

En alternativ humuskarakterisering er ønskelig for membranfiltrering av drikkevann

Av Thor Thorsen

Thor Thorsen er forsker ved SINTEF Bygg og miljøteknikk, Trondheim

Innledning

De tre dominerende metodene for fargefjerning i norske vannverk er basert på prinsipielt ulike mekanismer for separasjon av råvannets humusinnhold. En effektiv optimalisering av metodene krever at en best mulig forstår de grunnleggende mekanismene som gir akseptabel renseseffekt og kapasitet. Selv om en nok kan finne humusegenskaper som er viktige for alle metodene, er de effekter som direkte forårsaker rensingen prinsipielt ulike: Koagulering ved kjemisk rensing, adsorpsjon ved ionebytting og «siling» ved membranfiltrering.

Ved membranfiltrering fjernes humus ved en silmekanisme der det at humus er større molekyler enn vann er essensielt. Det er derfor viktig å karakterisere humus ved de enkelte partiklenes egenskaper ved membranfiltrering. I denne artikkelen vil karakteriseringen av humus bli knyttet til partikkelstørrelse. Relevante spørsmål er: Hvor store er humuspartiklene? Hvor ulike i størrelse er de enkelte partiklene? Er særlige egenskaper knyttet til noen partikkelstørrelser? Hvordan er partiklenes form?

Artikkelen er den første av tre om fundamentale egenskaper ved membranfiltrering av humusvann, basert på et nylig avsluttet doktorgradsstudium (Thorsen, 2000) finansiert av NFR ved programmet Drikkevann mot år 2000. De neste artiklene vil omhandle en oversikt over observerte egenskaper for membrananlegg, hvilke mekanismer som er viktige i selve filteringsprosessen, samt hvordan en analytisk forståelse av prosessen kan utnyttes til å beskrive observasjonene og planlegge forbedringer.

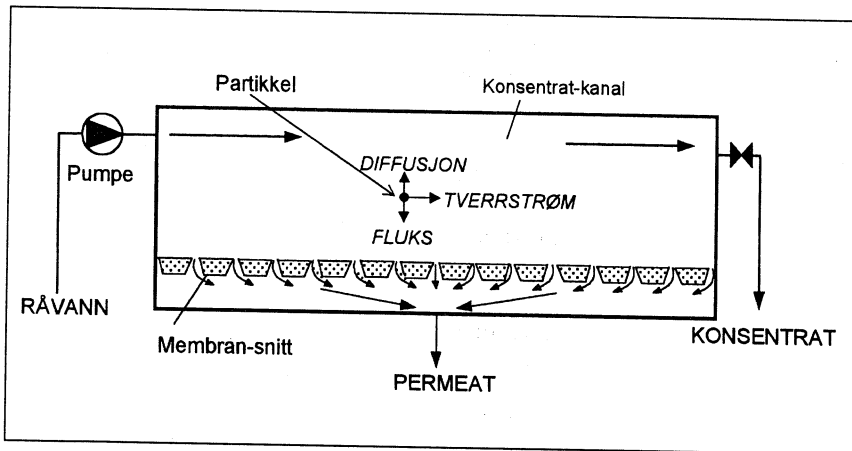
I denne sammenheng betraktes humus og NOM (naturlig organisk materiale) som synonyme begreper. Til vanlig blir humus betraktet som en lysebrun oppløsning av organiske stoffer og karakteriseringen er knyttet til oppløsningens samlede egenskaper. Vanlige analyser omfatter TOC-konsentrasjon, absorpsjon av lys av ulike bølgelengder (inklusive UV) og fluorisering. Det nærmeste man vanligvis kommer partikkelstørrelser er angivelse av midlere molekylvekt eller molekylvektfordeling. Dette er praktiske og ofte tilstrekkelig beskrivende parametre, men sier

lite om partikkelstørrelser. Ved membranfiltrering er det imidlertid nyttig å kjenne nettopp partikkelstørrelsen. Da spiller det mindre rolle om man snakker om synlige partikler, kolloider eller ekte oppløste molekyler eller ioner. Sannsynligvis er det heller ikke noe skarpt skille mellom disse partikkelformene. Siden humus ofte karakteriseres ved molekylvekt, vil dette også bli referert til i det følgende. Da vil det ikke bli skilt mellom partikkelformene. Det kan innvendes at en synlig partikkel ikke har en molekylvekt fordi det ikke dreier som et molekyl. Men alle partikler har en samlet molekylvekt bestående av summen av molekylvektene for alle molekyler som måtte inngå i partikkelen. Det skaper i denne sammenheng ingen prinsipielle problemer å benytte et slikt mål. En synlig partikkel er kun synlig fordi den tilfeldigvis har omlag samme eller større dimensjoner enn lysets bølgelengde.

Diffusjon og fluks

Humus består sannsynligvis av en sammenhengende rekke av partikkelstørrelser fra under 1 nm opp til flere μm , det vil si over mer enn fire tierpotenser. Ved membranfiltrering vil disse partiklene strømme med råvannet langs membranen og noen av partiklene vil også finne vegen til membranoverflaten ved hjelp av vannfluksen mot membranen, der de eventuelt separeres fra fordi de ikke kan trenge gjennom membranporene. Det er et hovedprinsipp ved (tverrstrøms) membranfiltrering at partikler som tilføres membranoverflaten ikke skal akkumuleres der. De som ikke penetrerer membranen må derfor transporteres vekk fra membranoverflaten. Det skjer ved ulike diffusjonsmekanismer, som skissert i figur 1. Disse mekanismene vil bli nærmere beskrevet i en senere artikkel.

Hvor effektivt en partikkel diffunderer bort fra membranoverflaten er sterkt



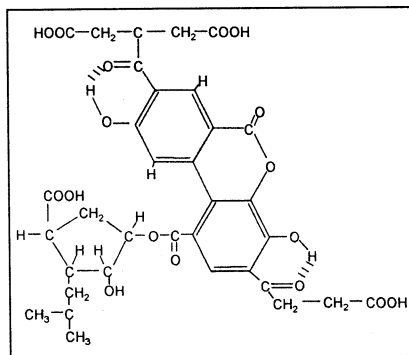
Figur 1. Prinsipp for tverrstrømsfilter med illustrasjon av hastighetsvektorer for en partikkel (konsentratkanalens bredde er sterkt overdrevet).

avhengig av størrelsen. Mangelfull transport kan forventes å gi overkonsentrasjon av visse partikkelstørrelser på membranen. Dette gir økt membranpermeering (reduisert renseeffekt) og/eller beleggdannelse. Begge disse forhold er vesentlige for god ytelse i membranlegg. Dette er den vesentligste bakgrunnen for at kunnskaper om partikkelstørrelse og -egenskaper er så viktige for membranfiltrering.

Kjemiske egenskaper

Humus er en uhyre kompleks blanding av organisk kjemiske stoffer som i hovedsak stammer fra dødt plantemateriale. Mange forskere har i lang tid kommet med bidrag til en beskrivelse av blandingen. Gjessing (1982) illustrerte dette med en lang rekke uorganiske og organiske smågrupper og molekyler samlet rundt en kjerne («Humus Core») av aromatisk organiske byggesteiner. Nedbrytning av plantemateriale kan skje enten kjemisk eller mikrobiologisk i naturlige vannmasser. Mellomprodukter i prosessen kan resyntetiseres til nye forbindelser, som igjen kan brytes ned via andre ruter (Stevenson, 1994 m.fl.). Miljøet i vannmassene og i jordsmonnet der planterestene kommer fra vil også påvirke forløpet. Resultatet av dette virvar av nedbrytningsforløp er den komplekse partikkel-blanding. Figur 2 kan tjene som en illustrasjon på en mulig partikkel eller et fragment i en større partikkel. Det finnes et stort antall slike eksempler i litteraturen.

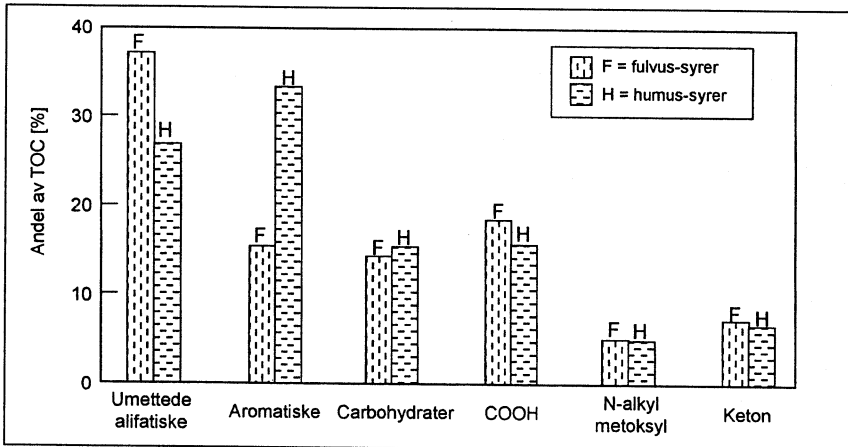
Innholdet av ulike kjemiske elementer kan også illustreres ved den prosentvise fordeling mellom seks hyppig fore-



Figur 2. Et typisk eksempel på en relativt liten fulvus-syre med molekylvekt på ca 800.

kommende strukturer, som vist i figur 3. Det kan sees at aromatiske elementer utgjør 15 - 35 %, mer for humusenn for fulvus-syrer. Humus-syrer og fulvus-syrer er relativt like, men skiller ved en forskjell i innhold av aromater og ved at fulvus-syrer er syre-løselige i motsetning til humus-syrer. Bildet i figur 3 er et gjennomsnitt. Det vil variere med miljøet i jord og vann på stedet. Eksempelvis vil humus fra kaldt klima med mye sur jord inneholde forholdsvis mer elementer basert på fenol, kinon og keton (Stevenson, 1994). De siste inneholder en dobbelt oksygenbinding til carbon og er viktig for dannelsen av den typiske humusfargen.

Disse kjemiske karakteristikkene er absolutt i samsvar med planterester og lignin som startmateriale. Men vi ser også at det er et betydelig innhold av carbonsyre, hvilket gjør at humus er anioner (syrester). Siden partiklene er store vil det være svært mange negative ladninger per partikkel, med en ekvivalentvekt for carbonsyre på omlag 150



Figur 3. Fordeling av TOC i humus (NOM) på ulike kjemiske strukturer, satt opp på grunnlag av data fra Malcolm (1990) og Stevenson (1994).

g/ekv. I tillegg kommer et betydelig antall fenolgrupper med en ekvivalentvekt på omlag 250 g/ekv (Schnitzer, 1977 m. fl.).

Variasjoner etter partikkelstørrelse

Tabell 1 viser hvordan disse og andre

kvalitative kjemiske trekk kan variere med partikkelstørrelsen. Det kan sees at farge er knyttet til partikler med molekylvekt større enn omlag 5000. Aromatiske strukturer er sterkest rundt 20000 g/mol mens metylgrupper finnes i meget store og meget små partikler. Det er et tydelig trekk at polysakkari-

Tabell 1. Sammendrag av kjemiske trekk ved ulike partikkelstørrelser.

Midlere molekylvekt ¹⁾	Egenskap ²⁾								
	CH i metyl	C=O	alifatisk CH	Polysakkarider	Aromater	Farge	Ozon reaktivitet	Fe ³⁾	Mn, Al ³⁾
>100000	++	+	--	++	--	++	++	++	+
60000	+	+	-	+	+	++	+	-	-
20000	-	++	+	-	++	++	+	-	-
6000	-	++	+	-	+	+	-	-	+
2000	+	++	+	-	+	-	-	-	+
< 1000	++	++	-	-	+	-	na	+	++
Ref.	a)	a)	a)	a)	a)	b)	b)	a)	a)

1) Representativ og tilsynelatende verdi for størrelsesgruppen.

2) ++ = svært mye, -- = svært lite 3) Bundet metall ved pH= 3.7.

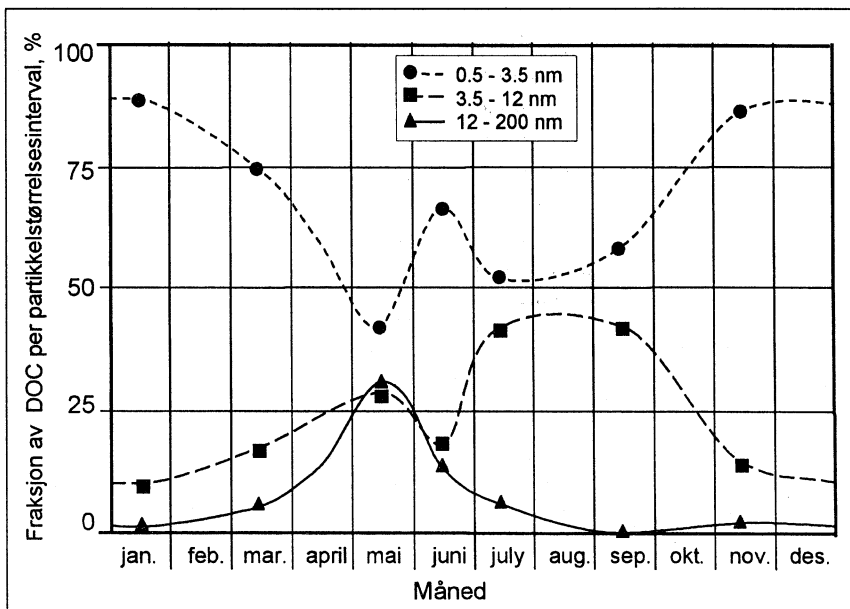
a) Burba et al. (1995). b) Kainulainen (1995)

der dominerer de største partiklene over omlag 50000 g/mol. De største partiklene er lettest oksyderbare med ozon hvilket tyder på svakere bindinger.

Figur 4 viser hvordan innholdet av hydrofobe og aromatholdige humus- og fulvus-syrer i DOC (oppløst TOC) varierer med molekylvekten. Det bekreftees at de hydrofobe syrene dominerer rundt 20000 g/l. Men i myr er det også et betydelig innhold i større partikler. Det er godt forenlig med at nedbrytningen av planterester som lignin ikke er kommet så langt i myr som i elver og vann. For elver og vann sees at innholdet av ikke-aromatisk TOC er større enn aromatisk TOC under 5000 g/l og over 60000 g/l.

Det er nærliggende å anta at polysakkarider er den dominerende partikkelformen over 70000 til 200000 g/mol, avhengig av kildetypen. Under ca 8000 g/mol er TOC omlag jevnt fordelt mellom hydrofobe forbindelser og andre stoffer som aminosyrer, andre enklere syrer, sukkerarter, fettsyrer osv.

Det skal nevnes at de molvektstørrelser som er brukt her er tilsynelatende verdier funnet ved fraksjonering av humus. Det er anerkjent i litteraturen at slik molvektsbestemmelse er usikker og at usikkerheten varierer med fraksjoneringsmetoden og karakteren på løsningen fraksjoneringen skjer fra. Dette vil bli kommentert senere.



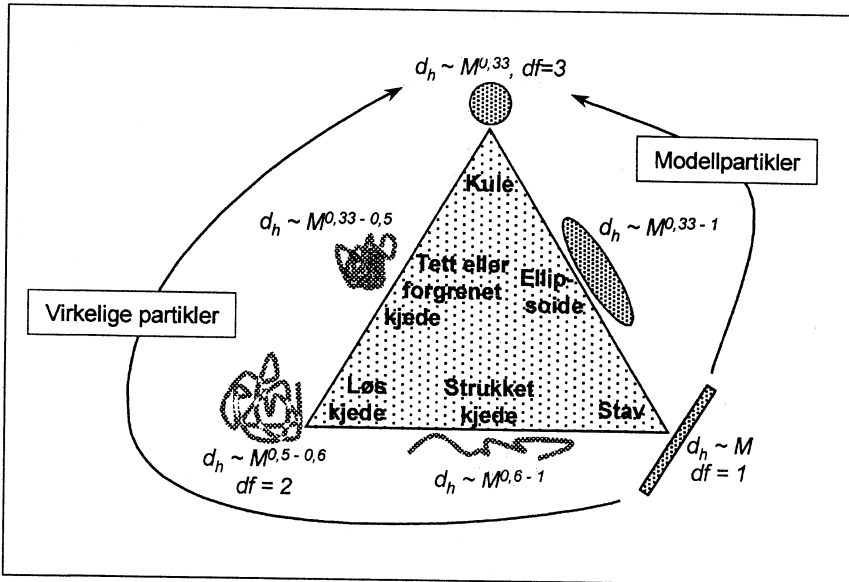
Figur 4. Fordeling av TOC i humus (NOM) på humus- og fulvus-syrer og andre organiske stoffer, satt opp for Tar River på grunnlag av data fra Burba et al, (1995) og Nilson og DiGiano (1996).

Modell for størrelse og form

Molekylære krefter virker over små avstander som er sammenliknbare med molekylenes størrelse. I naturlige vannkilder er konsentrasjonene av (uorganisk og) organisk materiale lave, slik at avstanden mellom de enkelte partiklene er relativt meget stor. Da humus i vann framstår som en stabil blanding med noenlunde konstante egenskaper på kort sikt, kan en betrakte humus i naturlige vannkilder som en meget spredt befolkning av enkeltpartikler der intermolekylære krefter er av begrenset betydning. Egenskaper som partikeldiffusjon, viskositet, lysspredning og sedimentering vil derfor i det vesentlige være et resultat av enkeltpartiklens

egenskaper, som form, størrelse og interaksjoner med vannet.

Mange publikasjoner over slike egenskaper, spesielt Cameron et al. (1972), viser at bare de minste humuspartiklene er sfæroide. Studier av form og størrelse for humuspartikler er referert av Hayes et al. (1989) og Stevenson (1994). Ingen generell enighet om en strukturmodell er imidlertid etablert. Det nærmeste er en kvalitativ modell gitt av Ghost og Schnitzer (1982). De beskriver humus som tilnærmet lineære molekyler som strekker seg godt ut i nøytrale fortynnede løsninger, tilsvarende norsk overflatevann. Ved høyere konsentrasjoner, høyere innhold av salter og lave pH-verdier vil molekylet folde seg mer og mer sammen og til slutt framstå



Figur 5. En modellbeskrivelse for humus med utgangspunkt i Haugs trekant (Smidsrød og Moe, 1995).

som en kompakt sfæroid. Det er altså slik at formen på humuspartiklene er sterkt avhengig av oppløsningen.

Dessverre er de fleste målinger av egenskaper ved humus utført i løsnin-ger som er forskjellig fra naturlig norsk overflatevann. Og forskjellene er slik at en ville forvente at naturlige humus-partikler likner vesentlig mer på utstrakte lineære kjeder enn de publiserte dataene tilsier. Naturlige variasjoner i humuskarakter fra sted til sted kommer i tillegg til dette forhold. Resultatet er at målte partikkelkarakterer i litteraturen spriker ganske mye, også for samme type humus. Med litt omtanke for hvordan målingene er gjort, er det likevel mulig å trekke rimelig sikre slutninger om form og størrelse.

Humuspartikler beskrives ofte som tilfeldig foldede kjeder («random coils»). En slik partikkel er imidlertid ikke enkel å beskrive matematisk. En ellipsoide er enklere å beskrive og kan godt representere alle kjeder mellom de to ytterpunktene kule og stav. Dette er illustrert i figur 5. Det kan her sees at det alltid kan finnes en ellipsoide med omlag de samme egenskaper som en molekylkjede uansett hvilken form den måtte ha.

Ellipsoiden må også kunne beskrive de minste partiklene, som er enkle molekyler med nær kuleform. Større partikler kan ta ulike former etter hvordan enkle molekyler settes sammen til større. Dette kan gjøres ved å innføre en parameter, df , hvis størrelse avhenger av i hvor mange dimensjoner partiklene vokser. De geometriske sammenhengene for en ellipsoide tilsier da at:

$$d_h = a_0 \cdot F_h [0,85 \cdot (M/M_0)^{1/3} + 0,15 \cdot (M/M_0)^{1/df}]$$

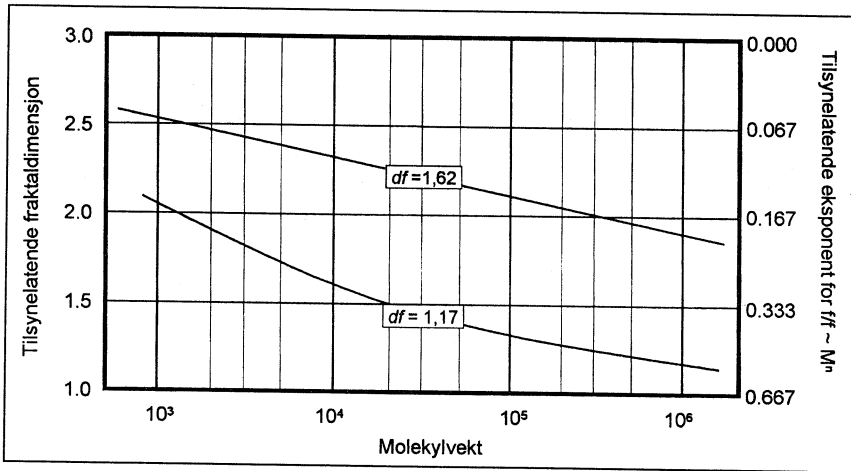
Her er d_h den hydrodynamiske diameter, eller diameteren for kule med de samme hydrodynamiske egenskapene som humuspartiklen. a_0 er diameteren på en tenkt minste basispartikkel, som er kuleformet. F_h er den lineære økning i partikkelstørrelse som skyldes hydratisering (bundet vann), M er molekylvekten og M_0 er vekten av basispartikkelen. Den beste tilpasning mellom ellipsoiden og målte data for diffusjon og viskositet er funnet for $a_0 = 0,75$ nm, $F_h = 1,2$ (for bløtt overflatevann) og $M_0 = 200$ g/mol (Thorsen, 2000). df kan kalles den fraktale vekstdimensjon. Hvis $df=1$ vil basispartiklen vokse til en stav når M går mot uendelig. Hvis $df=3$ vil alle partiklene være kuler. Verdien på M_0 tilsvarer en basispartikkel bestående av et par bensenringer pluss noen smågrupper. Det er en ganske plausibel størrelse.

Modellen medfører at den tilsynelatende avhengighet mellom molekylvekt og diffusjonskoeffisienten og derved den tilsynelatende fraktaldimensjon, df , er avhengig av den midlere molekylvekt for en humusprøve. er da definert ved

$$df_i \sim M^{1/df}$$

Dette er illustrert i figur 6. Den midlere molekylvekt finnes ofte til 1500 - 6000 for humus. Det gir en tilsynelatende fraktaldimensjon på 1,7 - 2,0, som er godt overensstemmende med målte data i litteraturen.

Figuren viser også hvordan denne



Figur 6. Tilsynelatende fraktaldimensjon for humus ved to verdier av df ,

sammenhengen blir for løsninger med høyere ionestyrke (saltinnhold) eller ved høyere enn naturlige konsentrasjoner. Ionestyrken i naturlig overflatevann er anslått til omlag 0,001 mol/l. Ved en ionestyrke på omlag 0,1 mol/l vil df bli omlag 1,62. En tilsvarende verdi fåes i humusprøver med omlag 3 g TOC/l. Det vil gi en tilsynelatende fraktaldimensjon som nærmer seg 2,5, en verdi som ofte finnes i laboratoriemålinger. Det er relevant å spørre om dette beskriver den naturlige tilstand eller tilstanden i prøven i laboratoriet.

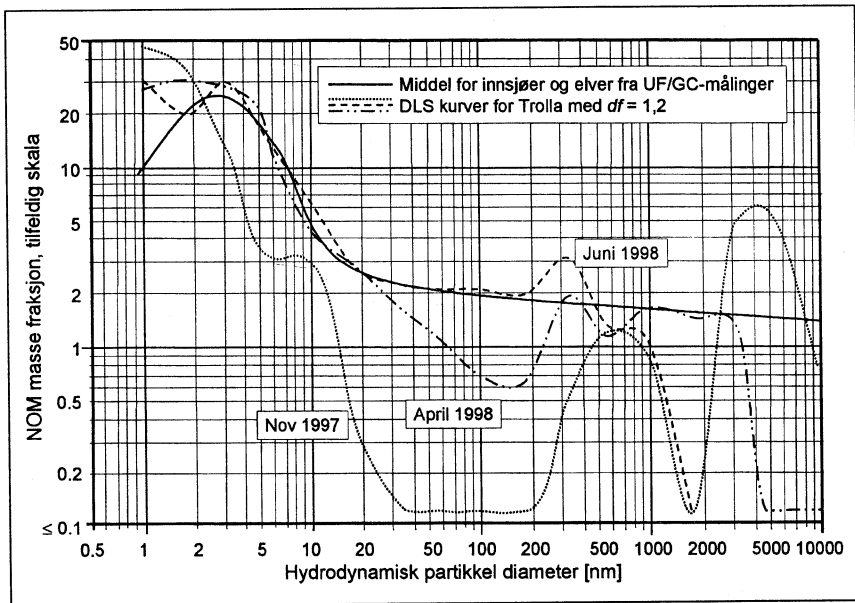
Hvis en ser på hva ellipsoide-modeller forespeiler hva gjelder formen på partikler av ulik størrelse, ser vi en gradvis transformasjon fra kuleliknende partikler rundt 1 nm til lange tynne fibre over en hydrodynamisk diameter på ca 50 nm. Tykkelsen vokser opp til ca 5 nm tilsvarende opptil 10 bensenringer. Dette gjelder formen i bløtt overflatevann. Over 50 nm synes df å øke i

verdi og det antyder en annen vekstmekanisme for de aller største partiklene. Dette synes å samsvare med grensen for ekte oppløste organiske forbindelser (Cameron et al. 1972).

Sesongvariasjoner

Det finnes få publiserte målinger relatert til form og størrelse på humuspartikler som er utført direkte på naturlig vann uten noen tilsetninger eller mellomliggende prøvepreparering. Cornel et al. (1986) antyder en dramatisk endring i partiklenes hydrodynamiske egenskaper ved endring i løsningens karakter. Dette er i tråd med modellen ovenfor. For å belyse temaet ble en serie målinger utført på konsentrat fra membranrensaneanlegget i Trolla (Thorsen, 2000), se figur 7. Prøvene er anrikt med en faktor på ca 3,5 på alle partikler over ca 1.5 nm i diameter, men er ellers uendret.

Målingene ble utført ved dynamisk



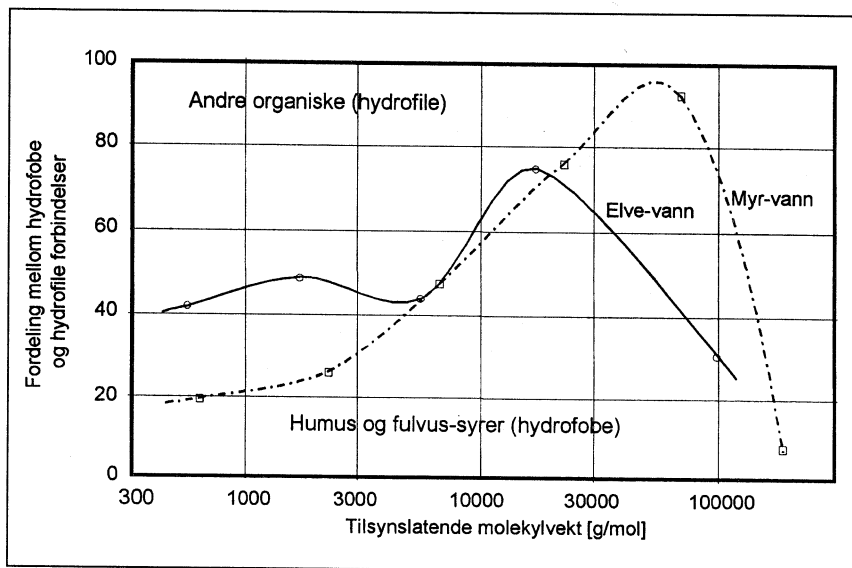
Figur 7. Partikkelstørrelsesfordeling fra DLS-målinger på naturlig norsk humusvann fra Trolla (Thorsen, 2000)

lys-spredning (DLS) som gir et direkte mål for blandingens partikkelstørrelsesfordeling uttrykt ved df . En beregning av rett partikkelstørrelsesfordeling for ellipsoider forutsetter kjennskap til df , da en ellers ikke kan finne massekonsentrasjonen. Ved å prøve ulike df -verdier framkon svært forskjellige forløp. Forløpene ble sammenliknet med en midlere partikkelstørrelsesfordeling funnet ved helt andre teknikker, i stor grad ved fraksjonering med UF (ultrafiltrering) eller gelkromatografi.

Det skulle vise seg at en df -verdi på 1,2 eller litt lavere gav best tilpasning. Dette er det samme som ble funnet fra data over diffusjon og viskositet. Alle disse kildene til beregning av df er beheftet med stor usikkerhet og kunne

nepe bli oppfattet som bekreftende om ikke helt ulike metoder hadde pekt mot det samme resultatet. DLS-målingene gir mere masse under 2 nm enn andre metoder. Dette må betraktes med reserwasjon fordi målinger i dette størrelsesområdet er usikre. Det er dessuten ikke usannsynlig at noe av de termiske vibrasjonene som gir grunnlag for DLS-målinger skyldes fleksing i større partikler. Konsekvensen av dette vil være at endel av responsen fra større partikler ender opp som meget små partikler i målingene og derved et underestimat av store partikler. Dette har imidlertid liten innvirkning på estimatet av df .

Figur 7 viser målinger fra tre ulike tidspunkt og det er åpenbart at det er



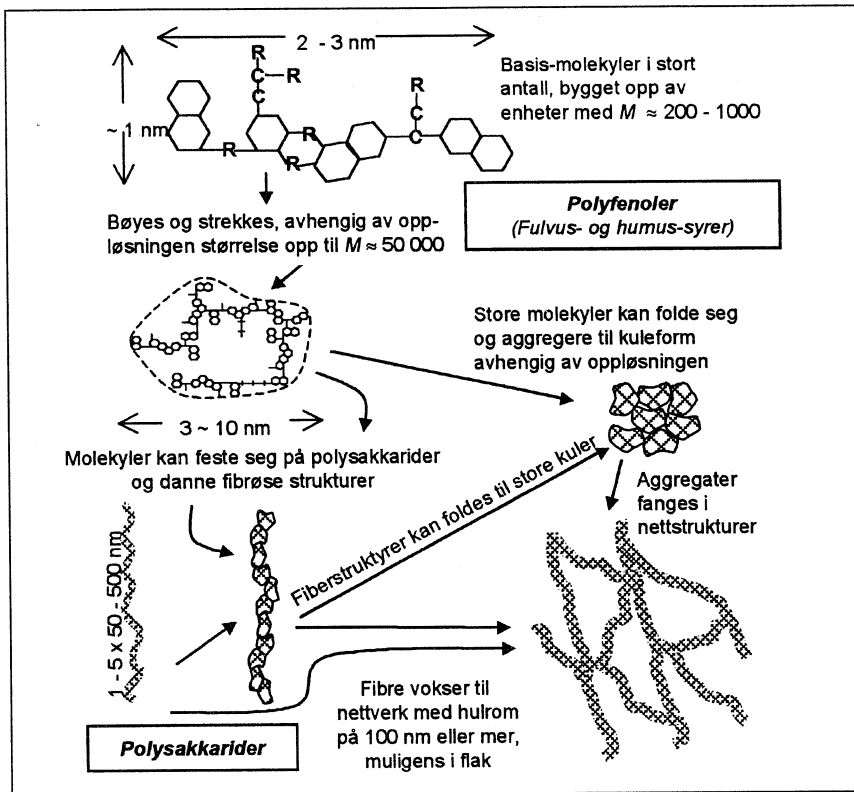
Figur 8. Variasjoner i innholdet av ulike partikkelstørrelser med årstiden (på grunnlag av data fra DeHaan og DeBoer (1987) for Tjeukemeer-sjøen).

mest store partikler i juni 1998 og minst i november 1997. En tidligere publisert oversikt over årstidsvariasjoner synes å bekrefte det samme bildet, se figur 8. Disse målingene angir betydelig mer små partikler under ca. 3,5 nm i perioden november til mars enn i resten av året. Mest virkelig store partikler finnes i mai. Dette bildet er forenlig med øket tilsig av vann fra jordsmonn og eller myr sent på våren. Det vil bli illustrert senere at innholdet av store partikler generelt er større i slikt tilsig enn i elver og vann. Den gradvise relative reduksjon i mengden store partikler må skyldes større nedbrytningshastighet på sommeren og/eller sedimentering av en del større partikler fra vårtilsiget. Disse målingene er gjort på en vannkilde på det europeiske kontinentet og en kan

forvente at vårtilsiget kommer senere i Norge, hvilket antydes av resultatene i figur 7.

En morfologisk modell

En rekke studier av humuspartikler ved hjelp av elektronmikroskop og andre teknikker er referert av Hayes et al. (1989) og Stevenson (1994). Prepareringsteknikkene som er nødvendige for å gjøre slike observasjoner er omfattende og må antas å påvirke resultatet. Men det framkommer likevel et noenlunde enhetlig bilde: Det sees et stort antall partikler i området fra under 2 til 10 - 20 nm. særlig mange finnes i det laveste del av området. De minste partiklene er kuleliknende eller ellipsoide. Større fiberstrukturer sees også, og åpning



Figur 9. Hypotese for oppbygning av typiske humuspartikler av ulik størrelse

gene i fibernetverket er i området 100 - 200 nm.

Dersom en sammenholder slike observasjoner med kjemiske karakteristikk og de partikkelformer som framkommer ved hjelp av ellipsoide-modellen, kan det settes opp en hypotese for oppbygningen av humuspartiklene og hvorfor partikler av ulik størrelse også har ulik form. Dette er forsøkt anskueliggjort i figur 9. Enklere forbindelser mindre enn 1 nm i størrelse er ikke med i denne skissen. De har også begrenset interesse i en vurdering av membran-

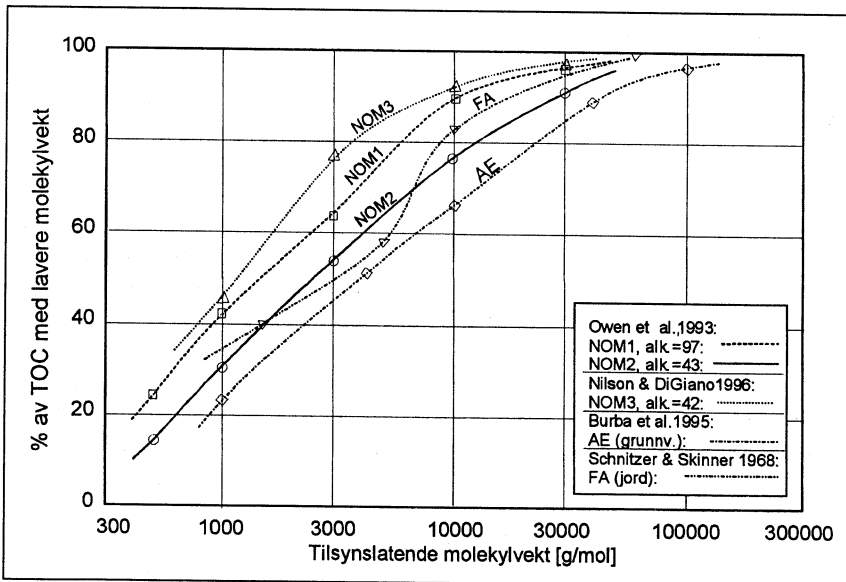
filtrering, hvilket vil bli illustrert i en senere artikkel. Fra rundt 1 nm og oppover sees typiske humuspartikler med et vesentlig innslag av aromatiske strukturer, også kalt polyfenoler. Fra ca 10 nm og oppover sees et stadig sterkere innslag av fibre, der polysakkarider danner «armeringen». Siden det er tydelig farge også på de største partiklene, er det nærliggende å tro at fargede molekyler utgjør en ikke uvesentlig andel i de aller største partiklene. Men det finnes mindre aromatiske innslag her, så det er muligens de minste fargede

molekylene som inngår, eventuelt noe jernhydrat.

Den hydrodynamiske diameteren, d_h , er ikke et mål på partikkelens størrelse. En tynn fiber vil ha en diameter som kan være bare 10% av d_h , mens lengden kan være fem ganger så stor. dh er derfor et midlere mål mellom lengde og tykkelse, men er ikke direkte avledet av disse dimensjonene på annen måte enn fra en matematisk modell. Det er de hydrodynamiske egenskapene ved diffusjon, sedimentering osv som gir grunnlag for direkte beregning av d_h . Selv om modellen i figur 9 gir en plausibel beskrivelse, er det åpenbart langt igjen til en kvantitativ beskrivelse av disse forhold. Men for en evaluering av viktige mekanismer ved membranfiltrering er bildet godt nok.

Partikkelstørrelsesfordeling

I figur 7 ble det vist eksempler på partikkelstørrelsesfordelinger. Det er åpenbart at det aller meste av humuspartikklens masse er å finne i partikler med størrelse mellom 1 og 8 nm. Da disse partiklene har mindre masse enn de større vil antallet av dem være dramatisk mye større enn for de større partiklene. Figur 10 gir noen eksempler på målte partikkelstørrelsesfordelinger. Det kan sees at den partikkelstørrelse der 50 % av massen finnes i mindre partikler varierer fra 1200 til 5000 angitt som molvekt. Det tilsier med andre ord en vesentlig variasjon mellom ulike vannkilder. Det blir et tema i neste artikkel., der dette vil bli vurdert i sammenheng med den betydning det



Figur 10. Molvektfordeling for ulike vannkilder.

har for egenskaper ved membranfiltrering

Referanser

- Burba, P., Shkinev, V. og Spivakov, B.Y.: «On-line fractionation and characterisation of humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration», *Fresenius' J. Anal. Chem.* 351(1995)74
- Cameron, R.S., Thornton, B.K., Swift, R.S. og Schauer, B.A.: «Molecular weight and shape of humic acid from sedimentation and diffusion measurements on fractionated extracts», *J. Soil. Sci.* 23(1972)394
- Cornel, P.K., Summers, R.S. og Roberts, P.V.: «Diffusion of humic acid in dilute aqueous solutions», *J. Colloid Interface Sci.* 110(1986)149
- DeHaan, H. and DeBoer, T.: «Applicability of light absorbance and fluorescence as measures of concentration and molecular size of dissolved organic carbon in humic lake Tjeukmeer», *Wat. Res.* 21,6(1987)731.
- Ghost, K. og Schnitzer, M.: «Macromolecular structures of humic substances», *Soil. Sci.* 129(1980)266
- Gjessing, E. og Rogne, Å.K.G.: «Humus i vann - Hva vet vi og hva bør vi vite?», *Vanndagene, SINTEF, Trondheim* 1982.
- Hayes, M.H.B., MacCarty, P.; Malcolm, R.L. og Swift, R.S.: «Humic substances II. In search of structure», Wiley-Interscience Publ., Chichester 1989.
- Kainulainen, T., Tuhkanen, T., Vatiainen, T., Heinonen-Tanski, H. og Kalliokoski, P.: «The effect of different oxidation and filtration processes on the molecular size distribution of humic material, *Wat. Sci. Tech.* 30,9(1994)169
- Malcolm, R.L.: «Application of solid state ¹³C NMR spectroscopy to geochemical studies on humic substances», in MacCarty, P., Malcolm, R.L. and Swift, R.S.: «Humic substances II», Wiley, New York 1989.
- Nilson, J.A. og DiGiano, F.A.: «Influence of NOM composition on nanofiltration», *AWWA Jour.* 88,5(1996)53
- Schnitzer, M. and Skinner, S.I.M.: «Recent findings on the characterisation of humic substances extracted from soils from widely differing climatic zones», *Proc. Symp. on Soil organic matter studies, Braunschweig/Wien* 1977.
- Smidsrød, O. og Moe, S.T.: «Biopolymerkjemi», Tapir forlag, Trondheim 1995.
- Stevenson, F.J.: «Humus Chemistry. Genesis, composition, reactions», 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc., New York 1994.
- Thorsen, T. «Fundamentale studier av membranfiltrering av humusholdig drikkevann», dr.grads studium som blir publisert i 2000, Trondheim 2000.