

# Fjerning av NOM - hva skjer med sporelementene?

Av Egil Gjessing, Morten André Pedersen, Christine Steiro  
Oddvar Røyset og Helge Liltved

Egil Gjessing er professor ved Høyskolen i Agder (HiA) og Morten André Pedersen og Christine Steiro er 4.-års studenter samme sted (HiA). Oddvar Røyset og Helge Liltved er forskere ved Norsk institutt for vannforskning (NIVA).

## Sammendrag

Naturlig organisk materiale (NOM) finnes i alt overflatevann. I norsk råvann er det omtrent like mye av organisk materiale som av uorganiske salter. NOM er en særdeles kompleks gruppe av organiske forbindelser med et stort antall sporelementer knyttet til seg.

I følge nyere erkjennelse er NOM, av hygieniske grunner, ikke ønskelig i drikkevann. Dette er dels fordi NOM forårsaker dannelsen av potente mutagener ved klordesinfisering, dels p.g.a. at NOM fremmer begroing i distribusjonssystemene og dels fordi NOM har særdeles sammensatte komplekseringsegenskaper overfor mikroforurensninger.

I drikkevannhygienisk sammenheng er særlig NOMs assosiasjons-forhold til metaller og essensielle sporelementer lite avklart. Det er imidlertid klart at elementenes tilstandsform er bestemmende for stoffenes biotilgjengelighet. Elementers tilstandsform er vurdert i denne undersøkelsen.

De tre mest benyttede metoder for fjerning av NOM er felling, membranfiltrering og ionebytting. Her er disse

behandlingsmetodene utprøvet på 3 ulike råvannskvaliteter og innholdet av 60 ulike elementer er analysert i råvann og "renvann". Resultatene viser at en rekke sporelementer også fjernes fra drikkevannet sammen med NOM: 75-95 % det organiske stoff og 40-70% av sporelementene. For øvrig fremgår det av denne undersøkelsen at de anvendte fellingskjemikaliene tilfører drikkevannet en rekke av de aktuelle sporelementene. Dette medfører derved en delvis erstatning av dette tapet av sporelementer. Resultatene viser dessuten at de tre forskjellige råvannskvalitetene har forskjellig innhold og forskjellig "påholdenhet" av sporelementene i forhold til NOM.

## Summary

Natural organic matter (NOM) is present in all surface waters. In Norwegian drinking water sources the ratio between organic matter and inorganic matter is about 50/50.

NOM is an extraordinary complex group of organics, to which a number of trace elements are attached.

It is now generally recognised that NOM should not be present in drinking water. This is for the following hygienic reasons: 1) NOM is the precursor for potential mutagenic compounds when this type of water is disinfected by chlorine. 2) NOM will support unwanted microbiological growth in the distribution system. 3) NOM may increase the human intake of micro pollutants due to their properties relative to complexing with organic and inorganic micro pollutants.

In relation to drinking water, the hygienic importance of the association between NOM and essential elements has received little attention. It is clear, however, that the chemical state of the elements in drinking water do determine their bioavailability.

The chemical state of trace elements in water is evaluated in this investigation.

The three most frequently used methods for removing NOM from water are: flocculation, ultra membrane filtration and use of anion exchangers. In the present work these three treatment methods have been tested in laboratory scale on three typical raw waters. At the same time the content of 60 different elements in these waters have been analysed before and after treatment.

The results show that an essential part of the trace elements are removed together with the NOM: 75 – 95% of the NOM and 40 – 70% of the elements. It also appear from the results that some of the coagulation chemicals used, do contain a significant amount of the same elements that are

removed and consequently partly compensate for the loss.

The results also show that the three different raw water qualities have a different amount and different degree of association relative to the NOM.

## Innledning

Naturlig organisk materiale (NOM) har i de senere år fått stadig økende oppmerksomhet, både nasjonalt og internasjonalt. Dette gjelder særlig de drikkevann-hygieniske betenkelighetene som knytter seg til NOMs evne til å binde til seg organiske og uorganiske mikroforurensninger. Dessuten oppfattes det som bekymringsfullt at det dannes potente mutagene forbindelser når NOM-holdig vann desinifiseres med klor. Et tredje forhold som drikkevannsansvarlige myndigheter er opptatt av er den økende farge som er registrert i en rekke vannkilder i løpet av den siste dekadene. Det er en utbredt oppfatning at, med alle de hygieniske usikkerheter og praktiske problemer som knytter seg til NOM i drikkevann, så er den beste løsningen å fjerne NOM. Imidlertid, viser all tidligere erfaring at et hvert inngrep i naturen skaper uforutsette nye problemer. Et nærliggende eksempel er tilsetning av klor for dødning av patogene mikroorganismer i drikkevann som resulterer i at nye naturfremmede klororganiske forbindelser introduseres.

Biologisk opptak av metaller og sporelementer er avhengig av i hvilken form stoffene foreligger; som ion eller som kompleks. Eksempelvis vil kadmium passere lettere gjennom cellemembraner når det er komplek-

sert med NOM (George og Coombs , 1977). Det er også vist at humant opp- tak av aluminium kan gå lettere og raskere dersom det er kompleksert, for eksempel med sitronsyre eller NOM (Slanina et al., 1986; Aleksander et al., 1990).

Norsk institutt for vannforskning (NIVA) gjennomførte i 1995 en omfattende kartlegging av sporele- menter i norske overflatevann. 55 sporelementer ble bestemt i 473 forskjellige innsjøer, fordelt over hele landet. (Skjærkvåle et al., 1999 ). En rekke "essensielle" elementer ble påvist i mange av disse vannkildene.

Utgangspunktet for denne under- søkelsen er å få bekreftet at en vesentlig del av disse elementene er kompleksert med NOM (Benes et al., 1976).

Hva er så konsekvensene av å fjerne NOM? Kan dette medføre en kvalitetsforringelse ved at ernæringsmessig viktige sporstoffer, som foreligger i biologisk sett gunstig tilstandsform, fjernes?

Prosjektet omfatter bestemmelse av sporelementinnholdet i 3 typiske råvann før og etter at NOM er fjernet ved felling, ionebytting og membran- filtrering.

### **Noen sporelementer og deres hov- edfunksjoner (Burnie, D 1994):**

*Kalsium*; inngår i tann- og beindan- nelse, samt i nervefunksjoner.

*Magnesium*; inngår i tann- og bein- dannelse.

*Natrium*; opprettholder ionebalansen i vevet, deltar i nervefunksjonen.

*Kalium*; opprettholder ionebalansen i vevet, deltar i nervefunksjonen.

*Jern*; viktig bestanddel i hemoglobin.  
*Mangan*; aktiverer en rekke forskjel- lige enzymer.

*Kobber*; deltar i beindannelsen og hemoglobinproduksjonen.

*Sink*; viktig bestanddel i enkelte- enzymer.

*Jod*; viktig bestanddel i skjoldbruk- skjertelen.

*Kobolt*; bestanddel i vitamin B12, deltar i enkelte enzymfunksjoner.

*Nikkel*; tilstede i enkelte enzymsystemer (funksjonene lite kjent).

*Selen*; bestanddel i proteiner og aminosyrer, antioksidant.

*Krom*; regulerer blodsukkeret, be- standel i insulin.

*Vanadium*; essensielt for bl.a. tunikaer og sopp.

*Molybden*; bestanddel i mange enzymer; bl.a. i sulfittoksidase som omdanner skadelige sulfittioner til ufarlige sulfationer.

## **Materialer og metoder**

### **Vannprøver, prøvetaking**

Gjørelsjøen; tilsendt råvann fra Sør Odal Vannverk.

Aurevann; tilsendt råvann fra Bærum Vannverk.

Birkenesfeltet; tatt i overløp ved dam. Alt utstyr ble behandlet med 1% HNO<sub>3</sub> i minst ett døgn før bruk.

Alt vann ble filtrert (0,45 µm) før analyse og videre behandling.

### **Behandlingsmetoder for fjerning av NOM**

Tre forskjellige metoder er benyttet for å redusere råvannets innhold av NOM: Ultramembranfiltrering, felling og ionebytting.

#### Ultramembranfiltrering

Det ble benyttet et Diaflo Ultrafilter

YM 3 [Amicon] in Amicon ultramembranfiltreringscelle. Dette filteret har MWCO (molekylvekt "cut-off") på 3000. Filtreringen foregikk ved trykk på 3,7 atm. med N<sub>2</sub>-gass. Oppsettet var automatisert på en slik måte at gass/filtreringstrykket opphørte etter at et valgt prøvevolum var filtrert.

#### Felling/Koagulering

Fellingen ble utført i 1 liters Jar-test enheter med programmerbare mikserer med variabel hastighet. Jernklorid og Kitosan ble benyttet som fellingsreagenser. Disse ble tilsatt ved den innledende fasen med hurtigmiksing (400 rpm i 1 min.). Deretter ble prøvene mikset i 30 min. ved langsom omrøring (30 rpm). Etter endt omrøring ble fnokkene som var dannet filtrert bort vha. et 0,45 µm filter.

#### Ionebytting

Anionebyttermasse av type Bayer Lewatit M 504 på Cl<sup>-</sup>-form, og kationebyttermasse av type Amberlite IR 120, 20-50 mesh på Na<sup>+</sup>-form, ble benyttet og prøvene ble eluert gjennom kolonner av disse ionebytterne. Ionebyttermassene ble vasket grundig med mineralsyre og deretter aktivert med 10% NaCl.

#### **Analyse**

Før og etter behandlingen ble følgende parametre bestemt i vannprøvene: pH, fargetall og UV- abs. Na, Mg, Ca og K ved atomabsorpsjonsspektrometri.

Sporelementanalysen ble utført med ICPMS.

## **Resultater og diskusjon**

### **Effekt av behandling på fargetall og UV-absorpsjon**

Tabell 1 viser effekten av de ulike behandlingsmetodene med hensyn på fjerning av farge og organisk stoff (bestemt som reduksjon i UV- abs.) og endringen i pH. pH ble av analytiske årsaker ikke justert.

Anionebytting er den mest effektive metode for fjerning av NOM. Basert på UV-abs. er denne 100% effektiv for alle tre råvannsvariantene. Imidlertid, viser resultatene en betydelig lekkasje av "fremmedstoffer" fra dette ionebyttermaterialet (se nedenfor).

Membranfiltrering gir 85-95% NOM-fjerning (basert på fargemåling) og relativt små forskjeller mellom vanntypene i denne henseende.

Felling med jern er noe mer effektiv enn felling med kitosan. Laveste/høyeste fjerningsprosent med kitosan er 59%/82% m.h.t. farge og tilsvarende laveste/høyeste fjerningsprosent for jern er 90%/95%.

(NB! Det er ikke gjort forsøk på optimalisering for fjerning av NOM ved felling med hverken jernklorid eller kitosan. Det ble valgt koagulant-doser ut fra erfaringer med tilsvarende fargetall.)

Tabell 1 Effekt av membranfiltrering, felling (med Kitosan og jern) og ionebytting på fjerning av NOM  
(minus betyr at det tilføres stoffer p.g.a. behandlingsmetoden)

	Farge		UV-abs.		pH		H+
	mg Pt/L	% fjernet	A <sub>254</sub> (1cm)	% fjernet	µeq/L		% endring
<b>Sør Odal vannverk</b>							
Råvann	141	0	0,598	0	4,78	17	0
Membranfiltrert	13	91	0,081	87	5,02	10	-44
Felling Kitosan	25	82	0,207	65	3,92	120	607
Felling Fe	12	91	0,063	90	5,03	9	-45
Anionebytting	4	97	0	100	3,01	977	5648
Kationebytting	133	6	0,558	7	3,69	204	1101
<b>Bærum vannverk</b>							
Råvann	46	0	0,214	0	6,08	1	0
Membranfiltrert	6	87	0,005	98	6,03	1	-7
Felling Kitosan	10	78	0,087	59	4,32	48	4686
Felling Fe	4	91	0,010	95	5,29	5	413
Anionebytting	1	98	0	100	3,34	457	45609
Kationebytting	21	13	0,226	0	4,42	38	3702
<b>Birkenes (BIE)</b>							
Råvann	27	0	0,104	0	4,21	62	0
Membranfiltrert	7	74	0,017	84	4,32	48	-23
Felling Kitosan	11	59	0,029	72	4,55	28	-55
Felling Fe	2	92	0,007	93	5,4	4	-94
Anionebytting	2	93	0	100	3,09	813	1211
Kationebytting	21	22	0,117	0	4,25	56	-9

### Effekten av behandling

#### Effekt av behandling på innholdet av "essensielle" elementer.

#### K, Na, Ca, Mg

En sammenligning av de alternative behandlingsmetodene og deres effekt på fjerning av disse makro-elementene viser, i følge Fig.1 og Tabell 2, at membranfiltrering holder tilbake

gjennomsnittelig noe mer enn 50%. Tabellen viser for øvrig at det er betydelige forskjeller mellom vanntypene. Dette er antagelig p.g.a. de betydelige forskjeller i pH. Begge fellingsmetodene og anionebytting gir generelt et positivt bidrag av disse elementene; altså en tilførsel til det behandlede vannet.

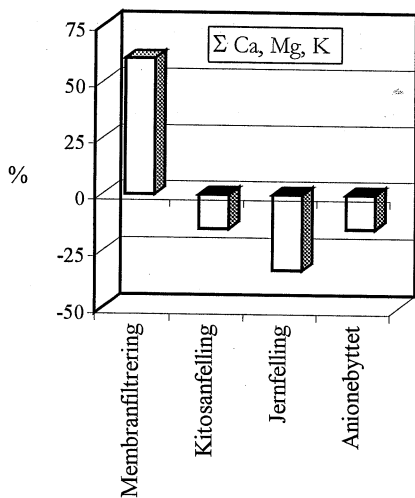


Fig.1. Prosentvis fjerning og tap av K, Mg og Ca] fra tre vann typer [middel av Sør Odal Vannverk, Bærum Vann og Birkenes (BIE)] med fire forskjellige behandlingsmetoder.

Tabell 2. Endring av essensielle elementer (K, Na, Ca, Mg) ved fjerning av NOM med ulike metoder.

(Minus betyr at det tilføres stoffer p.g.a. behandlingsmetoden)

	K		Na		Ca		Mg	
	mg/L	% fjernet	mg/L	% fjernet	mg/L	% fjernet	mg/L	% fjernet
<b>Sør Odal vannverk</b>								
Råvann	0,51	0	2,21	0	0,59	0	0,54	0
Membranfiltrering	0,30	41	0,87	61	0,26	57	0,24	55
Kitosanfelling	0,58	-13	7,58	-243	0,67	-14	0,54	-1
Jernfelling	0,57	-12	7,35	-232	1,30	-122	0,55	-2
Anionebyttet	0,51	-1	9,06	-309	0,70	-20	0,55	-3
Kationebyttet	0,05	91	8,51	-285	0,00	100	0,00	100
<b>Bærum vannverk</b>								
Råvann	0,20	0	0,86	0	1,48	0	0,30	0
Membranfiltrering	0,17	15	0,51	41	0,72	51	0,15	51
Kitosanfelling	0,40	-99	7,58	-784	1,91	-30	0,33	-12
Jernfelling	0,36	-75	5,50	-542	2,26	-53	0,32	-9
Anionebyttet	0,25	-25	7,11	-730	1,90	-28	0,33	-11
Kationebyttet	0,03	87	6,89	-704	0,00	100	0,00	100
<b>Birkenes (BIE)</b>								
Råvann	0,24	0	3,33	0	0,10	0	0,33	0
Membranfiltrering	0,24	-3	2,99	10	0,10	6	0,29	13
Kitosanfelling	0,38	-61	7,27	-118	0,26	-151	0,34	-3
Jernfelling	0,39	-65	7,42	-123	0,70	-576	0,34	-4
Anionebyttet	0,24	-1	6,88	-106	0,19	-78	0,34	-4
Kationebyttet	0,04	85	8,67	-160	0,00	100	0,00	100

### Mo, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, B

Disse essensielle sporelementene fjernes i varierende grad avhengig av behandlingsmetode og til en viss grad avhengig av vanntype. I likhet med elementene K, Mg, Ca og Na er det også for disse at membranfiltrering er den mest effektive metoden for fjerning. I følge fig. 2, fjernes gjennomsnittelig ca. 40%.

Figuren antyder at i gjennomsnitt for alle disse elementene fjerner begge

fellingsmetodene (jernklorid og kitosan) ca. 10% av disse essensielle sporelementene.

Imidlertid, tyder resultatene i Tabell 3 på at begge fellingskjemikalierne også tilfører vannet noen av disse elementene. Krom er et eksempel på en slik tilførsel fra de tilsatte kjemikalier (Tabell 3). Det fremgår dessuten av figur 2 og Tabell 3 at den anvendte anionebytter har en betydelig "lekkasje" av for eksempel V, Cr og Zn.

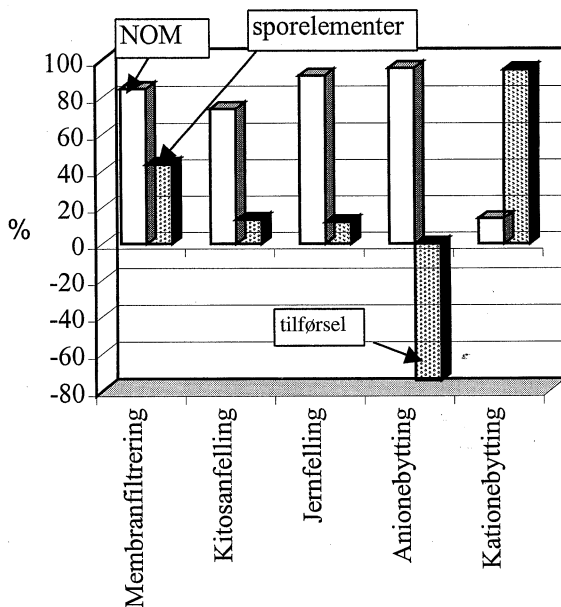


Fig. 2. Prosentvis fjerning av NOM og essensielle sporstoffer (eksklusiv K, Mg, Ca og Na) fra tre vanntyper [middell av Sør Odal Vannverk, Bærum Vann og Birkenes (BIE)] med fem forskjellige behandlingsmetoder.

Tabell 3. Prosent reduksjon i innhold av essensielle elementer ved fjerning av NOM (minus betyr tilførsel pga behandlingsmetoden)

	Mo	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	B
	µg/L %	µg/L %	µg/L %	µg/L %	µg/L %	µg/L %	µg/L %	µg/L %	µg/L %
<b>Sør Odal vannv.</b>									
Råvann	0,04	0	0,4	0	587	0	2,1	28	0
Membranfil.	0,05	-12	0,34	47	0,1	68	34	34	86
Kitosanfelling	0,03	36	0,35	45	1,0	-171	46	9	81
Jernfelling	0,03	38	0,17	73	1,0	-166	47	8	217
Anionebyttet	0,03	24	0,38	41	1,6	-316	45	12	167
Kationebyttet	0,04	-5	0,44	31	0,8	-100	0	100	611
<b>Bærum vannv.</b>									
Råvann	0,40	0	0,08	0	0,0	0	0	0	60
Membranfil.	0,44	-9	0,06	25	0,1	-25	3	20	9
Kitosanfelling	0,17	57	0,11	-38	0,9	-2200	3	12	24
Jernfelling	0,03	93	0,10	-25	0,9	-2025	3	-9	105
Anionebyttet	0,02	95	0,93	-1063	9,3	-23175	3	-10	0
Kationebyttet	0,44	-9	0,25	-213	2,5	-6100	1	75	38
<b>Birkenes (BIE)</b>									
Råvann	0,02	64	0,16	0	0,1	0	14	0	176
Membranfil.	0,03	-87	0,10	38	0,2	-15	13	9	115
Kitosanfelling	0,02	-7	0,19	-19	0,8	-538	13	8	107
Jernfelling	0,01	67	0,13	19	0,9	-623	14	2	98
Anionebyttet	0,01	33	0,45	-181	2,7	-1992	14	4	94
Kationebyttet	0,01	13	0,19	-19	0,6	-369	0	99	60



Effekt av behandling på andre sporelementer

Lantanidene (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) og andre Figur 3 viser f.eks at membranmetoden og anionebytter fjerner gjennomsnittlig 80% NOM for de 3 råvannsvariantene og over 60 % av lantanidene, mens kationebytteren

fjerner bare 20% av lantanidene (og som ventet minimalt NOM). Jernfelling og kitosan-felling fjerner det meste av NOM og noe under 50% av lantanidene. Det er usikkert om disse fellingskjemikaliene er "forurenset" av noen av disse lantanidene; at det altså kan tilføres noen av disse lantanidene fra fellingskjemikaliene.

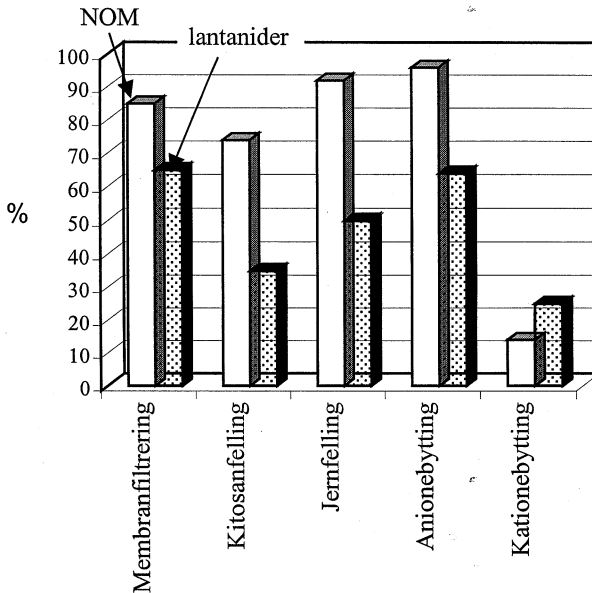


Fig. 3. Prosentvis fjerning av NOM og tap av lantanider fra tre vann typer [middel av Sør Odal Vannverk, Bærum Vannverk og Birkenes (BIE)] med fem forskjellige behandlingsmetoder.

### KONKLUSJON

Inntak og opptak av essensielle og ikke-essensielle elementer gjennom drikkevannet har fått liten oppmerksomhet. Dette er dels fordi det i liten grad har vært fokusert på naturlig

vanns innhold av annet en "makrostoff", dels fordi konsentrasjonene av mikronæringsstoffer er lave og dels fordi analyseverktøyet ikke har vært tilgjengelig.

Disse undersøkelser gir grunnlag for å fremheve at mer enn 50 % av sporelementene i disse tre råvannsvariantene er assosiert (kompleksbundet) til NOM fordi de fjernes sammen med det organiske stoffet ved felling og ved membranfiltrat. Den biologiske betydning av sporemetaller i vann, er avhengig av deres biotilgjengelighet, som igjen i stor grad er bestemt av elementenes tilstandsform.

Eksempelvis vil aluminium lettere bli tatt opp av organismen når det foreligger som et organisk kompleks (Slanina et al., 1986; Aleksander et al., 1990).

Med utgangspunkt i en slik generell hypotese, vil fjerning av NOM kunne forringe drikkevannskvaliteten ved at de mest biologisk tilgjengelige essensielle elementene også derved fjernes. Kalsium og magnesium, vanadium, mangan, jern, kobolt, kobber, sink, selen og bor er eksempler på elementer og sporelementer som fjernes sammen med NOM.

Noen av de 60 elementene som undersøkelsen omfatter, tilføres ved behandlingsprosessen. Særlig anionebytteren synes å tilføre vannet essensielle elementer (for eksempel krom og jod). [Den anionebytteren som ble anvendt i disse eksperimentene var en Lewatit M 504, som var innkjøpt for ca 10 år siden].

Innholdet av sporelementer synes ikke å være korrelert til innholdet av NOM. Forskjellene i det totale innhold av sporelementer ved de tre ulike lokalitetene er liten (20%).

## REFERANSER

Aleksander, J., Gjessing, E. T., Nordal, K.P., Dahl, E., Halse, J. og Thomassen, Y. (1990):

A preliminary study of aluminium in serum and other human materials in subjects from different areas of Norway. *Environ. Geochem. and Health*, 12. (1/2), 83-87.

Benes, P., Gjessing, E. T. and Steinnes, E.: "Interactions between humus and trace elements in fresh water". *Water Res.* 10 pp. 711-716 (1976).

Burnie, D. (1994): *Dictionary of nature*. Dorling Kindersley Limited, London.

George, S.G. og Coombs T.H. (1977): The effects of chelating agents on the uptake and accumulation of cadmium by *Mutilus edulis*. *Mar. Biol.* 39, 261-268)

Pedersen, M.A. og Steiro, C. (2000): Fjerning av NOM - hva skjer med sporelementene?

Prosjektoppgave [OP 2200 (4-vekt-tall)]; Høgskolen i Agder, Avdeling for Realfag, Kristiansand. 59 sider.

Skjerekvåle, B.L., Lydersen, E., Fjeld, E., Andersen, T., Røyset, O og Henriksen, A. (1999). Tungmetaller i norske innsjøer, et miljøproblem? *VANN 3B*. 646-655.

Slanina, P., Frech, W. Ekstrøm, L-G., Løff, L., Slorach, S. og Cedergren, A. (1986): Dietary citric acid enhance absorption of aluminium in acids. *Clin. Chem.*, 32. 539-541.