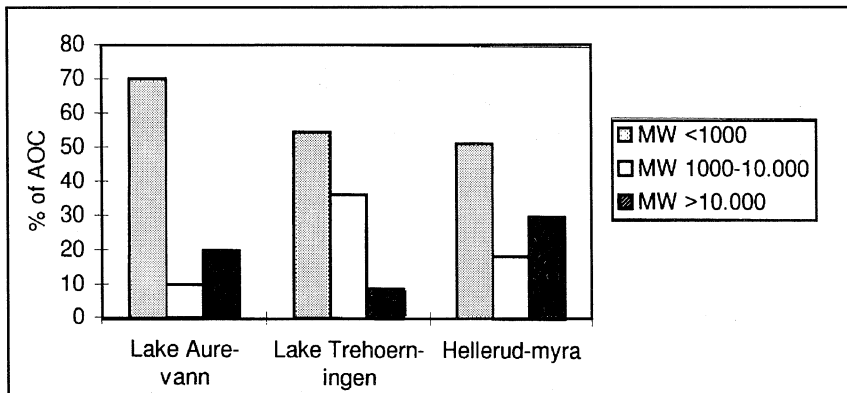
Figur 2: Bidraget til farge fra ulike molvektivsfraksjoner for Aurevann, Trehørningen og Hellerudmyra (Hem et al., 1997).



Figur 3: Bidraget til TOC fra ulike molvektivsfraksjoner for Aurevann, Trehørningen og Hellerudmyra (Hem et al., 1997).

Ca. 80 % av fargen skyldes det organiske materialet med MW over 10.000, mens denne MW-fraksjonen bare bidrar med 10-30 % av begroingspotensialet. 50-70 % av begroingspotensialet skyldes det organiske materialet med MW mindre enn 1000, mens denne MW-fraksjonen bidrar med bare 5-10 % av fargen. Fordelingen av TOC varierer noe fra vann til vann, men er generelt jevnere fordelt på de ulike MW-frak-

sjonene enn tilfellet er for farge og AOC. Disse resultatene tilsier at humussyrene, og i mindre grad fulvussyrene, er årsak til fargen, noe som er i overensstemmelser med konklusjoner fra bl.a. Ødegaard et al. (1985). Begroingspotensialet må derimot først og fremst knyttes til molekyler med MW < 1000, dvs. ikke-humus-fraksjonen av NOM og til fulvussyrene. Dette er også vist i Tabell 1, der det fremgår



Figur 4: Bidraget til begroingspotensialet (AOC) fra ulike molvektfraksjoner for Aurevann, Trehørningen og Hellerudmyra (Hem et al., 1997).

at andelen av det organiske karbonet som er assimilert er 4-6 ganger høyere for MW-fraksjonen <1000 enn for

MW-fraksjonen >1000 for alle de tre vannene.

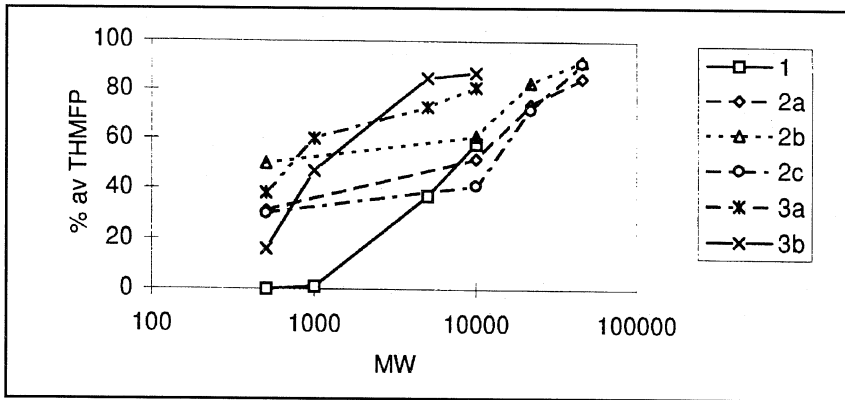
Tabell 1: Innhold av TOC og AOC i NOM med molvekt over og under 1000 (Hem and Efraimsen, 1997).

MW	Aurevann		Trehørningen		Hellerudmyra	
	<1000	>1000	<1000	>1000	<1000	>1000
TOC (mg C/L)	2,3	3,7	1,4	5,1	3,1	16,5
AOC (µgC/L)	32	13	18	15	36	34
AOC/TOC (µg C/mgC)	14	3,5	13,	2,9	12	2,1

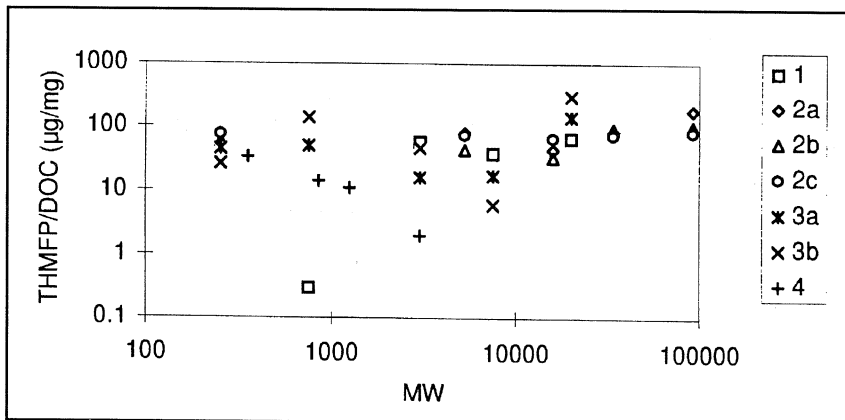
Innflytelsen av MW hos NOM på potensialet for dannelse av trihalometaner (THMFP) ved klorering er studert av bl.a. Beck and Tolley (1984), Joyce et al. (1984), Chadik and Amy (1987) and Amy et al. (1991). Deres resultater er sammenstilt i Figur 5 og Figur 6.

Det er en betydelig spredning i resultatene fra de ulike undersøkelsene, men noen konklusjoner kan utledes fra resultatene:

- Forholdet mellom THMFP og DOC er lite påvirket av MW til NOM. Dette innebærer at med hensyn på THMFP, har andelen DOC som fjernes større betydning enn MW på det organiske materialet som fjernes.
- I den grad THMFP varierer som funksjon av MW, er THMFP høyest ved MW>10.000, lavest ved MW 1000-10.000, mens forholdet THMFP/DOC ved MW<1000 ligger



Figur 5: THMFP (akkumulert) som funksjon av MW. 1=Joyce et al. (1984), 2=Chadik and Amy (1987) (3 ulike vannkilder), og 3= Amy et al. (1991) (2 ulike vannkilder).



Figur 6: Forholdet mellom THMFP og DOC som funksjon av MW. 1=Joyce et al. (1984), 2=Chadik and Amy (1987) (3 ulike vannkilder), og 3= Amy et al. (1991) (2 ulike vannkilder), 4=Beck and Tolley (1984).

mellom forholdet ved de to øvrige MW-områdene.

- Ved å fjerne molekyler med MW>10.000 kan THMFP reduseres med 10-60 %. Fjernes molekyler med MW>1000 kan THMFP reduseres med 40-100 %.

Betydningen av molvektfordelingen av det naturlige organiske materialet for vannbehandlingen

Tradisjonelt er reduksjon av NOM i Norge synonymt med humusfjerning for fargereduksjon. Fargen reduseres

vanligvis til eller under 5 mg Pt/l, samtidig som en betydelig del (1/3-2/3) av TOC fjernes samtidig. Det har ofte vært hevdet at dette også vil gi en vesentlig reduksjon i THM etter klorering, uten at det foreligger spesielt mye dokumentasjon på dette fra norske vannverk.

Når NOM skal betraktes med hensyn på drikkevannkvalitet og vannbehandling, er det viktig å ta hensyn til alle potensielle vannkvalitetsproblemer en kan få som følge av NOM. Dette innebærer at dannelse av DBP og potensialet for begroing og dannelse av biofilm må tas med i vurderingen. Ut fra det ovenstående innebærer dette at hvilken fraksjon av NOM som bør fjernes vil avhenge av hvilke vannkvalitetsparametre en ønsker å forbedre. Dersom målet først og fremst er å redusere fargen, bør de største NOM-molekylene fjernes, f.eks. med koagulering og separasjon. Dersom målet med vannbehandlingen først og fremst er å redusere begroingspotensialet er det de minste NOM-molekylene som bør fjernes, f.eks. ved adsorpsjon på aktivt karbon. I de tilfellene der hovedmålet er å redusere THMFP, må en legge vekt på å benytte en vannbehandling som i størst mulig grad reduserer TOC, uavhengig av størrelsen på NOM-molekylene som fjernes.

I og med at ulike vannkvalitetsproblemer relatert til NOM kan knyttes til ulike MW-fraksjoner av det organiske materialet, er det ved valg av renseprosesser viktig å ha kunnskap om MW-fordelingen av NOM i sitt eget råvann. I tillegg er det selvsagt viktig å ha det klart for seg hva som kan for-

ventes å bli forbedret med den kommende vannbehandlingen. Det er derfor nødvendig å utvide undersøkelsene som gjennomføres ved valg av renseprosess til å omfatte flere vannkvalitetsparametre enn farge eller TOC.

Forkortelser

AOC = assimilerbart organisk karbon
BDOC = biologisk nedbrytbart organisk karbon
DBP = biprodukter fra desinfeksjon
DOC = oppløst organisk karbon (det som måles er organisk karbon etter filtrering gjennom 0,45 m filter)
MW = molekylvekt
NOM = naturlig organisk materiale
THM = trihalometaner
THMFP = potensiale for dannelse av trihalometaner
TOC = totalt organisk karbon

Referanser

- Amy, G. L., Collins, M. R., Kuo, C. J. and King, P. H. (1987): Comparing gel permeation chromatography and ultrafiltration for the molecular weight characterization of aquatic organic matter. *Journ. AWWA*, 79, 43-49.
- Amy, G. L., Tan, L. and Davis, M. K. (1991): The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation. *Wat. Res.*, 25, 2, 191-202.
- Beck, J. (1980): Trihalomethaner i drikkevand. Publikasjon nr. 39 fra Statens Levnedsmiddelinstitut, Danmark.
- Beck, J. and Tolley, J. A. (1984): Organics in Danish drinking water -

- part 2; a description of organics in lake water and their fate during water treatment. *Aqua*, 5, 307-318.
- Buffle, J. A. E. (1977): Les substances humiques et leurs interactions avec les ions minéraux. *T. S. M. de l'Eau*. Jan., 3-10.
- Chadik, P. A. and Amy, G. L. (1987): Molecular weight effects on THM control by coagulation and adsorption. *Journ. Env. Eng.*, 113, 6, 1234-1248
- Eikebrokk, B., Fettig, J., Fløgstad, H., Thorsen, T. og Hem, L. J. (1989): Veiledning for humusjerning fra drikkevann. SINTEF-rapport STF60 A89107.
- Grady, C. P., Kirssch, E. J., Koczwara, M. K., Trgovcich, B. and Watt, R. D. (1984): Molecular weight distributions in activated sludge effluents. *Wat. Res.*, 18, 2, 239-246.
- Hem, L. J. and Efraimsen, H. (1997): Assimilable organic carbon in molar weight fractions of natural organic matter. Paper submitted for publication in *Environmental Science*.
- Hem, L. J., Norgaard, E. og Efraimsen, H. (1997): Begroing i drikkevannsledninger. NIVA-rapport 3576-96.
- Hiller, N. (1997): Typing of NOM. *Notat. NIVA*.
- Joyce, W. S., DiGiano, F. A. and Uden, P. C. (1984): THM precursors in the environment. *Journ. AWWA*, 76,6, 102-106.
- LeChevallier, M. W., Babock, T. M. & Lee, R. G. (1987): Examination and Characterization of distribution system biofilm. *Applied and Environmental Microbiology*. 53, 2714-2724
- Owen, D. M., Amy, G. L., Chowdhury, Z. K., Paode, R., McCoy, G. and Viscosil, K. (1995): NOM characterization and treatability. *Journ AWWA*, 87, 1, 46-63.
- Rook, J. J. (1977): Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. *Env. Sci & Tech.*, 11, 5, 478-482.
- SHD (Sosial- og helsedepartementet). (1995): Forskrift om vannforsyning og drikkevann m.m.
- Thurman, E. (1985): Organic geochemistry of natural waters. Nijhoff/Junk Publ., Durdrecht, the Netherlands.
- Ødegaard, H., Fløgstad, H., Flaten, T. P. og Bergan, E. (1985): Humus i drikkevann - en problemkartlegging. Rapport 30/85 fra NTNFs program for VAR-teknikk.