

Effekter av ulike metoder for humusfjerning på drikkevannskvaliteten

Av Dag Hongve, Toril Hofshagen, Wenche Fonahn og May Frøshaug

Hongve, Fonhan og Frøshaug er ansatt ved Statens institutt for folkehelse, Avdeling for miljømedisin. Hofshagen er ansatt på NORVAR.

Sammendrag

Artikkelen beskriver en studie av vannkvalitet fra 20 behandlingsanlegg for drikkevann som bruker ulike metoder for fjerning av farget organisk materiale (humus). Metodene som ble undersøkt var basert på koagulering og separasjon i alkaliske og nøytrale filtermasser, ionebytting og membranfiltrering. Fjerning av farge var minst effektiv i ionebytteranlegg, mens alle anleggstyper fjerner DOC like godt. Ionebytting fjerner små organiske molekyler mest effektivt, mens andre metoder fjerner mest av de største molekylene som gir opphav til farge. Fjerning av bionedbrytbar organisk stoff er testet ved måling av biokjemisk oksygenforbruk (BOD). Ionebyttet vann hadde de laveste BOD-verdiene, og de høyeste verdiene fant vi i vann som var membranfiltrert.

Innledning

For mange norske vannverk er det nødvendig å behandle vannet slik at innholdet av farget organisk materi-

ale (NOM, akvatisk humus) blir redusert. For 10 – 20 år siden var det bare et fåtall norske vannverk som hadde vannbehandlingsanlegg for humusfjerning; om lag 35 tradisjonelle anlegg med tilsetning av fellingsmiddel og påfølgende sedimentering og filtrering var registrert. Gjennom NTNFs programmer for VAR-teknikk og drikkevannsforskning er flere avanserte metoder for humusfjerning utviklet og tilrettelagt for norske forhold (Eikebrokk med flere 1989). Etter adskillig påtrykk fra publikum og myndigheter, og spesielt gjennom Program for vannforsyning, som ble startet i 1995, har mange vannverk nå iverksatt, eller er i ferd med å iverksette, den vannbehandling som er nødvendig for at de skal kunne produsere vann som tilfredsstillende drikkevannsforskriften. Ved utgangen av 1998 var det i Norge registrert 62 membranfilteranlegg, 27 ionebytteranlegg og 88 fellingsanlegg (inkl. direktefiltrerings-anlegg). Til sammen ca 750 000 personer fikk vann fra disse anleggene.

Som en oppfølging av satsingen på humusfjerningsanlegg gjorde Storhaug med flere (1998) en undersøkelse der det er fokusert på hva man bør ta hensyn til ved valg av prosess og ved dimensjonering og drift av anleggene. Undersøkelsen er i stor grad basert på vannverkene egne vurderinger. Det er imidlertid gjort få sammenlignbare undersøkelser av de ulike humusfjerningsmetodene under daglig drift. Det er derfor ofte vanskelig for vannverkseiere å ta stilling til hvilken metode som er best egnet i deres tilfelle. Folkehelse ønsket å gjennomføre en undersøkelse på eksisterende vannverk som benytter ulike metoder for humusfjerning. De vannverkene som vi har kontaktet, har vært svært positive og behjelpelige med innsamling av materiale.

Gjennom denne undersøkelsen har vi ønsket å få et bilde av hvordan anleggene virker gjennom å samle inn prøver under normale driftsforhold. Prøvene er analysert med et bredere analysespekter enn det som vanligvis utføres ved driftsoppfølging av vannbehandlingsanlegg. Et hovedpoeng har vært å se på hvilke humusfraksjoner som fjernes, og hvilke som ikke fjernes ved de ulike prosessene, og vurdere mulige konsekvenser med hensyn til slamavsetninger i ledningsnettet, potensial for biologisk vekst i ledningsnettet og potensial for dannelse av kloreringsbiprodukter. Vi ville også studere hvordan behandlingsmetodene virket inn på ulike uorganiske vannkvalitetsparametre. I denne sammenheng vil vi også rette leserens oppmerksomhet mot en artikkel av Gjessing med flere (2001)

som har studert hvordan ulike metoder virker inn på vannets innhold av essensielle grunnstoffer og en del spormetaller.

Materiale og metoder

Undersøkelsen ble gjennomført i 1998 og 1999. Fra Vannverksregisteret ved Folkehelse ble det valgt ut 20 vannverk som benytter ulike metoder for fjerning av humus. Hensikten var at dette i størst mulig grad skulle representere de metodene for humusfjerning som var i bruk i Norge ved undersøkelsestidspunktet. Vannverkene ble kontaktet og bedt om å sende inn prøver til analyse ved Folkehelse til gitte tidspunkt. Følgende behandlingsprosesser var representert i undersøkelsen:

- Direktefiltrering med alkalisk filtermasse - felling med jernklorid eller -sulfat, fire anlegg
- Direktefiltreringsanlegg med andre filtertyper, tre anlegg brukte aluminiumsulfat, ett brukte aluminiumklorid til fellingsprosessen
- Tradisjonelt fullrenseanlegg, aluminiumsulfat, ett anlegg,
- Ionebytting, fem anlegg
- Membranfiltrering (ultrafiltrering), seks anlegg.

Fra hvert anlegg ble det samlet inn prøver av råvann og renvann i 2-3 prøveomganger. Der hvor klor benyttes til desinfeksjon, ble det i én omgang også tatt prøver av desinfisert vann. I én prøveomgang ble det også, i samarbeid med Aquateam AS, samlet inn prøver til bestemmelse av assimilert organisk karbon (AOC) og bionedbrytbart organ-

isk karbon (BDOC) fra et mindre utvalg behandlingsanlegg. AOC er en analyse der prøven podes med en kjent, standard bakterie og økning i bakterietall registreres. BDOC er avtaket i DOC-konsentrasjon i løpet av en 28 dagers aerob inkubering etter poding med naturlige vannbakterier. Disse prøvene ble analysert av Aquateam og resultatene er rapportert tidligere (Charnock og Kjønnø 2000).

Som et mål på biotilgjengelighet av organisk stoff i prøvene har vi benyttet en test for fullstendig aerob biologisk nedbrytbarhet ved hjelp av biokjemisk oksygenforbruk - BOD (NS-EN ISO 10707). Måling av BOD som metode til å vurdere biologisk stabilitet av drikkevann er ikke mye brukt. Den tradisjonelle BOD-testen (NS 4749) er beregnet på avløpsvann, og et signifikant O₂-avtak i løpet av en uke oppgis til >2 mg/l. Testen for nedbrytbarhet har imidlertid langt bedre følsomhet enn dette, og vår erfaring er at metoden er robust og gir gode paralleller ved undersøkelser av naturlig vann og vann av drikkevannskvalitet. Den er enklere å utføre enn en AOC-bestemmelse, og mer følsom enn en tilsvarende BDOC bestemmelse.

Uorganiske komponenter, fargetall, UV-absorbans og oppløst organisk karbon (DOC) ble analysert i alle vannprøver. Nedgangen i DOC-konsentrasjonen ble målt i prøver som var inkubert aerobt i 7 uker. På grunn av lang inkuberingstid er ikke disse resultatene helt sammenlignbare med BDOC-resultatene fra Aquateam. Molekylstørrelsesfordeling for organisk materiale ble bestemt med høytrykks væsekromatografi (HPS-EC) som beskrevet av Hongve et al. (1996).

Resultater

Farge og DOC

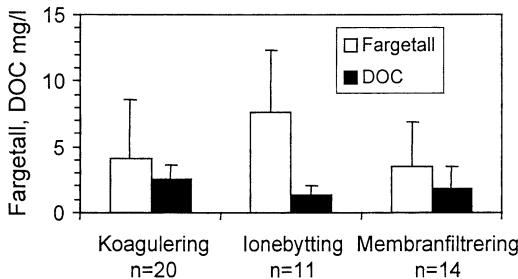
Råvannsfargen varierte betydelig mellom de ulike anleggene, fra 9 til 145 fargetallsenheter. Tabell 1 viser råvannsfargen og gjennomsnittsverdier for prosentvis reduksjon av farge og DOC-konsentrasjoner ved hver av prosessene. Farge-reduksjonen var akseptabel for alle undersøkte anlegg, men ionebytting skiller seg ut med noe lavere prosentvis reduksjon enn de andre metodene for humusfjerning. I gjennomsnitt var forholdet fargetall:DOC ca 8 i råvann og ionebyttet vann, mens det var redusert til 1-2 ved kjemisk felling og membranfiltrering.

Prosess	Fargetall - råvann	Gjennomsnittlig % fargetallsreduksjon	Gjennomsnittlig % DOC-reduksjon
Direktefiltrering på alkalisk filter	23-44	92 ± 6	64 ± 12
Direktefiltrering på andre filtre	26-87	84 ± 18	59 ± 10
Fullrensing	93-95	95 ± 1	61 ± 19
Ionebytting	16-86	63 ± 26	62 ± 23
Membranfiltrering	9-145	90 ± 9	70 ± 18

Tabell 1. Fargetalls- og DOC-reduksjon ved de undersøkte vannverk.

Med hensyn til fjerning av oppløst organisk stoff (DOC) kom alle anleggstypene omtrent likt ut. Gjennom vannbehandlingen opp-

nådde alle anleggene renvannskvalitet som tilfredsstillende kravene i drikkevannsforskriften med hensyn til farge og DOC (Fig. 1).



Figur 1. Gjennomsnittsverdier og standardavvik for fargetall og DOC-konsentrasjoner i renvann som er behandlet med ulike prosesser for humusfjerning.

Størrelsesfordeling av NOM

Bestemmelse av molekylstørrelsesfordeling for oppløst organisk materiale ble utført på råvanns- og renvannsprøver innsamlet i april 1999. Prinsippet for metoden er at vann presses gjennom en kromatografisk kolonne der store molekyler passerer forholdsvis uhindret mens små molekyler trenger inn i kolonnematerialet og derfor bruker lengre tid før de elueres (vaskes ut) fra kolonnen. En detektor registrerer UV-absorbans i vann som har passert gjennom kolonnen, og dette kan brukes som et mål for konsentrasjon av organisk stoff. Topper i kromatogrammene viser hvilke størrelsesfraksjoner som forekommer i størst konsentrasjon.

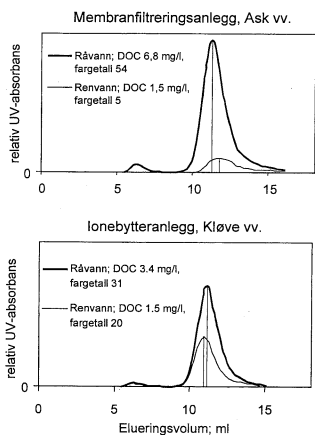
Resultatene av disse undersøkelsene gir ingen indikasjoner på at det er forskjeller av betydning mellom anleggene når det gjelder kvaliteten på organisk stoff i råvannet. For renvannet kan vi derimot se tydelige forskjeller mellom det vannet som er behandlet med ionebytting, og det som er behandlet med andre rensemetoder. Figur 2 viser størrelsesfordel-

ingskromatogrammer for råvann og renvann fra to vannverk. Det øverste diagrammet viser kromatogrammer for råvann og renvann fra et membranfiltreringsanlegg. Her ser en at toppen for renvann er forskjøvet mot større elueringsvolum/elueringstid enn for råvann. Det viser at renseprosessen har fjernet forholdsvis mer av store enn av små organiske molekyler. Sammenligner man forholdet mellom UV-absorbans og DOC i råvann og renvann, viser det seg at det organiske stoffet i renvannet har minst UV-absorbans per DOC. Renvannet har også mindre fargetall per DOC enn råvannet.

Renvann som var produsert ved kjemisk felling, viste omtrent de samme endringer med hensyn til molekylær størrelsesfordeling som membranfiltrert vann. Med denne analysemetoden kunne vi ikke se noen forskjeller mellom de ulike metodene for kjemisk felling.

Kromatogrammer av renvann der humus var fjernet med ionebytting, viste at denne renseprosessen førte til en annen sammensetning av det

organiske materialet. Det nederste diagrammet i Fig. 2 viser at toppen for renvann er forskjøvet mot et mindre elueringsvolum. Det vil si at denne prosessen fjerner forholdsvis lite av de store humusmolekylene, mens små organiske molekyler fjernes i større grad. Ionebytting fjernet bare en ubetydelig del av de store humusaggregatene som gir en liten topp ved ca 6 ml. Fordi farge og UV-absorbans i stor grad er knyttet til de store humusmolekylene, gir ionebytting forholdsvis liten effekt på disse parametrene, mens fjerningen av DOC er like god som ved andre vannbehandlingsmetoder.



Figur 2. Kromatogrammer basert på separasjon etter molekylstørrelse for råvann og renvann fra to behandlingsanlegg som benytter henholdsvis membranfiltrering (ultrafiltrering) og ionebytting

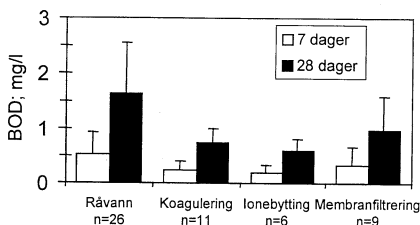
Nedbrytbart organisk stoff

Konsentrasjonene av biologisk nedbrytbart organisk stoff i vannprøvene, målt som biokjemisk oksygenforbruk (BOD), viser klar nedgang som følge av vannbehandlingen (Figur 3). I prosent er imidlertid denne nedgangen lang mindre enn den totale reduksjo-

nen av organisk stoff. Dette viser at det meste som fjernes i vannbehandlingen, er stoff som er tungt nedbrytbart og vil ha liten virkning på mikrobiell vekst og omsetning. Ionebyttet vann oppnådde de laveste BOD-verdiene i denne testen, mens vann som var behandlet med membranfiltrering, i gjennomsnitt hadde omtrent dobbelt så stort biokjemisk oksygenforbruk som ionebyttet vann. For membranfiltrert vann var forskjellene mellom vannverk i BOD-testen mer varierende enn ved andre humusfjerningsmetoder, noe som sees av det store standardavviket på denne søylen i figur 3. Vann som var behandlet med ulike fellingsprosesser, hadde nesten like lave BOD-verdier som ionebyttet vann.

Sammenlignes biokjemisk oksygenforbruk med forbruk av oppløst organisk karbon (BDOC) i flasker som ble inkubert parallelt, finner vi som ventet, en positiv korrelasjon. Imidlertid er denne korrelasjonen statistisk signifikant bare for råvann ($r = 0,53$) og ikke for renvann ($r = 0,40$). Dette resultatet er ikke helt uventet fordi oksygenforbruket avhenger av alle endringer i karbonets oksidasjonstrinn, ikke bare total mineralisering. Råvannsprøvene vil sannsynligvis være mer ensartet i så henseende enn renvann som er influert av ulike renseprosesser. Det er også av betydning at BDOC-verdiene i mange tilfeller er små i forhold til usikkerheten ved BDOC-bestemmelsen, slik at de blir beheftet med stor prosentvis usikkerhet. For de parallelle bestemmelsene av BDOC som ble utført ved Aquateam AS og Folkehelse, var det

en positiv korrelasjon som ikke var statistisk signifikant. AOC-bestemmelsene ved Aquateam gav ikke resultater som korrelerer med BDOC-verdiene.



Figur 3. Biokjemisk oksygenforbruk etter henholdsvis 7 dager og 28 dager i råvanns- og renvannsprøver fra ulike typer behandlingsanlegg. Gjennomsnittsverdier og standardavvik.

Uorganiske komponenter

Vannbehandlingen gjorde at jern- og aluminiumskonsentrasjonene avtok i alle fellingsanleggene med alkalisk filtermasse. De andre fellingsanleggene, som brukte aluminiums-

baserte fellingskjemikalier og nøytrale filtermasser, viste tilfeller både av økning og avtak av aluminiumskonsentrasjonene i renvann sammenlignet med råvann. I fellingsanleggene skjedde det også økning av klorid- eller sulfatkonsentrasjonene, avhengig av hvilke kjemikalier som ble benyttet. I ett av anleggene med alkalisk filtermasse var det betydelige konsentrasjonsøkninger av både klorid og sulfat. Dette anlegget hadde også så høye kalsium- og alkalitetsverdier i renvannet at det kan gi problemer for vannverkets abonnenter. For ionebytteranleggene var det en økning av klorid i renvannet og reduksjon av sulfat- og nitratkonsentrasjonene. Membranfiltrering førte til svak nedgang i konsentrasjonene av de fleste uorganiske ioner. Tabell 2 oppsummerer de endringene som ble påvist i uorganiske vannkvalitetsparametre som følge av humusfjerningen.

Prosess	Fe	Mn	Al	NO ₃	Alk	Cl	SO ₄
alkalisk filter	minker	o	minker	o	øker	øker	*
direktefiltr.	minker	o	*	o	*	*	*
fullrensing	minker	o	o	o	*	o	*
ionebytting	(minker)	o	minker	minker	*	øker	minker
membranfiltrering	minker	o	minker	o	*	(minker)	minker

Prosess	Tot N	Tot P	Ca	Mg	Na	K	Turb	Kond
alkalisk filter	minker	minker	øker	o	*	o	minker	øker
direktefiltr.	(minker)	minker	*	o	*	o	minker	øker
fullrensing	(minker)	minker	*	o	*	o	minker	øker
ionebytting	(minker)	(minker)	*	o	(øker)	o	(minker)	o
membranfiltrering	minker	o	*	(minker)	*	(minker)	minker	o

() liten endring, <50% av råvannskonsentrasjonen

o ingen endring

* variabel endring som skyldes ulike kjemikalier eller andre delprosesser

Tabell 2. Endringer i uorganiske vannkvalitetsparametre som følge av vannbehandling for fjerning av humus.

Kloreringsbiprodukter

I dette prosjektet var det bare seks av de undersøkte vannbehandlingsanleggene som benyttet klogass eller hypokloritt som desinfeksjonsmiddel. Disse benyttet alle så lav dose at fritt klor ikke kunne påvises i vannprøvene som ankom til laboratoriet.

Konsentrasjonene av kloreringsbiprodukter var også svært lave (Tabell 3). Da klor også brukes til rengjøring av membraner, analyserte vi på kloreringsbiprodukter i renvann fra membranfiltreringsanlegg. I disse ble det ikke gjort kvantifiserbare funn.

Vannverk nr.	Prosess	Triklor- metan	Bromdiklor- metan	1,1 diklor- aceton	1,1,1 triklor- aceton	Monoklor- eddisyre	Diklor- eddisyre
1	Alk. filtrering	14	2.2	<1	<1	i.a.	i.a.
2	Direktefiltrering	-	-	-	-	5.1	<1
3	Direktefiltrering	3.5	1.0	-	-	-	8.9
4	Fullrensing	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	<1	5.0
5	Ionebyting	2.0	-	-	<1	<1	13.8
6	Membranfiltrering	6.3	<1	<1	<1	-	6.6

Vannverk nr.	Prosess	Monobrom- eddisyre	Bromklor- eddisyre	Triklor- eddisyre	Dibrom- eddisyre	Bromdiklor- eddisyre
1	Alk. filtrering	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.
2	Direktefiltrering	-	<1	<1	-	-
3	Direktefiltrering	-	<1	2.3	<1	-
4	Fullrensing	<1	1.5	1.1	<1	<1
5	Ionebyting	-	-	2.1	-	-
6	Membranfiltrering	-	<1	1.6	-	-

Tabell 3. Kloreringsbiprodukter i vannverk som benytter klordesinfeksjon av vannet. Konsentrasjoner som µg/l; i.a. = ikke analysert, - = ikke påvist

Konklusjon

Undersøkelsen viser at de forskjellige prosesser som brukes til humusfjerning, fører til ulik kvalitet på produsert renvann. Dette forholdet bør muligens tillegges større vekt ved valg av metode for vannbehandling enn det som har vært gjort hittil. De anleggene som benyttet felling på alkaliske filtermedier, var den gruppen som oppnådde best resultater i denne undersøkelsen. Dette vannet hadde lavt farge-tall, lavt potensiale for mikrobiell ettervekst og lave restverdier av fellingskjemikaliene i behandlet vann. Ett av disse anleggene hadde imidlertid så høye konsentrasjoner av oppløst

kalk, sulfat og klorid i behandlet vann at det kan ha betydning for dannelse av kalkbelegg og korrosjon i kobber-rør. Enkelte anlegg som benytter aluminium i fellingsprosessen, har problemer med å holde jevnt lave verdier av restaluminium i renvannet, selv om de fleste resultatene i denne undersøkelsen var akseptable og langt fra de høye verdiene som har vært påvist i tidligere undersøkelser av norske vannverk (Flaten 1991).

Ved ionebytting er det en andel av det naturlige organiske materialet, bestående av store molekyler, som er vanskelig å fjerne. En stor del av fargen er knyttet til disse store moleky-

lene, og fargefjerningen blir da ikke like effektiv som med andre metoder. Fjerning av oppløst organisk materiale er imidlertid like effektiv med ionebytting som med andre metoder. Det er også verdt å merke seg at ionebyttet vann hadde de laveste BOD-verdiene i denne undersøkelsen, noe som tyder på at det har lite potensial for mikrobiell ettervekst. Ionebytting er også effektivt til å fjerne nitrat.

Membranfiltrering fjerner effektivt både farge og DOC, men den fraksjonen av DOC som ikke fjernes, kan være lett tilgjengelig for mikrobiell omsetning. Vann som var renset med denne metoden hadde de høyeste BOD-verdiene i denne undersøkelsen. I tilfeller der mikrobiell vekst i ledningsnettet fører til problemer, vil vi anbefale at det gjøres nærmere undersøkelser av metodens egnethet før membranfiltrering velges som behandlingsmetode.

Referanser

Charnock, C. og Kjønne, O. 2000. Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon in Norwegian raw and drinking waters. *Water research*, 34: 2629-2642.

Eikebrokk, B., Ødegaard, H., Fløgstad, H., Thorsen, T. og Hem, L. J. 1989. Fjerning av humus fra drikkevann - metoder og muligheter. NTNF's program for drikkevannsforskning. Drikkevannsrapport 30/89.

Flaten, T. P. 1991. A nationwide survey of the chemical composition of drinking water in Norway. *Science of the total environment*, 102: 35-74.

Gjessing, E., Pedersen, M. A., Steiro, C., Røyset, O. og Liltved, H. 2001. Fjerning av NOM - hva skjer med sporelementene? *Vann* 36: 6-15.

Hongve, D., Baann, J., Becher, G. og Lømo, S. 1996. Characterization of humic substances by means of high-performance size exclusion chromatography. *Environment International*, 22, 489-494.

Storhaug, R., Eikebrokk, B., Østerhus, S. W., Fløgstad, H., Thorsen, T. og Hem, L. 1998. Prosessløsninger for fjerning av humus. *Folkehelse vannrapport nr. 98*.