

Institutionen för
vattenförsörjnings- och avloppsteknik

**NATURLIGA ORGANISKA ÄMNEN I
INTEGRERADE VATTENSYSTEM.
EN LITTERATURSTUDIE**

Bela Kaffehr

**Institutionen för
vattenförsörjnings- och avloppsteknik**

ISSN 0280-4026

Nyckelord: Humusämnen, vattensystem, vattenbeskaffenhet, vattenrening.

**NATURLIGA ORGANISKA ÄMNEN I
INTEGRERADE VATTENSYSTEM.
EN LITTERATURSTUDIE**

Bela Kaffehr

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	<u>Sid</u>
1. INLEDNING	1
2. VARFÖR INTEGRERADE VATTENSYSTEM?	3
3. ORGANISKA ÄMNEN I VATTENSYSTEMEN	10
4. HUMUSÄMNEN I VATTEN	18
4.1 Humifieringsprocessen	21
5. HUMUSSUBSTANSER I SUBSYSTEMET VATTENBEHANDLING OCH VATTENDISTRIBUTION	24
5.1 Fraktionering av lösbara organiska ämnen med hjälp av gelkromatografi	26
5.2 Fällning och flockning	27
5.3 Humusämnen som utgångsämnen av organohalogen i dricksvatten	32
5.4 Ozonisering och humussystemet	36
5.4.1 Ozonens reaktion med organiska ämnen i vattnet	37
5.4.1.1 Ozonens inverkan på humusämnenas spektrala adsorptionskoefficient	40
5.4.1.2 Ozonens inverkan på humusämnenas flockningsegenskaper	41
5.4.1.3 Ozonens effekt på humus-systemets molekylviktsfördelning	43
5.4.1.4 Ozonens effekt på polaritet och adsorberbarhet	46
5.4.1.5 Ozonens effekt på haloformbildningspotential	48
5.4.1.6 Ozonens effekt på den biologiska nedbrytbarheten	50
5.5 Filtrering	51
5.5.1 Bio-aktivkolfilter	52
5.5.2 Filtrering med makroporösa jonbytare	56

		<u>Sid</u>
5.6	Naturliga organiska ämnen och deras effekt på distributionsnätet	59
5.6.1	Mikrobiologisk aktivitet i distributionsnätet	60
5.6.2	Korrosion i ledningsnätet	63
6.	NATURLIGA ORGANISKA ÄMNEN OCH AVLOPPSVATTEN- BEHANDLING	69
6.1	Produktbildningsteori	70
7.	NATURLIGA ORGANISKA ÄMNEN I RECIPIENTER	80
7.1	Organisk metallkomplexbildning i naturliga vatten	80
7.1.1	Komplexbildningskapacitet och komplexstabi- litet av ligander i naturliga vatten	84
7.2	Transport av metaller genom naturliga ämnen i vatten	85
7.3	Naturliga organiska ämnen i försurade vatten	91

NATURLIGA ORGANISKA ÄMNEN I INTEGRERADE VATTENSYSTEM

EN LITTERATURSTUDIE

1. INLEDNING

Frågorna kring organiska ämnen i vatten i alla dess förekomstformer har alltid varit ett engagerande problemkomplex inom vattentechniken. De analytiska och definitionsrättsiga svårigheter man brottades med var emellertid genomgående tekniskt hanterliga. Under senare tid har dock bilden komplicerats genom nya, på sätt och vis psykologiska dimensioner. Rädslan eller ångesten för ett okänt antal okända organiska substanser i vattenmiljön, då i första hand i dricksvattnet, har blivit ett stående inslag i debatten. Man talar ibland i detta sammanhang om den "nya katastroflystnaden". Utan att vara infekterad av en sådan psykos, får denna nya, psykologiska dimension ingalunda nonchaleras i det vattentekniska arbetet.

Föreliggande arbete är ett försök att belysa problemet "naturliga organiska ämnen i vatten" med en form av resurstänkande som utgångspunkt. Vattnet betraktas enligt detta synsätt som en enda enhet oberoende av om denna betraktelse är nödvändig eller praktiskt relevant i och för ett aktuellt delproblem. Som ett exempel kan nämnas vattnets återanvändning som återkoppling i vattensystemet. Detta sker på olika nivåer världen runt, från den direkta återanvändningen till bekymmerslöst havsutsläpp. Hanteringen vid återanvändning av vatten, som huvudsakligen avser vattnets organiska föroreningar, kan dock betraktas, oberoende av tekniska lösningar eller praktiska tvångslägen, mera generellt som hushållning med en gemensam resurs.

Litteraturstudien grundas huvudsakligen på utländsk facklitteratur. Denna urvalsprincip ansågs vara fördelaktig för att kunna bevara avstånd till ämnet och undvika ställningstaganden. Ämnet är nämligen kontroversiellt i så motto att de flesta, i och för sig korrekta informationsbitar kan, sammanfattade i olika

system, spegla olika verkligheter. Redan urvalet av informationsbitarna är dock en form av ställningstagande. Meningen var emellertid att enbart registrera olika, ibland motsägande tendenser inom denna del av vattentekniken, utan ställningstaganden, "sine ira et studio"

Arbetet gör inte anspråk på fullständighet, vilket vore praktiskt taget omöjligt med hänsyn till ämnets omfattning. Det är snarare ett försök att infånga nya, i vissa fall inte allmänt tillgängliga aspekter på området. Medvetet utelämnades dessutom problemet med organiska ämnen i grundvatten och i samband med infiltration. De flesta frågor i denna studie kunde belysas med hjälp av vetenskapliga discipliner som kemi, fysik och biologi. Problemkomplexet "grundvatten och infiltration" kan emellertid inte behandlas på ett meningsfullt sätt enbart på dessa grundvalar. Det är nödvändigt att arbetet i detta sammanhang utvidgas till ytterligare kompetensområden som geoteknik och hydrogeologi.

2. VARFÖR INTEGRERADE VATTENSYSTEM?

Beck (1) skriver i sitt arbete om systemanalytiska problemlösningar inom vattenförsörjningen inledningsvis följande: "The application of control and system theory to water quality maintenance has reached a point where the members of that theoretical discipline have a basic understanding of the types of problem involved. One question which can arise now is whether this understanding can be utilized to achieve the practical aims of further development in the field. For it should be a matter of considerable importance that a balance is kept between theoretical and practical progress".

Ovan citerade vill konstruera en systematisk basis "for the treatment of problems of water quality maintenance in a resource sense".

För att alla relevanta detaljfrågor skall inkluderas definierar Beck ett "vattenkvalitetsystem" omfattande följande subsystem:

- a. Vattenbehandling och vattendistribution
- b. Avledning av avloppsvatten och dagvatten
- c. Avloppsvattenbehandling
- d. Vattentäkt (recipient)

Bevarandet av önskvärd vattenkvalitet i en recipient är således bara en länk inom vattenvårdsarbetet i denna bredare mening. Betraktar vi nämligen systemet som en hierarkisk konstruktion, placeras frågorna kring vattenkvaliteten i recipienten på ett sekundärt plan jämfört med dricksvattnets beskaffenhet, eller med vattenkvaliteten i en grundvattentäkt eller i en reservoar. Detta betraktelsesätt innebär dock, även om det är användbart i många sammanhang, i grunden en godtycklig isolering av enstaka subsystem utan att hänsyn tas till den mångsidiga växelverkan inom systemet som helhet.

"Vattenkvalitetssystemet" enligt Beck (2) visas i figur 1. Materieflöden anges med vektorerna v_{ij} ; $i, j=0,1,2,3,4$ och c. "i" anger subsystemet varifrån flödet kommer och "j" det till vilket flödet går. $i=0$ definierar externt tillflöde till systemet och med $j=0$ anges utflöde till systemets omgivning.

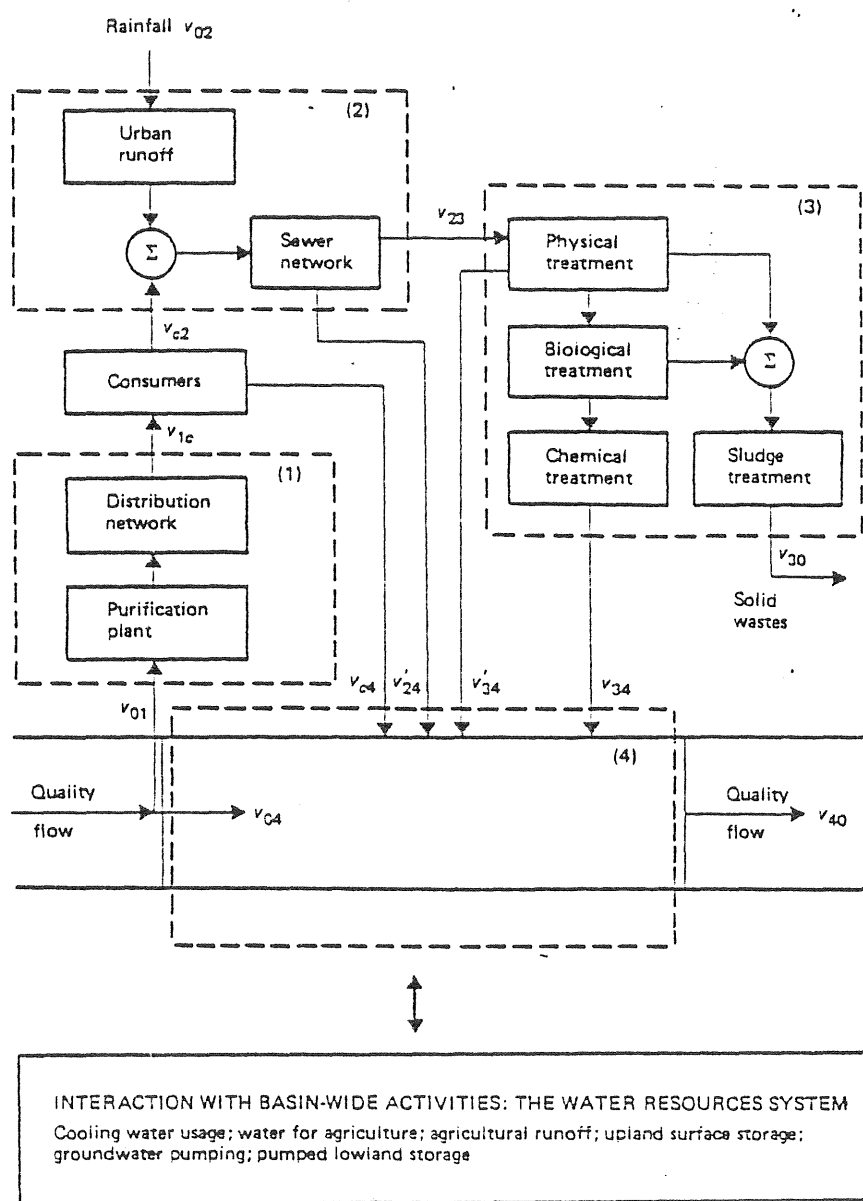


Fig 1. Vattenkvalitetssystem enligt Beck (2).

Nödvändigheten av ovan skisserat systemtänkande är en följd av utveckling och trender inom den globala vattenvården. En del av

de viktigare aspekterna av denna utveckling speglas i den amerikanska Water Pollution Control Federation White Paper (3). Prioriteringarna inom den vattenvårdande verksamheten omskakades tämligen radikalt och en del av de nyuppkomna problemen kunde inte behandlas och lösas effektivt utan nya synsätt hos de ansvariga. Några av dessa problem belyses nedan:

Ökad komplexitet och intensitet vid exploatering av ytvatten-resurser har lett till intressekonflikter men även till kollisioner mellan vattenvårdens olika målsättningar. I första hand var uppgiften den att kommunerna och industrin skulle förses med råvatten av lämplig kvalitet. Insamling och behandling samt deponering av producerat avloppsvatten och avfall hörde i regel till andra administrativa områden, ofta med bristfällig koordination.

De olika aktiviteterna står emellertid i ökande omfattning i växelverkan med varandra. Denna växelverkan kan naturligtvis leda till intressekonflikter mellan olika användare. För att bemästra sådana konflikter blir det i det långa loppet oundvikligt att en enhetlig vattenvårdsorganisation skall utvecklas. I stället för en registrerande och kurativ verksamhet krävs att ett offensivt och preventivt vattenvårdssystem skall etableras.

De nya uppgifterna kan inte tillgodoses enbart på grundval av alldeles för förenklade konventionella modeller, t ex som registrerandet av växelverkan mellan lätt nedbrytbara organiska ämnen och recipientens oxygenhushållning. Det blir oundvikligt att de beslut som fattas skall grundas på en mera nyancerad helhetssyn.

Frågeställningarna och uppgifterna inom vattenvården har under senare år ändrat karaktär. I OECD kunde konstateras år 1979 att vattenkvaliteten i vattendrag och sjöar i de viktigaste industri-länderna har förbättrats generellt (mätt som BOD och suspenderat material). Trots att mängden genererat avfall har ökat, har en ur miljösynpunkt ogynnsam tendens kunnat brytas och ett mer

eller mindre godtagbart tillstånd återställts.

Allt detta har åstadkommit genom en i stort sett defensiv, kurativ strategi. Förbättringen kunde uppnås tack vare ett starkt utbyggt avloppsvattenbehandlingssystem. Framtidsproblemen bör dock angripas med ett mera preventivt arbetssätt, för att förhindra eller bemästra akuta krissituationer till exempel vid tekniskt sammanbrott inom behandlingsleden, vid oljeutsläpp m m. Situation skildras i figur 2 enligt Beck.

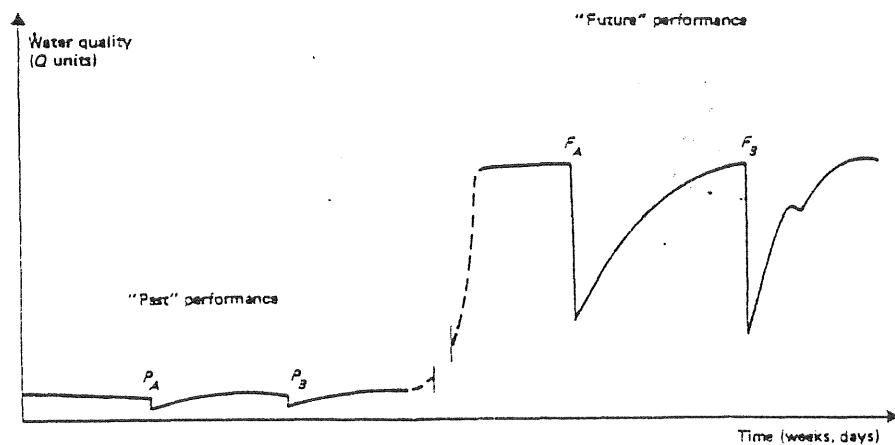


Figure 4. Past (P) and future (F) performance in water quality management, where P_A , P_B , F_A , and F_B represent transient pollution events.

Fig 2. Vattenvårdsåtgärder i relation till recipienten. Ett framtidsperspektiv. Beck (4).

Utbyggnaden av avloppsvattenbehandlingen har medfört förändringar i strategi och målsättning. Ett scenario för övergång från kurativ till preventiv strategi vid anläggningsbygge visas i figur 3. I första fasen ökar utsläppen (ingen utsläppskontroll) och recipientens vattenkvalitet försämras. Målsättningen i detta stadium bör vara att en samhällig utsläppsreglering införs vilket i sin tur medför en ökning av anläggningskapaciteten. Dessa åtgärder leder till en långsam kvalitetsförbättring i recipienten. Denna utbyggnadsfas, fas II, beskrivs ofta i termer som kapacitet, utbyggnadsprocent- eller volym. Framtidsutvecklingen kan kanske beskrivas som fas III. Man ökar kravet på avloppsvattenbehandlingen, dock utan att öka kapaciteten.

Uppgiften därvid blir att tillämpa nya tekniska lösningar vid befintliga anläggningar för att dessa vid oförändrad kapacitet skulle kunna möta nya och skärpta krav vid utsläppskontrollen.

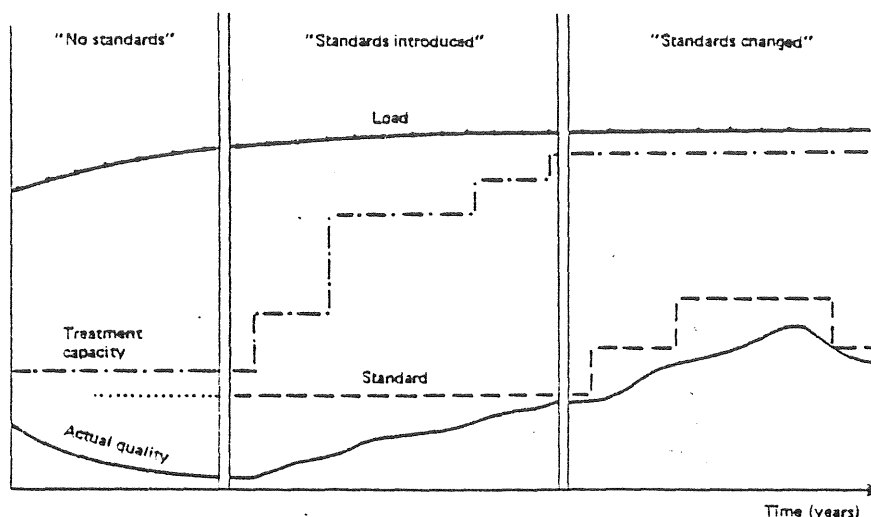


Figure 5. A scenario for long-term changes in total potential pollution load before treatment, treatment capacity, standards, and actual water quality in a developed river basin, where — shows the total potential load before treatment; — · — the treatment capacity; — — the standard, and — the actual quality.

Fig 3. Avloppsvattenbehandling och recipientskydd. Ett framtidsperspektiv. Beck (4).

Kraven för kontroll av utsläppen har blivit mer nyanserade. Utsläppskontrollen blir inte enbart strängare och sätter nya föroreningstyper i fokus, utan även den analytiska instrumenteringen och registreringen utvecklas vilket gör det möjligt att kunna bestämma fler parametrar och registrera dessa med högre frekvens. Utsläppskontrollen följer med denna tekniska utveckling. I andra situationer förblir utsläppskraven kanske oförändrade, men möjligheterna till att möta dessa förändras radikalt. Som ett exempel visas i figur 4 utvecklingen av nitrat kontaminationen i brittiska vattendrag under de senaste 15 åren. Under denna period ökade nitratkoncentrationen kontinuerligt. De tre viktigaste nitratkällorna är avloppsvattenutsläpp, grund- och dagvatten från jordbruksområden. Vid traditionell betraktelse, alltså enligt uppdelningsprincipen punktutsläpp och diffusa föroreningskällor, kan situationen inte tolkas. Gör man däremot en indelning efter direkt - resp indirekt nitrattillförsel,

varvid dag- och avloppsvatten betraktas som direkt, grundvatten som indirekt föroreningskälla, kan andra slutsatser dras. Gränsvärdet kommer visserligen att överskridas på grund av den höga frekvensvariationen (dygns- och säsongsvariationer) hos det direkt tillförda nitrattillflödet. Orsaken är dock i själva verket den höga bastillförseln av nitrat via grundvattnet, d v s indirekt genom jordbrukets övergödning. Det bör betonas, att responstiden i detta grundvattensystem är tämligen lång, uppskattningsvis 10-20 år. Den observerade nitrattillförseln speglar således orsaker 10-20 år tillbaka i tiden. Detta innebär desto värre, att de åtgärder som vidtages och deras positiva effekter bör betraktas i liknande tidsperspektiv.

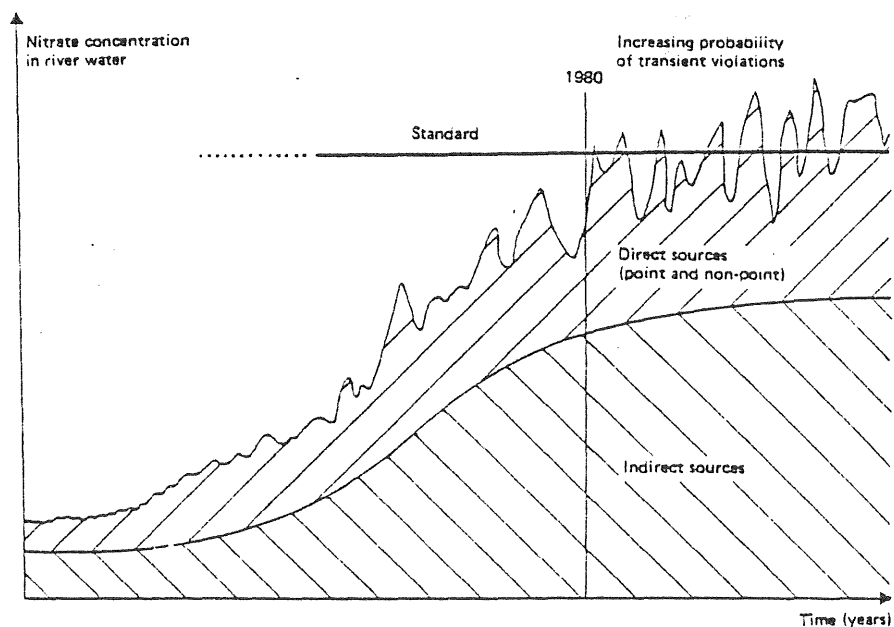


Figure 6. Long- and short-term changes in river nitrate-nitrogen concentration, showing the increasing probability of transient violations.

Fig 4. Utveckling av nitrat kontamination i en recipient. Beck (4).

Det ekonomiska klimatet har ändrats i och med oljekrisen. På sextiotalet och i början av sjuttiotalet byggdes energi-intensiva anläggningar. Dessa intensiva processer reducerade markbehovet och utan att minska kapital- och driftskostnaderna ökade anläggningarnas kapacitet. Oljekrisen är 1973 innebar ett definitivt avbräck i denna trend. Konstruktioner av energi-in-

tensiva avloppsreningsanläggningar minskade betydligt, bl a i USA, medan själva byggandet, på grund av en ca 10 årig tidsförskjutning, nådde sitt maximum. Denna situation visas i figur 5. Snabbare reagerade driftskostnaderna på oljekrisen. Före 1973 var driftskostnaderna ej signifikanta för anläggningsbyggandet; de utgjorde ca 3% av kapitalkostnaden. Efter 1973 förändrades läget i USA radikalt. Efter i medeltal 6,1 års drift överskred driftskostnaderna amorteringen (4).

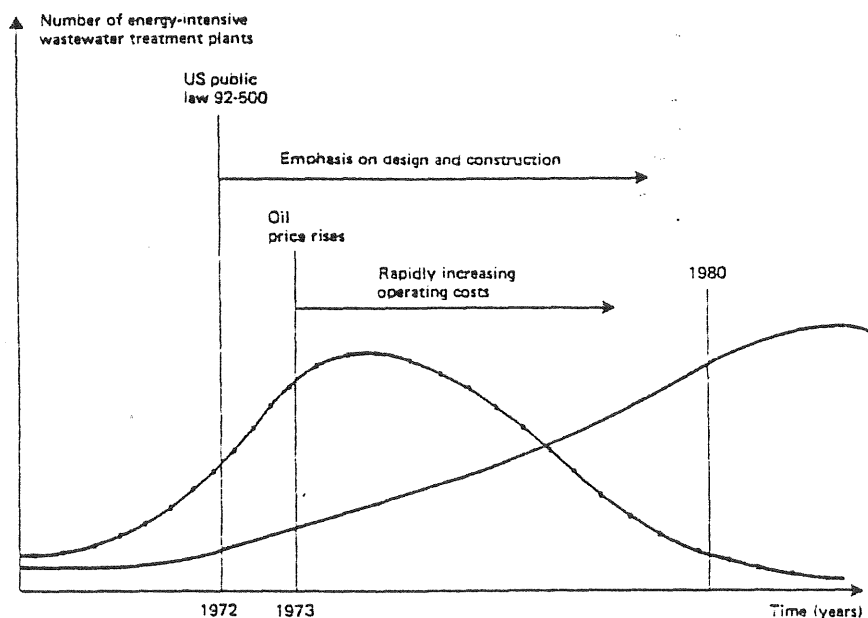


Figure 7. A scenario for the number of energy-intensive wastewater treatment plants at design stage (—) and at commissioning stage (- -).

Fig 5. Byggandet av energi-intensiva avloppsvattenanläggningar i USA. Beck (4).

"Nothing remains constant with time. We are at a pivotal point in developing and applying operational water quality management" avslutas rapporten (5). Det är otvivelaktigt, att sambehandlingen av de olika subsystemen i växelverkan och den djupare förståelsen av samspelet inom ett utvidgat vattenresurssystem, är en viktig karakteristik av en vändpunkt i vattenvårdens utveckling.

3. ORGANISKA ÄMNEN I VATTENSYSTEMEN

För att kunna kvantifiera vattnets beskaffenhet, oberoende om det är naturrent grundvatten eller avloppsvatten, eller vilket vatten som helst, är man alltid beroende av hur termen "organiska ämnen" är definierad och vilken analytisk parameter som står till förfogande. Från början använde man sig av indirekta oxidationsmetoder och genom denna analysteknik erhöles summaparametrar såsom BOD, KMnO_4 -förbrukning samt i ett något senare skede COD, Masselli J.W., Masselli N.W. och Burford (6), Pilkington och Swinton (7), Becker (8), Malz (9), Zauke (10) och andra.

Andra summaparametrar, som Total Organic Carbon (TOC) och Dissolved Organic Carbon (DOC) relateras till halten organiskt kol, vilken kan bestämmas direkt. Förutom de analytiska problem och frågeställningar, som dessa mätmetoder är mer eller mindre behäftade med, är fortfarande tolkningsfrågan det mest besvärande. Till synes kunde ett analytiskt korrekt bestämt TOC- eller DOC-värde betraktas som ett objektiva måttal av halten organiska ämnen i det ifrågavarande vattnet. Det bör emellertid betänkas, att även om kolhalten är karakteristisk för en organisk förening, är ämnena i vattnet inte stökiometriskt identifierade och således bara statistiskt tolkade vid utvärderingen.

I alla avseenden ospecifik, dock en väl användbar metod är i vissa sammanhang spektrofotometrisk karakterisering av organiska ämnen i olika vattentyper, i första hand inom UV-området, Wedgwood (11), Hoather (12), Dornbush och Ryckman (13), Briggs och Melbourne (14), Mrkva (15-16), Armstrong och Boalch (17), Ogura och Hanya (18-19) samt Foster och Morris (20-23). Det är högst sannolikt att i den närmaste framtiden bör man nöja sig med, att genom ett antal hjälp-parametrar försöka karakterisera huvudparten av "vattnets" organiska komponenter.

En stor del av den organiska massan i vattnet är ej identifierad. Genom insats med avancerad analytisk teknik, gaskromatografi-masspektrometri i första hand, kunde Ishiwatari et al (24) i

Tamagawasjövatten (Japan) identifiera 50-70 % av de organiska ämnena. Det visade sig i denna undersökning att 70-80 % av dessa organiska ämnen hade högre nominell molekylvikt än 500. En i stort sett liknande bild presenteras av Stevens (25). Av figur 6 framgår, att den organiska "massan" domineras av s k naturliga organiska ämnen med nominell molekylvikt mellan 500-50000. Definieringen av "naturliga" resp "syntetiska" organiska ämnen är i detta sammanhang naturligtvis alltid något godtycklig. Människan påverkar indirekt de naturliga ämnenas kretslopp i stor omfattning. Accelererad eutrofiering i vattendrag, påverkad av människan, eller hämmad biologisk produktion i försurade sjöar är bara två välkända exempel.

Uppmärksamheten är riktad mot den lågmolekylära sektorn som relativt sett är liten. Denna omfattar huvudsakligen syntetiska ämnen i mycket låga koncentrationer. Det finns flera anledningar till denna utveckling. En del av dessa organiska spårämnen, identifierade eller beskrivna med hjälp av gruppparametrar, är bevisligen mutagena eller de utgör en potentiell riskfaktor för vattnets ekosystem vilket inkluderar även människan som vattenkonsument. Å andra sidan blev dessa organiska ämnen i ökande grad tillgängliga för den snabbt utvecklade mikroanalytiska tekniken. Det kan inte förnekas, att dessa parallella trender bidrog på ett avgörande sätt till den relativt höga forskningsintensiteten på detta område.

En mångsidig tillämpbar metod för att karakterisera vattnets lågmolekylära organiska komponenter mera allmänt, är att framställa en "organisk profil" för vattnet. I regel är det gaskromatogram med FID-indikering. Genom att utvärdera detta gaskromatografiska "fingeravtryck" visuellt, kan värdefulla informationer fås t ex om en recipients status och dess förändringar i ett visst tidsintervall, om olika processers effektivitet med avseende på borttagning av organiska spårämnen o s v.

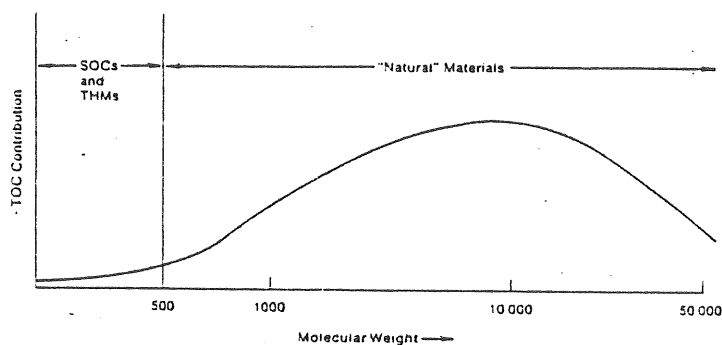


Figure 1. Spectrum of organics distribution by molecular weight

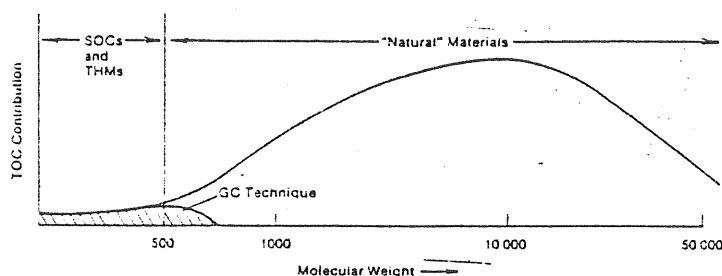


Figure 3. Area of organics spectrum amenable to gas chromatographic analysis

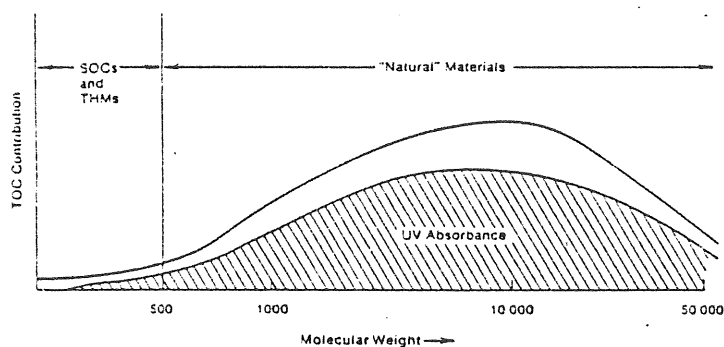


Figure 2. Area of organics spectrum measured by UV absorbance

Fig 6. Molekylviktsfördelning av organiska ämnen i naturliga vatten enligt Stevens (25). Gaskromatografisk och spektrofotometrisk detektion.

Popalisky och Pogge (26), Suffet (27), Glaser, Silver och Suffet (28), Van Rensburg, Van Rossum och Hattingh (29) och Van Rensburg, Hassett, Theron och Wiechers (30). Några exempel visas i figur 7 och 8.

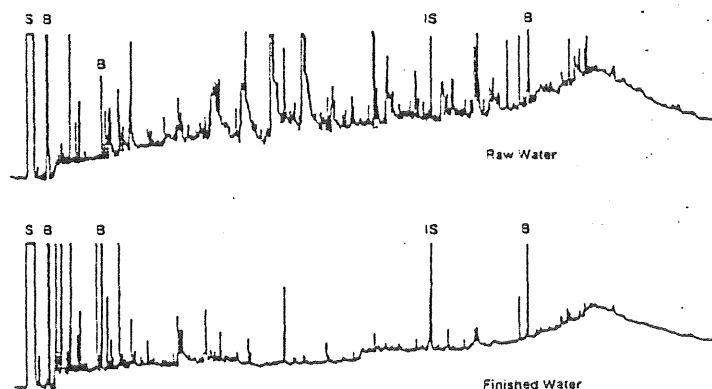


Figure 6. Organics removal from a Mississippi River source through the total treatment process (12/79)

Fig 7. Borttagning av organiska ämnen vid vattenreningsprocessen (Mississippi River) enligt Stevens (25). Gaskromatogram.

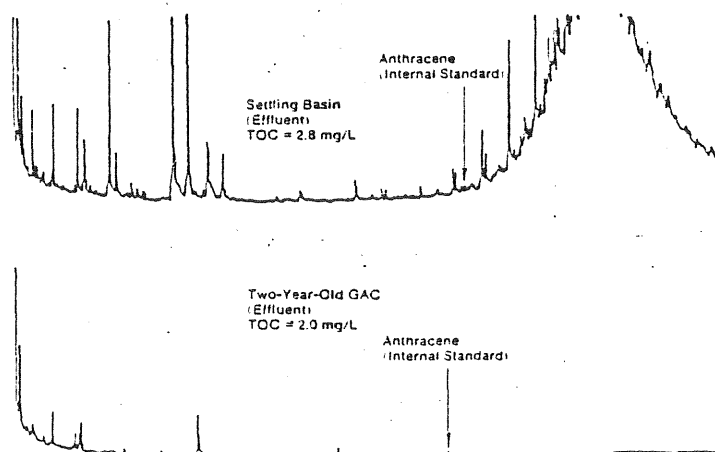


Figure 8. Organics removal from a lake water source through the GAC process (5/78)

Fig 8. Borttagning av organiska ämnen genom aktivkolbehandling enligt Stevens (25). Gaskromatogram.

Idealiska tillämpningsområden för "fingerprint"-metoden på gas- resp HPL-kromatografisk basis blev identifikationen av olja- resp oljeproduktutsläpp i marin miljö. Morel och Courtot (31), Ducreux, Boulet, Petroff och Roussel (32), Hajibrahim (33), Tanacredi (34). Exempel på "olja-fingeravtryck" visas i figur 9 och 10.

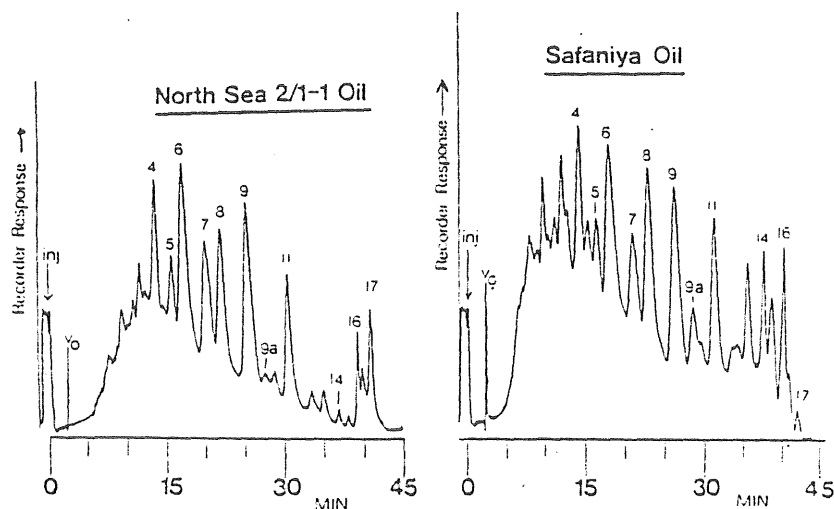


FIGURE 4 HPLC fingerprints of the petroporphyrins obtained from a North Sea and a Saudi Arabian (Safaniya) oil.

Fig 9. HPLC-fingerprint av petroporfyrier enligt Hajibrahim (33).

Det finns gott om försök på vidareutvecklingen av de gaskromatografiska mätmetoderna, i första hand i kombination med masspektrometri, för att i möjligaste mån identifiera komponenterna inom det gaskromatografiska fingeravtrycket. Garrison och Pellizari (35), Haberer och Schredelseker (36), Coutts, Hargesheimer och Pasutto (37), Coutts, Hargesheimer, Pasutto och Baker (38), Urano, Ogura och Wada (39), Can Test Limited, Vancouver (40), Merz, Neu och Panzel (41).

Analystekniken för organiska spårämnen utvecklades emellertid i första hand i samband med konkreta frågeställningar och inriktades på ämnesgrupper som var en bevisad eller potentiell riskfaktor för vattenförsörjningen. Bland dessa ämnesgrupper bör nämnas mineralolja samt oljeprodukter, fenoler och fenolderivat, detergent och komplexbildare, polycykliska aromater (PCA), aromatiska aminer, klorerade kolväten och PCB, biocider, och nyligen haloformer.

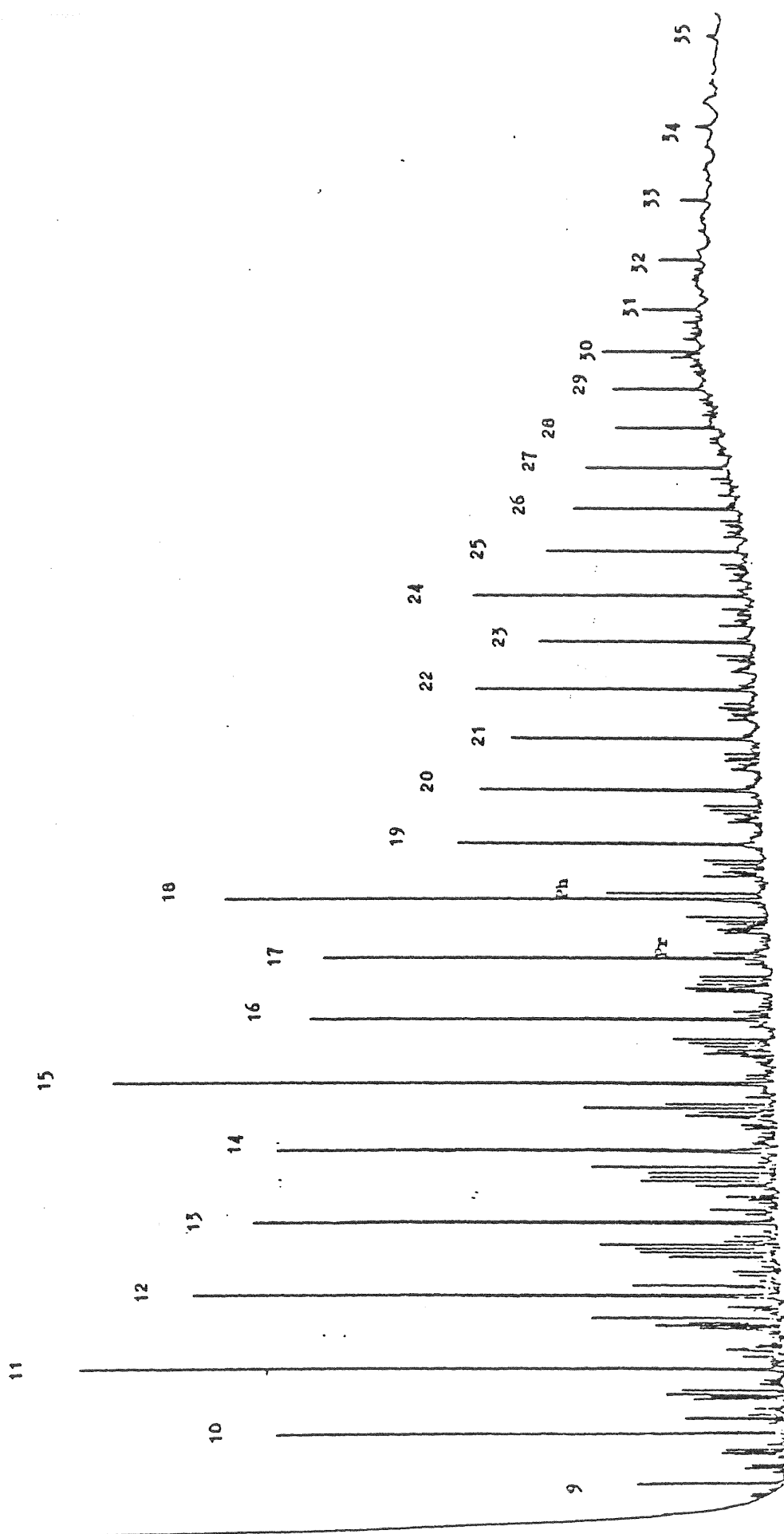


Fig 10. GC-fingerprint av paraffin fraktion. "Arabian Light" råolja (Amoco-Cadiz) enligt Morel och Courtot (31).

Litteraturen - analytisk-kemisk, toxikologisk eller miljöteknisk - är mycket omfattande beträffande ovan. diskuterade organiska spårämnen. Detta ligger dock utanför denna litteraturstudies ramar. Det bör emellertid påpekas att de flesta naturliga organiska ämnen med relativt sett högre molekylvikter i regel är precursorer för haloformer av olika slag, vidare betraktas dessa ämnen oftast som komplexbildare och därigenom är av stor betydelse för metalljonernas transport i de olika vattensystemen.

De naturliga organiska ämnen i vatten utgörs huvudsakligen av lignin- resp ligninprodukter, garvämmen och humus-substanser (42). Lignin är den viktigaste bland de naturliga polymererna. Strukturen är mycket komplicerad och hos de i vatten förekommande former fortfarande inte helt klarlagd (43). Pearl (44) definierar ligninet som växternas inkrustationsmaterial uppbyggd av methoxy- och hydroxy-phenylpropan enheter. Det hydrolyseras inte av syror, är däremot lätt oxyderbart och löser sig i varma alkali- resp vätesulfitlösningar (45).

Garvämnena är antingen garvsyrapolymerer bundna till kolhydrat-rester (hydrolyserbara tanniner) eller polymera flavonoider (kondenserade tanniner). Hur pass nära dessa naturliga ämnen egentligen står till sina syntetiska motstycken garvsyra resp ligninsulfonsyra, är inte riktigt klarlagt än.

Humus- och fulvosyrorna är de mest utbreddt förekommande nedbrytningsprodukterna av växtmaterial. De kan påvisas praktiskt taget överallt, i mark, i vatten, i sediment och andra avlagringar. Humusämnena förekommer som amorfa, gula, bruna eller svartfärgade, hydrofila, polydispersa substanser. Den nominella molekylvikten uppgår till 10000, reps till 10000-300000. Formellt kan dessa ämnen definieras efter sin löslighet. Humussyran definieras således som den fraktion av organiska ämnen vilken är lösbar vid pH 9 och olösbar vid pH 2, fulvosyran, som är lösbar vid både pH 9 och pH 2 (46).

På grund av denna definition är det möjligt att bestämma humus- resp fulvosyrakoncentrationen i vatten genom DOC-mätning vid de respektive pH-värdena (47), dock under den förutsättningen att andra lösbara organiska ämnen inte förekommer i vattnet. Garv- ämnen och lignin analyseras enligt volfram-fosformolybdensyra-metoden (48). Reaktionen är inte specifik eftersom även vissa andra reducerande organiska substanser reagerar på ett liknande sätt.

Eberle (49, 50) har utarbetat ett extraktionsförfarande för humus- resp ligninsyra, där själva bestämningen sker genom UV-spektrometri eller genom potentiometrisk titrering (51).

Analys av ovannämnda naturliga organiska syror grundas emellertid fortfarande på utvärdering av vattnets UV-spektrum (52-56).

Dessa metoder men även vissa andra mera strukturellt inriktade metoder som t ex användandet av differential-puls-polarografi (57) bör betraktas som empiriska, indirekta mätförfaranden, eftersom de kvantifierar en relativt stor och mycket komplicerad ämnesgrupp, vilkens definition och kvalitativa karakteristik fortfarande är omstridd (58).

4. HUMUSÄMNEN I VATTEN

På grund av sin komplexitet och sin nyckelroll som nedbrytningsprodukter från växter är humusämnenas särbehandling väl motiverad. "What is humic acid?" frågar Steelink (59) och denna frågeställning själv är betecknande för problemkomplexet humusämnen. Behovet av en generell, i sina vetenskapliga grunder fast förankrad, sammanfattande framställning av humusämnen är nämligen betydligt större än behovet av klargöranden i tekniska detaljfrågor. Beträffande allmän karakterisering förekommer hos de flesta naturliga organiska ämnen i regel inga tvivel, för humussubstanserna däremot gäller fortfarande den omstridda definitionsfrågan, vad är humusämnen egentligen. Denna tveksamhet drivs hos Fuchsmann (60) till sin spets, när han konstaterar att humusämnen och humussyran är bara abstraktioner vilka definieras genom preparationssättet vid framställningen. De är bara termer utan möjlighet att identifiera genom exakta kemiska kriterier. För att vederlägga en sådan negativ attityd är det nödvändigt att fastställa entydliga skiljemärken för humussyran och för dess förstadier. Detta får inte påverkas av sakförhållandena att ovidkommande preparationsteknik av humusämnen kan leda till deras irreversibla förändring, i vissa fall till och med till bildning av sekundära produkter. På grund av humusämnenas reaktionströghet (med undantag av vissa saltbildningsreaktioner) är det vidare nödvändigt att någon form av reaktionstidsrelaterade parametrar införs vid humifieringsprocessens karakterisering, som humifieringsgrad, stabilitet etc. Det blir alltmer tydligt att systemet humussubstanser utgör ett gränsfall men samtidigt en utmaning för en rad vetenskapliga discipliner som kemi, fysik, biologi exempelvis.

Det var Berzelius (61) som första gången behandlade humusämnen som naturämne. Sedan dess har många forskare ägnat sig åt humusproblematiken, inte minst på grund av att den odlade markens fruktbarhet tillskrevs just humusämnen. Hoppe-Seyler (62), Oden (63), Eller (64), Waksman (65), Flaig (66), Schnitzer (67), Gjessing (69) och Ziechman (69) för att bara nämna några.

Humusämnen är ett system av oenhetliga, högmolekylära, färgade naturliga ämnen med en del aromatiska strukturer. De bildas huvudsakligen i marken, dock även post mortem i växtorgan och i fekalier. Schnitzer (70), Sequi (71-74), Scheffer (75), Babel (76) och Khan (77). Som system definieras i detta sammanhang en hopsamling av analoga substanser (t ex humusämnen) bland vilka olika bindningskrafter (storleksordning 1-10 kcal/mol) verkar. Dessa krafter betingar - tidsmässigt och steriskt - avhängigheter och växelverkan och de medför att yttre påverkan på någon av fraktionerna påverkar även systemet som helhet. Systemet betraktas som slutet, om varken till- eller avflöde av systemimmanenta substrat förekommer.

Humusämnena kan vidare inordnas i ett system av högmolekylära naturämnen enligt tabell 1. (78). Uppkomsten av grupp 1. i detta system sker i vegetabila eller animaliska celler, beroende av cellstruktur, enzymer, membraner, energirika komponenter, transportfenomen etc, vilket gäller delvis även för lignin och melanin i grupp 2. men inte för humussystemet. I motsats till de övriga organiska ämnen i detta system tilldelas humusämnena ingen specifik fysiologisk funktion i den levande organismen. Denna speciella ställning bland de naturliga organiska ämnena kan, åtminstone delvis, förklaras med humifieringens generalitet i naturen. Praktiskt taget alla organiska ämnen i marken, med bara några få undantag, är underkastade humifieringsprocessen, vars omfång är jämförbart endast med fotosyntesen. Denna generalitet visar humussystemets särställning i naturen och förklarar att de traditionella strukturtermerna som t ex monomera, oligomera, byggstenar och andra inte är tillämpbara för att karaktärisera denna ämnesgrupp. Större och mer allmän giltighet kan däremot tillskrivas till systemets energetiska status och elektronfördelning. Ziechman (79-80), Wakil (81), Sube (82). På grund av detta betraktelsesätt är humusämnenas dubbelkaraktär lättare att förklara. Humussystemet är en spegelbild av naturämnenas status vid en viss fas av humifieringsprocessen. Denna bild omfattar både utgångsläget och miljöbetingelserna. Spektrat av organiska ämnen, vilka ingår i processen, är således i det

närmaste heltäckande. Reaktionsmekanismerna däremot kan beskrivas enligt ett relativt enhetligt mönster. Dessa reaktioner leder till att vid framskridande humifiering ökar systemets termodynamiska stabilitet, vilket kan visas entydigt genom kalorimetriska mätningar. (83). Humussystemet omfattar emellertid fortfarande utgångsämnen eller strukturelementen av dessa ämnen i varierande omfattning. Dessa strukturelement innehåller bindningar av inom vida gränser skiftande slag.

Tabell 1. Klassificering av högmolekylära naturliga organiska ämnen enligt Ziechmann (78).

Tab. 1: Zur Einteilung hoch- bzw. höhermolekularer Naturstoffe Classification of high molecular natural substances	
I	Naturstoffe mit reproduzierbaren Strukturformeln - Bauformeln
I.1	n i c h t a r o m a t i s c h z.B. Fette (Fettsäuren und Abkömmlingen), Wachse, Phosphatide, Kohlenhydrate, Peptide - Proteine*), Proteide, (Poly-)Isoprenabkömmlinge, Steroide
I.2	a r o m a t i s c h b z w. h e t e r o c y c l i s c h z.B. Phenolderivate, Anthocyane, Cumarine, Flavone, usw. Pyrrolabkömmlinge (Porphyrin-Farbstoffe) Alkaloide**)
II	aromatische Naturstoffe mit (allenfalls) reproduzierbaren Strukturmerkmalen Melanine gebildet in tierischen Zellen Lignine in pflanzlichen Zellen Huminstoffe im Boden

*) vom Vorkommen aromatischer Aminosäuren wird hier abgesehen

**) von Alkaloiden mit nichtheterocyclischem Stickstoff sei hier abgesehen.

Elektronfördelningen i dessa bindningar och möjligheterna till elektronövergångar i samband med lämpliga reaktionspartner speglar systemets andra ansikte, en reaktivitet av i vissa fall oväntad intensitet. Att t ex extraktionen av humusämnen i alkalisk miljö kan leda till en så omfattande fragmentering att själva extraktionsprocessen, existensen av dess produkter, såsom fulvonsyra, kan ifrågasättas, är bara ett bevis på systemets

partiella reaktivitet. Men även humusämnenas komplexbildande kapacitet kan tolkas på grund av systemets elektronfördelningsrelationer.

4.1 Humifieringsprocessen

Humusbildningen anses vara knuten huvudsakligen till biologiska och kemiska reaktioner i marklagret. Det finns observationer som pekar på att pre-formerna av humus inte bildas från de ursprungligen närvarande aromaterna, utan från dess fragment efter en viss partiell biologisk nedbrytning. Själva humifieringen kan beskrivas genom tre efterföljande, men i regel på varandra överlappande reaktionsfaser.

- a. elektrofilt angrepp på aromater med radikalbildning genom "elektronförlust"
- b. inkorporering av icke-humussubstanser och deras "inslussning" i humifieringsprocessen, konformationsfas
- c. bildning av ett humussystem

Bildningen av radikaliserbara aromater från naturämnen kan ske på två, i vissa fall parallella reaktionsvägar, via shikimi-syra och/eller polyketider enligt figur 11. En modell med radikalbildning som initialfas har visats av Scheffer (84) vid framställning av syntetiskt humus. Rex (85) kunde identifiera fria radikaler i naturliga humusämnen med hjälp av elektro-spin-resonans-analys (ESR). Även andra författaren har analyserat naturliga humussubstanser med avseende på fria radikaler, (86, 87).

Konformationsfasen (conformare=anpassa, assimilera) representerar inkorporeringen av icke-humusämnen, organiska och oorganiska - i humus-matrisen. Dessa komplexbildningar svarar för humusämnenas flesta naturliga funktioner.

präglas av sina respektive ursrungsarter och det kan genom vissa karakteristiska egenskaper (t ex genom E-acceptor-donator-verkan) förmedla "informationer" mellan de aktuella ekosystemen.

Även om beskaffenheten av humus-systemen, och i synnerhet hos humusämnena i vattenmiljö, är långtifrån klarlagd, kan det anses vara berättigat att betrakta de naturliga organiska ämnena i olika vattensystem som delar av ett humussystem.

5. HUMUSSUBSTANSER I SUBSYSTEMET VATTENBEHANDLING OCH VATTENDISTRIBUTION

Det är vattenförsörjningens målsättning och skyldighet att leverera dricksvatten av god kvalitet till konsumenten. Det kan vidare anses vara självklart att denna skyldighet inte kan tillgodogöras enbart genom att tillverka dricksvatten av tillräckligt god kvalitet utan hänsyn bör tas även till eventuella kvalitetsförändringar under vattendistributionen. Dricksvattnets beskaffenhet bör bedömas vid konsumentens tappkran. Ytterligare komplikationer är att vänta vid definieringen av "tillräckligt god kvalitet". Att förtäring av dricksvatten inte får utsätta konsumenten för hälsorisker tycks kanske vara en självklarhet, det räcker dock inte till att entydligt definiera beskaffenheten hos dricksvatten av tillräckligt god kvalitet.

Jämför man lagstiftningen och de respektiva vattenkvalitetsstandarderna internationellt (90), finner man att halten av naturliga organiska ämnen inte alltid definieras indirekt i dessa normer. Parametrar som oxiderbarhet, permanganatförbrukning och andra står visserligen i samband med halten organiska ämnen i vattnet, dessa beskriver dock inte entydigt denna ämnesgrupp. Andra mätvärden som färg, lukt eller järnhalt, eller t o m koncentrationen av haloformer speglar vissa konsekvenser av naturliga organiska ämnens förekomst i vattnet. Sådana parametrar representerar dock oftast bara delasppekter av den totala bilden.

I följande skall humus-systemets effekter på vattenbehandling och distribution belysas under antagandet att detta är representativt för de naturliga organiska ämnena för övrigt.

Som en möjlig infallsvinkel kan Tambo:s betraktelsesätt diskuteras (91). Kontamination och efterföljande behandling av vatten definieras av Tambo enligt följande: "Cycles of water and other materials have their own pass route through our biosphere. If both cycles conjugate in a water body and flux of a material is

too high in comparison with water flux, pollution occurs. Therefore, the remedy of water pollution is achieved by partial or entire diversion of the material flux from the water cycle by separation mechanisms. Thence, separation of soluble and suspended matters from water plays the main part in water quality control operation".

"... Thereafter, an outline for evaluation of treatability can be proposed as follows. For coarser impurities of larger particle size than a few milimicrons, the driving force for the separation is considered to be physical. Then, the treatment depends mainly upon the size and its physical characters. The smaller the size of the impurities, the more the chemical properties are important. In the colloidal suspensions, surface chemical (physico-chemical) characters are important as the driving factors of the separation. For soluble matters, the difference of chemical characters such as solubility is used as a driving factor for the separation. Therefore, an evaluation of the treatability and the synthesis of the treatment processes may be performed by the superposition of two such guidelines as impurity size distribution and chemical property of the impurities".

Ett schema av vattenföroreningarnas storleksfördelning och dess processmässiga konsekvenser enligt Tambo framställs i figur 12.

För att klassificera de organiska ämnena m a p "molekylstorlek" använder sig Tambo av gelkromatografi. Som kvalitets-index används kemiska parametrar som TOC, COD, UV-adsorbans och elektrisk ledningsförmåga. En vattenkvalitetsmatris kan därvid uppsättas genom att använda fraktionsnummer eller fraktionsvolym som kolumn och kvalitetsindexet som rad i matrisen enligt figur 13. Användes i kvalitetsindexet den procentuella borttagningsgraden istället för koncentrationstermen, kallas matrisen för kvalitetskonversionsmatris.

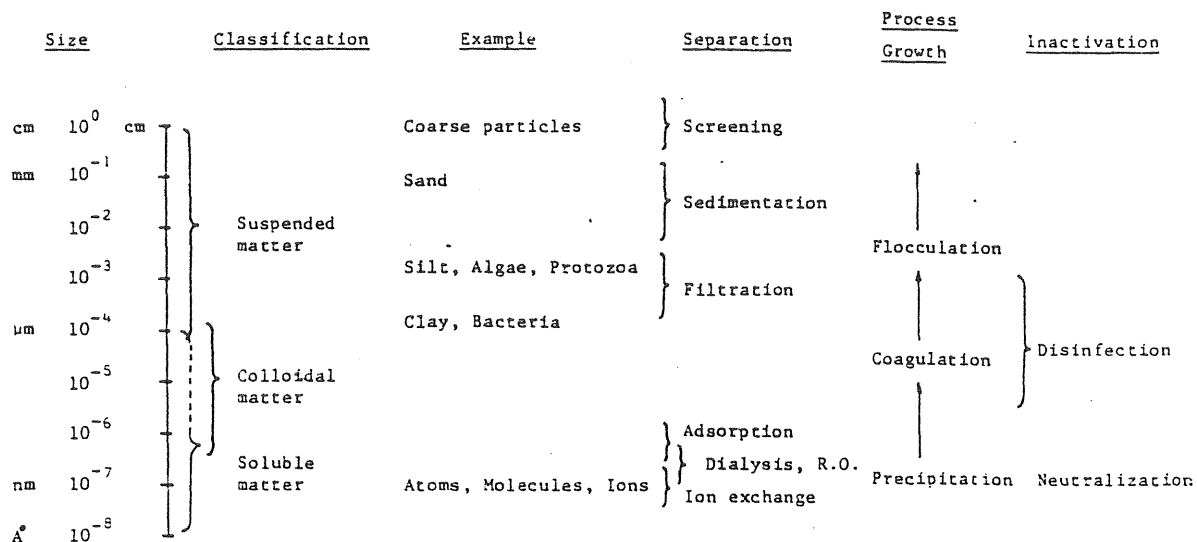


Fig. 1. Process selection chart by impurity size.

Fig 12. Klassificering av vattnets föroreningar enligt Tambo (91).

Scale factor $\rightarrow$

$i \backslash j$	1	2	.	.	.	$m-1$	m
1	C_{11}	C_{12}	.	.	.	.	C_{1m}
2	C_{21}						
.	.						
.	.		C_{ij}				
.							
.							
.							
$n-1$							
n	C_{n1}						C_{nm}

$\rightarrow$ row
 $\downarrow$ column

Fig. 3. Water quality matrix.

Fig 13. Vattenkvalitetsmatris enligt Tambo (91).

5.1 Fraktionering av lösbara organiska ämnen med hjälp av gelkromatografi

En klassificering av lösta organiska ämnen m a p deras molekylvikt kan genomföras dels genom att utnyttja skillnaderna i komponenternas sedimenteringshastighet (ultracentrifugering) dels på grundval av molekylernas olika storlek och steriska

förhållanden. Det bör betonas att molekylernas steriska förhållanden är lika viktiga i detta sammanhang som själva storleken, därför kan i de flesta fall enbart en nominell molekylvikt anges. Bland analysmetoderna för den andra gruppen kan molekylsiktare av olika slag (t ex zeoliter) användas, dialysmetoder, elektrofores och filtrering med homogena geler kan också utnyttjas.

Gelfiltrering eller på engelska "exclusion chromatography" är den vanligaste fraktioneringsmetoden för vattentekniska analyser, men även andra förfaranden kan utnyttjas, som t ex utlrafiltrering, Chian E.S.K (92), Manka och Rebhun (93), eller dialys, Gilbert (94).

Gelfiltreringstekniken utvecklades snabbt efter att Sephadex, en dextrangel (Pharmacia AB Uppsala) introducerades år 1959, Porath (95), Gelotte (96), Granath och Flodin (97), Flodin (98), Laurent och Killander (99) och andra.

Gelkromatografin intar en särställning bland andra kromatografiska tekniker genom att koncentrationerna i mobil- resp stationär fas är de samma under kromatograferingsförloppet. Separeringen styrs vid gelkromatografering av diffusionshastighetskillnader hos komponenterna vilka skall avskiljas. En omedelbar följd av detta blir att gelkromatografin resulterar i en "omvänd" fraktionsföljd varvid den nominella molekylvikten minskar med framskridande eluering (100).

Vid vattentekniska undersökningar och i synnerhet vid studier av humusämnen i naturliga vatten, lanserades metoden av Gjessing (101) och har använts som fraktioneringsmetod både vid studium av yt- och grundvatten och avloppsvatten.

5.2 Fällning och flockning

Humusämnenas effekter på flockning kan behandlas utifrån två, något annorlunda utgångspunkter. Man kan nämligen ställa frågan,

hur dessa ämnen påverkar fällningsprocessen, eller, hur humusämnena kan elimineras genom fällning och flockning. Skillnaden vid frågeställningen blir emellertid skenbar, om humusämnena definieras som humussystem enligt kapitel 4 och om alla naturliga organiska ämnen bedöms tillhöra detta humussystem.

Vid vattenbehandling konfronteras man oftast med problemet humusvatten, då vattentäckten utgörs av myrvatten. Ett sådant humushaltigt grundvatten är i vissa regioner den enda vattenresurs som finns att tillgå. Alla eventuellt tillgängliga vattendrag i dessa områden har i regel samma besvärliga beskaffenhet. Denna vattentyp karakteriseras oftast av höga färg- och grumlighetsvärden, hög kaliumpermanganatförbrukning och järnhalt, metallisk smak och moddig lukt, samt i regel låga pH-värden.

Omfattande undersökningar har utförts vid Tekniska Universitetet i Hannover beträffande upparbetning av starkt humushaltiga grund- och ytvatten till dricksvatten. Eilers (102), Möhle och Rüffer (103), Rüffer, Möhle och Schilling (104), Schilling (105) och Schilling, Rüffer och Möhle (106).

Fällning och flockning utgjorde i dessa försök det första behandlingssteget efterföljd av adsorption på makroporös jonbytare. Man kunde konstatera att genom fällning med $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (80-100 mg/l) och tillsats av polyacrylamid (PPA) som hjälpskoagulant (1,0 mg/l) uppnåddes en ca 80%-ig humussyraborttagning. Under för övrigt optimerade betingelser var tillsättningen av PPA av stor betydelse. Resultatet av ett försök visas i figur 14. Försöket visade att det var fördelaktigt att dosera hjälpskoagulanten vid en tidpunkt då fällningsmedlet aluminiumsulfat redan reagerade med råvattnet. Det destabiliserade kolloidsystemet kunde då koaguleras till lättsedimenterbara flockar utan att fällningselektrolyter adsorberades på flockkärnorna i förtid.

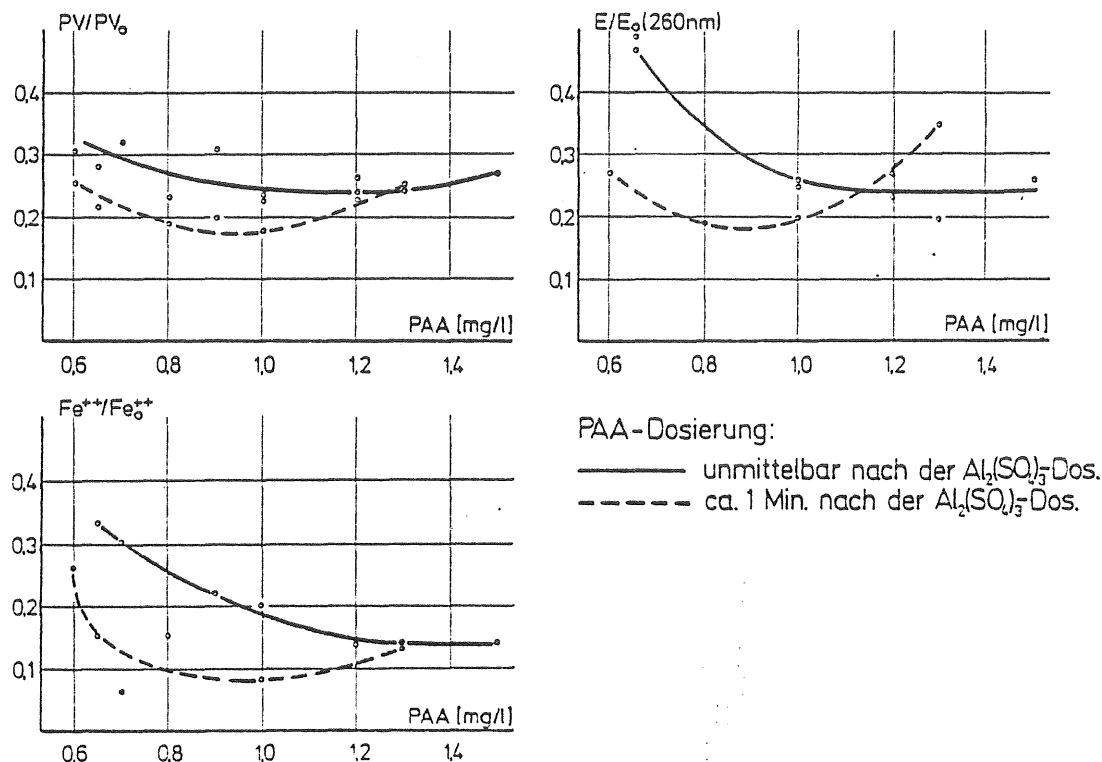


Abb. 4. Abhängigkeit des Flockungserfolges vom Zeitpunkt der Polyacrylamid-Zugabe bei Dosierung von 90 mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Fig 14. Hjälpkoagulanttillsättnings inverkan på flocknings-effektiviteten. Schilling et al (106).

Norska erfarenheter vid kemisk fällning av humushaltiga vatten redovisades vid Vanndagene 1982, NTH, Trondheim, Ødegaard (107) och Eikebrook (108). Ødegaard konstaterar att fällningen av humusvatten inte kan förklaras entydigt på grund av den konventionella elektriskt-dubbelskikt-mekanismen av Stumm och O'Melia (109).

Hall:s (110) slutsatser att humusfällningen styrs av renodlade kemiska fällningsmekanismer och att följaktligen ett enkelt stökiometriskt samband existerar mellan humuskoncentration och nödvändig elektrolytdos vid fällningen, stöds av Hellenius (111) och Hernebrings (112) omfattande experimentella resultat. Sambandet kunde dock inte konfirmeras vid fällningsförsök på råvatten med relativt låg humushalt (30-70 mg Pt/l) där den nödvändiga koagulantdosen bara ökade marginellt med ökande humuskoncentration, (113) (114).

Jekel (115) (116) studerade flockningsmekanismerna delvis på en modellkolloid bestående av polystyrenlatex, delvis på en polyacrylatgel. Användandet av polystyren som modellkolloid gjorde det möjligt att kunna studera de grundläggande kemiska och fysikaliska processerna vid gränsytan mellan fast- och vätskefas under kontrollerade betingelser (117) (118). Fortsättningsvis undersöktes två olika humuspreparat med avseende på deras stabiliseringseffekt på det använda modellkolloidsystemet. Kollisionseffektiviteten enligt Smoluchowski (119) som funktion av humuskoncentration visas i figur 15. Flockningshastigheten minskades tydligt med ökande humuskoncentration för båda humuspreparat. Stabiliseringseffekten var dock mera utpräglad med det använda preparatet Ruhr-HS. Man kan förmoda att stabiliseringseffekten står i samband med humussyraadsorptionen på partikel-ytan. Antagandet kunde bevisas experimentellt. Kolloidstabiliteten minskade nämligen linjärt då den relativa humuskoncentrationen (mg HS/mg PS) ökade, figur 16.

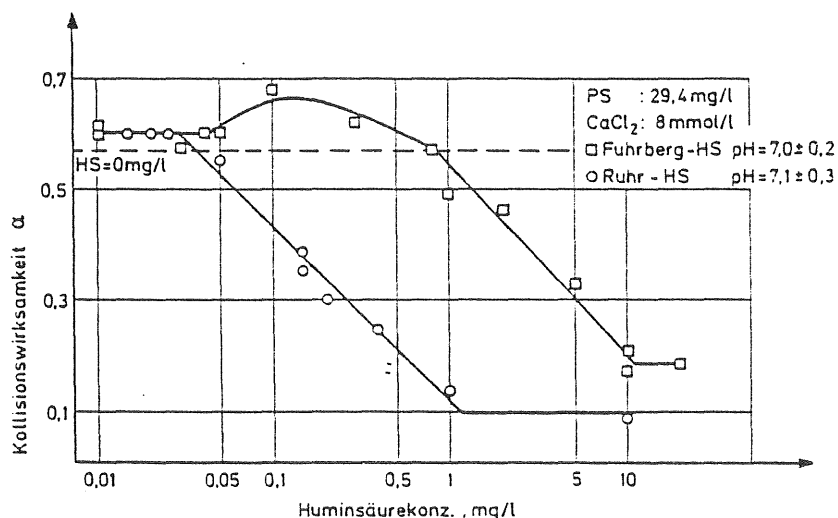


Bild 1. Stabilisierung von Polystyrolatex durch unterschiedliche Konzentrationen zweier Huminsäuren.

Fig 15. Stabilisering av polystyrenlatex modellkolloid genom olika humuspreparat. Schilling et al (106).

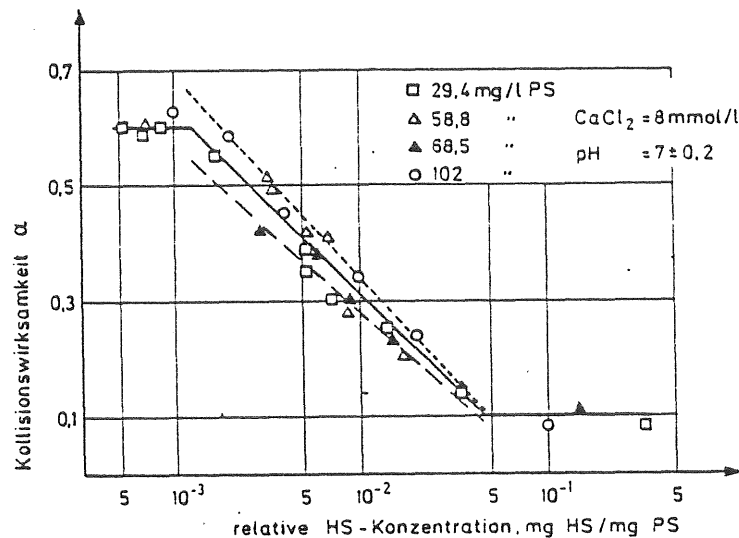


Bild 2. Stabilisering von Polystyrol latex unterschiedlicher Konzentration durch Huminsäure.

Fig 16. Stabilisering av polysyren modellkollid som funktion av relativ humuskoncentration. Schilling et al (106).

Stabiliseringseffekten kunde reduceras markant genom att ozonisera humuspreparatet.

Ovan redovisade försöksresultat kunde tolkas genom att anta tre olika, delvis parallella, delvis på varandra överlappande fällningsmekanismer, beroende av försöksbetingelserna. Bryggbildningsmekanismen leder till en, jämfört med den renodlade elektrolytkoaguleringen accelererad agglomeration då partikelytan, åtminstone delvis, täcks av polymera molekyler med fria aktiva grupper. Det effektiva kollisionstvårsnittet och därmed koaguleringshastigheten ökar. Binddningarna i detta fall åstadkommes av polymermolekyler, vilka sitter fast samtidigt på två olika partiklar. En sådan bryggbildningsmekanism kan förmodas vid försöken med Fuhrberg-HS, figur 15, då kolloidstabiliteten, även om obetydligt, minskar. Vid högre humuskoncentrationer blir effekten av partikelytans belastningsgrad dominerande och kolloidstabiliteten ökar, i synnerhet vid låga pH-värden då karboxylgruppernas dissociation är minimal.

Vid sterisk stabilisering av kolloidpartiklar antar man att partikelytan är så tätt belagd att bryggbildning inte kan

uppträda. Polymerskiktet vid ytan kan nå en tjocklek genom vilken van-der-Waals-krafterna inte kan verka. Partikelkollisioner, vilka dock förekommer, leder bara till elastiska tillbakastudsanden utan agglomering.

De två undersökta humus-preparat skiljer sig i sin molekylviktsfördelning och polaritet, varvid Ruhr-HS stabiliserar kolloidsystemet effektivare på grund av lägre polaritet och större andel högmolekylära fraktioner.

Man kan dra den slutsatsen, att en mindre, högmolekylär och relativt opolär humusfraktion svarar för den huvudsakliga kolloidstabiliseringseffekten. Vid ozonbehandling minskar framförallt humus-systemets högmolekylära fraktion och polariteten ökar. Dessa båda oxidationseffekter, var för sig eller tillsammans, leder till minskad adsorption på kolloidpartikelns yta och därigenom till minskad stabiliseringseffekt. Denna tolkning av koaguleringsmekanismer stöder även teorierna kring fenomenet mikroflockning vid ozonisering (120) (121).

5.3 Humusämnen som utgångsämnen av organohalogener i dricksvatten

Förekomsten av naturliga organiska ämnen i dricksvatten kan i och för sig inte betraktas som omedelbar hälsorisk för konsumenten. Dessa ämnens ursprung resp vad de sekundära produkterna kan ge upphov till, kan däremot indikera hälsomässiga betänkligheter, till vilka man bör ta hänsyn till vid utformning av praktiska tekniska lösningar inom vattenförsörjningen.

En av dessa indikationer, vilket under senare tid var en larmsignal, var förekomsten av haloformer i dricksvattnet, då i första hand kloroform. Rook (122), (123), Bellar, Lichtenberg och Kroner (124) och andra. Halterna kan variera inom vida gränser, fenomenet bör dock betraktas som allmängiltigt, åtminstone hos klorerade ytvatten. Symons et al (125).

På grund av vissa indikationer om haloformernas mutagenitet (126), (127) utfärdades provisoriska bestämmelser om gräns- resp riktvärden för haloformkoncentrationer i dricksvattnet (128). Dessa gränsvärden är i regel tekniska gränsvärden utan omedelbar anknytning till toxikologiskt och epidemiologiskt signifikanta testmaterial. Det finns anledning att varna för överdriven dramatisering av hälsorisker genom haloformer i dricks- resp badvattnet. Oeser och Koeppe (129), Uehleke (130), Uehleke, Werner, Greim och Krämer (131), Heywood et al (132). Det finns snarare indikationer på att de bromerade haloformerna är av större intresse i detta sammanhang. Simmon, Kauhanen och Tradiff (133). Det är emellertid troligt att andra kloreringsprodukter, vid sidan av eller istället för kloroform, skall få större betydelse vid toxikologiska utvärderingen av dricksvattnets organiska spårämnen och att haloformhalten i vattnet snarare skall betraktas som indikator, likt E. Coli för vattnets bakteriologiska status. Cheh et al (134), Oliver (135) och andra.

De "övriga" klorerade organiska produkterna utgör merparten av vattnets totala DOCI (Dissolved Organic Chlorine) och bara omkring 10% av dessa kan idag identifieras analytiskt. (136), (137). Organohalogener och i synnerhet haloformer av olika slag, förekommer i råvatten i regel enbart i mycket låga koncentrationer och de betraktas då som produkter av vatten (avloppsvatten) behandlingsprocesserna i första hand som produkter vid desinfektion genom olika former av klorering. Arguello et al (138), Trussel (139). Det finns åtskilligt att göra för att minimera haloformproduktionen vid dricksvattenproduktion och distribution, man bör dock vara klart medveten om att kloreringen under en lång tid framöver inte kan avvaras inom vattentechnologin, inte minst i utvecklingsländerna. För att tackla problemet med bildning av organohalogener vid dricksvattenframställning bör därför frågorna kring humusämnen i råvattnet undersökas ty dessa organiska ämnen ger, som utgångsämnen, upphov till haloformbildningen vid klorering. Genom att reducera halten av precursorer i råvattnet före desinfektionsteget med hjälp av mer eller mindre konventionell teknik kan även halo-

formproduktionen om inte förhindras så dock reduceras avsevärt.

Det råder enighet om att vattnets naturliga organiska substanser, m a o humus-systemet, svarar för huvudparten av haloform-precursorer. Man gjorde naturligtvis ansträngningar för att kartlägga reaktionsmekanismerna vid haloformreaktionen och för att strukturera det odefinierade humus-begreppet just i samband med dessa reaktioner.

Beträffande de grundläggande reaktionsmekanismerna är uppfattningarna tämligen enhälliga. Maier och Mäckle (140), Trussel och Umphres (139), Dore et al (141) (142). Vid haloform reaktioner blir i första hand keton och sekundära alkohol-hydroxi-grupper aktiverade. I den första, långsamma reaktionsfasen övergår de ovannämnda aktiva grupperna i enolform. Detta första reaktionssteg efterföljs av den snabba kloreringsfasen, dess reaktionsväg och reaktionshastighet är i stor omfattning beroende av reaktionsbetingelserna, såsom pH-värde, halogenkoncentrationer mm. Reaktionskedjan avslutas med ett hydrolyssteg, vilket i regel resulterar i en blandning av haloformer, med kloroform som huvudkomponent. Utom med aceton och vissa enkla sekundära alkoholer, har haloformreaktionen undersökts på ett ansevärt antal organiska modellsubstanser, vilka ansågs vara byggstenar i olika humus-system. Man har funnit att utnyttjandegraden, d v s producerad kloroform per viktsenhet organiskt kol varierar vitt beroende av utgångsmateriet. Arguello et al (138), Dore et al (142), Norwood et al (143), de Laat et al (144), Larson och Rockwell (145).

Det kunde konstateras att substratets kemiska struktur var av avgörande betydelse för haloformbildningens effektivitet. Babcock och Singer (146), vidare Trussel och Umphres (139) framhöll, stödd på omfattande försöksmaterial, att haloformreaktionens effektivitet kan relateras till humussyrafraktionen, medan de mängdmässigt dominerande fulvo- resp hymatomelaninfraktionernas andel vid haloformbildningen är betydligt lägre. Denna indelning av humus-system kan emellertid ifrågasättas. Humusfrak-

tioneringen sker i regel genom extraktion i alkalisk och sur miljö. Extraktionssättet kan dock fragmentera humus-systemet. Khairy och Ziechmann (147), (148) har visat att redan vid låga natronlutkoncentrationer fragmenteras humus-systemet, varvid fulvo- och hymatomelaninfraktionen ökar kraftigt. Fragmenteringens d v s disaggregationens hastighet och omfattning varierade starkt under för övrigt kontrollerade försöksbetingelser, beroende av humus-systemets ursprung. Man drog slutsatsen, att fulvo- resp hymatomelaninfraktionen i själva verket är, åtminstone delvis, produkter av extraktionsförfarandet på grund av reversibla fragmenteringsreaktioner i alkalisk miljö.

Det var av grundläggande betydelse, när Schnoor och medarbetare (149) utförde haloformreaktion med fraktioner av olika humus-system efter gelkromatografisk separation. Vattenprov tagna vid Coralville Reservoir och vid Iowa River visade att haloformbildningen kunde lokaliseras till de lågmolekylära fraktionerna. Den specifika kloroformproduktionen var högst i fraktioner med nominell molekylvikt under 5000, samt något lägre i restfraktionen med molekylvikt högre än 50000. De bromerade haloformerna bildades nästan uteslutande i den lågmolekylära fraktionen med molekylvikt under 1700.

Oliver och Visser (150) har kombinerat fraktioneringen till fulvosyra resp huminsyra med ultracentrifugering. Som utgångsmaterial användes humuspreparat av olika slag, vattenprover från Lake Picauba och från River Chicoutimi (Kanada), vatten från en skogsbäck och från en myr, samt humus av mikrobiologiskt ursprung. Man kunde konstatera, att kloroformproduktionen per viktsenhet humusämne varierade med utgångsmaterialets molekylviktsfördelning. Inom en viss molekylviktsfraktion var de säsongsmässiga och ursprungsmiljöbetingade variationer av kloroformproduktion obetydliga. Det visade sig vid dessa försök att fulvosyrornas lågmolekylära fraktioner med molekylvikt mindre än 30000 svarade för huvudparten av haloformproduktion.

Som av ovan refererade studier framgår är försöksresultaten beträffande humusämnenas bedömning med avseende på deras beskaffenhet som precursor motsägelsefulla. Anledningen till detta torde i första hand sökas i skillnaderna i olika humus-systems uppbyggnad, men även i den tillämpade försökstekniken, inte minst i samband med framställning av humuspreparat.

5.4 Ozonisering och humussystemet

Efter Schönbein:s upptäckt av ozon år 1840 dröjde det inte länge förrän ozonproduktionen började i teknisk skala och det nya oxideringsmedlet prövades som desinfektionsmedel. Efter de första positiva reaktionerna (151-153) togs år 1898 den första försöksanläggningen med ozonisering i drift vid vattenverket St. Maur i Paris.

Ozonens desinfektionsegenskaper studerades världen runt (154-157). De första systematiska mätningarna av koncentration-effekt-relationen vid ozonisering utfördes av Wuhrmann och Meyrath (158). Det visades att ozon som desinfektionsmedel reagerade snabbare än klor.

Även virusinaktiveringen vid vattnets ozonbehandling undersöktes. (159-162).

Vid sidan av ovan redovisade desinfektionsverkan är även ozoniseringens övriga oxidativa effekter av stor betydelse. Dessa oxidativa reaktioner leder i vissa fall till en reduktion av vattnets COD - resp BOD-värde. Antagandet kunde konfirmeras experimentellt inom avloppsvattentekniken (163-164).

Ozoniseringens oxidationseffekter utnyttjades redan i ett tidigt stadium med det huvudsakliga syftet att förbättra dricksvattnets "organoleptiska karakteristik", att neutralisera lukt- och smakämnen och reducera färgvärdet genom att reducera vattnets järn- och manganhalt (165-173). Ozonbehandlingen användes praktiskt taget uteslutande i kombination med något annat

vattentekniskt förfarande som exempelvis fällning och flockning, filtrering, aktivkolfiltrering. Metoden blev internationellt sett en standardteknik, naturligtvis med vissa begränsningar inte minst på grund av processens energiförbrukning (175-181).

5.4.1 Ozonens reaktion med organiska ämnen i vattnet

Beträffande ozonens oxidativa reaktioner med organiska ämnen i vattenfasen är facklitteraturen tämigen bristfällig. Man var mera intresserad av att studera den oxidativa nedbrytningen vid ozonisering hos enstaka organiska substanser med mer eller mindre dokumenterad skadeverkan. Niegowsky (182) studerade redan år 1953 fenolens oxidativa nedbrytning vid ozonisering. Omfattande studier av fenoloxidation publicerades vidare av Eisenhauer (183-185), Yamamoto (186), Casalini, Leoni och Salvi (187), Gould and Weber (188). Sammanfattande rapporter om ozonisering av toxiska ämnen redovisas av Ishizaki, Dobbs och Cohen (189) och Gilbert (190, 191). Hoigne och Bader (192-196) beskrev i en publikation mycket ingående ozoniseringens reaktionsmekanismer.

En förenklad framställning av ozonens reaktionsmekanism visas i figur 17. Ozon i molekylär form oxiderar snabbt vissa funktionella grupper med energirika dubbelbindningar, men denna direkta reaktion bör ändå betraktas som relativt sett långsam och selektiv. Huvudreaktionen å andra sidan, d v s ozonens sönderfall till fria radikaler är i regel snabb och beroende av vattenfasens pH-värde och kemiska sammansättning. Bland dessa fria radikaler är OH-radikalen, $\text{OH}\cdot$; den viktigaste och den svarar huvudsakligen för oxideringen av mera resistent organiska substanser. Dessa reaktioner är i regel ej selektiva. OH-radikalerna kan infångas av karbonat- resp vätekarbonatjoner under bildning av motsvarande karbonat- resp bikarbonatradikal, vilka dock är föga reaktiva. Å andra sidan kan fria alkyl-radikaler initiera OH-radikalbildningen liksom en kedjereaktion (197-201). Infångandet av OH-radikaler genom vätekarbonat kan bli av betydelse vid ozonisering av dricks- resp avloppsvatten. Den kan verka hämmande på oxidationen men kan å andra sidan bidra till

att ozonens sönderfall bromsas och följaktligen främjas den specifika direktoxideringen.

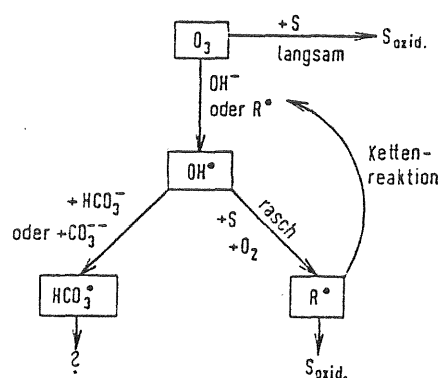


Abb. 1. System der Reaktionen, über die O_3 in Wasser mit Spurenstoffe (S) reagiert und über die der Ozonzerfall zu Radikalen stattfindet.

Fig 17. Schematisk framställning av ozonens reaktionsmekanismer enligt Hoigne och Bader (193).

Kartläggning av ozoniseringens effekter visade sig vara mycket komplicerad (202-205). Humussystemet består inte av strukturellt definierade molekyllära byggstenar. Det bör betraktas snarare som ett aggregat av varierande organiska molekyler vilka dock förändras och omvandlas ständigt i en dynamisk jämvikt. Generellt sett är bruttoreaktionen någon form av depolymerisation, med ett sannolikt ansevärt antal oidentifierade biprodukter. Processen kan dock beskrivas med lämpligt valda summaparametrar. I figur 18 visas reaktionsförloppet, där HS-halten (mg/l), syra-talet (mekv/l) och extinktionen inom UV-området (400 nm) anges som funktion av ozoniseringstid (min). Ur diagrammet framgår, att syra-talet ökar kraftigt i initialskelet och efter ett tydligt maximum minskar igen. HS-halt och extinktionsvärden minskar kontinuerligt, färgreduktionen går dock snabbare än reduktionen av HS-halten. Även andra parametrar som BOD_5 , TOD, TOC m fl ger olikartade, i vissa fall motsägande indikationer. Värdefull information fås av provets fluoresscens-spektrum. Ur figur 19 framgår att fluoresscensanalysen visar två karakteristika samtidigt. Fluoresscensintensiteten är nämligen proportionell mot koncentrationen och strålningsmaximets våglängd visar också tydligt samband med polymeriseringsgraden. Genom membranfiltrering kunde Mallevalle fraktionera humus-systemet efter

nominell molekylvikt, och kvantifiera fraktionerna med hjälp av summaparametrar, närmare bestämt genom TOC, UV-absorbans (254) och fluorescens.

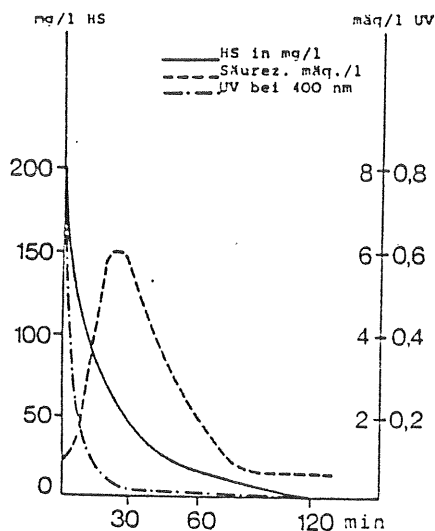


Abb.3 Eliminierung der Huminsäuren in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer

Fig 18. Eliminering av humussyra som funktion av ozoniserings-tid. Mallevialle (202).

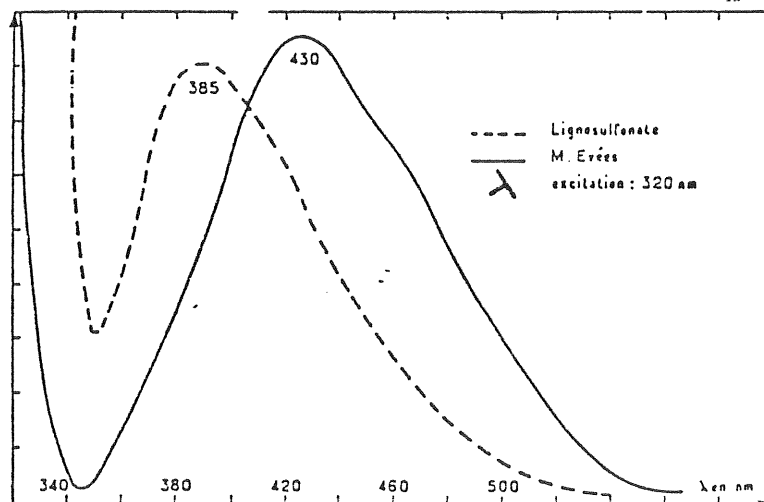


Abb.5 Fluoreszenzspektren einer Lignosulfatlösung und einer Huminstofflösung

Fig 19. Fluorescens-spektrum av ligninsulfonat och humuspreparat enligt Mallevialle (202).

Ozoniseringen påverkar humus-systemets egenskaper så som de beskrivs med:

Spektral absorptionskoefficient (SAK)

Flockningsegenskaper

Molekylviktsfördelning

Polaritet och adsorberbarhet

Haloformsbildningspotential

Biologisk nedbrytbarhet

5.4.1.1. Ozonens inverkan på humusämnenas spektrala absorptionskoefficient

Att utnyttja ozonisering som en vattenbehandlingsmetod hade som syfte förutom desinfektionen oftast att också reducera vattnets färgvärde. Ozonet som elektrofilt oxideringsmedel reagerar direkt med dubbelbindningarna i humus-systemet. Det är rikt på dessa strukturer, vilka kännetecknas av att de är bärare (chromophor) av ämnens spektrala egenskaper. Denna reaktivitet leder till att vid ozoniseringen minskar vattnets SAK-värde snabbt, proportionellt mot den tillsatta ozondosen (206). Fullskaleförsök vid Bodensee vid vattenverket Sipplingen har visat att UV-extinktionen i vattnet reducerades omedelbart efter ozontillsatsen utan motsvarande minskning av TOC-halten. Detta kan förklaras med att strukturelementen av detta humus-system innehåller π -bindningar eller fria elektronpar vilka reagerar omedelbart med ozonmolekylen. Reaktionsprodukternas energinivå är visserligen minskad men dock utan oxidativ destruktion. I det aktuella fallet var det påfallande att maximal reduktion av UV-extinktionen observerades vid våglängden 280 nm och inte vid våglängden med maximal extinktion. Med ledning av ovan redovisade försöksresultat kan konstateras att parametern SAK_{254} är en känsligt parameter för ozoniseringsreaktionen, den är dock inte tillräcklig för att karakterisera och uppfölja processen.

5.4.1.2. Ozonens inverkan på humusämnenas flockningsegenskaper

Ozonens inverkan på flockningsprocessen definieras vanligen i termen "microflockulering". Man observerade att vid ozonisering av avloppsvatten uppträdde en form av spontan flotation. I skummet som bildades anrikades bl a lösta oorganiska ämnen som nitrat och fosfat (207, 163). Analoga företeelser rapporteras av Franz och Gagnaux (208), Sommerville och Rumpel (209), och Wurster och Werner (210). Gomella (161) tolkade microflockuleringen som en följd av "makromolekyl-strukturens" partiella förstörelse och därmed upphörande eller reduktion av skyddskolloideffekten. Gomella ansåg att denna effekt av ozonisering skulle leda till reducerad dosering av fällningsmedel vid flockningsprocessen.

Diaper (211) beskriver microflockuleringen som en patenterad "MD-Process", d v s "Micellization-Demicellization-Process". Ozonen, enligt Diaper, förstör genom destruktiv oxidation humus-kolloidernas struktur och upphäver deras skyddskolloidfunktion (Micellization). Som en följd av detta inträder koaguleringen redan vid lägre fällningsmedelsdoser (Demicellization). Storskaleförsök hos "Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung" har visat att genom förozonisering fällnings- och flockningsprocessen har effektiviserats. Ozonens effekt var emellertid betydligt starkare vid fällning med tvåvärt järn än vid fällning med aluminiumsalter (212). Kurz (213) undersökte microflockuleringens mekanismer med olika fulvo- resp hymatomelansyrepreparat framställda från Bodenseevatten. Som modellkolloid användes i dessa försök kaolinsuspension i Na^+ -form. Lermineraller spelar nämligen en betydande roll i de naturliga vattnens kolloidsystem och således även för flockningsmekanismerna. Det ligger nära till hands att undersöka humus-systemets relationer till dessa oorganiska kolloider. Kress och medarbetare (214) har nyligen visat att humuspreparat kan bilda stabila komplex med lermineraller, närmare bestämt med natrium- och kalcium-bentoniter. Iroy (215) rapporterar att kaolinsuspension i H^+ -form kunde stabiliseras genom tillsats av humussyra i små doser. I montmorillonit-

suspension uppträdde inte denna skyddskolloid-effekt. Narkis och medarbetare (216-220) utförde omfattande studier beträffande lermineralernas och humusämnenas roll vid fällnings- och flockningsprocessen. Narkis antar med ledning utav detta försöksmaterial att humussyran först reagerar med en polykation med stor elektrontäthet, och efter det att kolloidens laddning har neutraliserats, tar polykatjonen del i bryggbildningsprocessen, som i sin tur resulterar i flockbildning. Man konstaterar vidare, att genom tillsats av lermineraler ökar utflockningen av organiska ämnen utan att de rådande mekanismerna kunde förklaras entydigt.

Kurz (213) har funnit att humus- resp. hymatomelansyran verkade med olika mekanismer i kaolinsuspensioner. När humussyran adsorberas på kaolinpartikeln stabiliseras suspensionen. Vid ökande ozondoser intensifieras adsorptionen och flockningsegenskaperna förbättras samtidigt. Då polariteten ökar, med andra ord när antalet COOH-grupper ökar, blir humussyrans polyelektrolyt-karaktär mer utpräglad. Flockningseffekten överkompenserar skyddskolloid-effekten. Fastän antalet COOH-grupper ökar med ökande ozondoser, minskar medelstorleken av humusaggregatet avsevärt. Detta kan vara förklaringen till, att ozondoseringen över ett optimalt värde inte ger förbättrad flockning.

Medfällning var i dessa försök utan signifikans. Ca^{2+} -salter påverkade visserligen flockningsbeteendet positivt, detta berodde dock sannolikt på förstärkt bryggbildningstendens genom tvåvärda katjoner. Även hymatomelansyran stabiliserar kaolinsuspensioner redan i små doser. Vid högre hymatomelansyrakoncentrationer och tillsammans med Ca^{2+} -katjoner bildas utfällning av kalciumhumat, härigenom minskar grumligheten. Vid ozonisering, även i låga doser, oxideras hymatomelansyran på ett sätt som förhindrar kalciumhumat utfällningen men bibehåller skyddskolloid-effekten. Vid höga ozondoser kan det jämföras med humussyror vad gäller ökande polaritet och minskande molekylstorlek. Det medför att skyddkolloideffekten upphör och den intensifierade bryggbildningsprocessen leder till en effektivare flockningsprocess.

5.4.1.3. Ozonens effekt på humus-systemets molekylviktsfördelning

Molekylviktsfördelningen hos ett humus-system kan betraktas som den viktigaste karakteristik - kvalitativt och kvantitativt - som vi förfogar över. Den kan dock inte helt korrekt relateras till molekylvikten i fysikalisk-kemisk mening. Fraktioneringen sker i regel med metoder, som t ex gelkromatografi och ultrafiltrering, där resultatet starkt påverkas av partikelns steriska struktur. Molekylvikter som fås genom dessa metoder vid sidan av den fysikalisk-kemiska molekylstorleken innehåller alltid en oidentifierad sterisk komponent, det är därför mera korrekt att använda begreppet "nominell molekylvikt".

Molekylviktsfördelningen påverkar de flesta vattentekniska processer, vilket medför att det är lämpligt att belysa hur ozonisering påverkar denna karakteristik. Mallvialle (202) fraktionerade lösta organiska ämnen i vatten (Seine vid Paris) genom ultrafiltrering. Efter ozoniseringen med låga ozondoser (0,1-2,0 mg/l) reducerades färgvärdet med 80 %, fluorescensen resp absorbansen vid 254 nm reducerades med 30 %. Reduktionen av TOC var obetydlig, endast några procent. Den till synes låga TOC-reduktionen var emellertid inte jämnt fördelad över fraktionerna. Reduktionen i fraktionerna med molekylvikt 5 000-10 000 resp högre än 300 000 var omkring 50 %, för andra fraktioner med molekylvikter 50 000-300 000, 10 000-30 000 och lägre än 500 visade en mer eller mindre betydlig ökning av TOC-värdena. Gilbert (94) utförde jämförande studier av ozonisering med två humus-preparat, med en kommersiell natriumhumat (fa Roth) och med ett humuspreparat från sjövattnen (Hohlohsee). Med hjälp av trestegs-dialys framställdes 5 fraktioner. Resultat från ozoniseringsförsöken framställs i figur 20. Fastän humuspreparaten hade helt olika molekylviktsfördelningar vid utgångsläget så visade det sig att andelen DOC tillhörande fraktionen med högst molekylvikt minskade under ozoniseringen, medan den lågmolekylära fraktionen ökade. Hur denna fragmenteringsprocess i själva verket avlöpte kunde inte bedömas med ledning av erhållna

resultat. Genom att ozonisera enstaka fraktioner separat, figur 21, kunde det dock visas att den oxidativa fragmenteringen skedde via medelfraktionen med molekyelvikt 1 000-10 000. Liknande resultat redovisas hos Lienhard (206) vid ozoniseringen av humuspreparat framställt ur vatten från Ruhr, figur 22. I dessa försök användes två olika ozondoseringssätt, de ledde dock till i stort sett samma resultat med avseende på molekyelviktfordelningen. Maier (212) kommer till samma slutsatser med ledning av studier av adsorberbarhet vid aktivkolfiltrering av ozoniserat Bodensee-vatten och konstaterar att medelmolekyelvikten hos de organiska ämnena i vatten minskar efter ozonbehandlingen.

Bild 1. Ozonung von Huminsäurenatrium-salz (Fa. Roth, Karlsruhe). Änderung der Molekulargewichtsverteilung in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch.

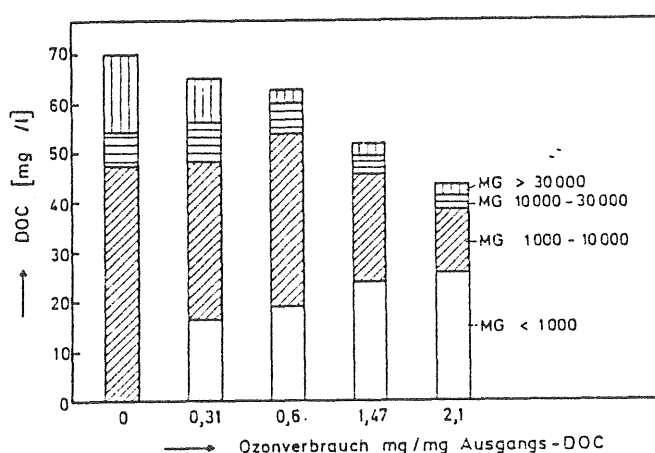
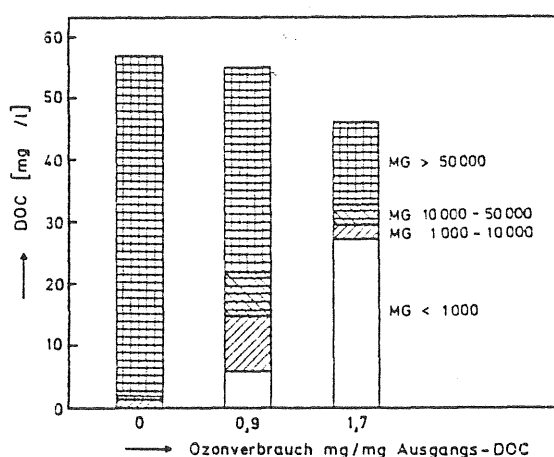


Bild 2. Ozonung Hohlohsee-huminsäure. Änderung der Molekulargewichtsverteilung in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch.

Fig 20. Ozoniseringens effekt på molekylstorleksfördelning hos humuspreparat enligt Gilbert (94).

Bild 8. Ozonung einzelner Molekulargewichtsfractionen der Hohlohsee-Huminsäure, MG >30 000, Molekulargewichtsverteilung nach einem O₃-Verbrauch von 1.03 mg/mg Ausgangs-DOC.

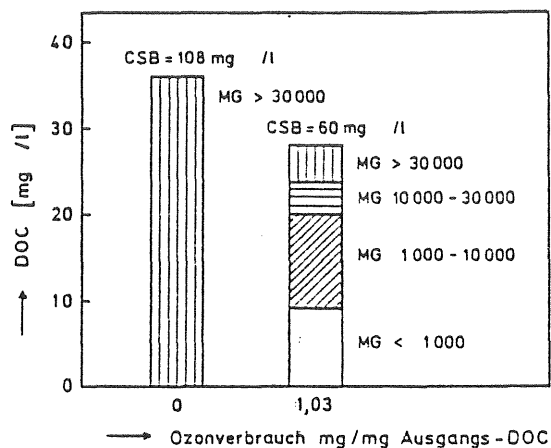


Bild 9. Ozonung einzelner Molekulargewichtsfractionen der Hohlohsee-Huminsäure, MG 10 000 bis 30 000, Molekulargewichtsverteilung nach einem O₃-Verbrauch von 1 mg/mg Ausgangs-DOC.

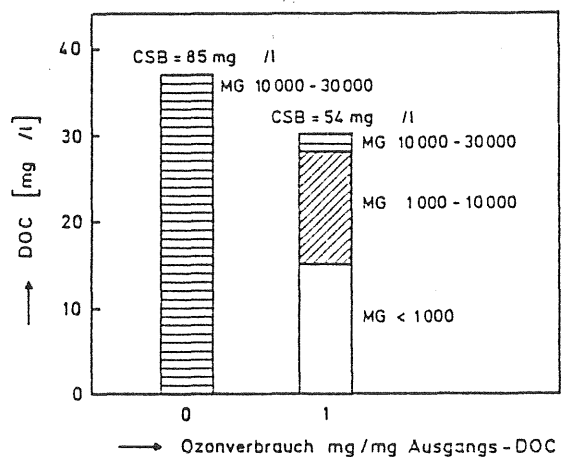


Bild 10. Ozonung einzelner Molekulargewichtsfractionen der Hohlohsee-Huminsäure, MG 1000 bis 10 000, Molekulargewichtsverteilung nach einem O₃-Verbrauch von 1 mg/mg Ausgangs-DOC.

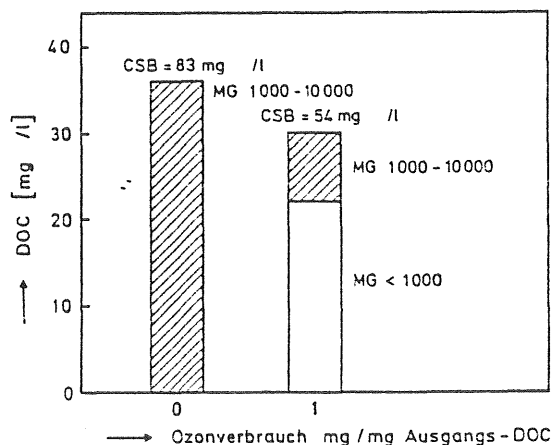


Fig 21. Ozoniseringens effekt på molekylstorleksfördelning hos fraktionerna mv >30 000, mv 10 000-30 000 och mv 1000-10 000 av ett humuspreparat. Gilbert (94).

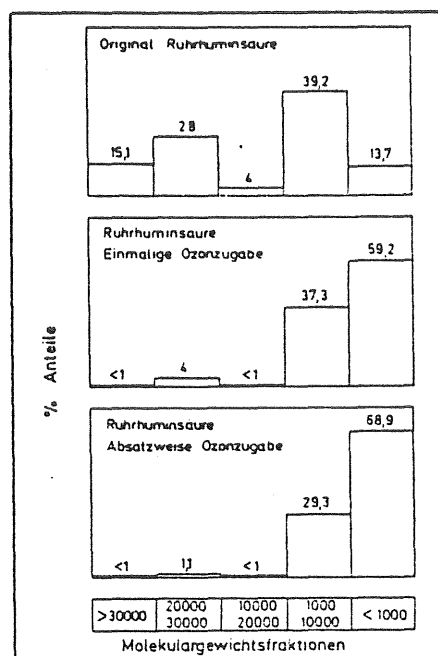


Abb. 10: Molekulargewichtsverteilung in Abhängigkeit vom Ozoneintrag (Ozondosis = 0,69 mg Ozon/mg Säure)

Fig 22. Ozoniseringens effekt på molekylstorleksfördelning hos ett humuspreparat enligt Lienard (206).

5.4.1.4. Ozonens effekt på polaritet och adsorberbarhet

De tidigare omtalade effekterna av ozonisering på humus-systemet såsom förändringar av spektral absorption och flockningsegenskaper, minskning av molekylvikt kan härledas från den oxidativa nedbrytningen av dubbelbindningar i systemet. En följd av dessa selektiva oxidationsreaktioner är även förändringen av humus-systemets polaritet. Konsekvensen av denna polaritetsförändring blir att även adsorberbarheten ändras. Maier (212) visade att syratalet av organiska ämnen i Bodensee-vatten ökade efter ozonbehandlingen från 380 till 490. De organiska ämnena preparerades genom aktivkoladsorption och efterföljande extraktion med dimetylformamid (DMF). Syratalet angavs som mg KOH, förbrukad för neutralisering av 1 g DMF-extrakt. Kvalitativa IR-spektrofotometriska analyser, figur 23, visade tydliga skillnader mellan råvatten- och ozonvattenextrakt. Extinktionen ökade i våglängdsområden karakteristiska för OH-, C=O och C-O-bindningar,

samt inom alken- och aromatbandet mellan 1050 cm^{-1} och 710 cm^{-1} .

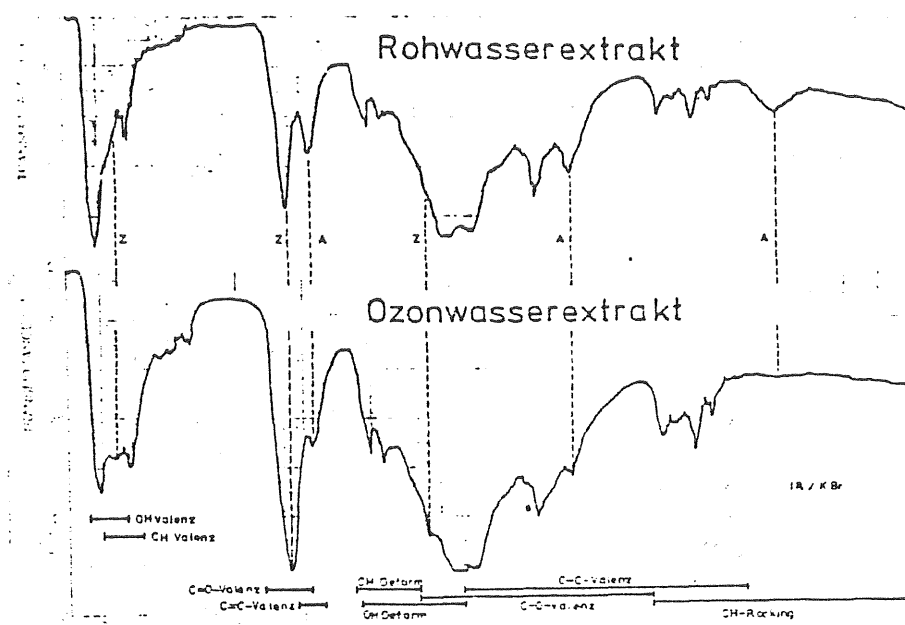


Abb. 4. Infrarotspektroskopische Untersuchungen von Rohwasserextrakt und Ozonwasserextrakt.

Fig 23. IR-spektrum av DMF-extrakt av råvatten resp ozoniserat vatten enligt Maier (212).

Kvantitativa IR-spektrofotometriska mätningar bekräftade denna bedömning och ledde till slutsatsen att vid ozonisering ökar antalet organiska fragment i vattnet och att dessa fragment kännetecknas av minskad molekylvikt och ökad polaritet. Polaritetsförändringar påverkar i regel starkt adsorptionsprocessen beroende på adsorbentytans polaritet. Lienhard (206) undersökte adsorptionskinetiken före och efter ozonbehandling av humuspreparat från Bodensee och Ruhr. Adsorptionsisotermerna bestämdes för kalciumkarbonat och aktivkol. Försöken med kalciumkarbonat visade att ozoniseringen förbättrade adsorptionen av de undersökta humuspreparaten på olika sätt. Några försöksresultat visas i figur 24. Aktivkoladsorptionen däremot försämrades genom ozoniseringen.

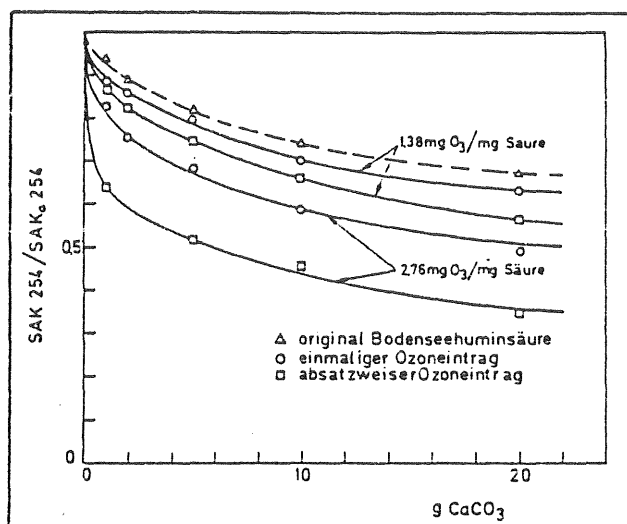


Abb. 14: Adsorption von Bodenseehuminsäure an CaCO_3 in Abhängigkeit vom Ozoneintrag für zwei Ozondosen

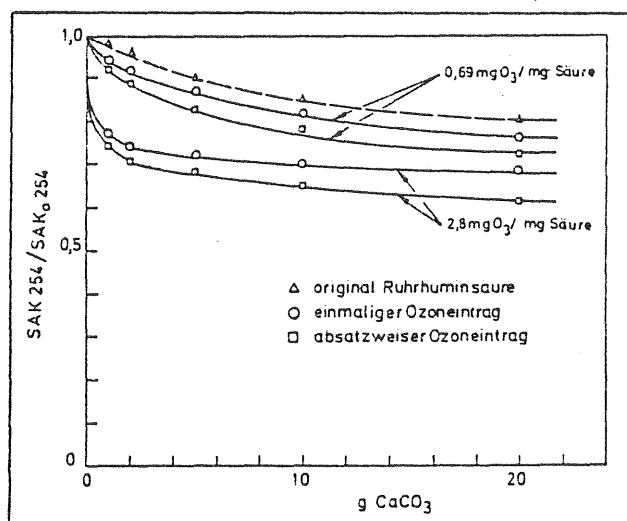


Abb. 15: Adsorption von Ruhrhuminsäure an CaCO_3 in Abhängigkeit vom Ozoneintrag für zwei Ozondosen

Fig 24. Ozonens effekt på adsorberbarheten på CaCO_3 hos olika humuspreparat enligt Lienard (206).

5.4.1.5. Ozonens effekt på haloformbildningspotential

De naturliga organiska ämnena i vattnet, och då i första hand humus-systemet, är utgångsämnen, med andra ord precursorer, av haloformer vid kloreringen, tidigare beskrivet i kap 5.3. Praktiska erfarenheter visar att genom ozonisering som förbehandling kan vattnets trihalometanbildningspotential, med engelsk förkortning THM-FP, reduceras. Några försöksresultat är samman-

ställda i tabell 2 enligt Umphries et al. (221). Mekanismerna vid reduktion av THM-FP är inte klarlagda, inte minst i samband med låga ozondoser där även THM-FP ökning kan uppträda. Enligt Rook (123) ger vissa biprodukter vid ozoniseringen upphov till ökad haloformbildning. På grund av att ozoniseringen är starkt beroende av både pH-värdet och matrix-effekter genom karbonat- respektive vätekarbonatjoner och å andra sidan även av humus-systemets struktur, är variationerna av THM-FP-reduktionen och inte minst ökningen av THM-FP vid låga ozondoser förklarliga. Det bör återigen betonas att alla dessa experiment är baserade på någon av summaparametrarna för vattnets organiska ämnen och definierar dessa som en homogen grupp. Försök att bestämma THM-FP för separata fraktioner inom denna ämnesgrupp har hittills inte rapporterats.

Tabell 2. Precursor reduktion genom ozonisering. Umphries et al. (221).

Location	Dose mg/l	% THM Reduction	pH	Alkalinity mg/l	Carbonate mg/l	TOC mg/l
Owens River	1.0	78	8.2	11.6	0.51	—
Lake Casitas	2.0	6	8.1	28.7	1.01	2.9
Columbia River	0.5	8	8.3	62.0	0.34	1.9
	1.0	14	8.3	62.0	0.34	1.9
	2.0	16	8.3	62.0	0.34	1.9
	4.0	16	8.3	62.0	0.34	1.9
Ohio River (Louisville)	1.0	6	7.1	—	—	1-3
	2.0	22	7.1	—	—	1-3
	4.0	30	7.1	—	—	1-3
	6.0	46	7.1	—	—	1-3
	8.0	46	7.1	—	—	1-3
Bay Bull's Big Pond	1.0	13	5.7	1.0	1.6×10^{-5}	—
	2.0	19	5.7	1.0	1.6×10^{-5}	—
	3.0	27	5.7	1.0	1.6×10^{-5}	—
Ohio (Cincinnati)	18.6	-31	7.5	—	—	1.1
	2.7	43	7.5	—	—	1.1
Mokelumne	2.0	62	8.9	22.0	0.44	—
	3.4	59	8.9	22.0	0.44	—
	4.5	59	8.9	22.0	0.44	—
	6.0	53	8.9	22.0	0.44	—
Middle River	2.6	-13	7.3	62.0	0.035	—
	2.8	-3	7.3	62.0	0.035	—
	5.5	32	7.3	62.0	0.035	—
	10.0	7	7.3	62.0	0.035	—
	11.0	22	7.3	62.0	0.035	—
Rotterdam	2.0	60	7.5	—	—	5.9
	8.0	50	7.5	—	—	5.9
Orange County	1.0	7	8.6	250.0	2.7	3.6

5.4.1.6. Ozonens effekt på den biologiska nedbrytbarheten

Tillgängligheten av organiska ämnen för biologiska processer påverkas av ozoniseringen. Det är en allmän erfarenhet att ozonisering inte är lämpad som avslutande behandlingssteg vid vattenverk för ytvattenbehandling (212, 222, 223). Det "sterila" vattnet ympas oundvikligen i distributionsnätet och bakterietallet ökar med tiden. De organiska ämnenas bakteriella tillgänglighet ökade med högre ozondoser. Några resultat av Maier (212) visas i figur 25. Negativa effekter i samband med den ökade mikrobiella aktiviteten uppträder i första hand vid distribution. Bakteriologiska problem, ökat kloreringsbehov, mikrobiologisk korrosion i distributionsnätet är några av de negativa konsekvenserna. Dessa skall redovisas under rubriken "vattendistribution". Positiva effekter registreras däremot vid de vattenbehandlingsprocesserna vilka bygger just på någon form av biologisk nedbrytning. Sådana biologiska processer är väl bekanta, och räknas inte som någon ny teknologi. Långsamfilter hör till de äldsta vattenbehandlingsmetoder av denna typ. Biologiskt aktiva kolfilter eller biologisk aktivitet i konventionella aktivkolfilter däremot var länge omstridd. Werners omfattande arbete (224-226) om biologin i aktivkolfilter för vattenbehandling demonstrerade dock att bakterietillväxten i aktivkolfiltren kan, trots vissa negativa aspekter, utnyttjas för att effektivisera teknologin och inte minst för att öka kapaciteten vid aktivkolfiltering. Ett medvetet utnyttjande av biologisk aktivkolfiltering leddé till den sk Mulheim-processen. Vid denna användes ozonisering som förbehandling för att effektivisera den fysikaliska och kemiska behandlingsprocessen (227).

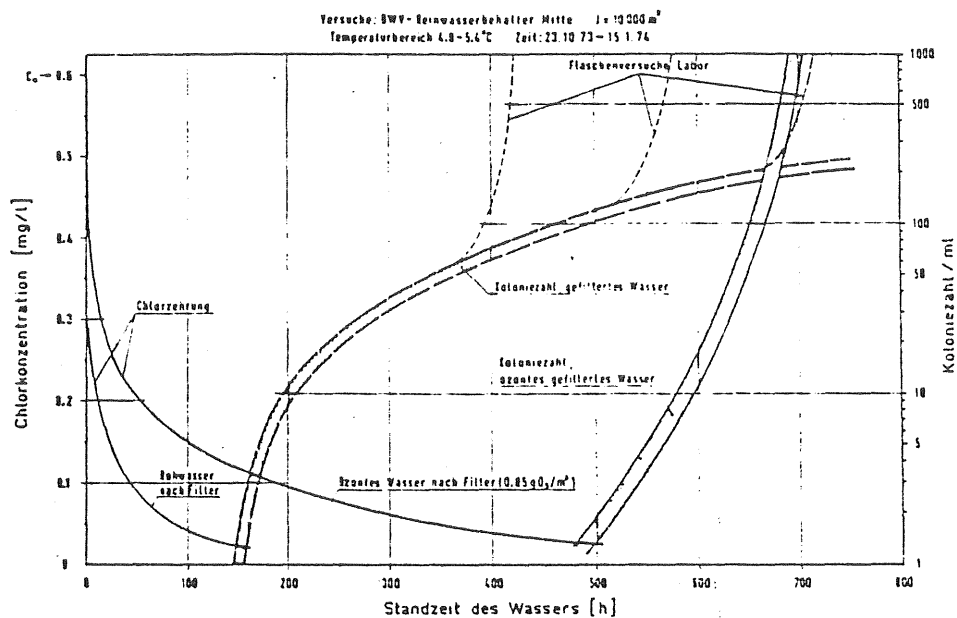


Abb. 10. Chlorzehrung und Wiederverkeimung im mikrogeseibten, sandfiltrierten Bodenseewasser mit und ohne Ozonstufe.

Fig 25. Ozoniseringens effekt på bakterietillväxt i dricksvatten. Maier (212).

5.5 Filtering

Filtrering av olika slag har genomgående varit den vanligaste metoden inom vattenbehandlingen även sett ur ett historiskt perspektiv. Oberoende av kultur och teknisk utvecklingsnivå användes filtreringsmetoder för att framställa dricksvatten av oklanderlig kvalitet, även om definitionen av "oklanderlig" genomgick förändringar genom tiderna. Inte heller aktivkolbehandling av vatten är en produkt av revolutionärt tekniskt nytänkande. Kring 1870 skrevs i en handbok för soldater (228): "Bei herrschenden Krankheiten, insbesondere Diarrhoen, kann der Soldat in der Kriegszeit beim Mangel von reinem Quellwasser im Notfalle ein als verdächtig und schlecht geltendes Wasser durch seinen reinen Brotbeutel filtrieren, in welchem er unten ausgeglühte, grob gestossene, aschfreie Holzkohle oder grössere, darüber kleinere Kieselsteine und über diese gereinigten Flusssand, reines kurzes Stroh oder Hanf hineinlegt. Das durchsickernde Wasser fängt er in seinem rein gehaltenen Kochgeschirr auf". Man kan säkert hitta mycket äldre "källor". Beskriv-

ningen av detta "kompakt fältfilter" är dock bevis nog att den nya tekniken aktivkolfiltrering även har djupa rötter i kulturhistorien.

Meningen med filtreringen vid vattenbehandling har alltid varit att eliminera vattnets grumlighet och färg. Sistnämnda kunde oftast uppnås genom spontan eller artificiell utfällning av järn och/eller mangan vid filtreringen. Användningen av aktivkolfilter av olika slag utvidgade perspektivet genom avlägsnande av lösta ämnen via adsorption. Hur långt man kunde gå i detta avseende var i första hand en ekonomisk bedömning, eftersom regenereringsfrekvensen visade sig vara den avgörande ekonomiska faktorn (229).

5.5.1. Bio-aktivkolfilter

Biologiskt aktiv filterning hör till de äldsta och enklaste operationerna inom renvattentekniken, vanligen kallad för långsamfilter. Långsamfilter användes antingen som enda reningssteg vid upparbetning av grundvatten eller måttligt förorenat ytvatten, eller som ett förberedande steg i en kombinerad fysikalisk och kemisk process. Reningseffekten grundas vid långsamfiltrering huvudsakligen på den biologiska aktiviteten hos de blandpopulationer vilka, tack vare de långa kontakttiderna, etablerar sig i filtermaterialet. Vid aktivkolfiltrering däremot ville man helst ha ett sterilt filtermaterial, om inte det gick så ett bakteriefattigt filter (230).

Det är lätt att förstå att bakterietillväxten i aktivkolfiltren var, inte minst med hänsyn till de stränga mikrobiologiska kraven för dricksvattnet, inte önskvärd, eftersom filtren var ett avslutande reningssteg.

På senare tid har emellertid en omsvängning skett på detta område (231-238). I stället för enbart eliminering eller reduktion av organiska ämnen utnyttjades den biologiska aktiviteten i aktivkolfiltret. Tekniken anpassades till att filtermaterialet

biologiskt skall mineralisera en betydande del av adsorberade eller filtrerade organiska ämnen och samtidigt upprätthålla adsorptionsfunktionen. Werner (226, 239) undersökte den bakteriologiska tillväxten i aktivkolfilter. Det visade sig att de konventionella bakteriologiska metoderna borde modifieras för att kvantifiera hela biomassan, i vilken bakterierna representerade endast en länk i näringskedjan. För ozoniserade vatten visades en högre bakteriell tillväxt och denna resulterade i från bakteriologisk synpunkt, högre vattenkvalitet. Uppstartningen av nyinstallerade filter gick fort, den var dock beroende av temperaturen. Vid vattenverket Wiesbaden-Schornstein tog det inte längre tid än 10-12 dygn innan filtret blev biologiskt aktivt.

Mikrofloran på filtermaterialet var specifik vid de 5 undersökta vattenverken och avvek signifikant från mikrofloran i de respektive råvattnen. Sveg-elektronmikroskopisk undersökning av det bioaktiva filtermaterialet indikerade att mikroorganismerna inte bildade sammanhängande skikt och att makroporerna i regel var fria från bakterieceller. Antalet organismer minskade markant nära filterutloppet.

Klotz (224) och Weber (240) konstaterade att kolonisationen initierades endast vid ett fåtal aktiva ställen på kolpartiklarna, varifrån tillväxten utbredde sig till hela ytan.

Att kolonisation förekommer även i porerna kan enligt Benedek (241) inte uteslutas. Celltätheten är högst vid filterytan och i ytskiktet, oberoende av om rester av desinfektionsmedel, klor eller klordioxid är adsorberade i detta. Vid förozonisering ökade celltätheten i ytskiktet då kunde det antas att celltätheten i filtermaterialet når sitt maximum när den tillgängliga substratkoncentrationen blir maximal. En mekanistisk modell för den biologiska processen i aktivkolfiltren utarbetades av Peel och Benedek (242). Modellen gav tillfredställande prognoser med avseende på reduktion av organiska ämnen. Det visade sig att substratets beskaffenhet var av mycket större betydelse för borttagandet än substratkoncentrationen.

En kombination av biologisk nedbrytning och aktivkoladsorption medför vissa processmässiga fördelar:

- Yt- och makroporerna bidrar till att det aktiva biologiska systemet kvarhålls även vid hög turbulens och vid filterspolning (luft och vatten)
- Systemets adsorptionskapacitet kan eliminera eller åtminstone dämpa fluktuationerna av adsorberbart substrat i tillflödet
- Det aktiva kolet skyddar mikroorganismerna från toxiska substanser
- Den totala reningskapaciteten i systemet överskrider både den enbart adsorptiva - och den enbart biooxidativa kapaciteten
- Toxiska substanser elimineras i regel

Den mest närliggande fördelen vid bio-aktivkolfiltrering är dock den förlängda gångtiden innan kolet behöver regenereras. Topalian och Sontheimer (238) kunde konstatera att aktivkolets kapacitet, beräknad genom experimentellt bestämda adsorptionsisoterm, utnyttjades vid försöksfiltret efter 3 månaders drift. Försöksanläggningen belastades då ytterligare och efter 12 månaders drift var borttagningen, 50 g DÖC/l AK, vilket var dubbelt så stort som den beräknade kapaciteten, utan att reningseffekten minskade.

Reningseffekten vid bio-aktivkolfiltrering är förutom de organiska ämnas beskaffenhet avhängig av filtreringshastigheten. Sambandet, baserat på försök av Topalian och Sontheimer visas i figur 26. Alla redovisade mätvärden var avhängiga av filtreringshastigheten, minst påverkat var dock DOC-värdet. Antagligen är för borttagandet av organiska ämnen, angivna med summaparametrar DOC, COD eller adsorptionskoefficienten SAK, materietransporten

mellan fast- och vätskefasen av avgörande betydelse. På det aktiva kolets yta råder i det närmaste jämviktsläge med avseende på det adsorberbara substratet. På grund av den låga koncentrationsgradienten åstadkommer filtreringshastighetens och uppehållstidens ändringar ytterligare adsorptions- eller desorptionsförlopp på partikelytan. Dessa resulterar i att effekterna av förändrad filterhastighet på borttagningsparametrarna icke är linjära.

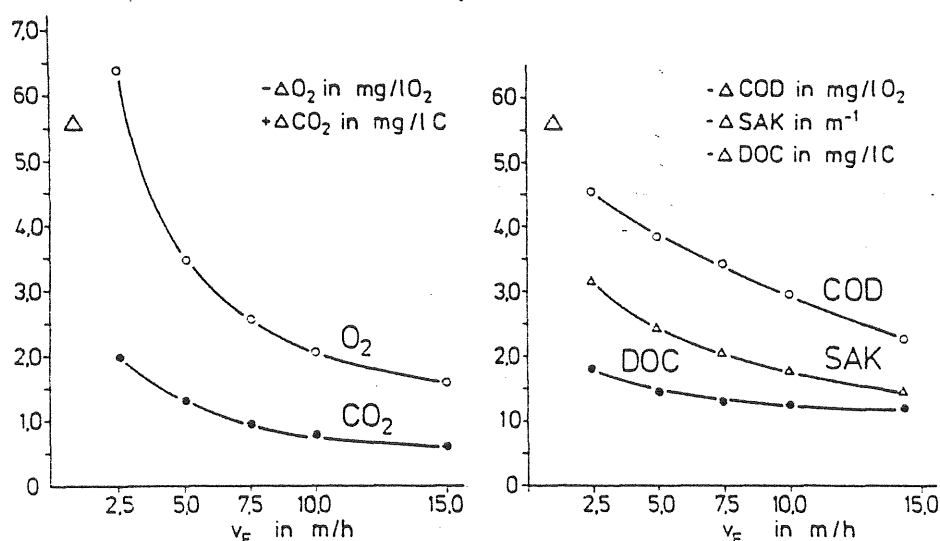


Bild 4. Abhängigkeit der Veränderung der verschiedenen Parameter von der Filtergeschwindigkeit nach 2,5 m AK-Schütthöhe.

Fig 26. Reduktion av organiska ämnen som funktion av filterhastighet vid aktivkolfiltrering. Topalian och Sontheimer (238).

Bio-aktivkolprocessen användes i full skala vid vattenverken Bremen och Mulheim. Enligt erfarenheterna vid dessa verk kan förutsättningarna för att driva processen sammanfattas enligt följande:

- Råvattnet bör innehålla biologiskt nedbrytbara organiska ämnen eller ämnen, vilka kan konverteras (t ex genom förozonisering) till sådana.
- Hård klorering av råvattnet bör undvikas

- Eventuell förklorering eller oxygenanrikning skall placeras efter sedimenteringen och omedelbart före filtrering/adsorptionssteget
- Kontakttiden (empty-bed contact time) bör vara 10-30 min
- Aktivkol med stor porvolym och specifik yta bör väljas

5.5.2. Filtrering med makroporösa jonbytare

Jonbytare och jonbytesprocesser etablerades inom vattentekniken efter att en bredare skala av syntetiska jonbytarmaterial blev tillgängliga på marknaden. Jonbytesprocessen, en naturprocess inom växternas ämnesomsättning och markens närsaltshushåll, verkar vara speciellt intressant redan vid ytlig betraktelse i samband med borttagandet av humusämnen vid vattenbehandlingen. Humussystemet fungerar i marken, åtminstone i vissa hänseenden, som jonbytare. Jonbytarnas huvudsakliga användningsområde i vattentekniskt sammanhang är dock avhärdning och demineralisering av vatten för vitt skilda ändamål.

Vid eliminering av de naturliga kolloidala komplex vilka sammanfattades som naturliga organiska ämnen i vatten, kommer huvudsakligen anjonbytare i fråga, eftersom vattnets kolloider i regel är negativt laddade. Alltefter jonbytarnas svag- eller starkbasiska karaktär kan mer eller mindre dissocierade syror "adsorberas". De konventionella anjonbytarna visade dock i kontakt med organiska makromolekyler oväntat snabb kapacitetsförlust (243-245). Frisch och Kunin (246) observerade att de i ytvatten förekommande organiska syrorna tränger efter en viss tid in i jonbytar-korn och på grund av att van-der-Waals-krafter adderas till de elektrokemiska bindningskrafterna kan dessa makromolekyler inte desorberas. Omfattningen av denna irreversibla bindning påverkas praktiskt taget inte av den totala organiska belastningen, utan snarare av filtrets gångtid (247, 248).

Humus-systemets speciella egenskaper spelar också en stor roll vid jonbytesprocessen (249). Genom att introducera anjonbytare av makroporös typ kunde humus-effekterna åtminstone delvis förebyggas. Dessa harts-typer uppfyllde i regel kraven på att kvarhålla vattnets organiska kolloider och desorbera dem vid regenereringen. Problemet kvarstod emellertid, då humusämnena inte reagerade enligt något enhetligt mönster. Detta ledde till att teknologin, och i synnerhet regenereringen måste anpassas till det organiska materialet från fall till fall. Avgörande var därvid den dominerande bindningsformen, d v s om elektrostatiska- eller van-der-Waals-krafter dominerade processen. Berg (250) konstaterade att svag- och starkbasiska anjonbytare kunde adsorbera organiska syror både genom kemiska och fysikaliska reaktionsmekanismer, beroende av vattnets pH-värde och jonbytarens belastning. Irreversibla jonbytesreaktioner kunde inte påvisas hos makroporösa hartser (251-254).

Praktiska erfarenheter med makroporösa anjonbytare vid behandling av humushaltiga vatten är fåtaliga. De problem som avgör möjligheterna för en teknisk tillämpning rör sannolikt huvudsakligen regenereringen och regeneratets omhändertagande (255). Schilling (105, 106) undersökte metodens praktiska tillämpning och använde i dessa undersökningar vid laboratorieförsök två olika myrvatten (Lichtenmoor och Grossmoor) med humushalt 53 mg/l resp 75 mg/l, samt vatten från Balkensee med beräknad humuskoncentration av 12-20 mg/l i en kontinuerlig försöksanläggning. Vid laboratorieförsök användes den starkbasiska Lewatit MP 500 A och en svagbasisk harts, Lewatit OC 1002 (Bayer AG, Leverkusen). Det visades att båda jonbytarna effektivt adsorberade humusämnena oberoende av deras ursprung. Lewatit MP 500 A kunde dock belastas betydligt högre. Den stark basiska hartsen kunde belastas upp till $20 \text{ m}^3/\text{h}$, m^3 . Med Lewatit OC 1002 kunde värdet $10 \text{ m}^3/\text{h}$, m^3 inte överskridas. Kapaciteten varierade efter råvattnets beskaffenhet och filtreringshastigheten och den kunde anges som 20-200 kg KMnO_4 -förbr per m^3 harts och cykel för MP 500 A resp 10-65 kg KMnO_4 -förbr per m^3 harts och cykel för OC 1002.

Gångtiden bestämdes inte av filtrens genombrott utan av behovet av regenereringsmedel, vars mängd borde hållas inom acceptabla gränser ur processekonomisk synpunkt. Med en optimal regenereringsmedelmängd 3 resp 5 m³/m³ var regenereringen med avseende på KMnO₄-förbr nära nog fullständig, och med avseende på humus omkring 80 %. Regenereringen påverkade inte adsorptionskapaciteten då ny hartsbädd jämfördes med jonbytare, vilken före regenereringen belastades av 3 x 10⁴ bäddvolym. Försök med Balkensee-vatten och den starkbasiska Lewatit MP 500 A visade att humusämnen borttogs vid filterbelastning upp till 2000 m³/m³ praktiskt taget uteslutande genom adsorption och utan jonbytesreaktion. Med ökande specifik belastning kunde en viss överlagring av två reaktionsmekanismer observeras, i synnerhet när SAK₂₅₄ användes som parameter.

Med utgångspunkt av ovan redovisade försöksresultat inleddes halvtekniska försök vid vattenverket Hannover-Fuhrberg för att undersöka de tekniska förutsättningarna för en fullskaleanläggning med makroporös jonbytare för verkets vidare utbyggnad. Anläggningen skulle komplettera kalkfällningen och den efterföljande sandfiltreringen och därigenom behandla råvattnet med hög humushalt (9,3 mg DOC/l, 15,5 mg Fe/l och 1,1 mg Mn/l) utan kloreringssteg. Försöken visade att vid användning av Lewatit MP 500 A med filterhastighet upp 50 bäddvolym/h och med en omsättning av ca 5000 bäddvolym per cykel kunde det uppnås en 50%-ig reduktion av humusämnena. Det var vidare av stor betydelse att brytpunktkloreringen kunde undvikas vid denna processkombination. I den befintliga processen användes i tre processteg en sammanlagd klordosering av 19 mg/l (256)

Ytterligare undersökningar utfördes för att klarlägga Lewatit hartsens eventuella toxiska effekter genom utlösning av monomerer. Även om det inte fanns något hygieniskt gränsvärde för trimetylamin, vilket var den enda tänkbara monomeren i detta fall, var det av intresse att kontrollera trimetylamins utlösning vid filtreringen. Halveringstiden vid det första idrifttagandet bestämdes i laboratorieförsök och vid försöksanläggningen

Hannover-Fuhrberg, och angavs som 1,8 h (vid 60 bäddvolym/h filterhastighet) resp som 7,2 h (vid 6,5 bäddvolym/h filterhastighet). Det kunde därför konstateras att även ett blivande gränsvärde för trietylamin, hur lågt detta må vara, kan underskridas efter en viss tids drift.

Anläggningen kunde, efter det att omhändertagandet av eluatet vid avloppsverket hade lösts, tas i drift hösten 1982.

5.6 Naturliga organiska ämnen och deras effekt på distributionsnätet

Beroende av hur vattenförsörjningens kompetensområde och ansvar definieras så är även bedömningen av dricksvattnets kvalitetsförändringar i distributionsnätet viktig. Utgår man från den primära målsättningen att förse konsumenten med dricksvatten av tillräckligt god kvalitet, då råder ingen tvekan om problemets tyngd.

De processer som sker i ledningsnätet kännetecknas av

- att de är ej planerade och alltså är okontrollerade
- att reaktionerna sker på ytor
- att kontakttiderna kan vara långa
- att såväl kemiska, fysikaliska som mikrobiella förlopp förekommer

Huvuddelen av de kvalitetsförändringar som sker beror på de radikalt annorlunda betingelser som råder i ett distributionsnät jämfört med ett vattenverk. Å andra sidan är dock alla dessa förändringar starkt beroende av vattnets beskaffenhet och således av vattenteknologin vid vattenverken, varvid halten och sammansättningen av vattnets naturliga organiska ämnen eller deras produkter spelar en mycket viktig roll. Två av de viktigaste och ur konsumentens synpunkt mest märkbara kvalitetsförändringar - i regel kvalitetsförsämringar - kan sammanfattas förenklat som mikrobiologisk aktivitet och/eller korrosion. I

regel är dock dessa grundtyper av kvalitetsförsämring i ledningsnätet inte oberoende av varandra. En sådan effektkombination kan kallas för mikrobiologisk korrosion.

5.6.1. Mikrobiologisk aktivitet i distributionsnätet

I kap 5.5.1. behandlades processen bio-aktivkolfiltrering, en kombination av biologisk och fysikalisk vattenbehandling vilken i regel föregås av ett kemiskt reaktionssteg, förozonisering.

En förutsättning för denna process var att tillräcklig mängd av lätt nedbrytbart organiskt material är tillgänglig. Förozoniseringen appliceras just med syftet, att göra de naturliga organiska ämnena lättillgängliga för biologin. Som inledningsvis skrevs är "processerna" i vattenledningar inte planerade och okontrollerade. Den under ogynnsamma förhållanden signifikanta mikrobiologiska aktiviteten i vattenledningar, "aftergrowth" i det engelska- eller "Wiederaufkeimung" i det tyska fackspråket, är i de flesta hänseenden en analogi av bio-aktivkolfiltreringen. Det visade sig t.ex att om ozoniseringen tillämpas som ett sista behandlingssteg vid vattenverken, blir följden en intensifierad mikrobiologisk aktivitet i distributionsnätet (212, 257-260). En sammanställning av problemkomplexet (261) visas i tabell 3.

Den mikrobiella tillväxten medför sällan omedelbara hälsorisker, även om det inte kan uteslutas med säkerhet. De negativa effekterna, som t ex vattnets organoleptiska förändringar (färg, lukt, grumlighet m m), korrosion, ökad klorförbrukning är emellertid påtagliga.

Bland de faktorer, vilka påverkar den biologiska aktiviteten är halten och beskaffenheten av vattnets organiska komponenter av stor betydelse.

Kooij och Zoeteman (261).

Table 2. The organic and inorganic energy and carbon sources of some groups of bacteria in relation to problems resulting from their growth in tapwater distribution systems.

Carbon source	Energy source	Organisms involved	Contribution to the colony count	Problems in distribution systems
CO ₂ CO ₂ CO ₂ or organic-C organic-C or CO ₂ CO ₂ or organic-C CO ₂ (or organic-C?) CO ₂ , organic-C	NH ₃ NO ₃ S ⁼ , S ⁰ , S ₂ O ₃ ⁼ S ⁼ Fe ⁺⁺ H ₂	Aerobic chemoautotrophic bacteria: <i>Nitrosomonas</i> spp. <i>Nitrobacter</i> spp. <i>Thiobacillus</i> spp. <i>Beggiatoa</i> spp. <i>Thiothrix</i> spp. <i>T. ferrooxidans</i> <i>Gallionella ferruginea</i> <i>Hydrogenomonas</i> spp.	— — — (+) ^a — — (+) ^a	General problems: depletion of oxygen; fouling by biomass produced Corrosion of iron and concrete by acid production; may attack rubber ¹ Brown coloured water ^{1,2,6} Aerobic corrosion of iron ⁵⁸
CH ₄ unidentified dissolved assimilable organic-C assimilable organic-C in (from) materials		Aerobic chemoheterotrophic bacteria: <i>Methanomonas</i> spp. ^{39,40} <i>Pseudomonas</i> spp. ^{4,34,50} <i>P. fluorescens</i> ^{23,27} <i>P. aeruginosa</i> ^{1,24,37,44,47} <i>Aeromonas</i> spp. ^{23,27,44,50,55} <i>Flavobacteria</i> ^{17,29,50} <i>Achromobacter</i> spp. ⁵⁰ <i>Caulobacter</i> spp. <i>Arthrobacter</i> spp. ⁵⁶ <i>Corynebacterium</i> spp. ¹⁸ <i>Sphaerotilus</i> spp. ⁵⁵ <i>Myxobacteria</i> ⁵⁰ <i>Micromonospora</i> spp. ⁷ <i>Streptomyces</i> ⁵¹ Micro-fungi ³ <i>Nocardia</i> , <i>Streptomyces</i> ^{28,29} <i>Pseudomonas</i> spp. ²²	— + + + + + (+) ^a (+) ^a (+) ^a (+) ^a (+) ^a (+) ^a (+) ^a (+) ^a (+) ^a (+) ^a (+) ^a +	General problems: depletion of oxygen; fouling by biomass produced Brown coloured water by oxidation of organic iron complexes ^{4,24} Food spoilage, slime production ^{17,44} Opportunist pathogen ^{5,46} Opportunist pathogen; interference with coliform detection method ²⁷ Discoloured water by oxidation of organic iron complexes ¹⁰ Red colour on materials in contact with water ¹⁸ Taste and odour ⁵¹ Taste and odour ⁵ Deterioration of natural rubber ^{1,28,29} Growth in dental equipment ²²
unidentified, assimilable organic-C lactate, pyruvate, malate ¹⁶		Anaerobic chemoheterotrophic bacteria: <i>P. fluorescens</i> ; <i>P. aeruginosa</i> Sporeforming bacilli ⁵⁷ Sulphate-reducing bacteria, incl. <i>Desulfovibrio</i> spp. ^{42,58}	+ — —	As above Food spoilage Anaerobic corrosion of iron ^{10,42,58}

(+)^a Contribution to the colony count depending on incubation temperature and period and the medium composition.

De konventionella analytiska summaparametrarna som TOC eller COD kan inte definiera den tillgängliga substratkoncentrationen. BOD-värdet skulle kunna betraktas som ett logiskt alternativ, det är dock ett ur teknisk synpunkt mindre lämpligt förfarande för de i dricksvatten normala koncentrationerna. För att bestämma den tillgängliga substrathalten i vattnet utarbetades AOC-bestämningen (assimilable organic carbon) hos KIWA i Nederländerna (262). Denna biologiska metod (bioassay) grundas på bestämning

av tillväxten hos en speciell mikroorganism i testvattnet. *Pseudomonas fluorescens* visade sig vara en lämplig testbakterie. Denna bakterie, tillhörande vattnets normala bakterieflora, kan utnyttja en bred skala av organiska ämnen i låga koncentrationer som kol- resp energikälla. Det växer på så enkel kvävekälla som ammoniak eller nitrat utan tillväxtstimulerande ämnen och vitaminer. Bakteriet bildar snabbt synbara kolonier på agarplatta och kan lätt odlas i laboratorium som renkultur. En kalibreringskurva upptagen med Na-acetat som substrat visas i figur 27.

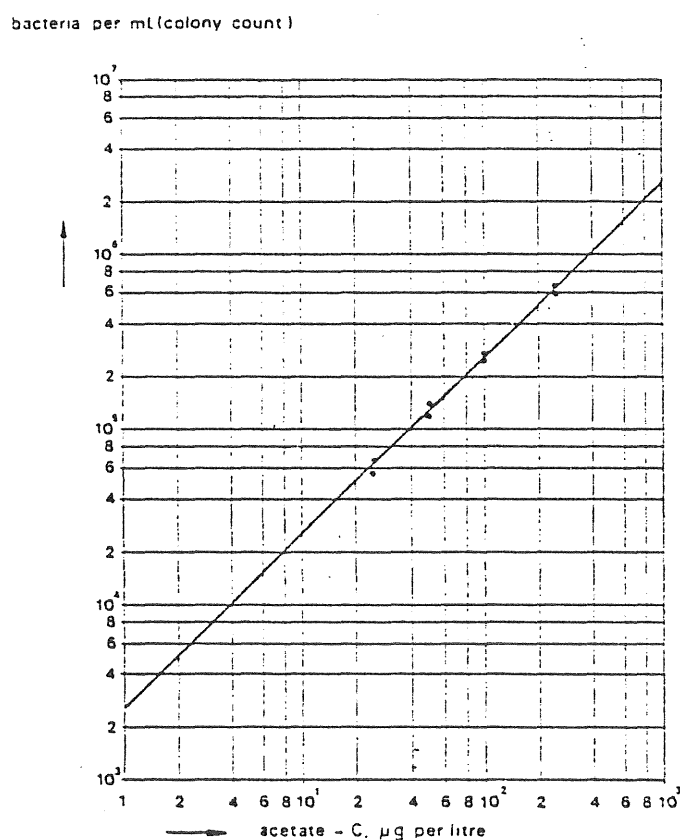


Fig. 1 Relationship between maximum colony counts of a fluorescent pseudomonad and different concentrations of Na-acetate added to tapwater.

Fig 27. Kalibreringskurva till bestämning av Assimilatable Organic Carbon (AOC) med natriumacetat substrat. van der Kooij och Zoeteman (261).

5.6.2 Korrosion i ledningsnätet

De mest påfallande kvalitetsförändringarna i dricksvattnet kan relateras till korrosionsprocesser i vattenledningar och installationer. Korrosion är den vanligaste orsaken till organoleptiska försämringar vid tappkranen och drabbar således konsumenten. De ekonomiska konsekvenserna är dock svåröverskådliga för kommun och förvaltning, för försäkringsbolag och andra intressenter. Mot den bakgrunden är det något oväntat att kunskapen om korrosion inom vattentekniken är tämligen begränsad. En av orsakerna är antagligen problemets komplexitet. Korrosionsfenomen uppträder på konstruktionsmaterial i en korroderande miljö under i regel okontrollerade eller okontrollerbara betingelser.

Beträffande korrosionsproblematiken inom vattenförsörjningen är vattnet som distribueras ut och ledningsmaterialet tekniskt hanterliga faktorer medan strömningshastigheter, förbrukningsmönster, temperatur mm, är okontrollerade parametrar. I följande begränsas problemets behandling till frågorna kring vattnets sammansättning och dess effekt på korrosionen, och inom denna sektor till effekten av vattnets naturliga organiska komponenter.

Betraktas det humusrika vattnet i största allmänhet, så är det mest karakteristiska, förutom hög färg och grumlighet, det förhållandevis låga pH-värdet. Det ligger därför nära till hands att humusrika vatten betraktas som korrosiva enbart på grund av deras, i regel låga pH-värde (263,264).

Steinberg (265) kunde experimentellt bevisa upplösningen av metalliskt järn genom humusämnen, han fann dock att huvudparten av det lösta järnet var kelat-bundet. Liknande kelatbindningar hos humus- resp fulvosyror i jord har tidigare rapporterats (266-268). Kelateringen var emellertid inte specifik för järn utan den var utpräglad hos alkali- och alkaliska jordartsmetaller, inte minst hos magnesium i högre koncentrationer.

Man bör hålla i minnet att i samband med korrosionsförlopp är alltid processerna på konstruktionsmaterialets yta avgörande. Mot den bakgrunden utvecklades de första korrosionsinhibitorerna, i första hand för användning inom ångtekniken. Bland de första organiska inhibitorerna förekom ofta komplexa organiska ämnesgrupper som oljeprodukter och garvännen (269-271). Alla dessa tidiga försök var rent empiriska och de kunde relateras endast till de system för vilket metoden utarbetades. Det kunde förmodas att vattnets humus-system trots dess relativt låga koncentration kan bidra till en korrosionshämmande skyddsskikt-bildning på metallytor (272-274). Campbell (275) konstaterade på grundval av praktiska erfarenheter att de naturliga organiska syrorna i vattnet minskar korrosionshastigheten hos en del metaller genom att påverka kalciumkarbonatkristalliseringen och därigenom förbättra skyddsskiktets hållfasthet. Rudek och Sontheimer (276) kunde bevisa experimentellt att ett humuspreparat, framställt från grundvatten, minskade utfällningshastigheten hos kalciumkarbonat och att denna hämningseffekt var proportionell mot den tillsatta humuskoncentrationen.

Med ledning av dessa resultat utfördes omfattande försök för att klarlägga reaktionsmekanismen (277). Det visade sig att humuspreparat av olika ursprung reagerade olika med avseende på den fällningshämmande effekten. Man kunde fastställa att ett humuspreparats hämningseffekt på kalkutfällningen ökade proportionellt med den högmolekylära fraktionens relativa andel och med syratalet.

Genom ozonisering kan humusämnenas effekt på kalkutfällningens reaktionshastighet påverkas. Vid ozoniseringsförsöken användes Donau-vatten efter flockningssteget vid vattenverket Langenau. Resultaten, framställda i tabell 4, visar att humusämnena, angivna genom parametrarna SAK_{254} och DOC, reducerades bara obetydligt vid ozondosering $2.5 \text{ mg O}_3/\text{l}$, kalciumkarbonatfällningens hastighetskoefficient, k , däremot minskade från $6,2 \text{ l}^2/\text{mol}$, s.g till $3,8 \text{ l}^2/\text{mol}$, s.g. Vid högre ozondos, $5,3 \text{ mg O}_3/\text{l}$, minskade humusparametrarna betydligt, kalkfällningens hastighetskoeffici-

ent förblev däremot praktiskt taget oförändrad. Detta kan enligt Rudek förklaras genom att anta en partiell oxidation vid låg ozondos. Genom denna partiella oxidation ökar polariteten dock utan att humuskomplexet fragmenteras. Detta medför att kalkfällningshämningen intensifieras. Vid ytterligare oxidation med högre ozondosering ökar polariteten ytterligare, ökningen av syratalet kompenseras dock av molekylen fragmentering.

Tabell 4. Ozondosens effekt på kalkutfällningens reaktionshastighet hos ett humuspreparat. Rudek (227).

Tabelle 8: Einfluß der Ozonmenge auf die Änderung der Verzögerungseigenschaften von Huminstoffen im Donau-Rohwasser nach der Flockungsstufe

Wasserbehandlung	$\times (254)$	[HS]	RG k
	$\frac{1}{m \cdot mg \text{ DOC}}$	$\frac{mg}{l} \text{ DOC}$	$\frac{l^2}{mol \cdot s \cdot g}$
keine	2,34	2,55	6,2
2,5 mg/l Ozon	2,21	2,32	3,8
5,3 mg/l Ozon	1,75	1,91	3,7

Resultat från ozoniseringsförsök med Bodensee-vatten visas i figur 28 och tabell 5. Av dessa resultat framgick att humusämnenas hämningseffekt ökade tydligt vid ozonisering i fraktionerna 20 000-30 000 och 1 000-10 000. Dessa fraktioner ökade på bekostnad av fraktioner med högre molekykvikt. Även syratalen ökade. Motsvarande försök med klorering (rest-klorhalter efter 2 timmar 0,4 resp 2,0 mg Cl/l) visade ingen effekt på humusämnena.

Abbildung 5: Molekulargewichtsverteilungen des huminstoffhaltigen Bodensee-Wassers vor und nach einer Ozonung

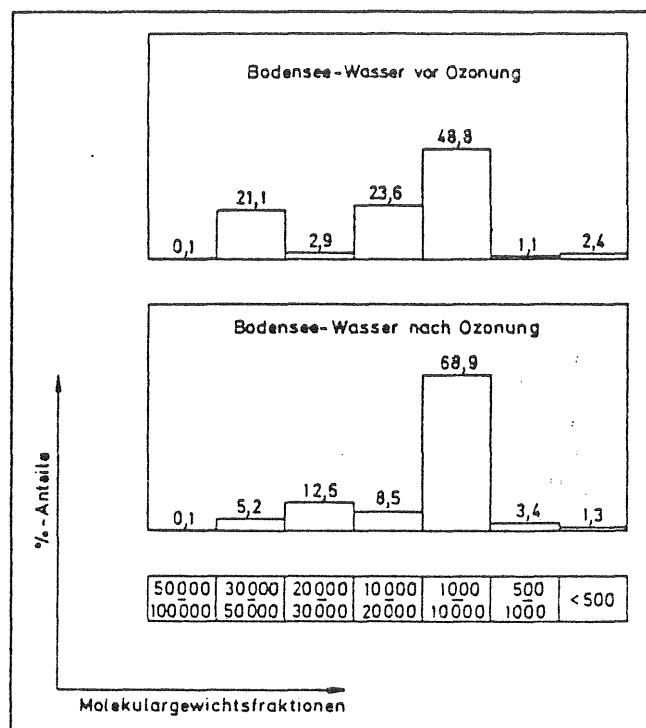


Fig 28. Molekylviktsfördelning av organiska ämnen i Bodensee-vatten före- resp efter ozonisering. Rudek (277).

Tabell 5. Kalkutfällningens reaktionshastighetskonstant och syratall hos humusfraktioner i Bodensee-vatten före- resp efter ozonisering. Rudek (277).

Tabelle 9: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Säurezahlen verschiedener Huminstoff-Fractionen des Bodensees vor und nach einer Ozonung

Molekular- gewichtsfraction	v o r Ozonung			n a c h Ozonung		
	[HS]	RG k	Säurez.	[HS]	RG k	Säurez.
	$\frac{mg}{l} \text{ DOC}$	$\frac{l^2}{mol \cdot s \cdot g}$	$\frac{mval}{g \text{ DOC}}$	$\frac{mg}{l} \text{ DOC}$	$\frac{l^2}{mol \cdot s \cdot g}$	$\frac{mval}{g \text{ DOC}}$
30 000 - 50 000	2,0	1,3	10,8	2,0	1,1	15,1
20 000 - 30 000	2,0	1,3	12,5	2,0	0,2	17,3
1 000 - 10 000	2,0	3,7	11,8	2,0	1,3	35,3

Mekanismen för kalkutfällningshämmningen kunde förklaras genom att bestämma adsorptionsisotermerna och adsorptionsentalpin för de olika humuspreparaten. Det kunde visas att hämmningseffekten hos de olika undersökta humusämnena berodde på deras selektiva adsorption på kalkens aktiva kristalliseringscentra. Skyddsskiktets bildningen påverkades således genom att antalet, storleken och formen av kalkkristallerna vid utfällningen kontrollerades av adsorption av organiska molekyler på de aktiva kristalliseringscentra. Humusämnena gynnade på detta sätt bildningen av små kristallformer och därigenom bildningen av tätt skyddsskikt på metallytan.

Korrosionsfenomenet i vattenledningar kan emellertid inte förklaras fullständigt enbart med Tillmans kalk-skyddsskikt-teori. Enligt denna teori byggs skyddsskiktet av järnets korrosionsprodukter och inbäddade kristallina kalciumkarbonatstrukturer. Denna teori kan inte förklara t ex att andelen kalciumkarbonat i utbildade och välstrukturerade skyddande skikt oftast är mindre än 5 %, vidare att högre andel kalciumkarbonat i dessa skikt i regel påverkar skyddsegenskaperna negativt.

I vissa fall var kalciumhalten i skyddsskikten högre efter att vattnet avhårdades (278). Detta fenomen samt att i avlagringar med god korrosionsskyddseffekt var andelen tvåvärt järn dominerande, kunde inte förklaras med gängse reaktionsmodeller. Enligt siderit-modellen (279-282) bildas vid gränsytan vatten-järn dels siderit eller magnetit dels järnoxihydroxid i konkurrerande reaktioner. Den första reaktionsgruppen resulterar i korrosionsprodukter med en struktur som är gynnsam för skyddsskiktets bildningen. Denna kan förstärkas ytterligare genom medfällning av mikrokristallin kalciumkarbonat. Reaktioner vilka leder till korrosionsprodukter bestående huvudsakligen av järnoxihydroxid är å andra sidan ogynnsamma ur korrosionssynpunkt. Den gelartade järnoxihydroxiden bildar nämligen en mycket porös avlagring av låg hållfasthet. Avgörande för dessa reaktioner är pH-värdet vid järnytan, vilket i sin tur är avhängig av vattnets buffertkapacitet. Genom anodisk oxidation bildas OH-joner nära metallytan

om vattnet innehåller löst oxygen. Är samtidigt buffertkapaciteten låg, leder denna anodiska oxidation till höjningen av pH-värdet och därigenom till oxidation av järn-II till järn-III med bildning av järnhydroxid som följd. Eftersom det under dessa betingelser praktiskt taget inte finns några järn-II-joner i systemet gynnas kalciumkarbonatutfällningen. Järnoxihydroxid kan bildas även i en sekundär reaktion, genom hydrolys av siderit, denna produkt bevarar dock sideritstrukturen (283-285).

Rudek (277) visade experimentellt att de humuspreparat vilka hämmade kalkutfällningen även hämmade oxidationen av järn-II till järn-III beorende av pH-värde och Fe_2O_3 -ytans storlek.

Vid korrosionsförsök i laboratorieskala visade det sig att skyddseffekten av olika humuspreparat var störst då systemets betingelser i övrigt, såsom låg buffertkapacitet, hög kloridhalt, låg strömningshastighet exempelvis, var ogynnsamma ur korrosionssynpunkt.

Ovan redovisade experimentella resultat från undersökningar utförda i laboratorieskala bekräftades i samband med praktiska erfarenheter av optimerad ozonisering hos Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung. Parallellt med förbättrad dricksvattenkvalitet och processtabilitet kunde där även en minskning av ledningskorrosion uppnås (286).

6. NATURLIGA ORGANISKA ÄMNEN OCH AVLOPPSVATTENBEHANDLING

Behandling eller rening av avloppsvatten i första hand kommunala avloppsvatten är en av de viktigaste återkopplingarna inom vattenresurssystemet. Direkt utsläpp från konsumenten, men även utsläpp genom bräddning av avloppsvatten utan behandling, spelar en underordnad roll jämfört med utsläpp av renat kommunalt avloppsvatten. I vissa, huvudsakligen utomeuropeiska regioner, görs ansträngningar och drivs intensiv forskningsverksamhet kring tekniska problem vid direkt återkoppling till vattenkonsumenten genom avancerad avloppsvattenbehandling, AWT (advanced waste treatment). Denna direkt-återanvändning av vatten, reuse, är dock begränsad till vissa regioner med speciella vattenförsörjningsproblem som t ex Israel och Sydafrika. Det vanliga är idag att kommunala avloppsvatten genomgår förutom mekanisk förbehandling även biologisk behandling, ofta kombinerat med ett kemiskt reningssteg för fosforreduktion. I grunden ligger den naturliga biologiska processen, vilken kan betraktas som intensifierad självrening. Dessa processer dimensionerades och byggdes i början efter rent empiriska, erfarenhetsmässiga principer. Efterhand, dels på grund av ekonomiska övervägningar, men i första hand dock som en följd av ökade krav på effektivitet, utvecklade man reningsmetoder grundade på teoretiska biologiska ansatser. Man försökte därvid idealisera den "reala världen", beskriva verkligheten med hjälp av de mest intressanta komponenter i renodlade former med hänsyn till växelverkan mellan dessa komponenter. Man byggde modeller av olika slag, idemässiga modeller av mera allmängiltiga slag, eller beskrivande, matematiska modeller för praktiskt bruk. Man får dock inte glömma, att komplexiteten och användbarheten hos en modell står eller faller med hur tydligt själva fenomenet som modelleras har beskrivits. Förståelsen av de biologiska förlopp vilka modelleras är dock långtifrån komplett. I frågor som adsorptionens roll och möjlighet, som lagring av substrat i biomassan (storage response), men inte minst produktbildningen i de biologiska processerna, delas fackvärlden i skolor, "läger", beroende på hur ovannämnda sakförhållanden tolkas. Allt detta är naturligt-

vis inte bara akademisk dispyt. Bedömningen av produktbildningens omfattning och roll i biologiska processer har till exempel långtgående konsekvenser för hela vår syn på anläggningsbyggande och kontroll.

6.1 Produktbildningsteori

Utgångspunkten av teoretisk betraktelse och ingenjörspraxis vid biologisk avloppsvattenbehandling var och är att de lösta organiska ämnena i ett utlopp från en biologisk avloppsvattenanläggning i stort sett är av samma natur som motsvarande ämnesgrupp i avloppsvattnet. Med andra ord, det handlar om rester av avloppsvattnets organiska komponenter vilka av någon anledning inte har eliminerats i processen. Både reningsgraden och reningskraven relateras till dessa "rester". Produktbildningsteorin koncipierar att inom den biologiska processen elimineras alla biologiskt eliminerbara organiska ämnen från avloppsvattnet. Det finns således inga "rester" i utloppet vid normal drift, enbart organiska ämnen vilka under omständigheter inte var biologiskt nedbrytbara eller substanser vilka producerades i processen. Chudoba och medarbetare var den första forskargruppen vilken uppmärksammade vikten av metaboliska produkter vid den biologiska avloppsvattenreningen (287-290).

Chudoba analyserade inte de speciella substraten i utloppet och resonerade enligt följande: "If hardly degradable or undegradable organic matter is formed during the degradation of simple and biochemically easily oxidizable compounds, then its quantity should be approximately proportional to the concentration of the degraded compound added in the feed". (287) Deras resultat bekräftade teorin och COD-halten i utloppet var proportionell mot den ingående COD-halten hos 17 undersökta substanser. Ett säkrare bevis för produktbildning kunde fås då elimineringen av specifika substrat kontrollerades genom specifika analyser (291-295). Alla dessa resultat visade att organiska substanser frigörs vid biooxidation och dessa kan påvisas i utloppet. Liknande observationer beträffande metaboliska mellan- eller

biprodukter gjordes i kontinuerliga, totalomblandade reaktorer i fortfarighetstillstånd bl a av Ramathan och Gaudy och av Thabaraaj och Gaudy (296-297). I regel identifierades inte dessa metaboliska produkter. Det visade sig emellertid att bland dessa oidentifierade sekundära produkter förekom fettsyror, humus- och fulvosyror (298-300). Kim (301) konstaterade att slamåldern (MCRT) starkt kan påverka molekylviktsfördelningen och adsorberbarheten till aktivt kol eller syntes-harts för de organiska ämnena vilka bildas vid aktivslamprocessen och återfinns i det renade avloppsvattnet. Därför bör dessa ämnen betraktas som viktiga karakteristika av processen. Daigger (302) hävdar stött på ett omfattande försöksmaterial att produkterna vid biologisk behandling bidrar storleksmässigt med 80-85 % till COD-halten i det renade avloppsvattnet. Att ignorera de mikrobiella produkterna vore likvärdigt med att negligera huvudparten av de organiska ämnena i det behandlade vattnet.

White (303) undersökte substratelimineringens mekanism i kontinuerliga aktivslamanläggningar i laboratorieskala genom att upprätta materialbalans med avseende på kol under olika försöksbetingelser med slamåldern som parameter. Försöksmetoden grundades på radiometrisk mätning av ^{14}C i vätske-, gas- och slamfas. Som kolkälla i det syntetiska substratet användes ^{14}C -märkt glutaminsyra.

White kunde konstatera att DOC-halten i utloppet var oberoende av slamåldern (2-16 d) och av substratkoncentrationen (160-440 mg TOC/l). Det icke metaboliserade substratet, d v s glutaminsyran utgjorde mindre än 10 % av utloppets DOC, de "resterande" 90 % producerades i processen. Det behandlade vattnet undersöktes i bagarförsök där slam från den kontinuerliga anläggningen tillsattes. Bara en viss fraktion av utloppets organiska ämnen kunde elimineras i dessa försök. White drar den slutsatsen att det inte var korrekt att tolka DOC-halten i utloppet som begränsande substrat för bakteriologisk tillväxt.

Med hjälp av gelkromatografi undersöktes molekylviktsfördelningen i utloppet. Resultat av tre sådana försök, slamålder 2, 9 resp 16 d, framställs i figur 29. Ur dessa resultat framgår att molekylviktsfördelningen, trots identiskt SOC-värde varierade starkt med slamåldern. Vid låg slamålder innehöll vattnet fraktioner med längre retentionstid, d v s lägre nominell molekylvikt. Med ökande slamålder minskade antalet fraktioner och en förskjutning mot högre nominella molekylvikter kunde observeras.

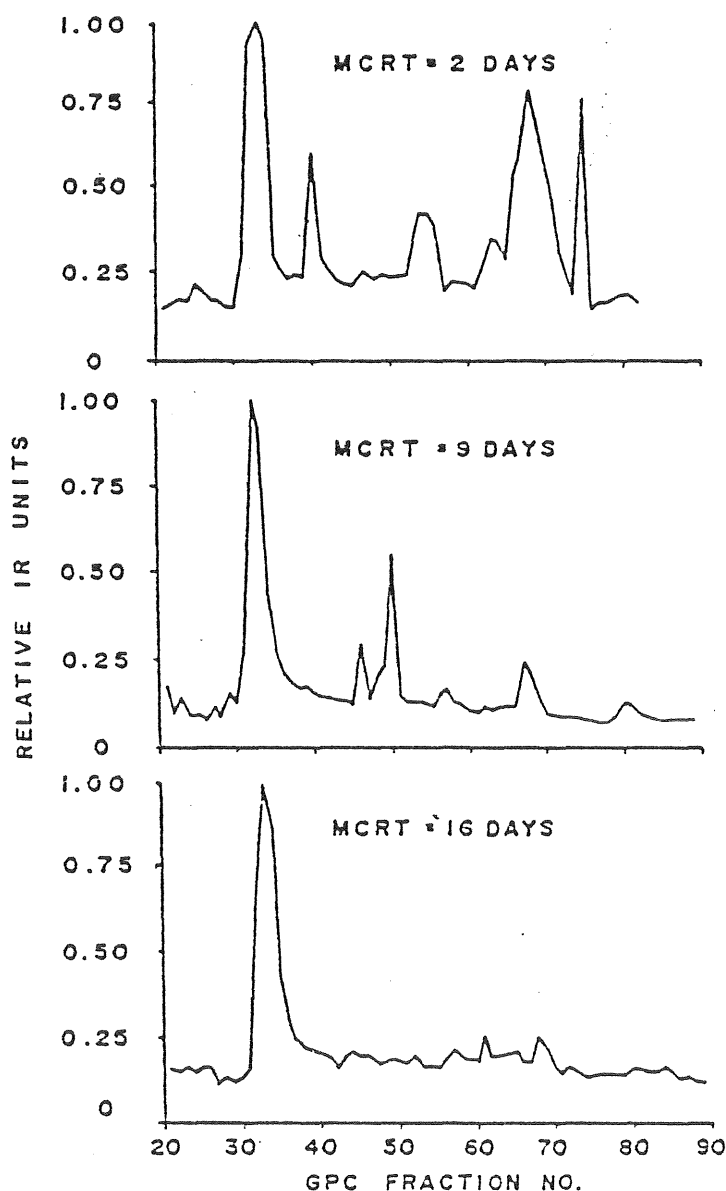


Figure 4.9. Effect of MCRT on the Distribution of Effluent Organic Products

Fig 29. Slamålderns effekt på molekylviktsfördelning av organiska ämnen vid aktivslamprocessen. White (303).

Vid försöken med ^{14}C -märkt glutaminsyra som substrat undersöktes vätske-, gas- och slamfasens respons. Resultat av ett försök visas i figur 30. Ur diagrammet framgår att substratet eliminerades praktiskt taget omgående. ^{14}C i vätskefas reducerades inom 2 timmar till 0,4 % av den tillsatta substansen. Denna restnivå ändrades dock inte efter 36 timmar d v s efter en period av 3x hydraulisk uppehållstid. Att denna restaktivitet inte kunde "urtvättas" ledde till hypotesen att ^{14}C frigjordes kontinuerligt av biomassan. Detta motsäger dock de flesta kinetiska modeller för totalomblandad reaktor, vilka betraktar substratkoncentrationen i reaktorn som den icke metaboliserade fraktionen av det tillsatta substratet. Hypotesen undersöktes i ytterligare försök. Slammet "tvättades" tre gånger i substratfri buffert-närsalt-lösning för att avlägsna alla "substrat-rester" därefter sattes luftningen återigen på. Aktiviteten minskade 80-85 % efter tvättningen. Under luftningen ökade dock ^{14}C -aktiviteten utan ytterligare substrattillsats och nådde ett nytt jämviktsläge något lägre än utgångsaktiviteten. Den nya jämviktsaktiviteten visade sig vara konstant vid upprepade försök. Resultat av ett försök framställs i figur 31. Utsöndringen av ^{14}C -aktivitet till vätskefasen var inte omedelbart proportionellt mot biomassans endogena metabolism, eftersom en proportionalitet skulle resultera i en ständig ökning av ^{14}C -aktivitet i vattnet, men inte i en konstant jämviktsaktivitet.

^{14}C -aktiviteten ökade omgående till ett maximivärde i slamfasen och minskade därefter under hela försöksperioden, figur 32. Ca 50 % av aktivitetsminskningen kunde tillskrivas borttagningen av överskottsslam för slamålderreglering. En del, dock genomgående mindre än 6 % utsöndrades till vätskefasen. Vid metabolisering transporteras substratet in i cellen och det utnyttjas kontinuerligt antingen till cellsyntes eller för energiproduktion. Energiproduktionen, eller respirationen resulterar i bildning och utsöndring av CO_2 ur cellen. Upptagning och metabolisering av ^{14}C -märkt substrat kunde följas upp genom att bestämma ^{14}C -aktiviteten i gasfasen. Resultat av ett försök visas i figur 33 i vilken den relativa $^{14}\text{CO}_2$ -produktionshastighet är uppmätt

som funktion av tid. Ur diagrammet framgår att CO_2 -produktionen uppnår sitt maximum 30-40 min efter det att substratet har tillsatts. CO_2 -produktionen minskar snabbt och efter 5 timmar kvarstår bara 1,5 %, efter 36 timmar 0,4 % av maximivärdet. Samma mönster observerades i alla experiment oberoende av slamåldern.

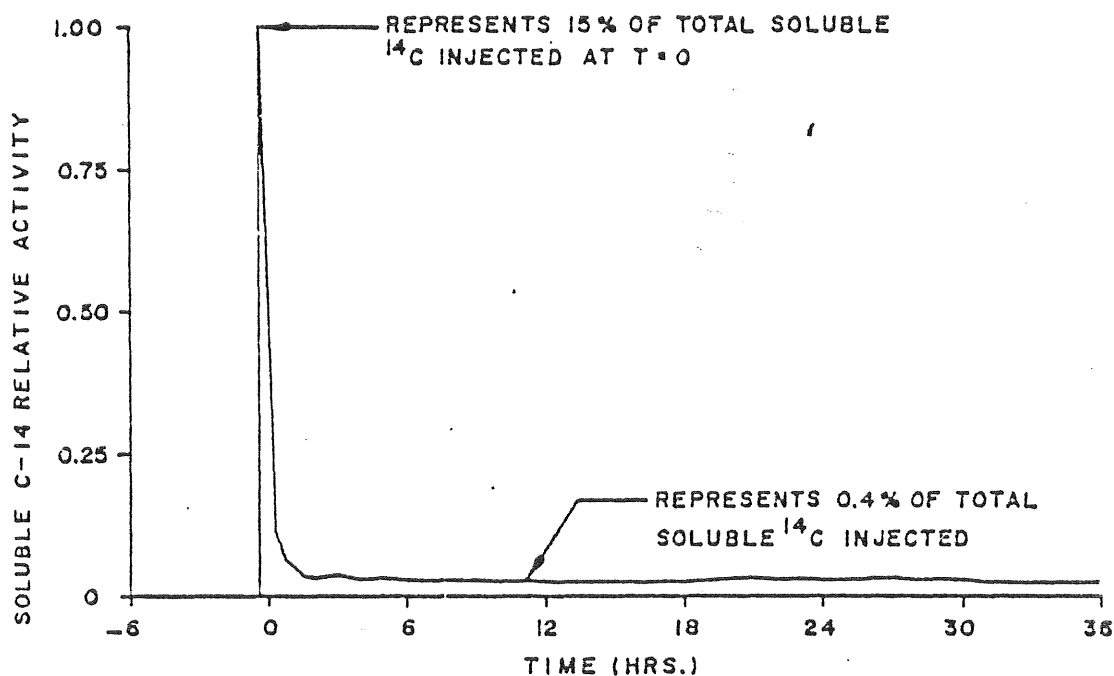


Figure 4.3. Soluble Phase Content of ^{14}C During 36 Hours of Continuous Operations in Experiment 1

Fig 30. ^{14}C -aktivitet i vätskefas som funktion av tid efter tillsättning av ^{14}C -märkt glutaminsyra som substrat vid en kontinuerlig aktivslamprocess. White (303).

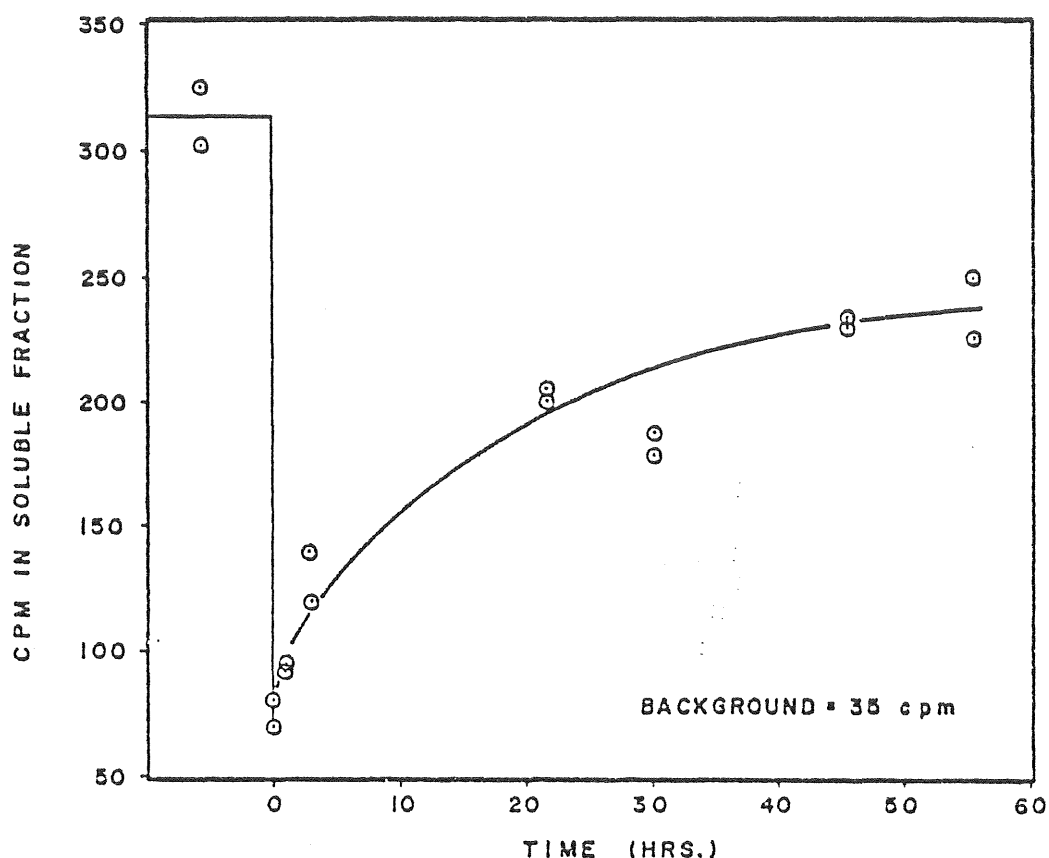


Figure 4.4. Soluble ^{14}C Excretion from Washed Cells in a Batch Aeration System with No Exogenous Substrate

Fig 31. Utsöndring av ^{14}C från tvättade celler i bägareförsök utan ytterligare substrattillsats (^{14}C -märkt glutaminsyra). White (303).

Resultaten av dessa försök ger anledning till att ifrågasätta etablerade föreställningar och modeller beträffande elimineringsmekanismer vid biologisk avloppsvattenbehandling och ger experimentellt bevis på att produktbildningen är en realitet med vilken man bör räkna även vid det praktiskt tekniska utvecklingsarbetet. Dessa aspekter kan bli tungt vägande i situationer då recipienten bör betraktas i sitt systemsammanhang.

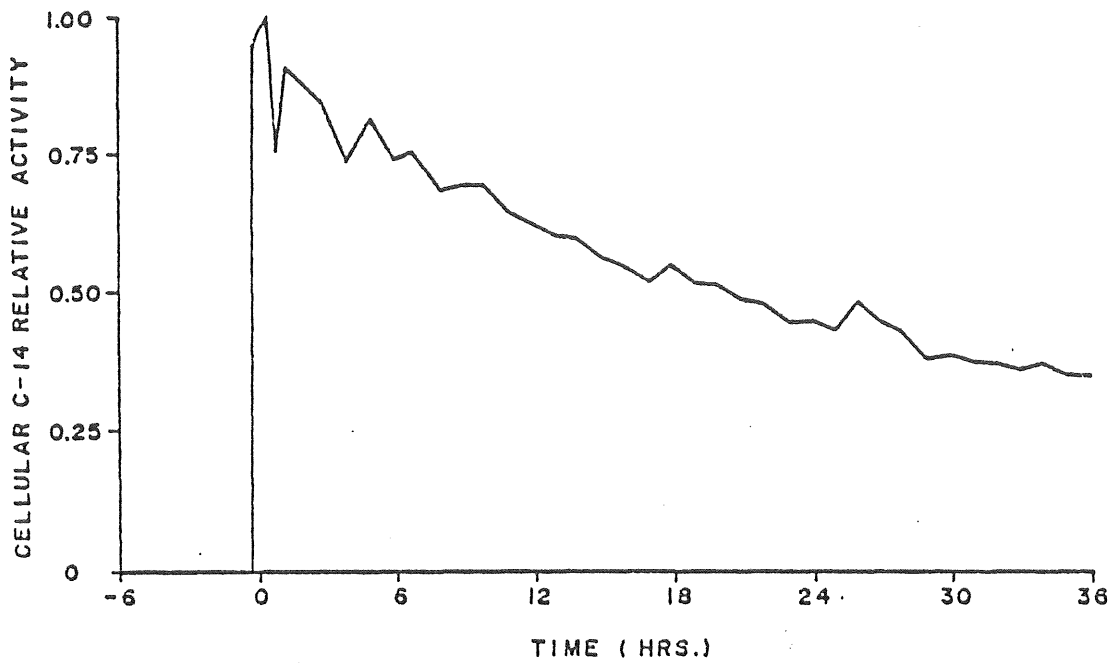


Figure 4.5. Cellular Phase Content of ^{14}C During 36 Hours of Continuous Operations in Experiment 1

Fig 32. ^{14}C -aktivitet i biomassan som funktion av tid efter tillsättning av ^{14}C -märkt glutaminsyra som substrat vid en kontinuerlig aktivslamprocess. White (303).

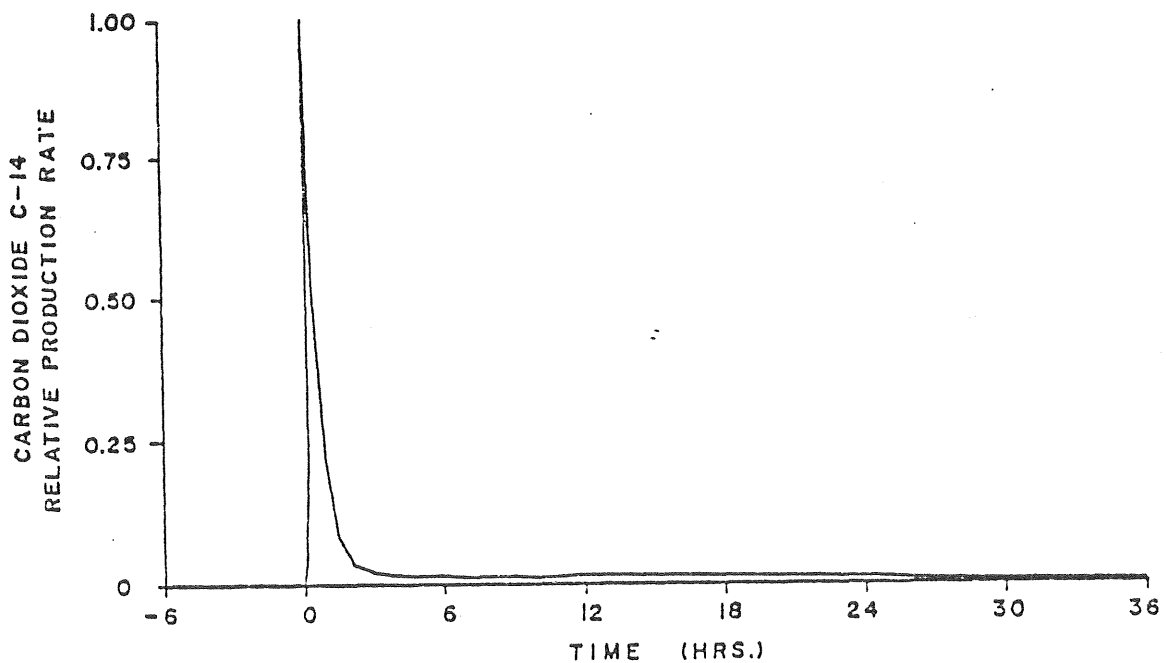


Figure 4.6. Gaseous Phase Evolution of ^{14}C During 36 Hours of Continuous Operations in Experiment 1

Fig 33. ^{14}C -aktivitet i gasfas som funktion av tid efter tillsättning av ^{14}C -märkt glutaminsyra som substrat vid en kontinuerlig aktivslamprocess. White (303).

Den primära målsättningen för avloppsvattentekniken, nämligen att eliminera biologiskt nedbrytbara organiska ämnen i avloppsvattnet och därigenom reducera flödet av BOD till recipienter av olika slag är med dagens teknik endast en ekonomisk fråga. Även andra krav som t ex fosforreduktion, borttagning av toxiska metaller och liknande uppgifter är ur teknisk synpunkt lätthanterliga. Vid direkt eller indirekt återanvändning av dricks- eller bruksvatten ställs frågan emellertid i en helt ny situation där hänsyn måste tas till de oidentifierade organiska ämnena i vattnet, ibland även till produkterna från den biologiska behandlingsprocessen. Mera praxisbetonade aspekter beträffande sammansättning av organiska rester i biologiskt behandlat avloppsvatten förekommer när den biologiska processen kompletteras med ytterligare fysikaliska, kemiska förfaranden som kemisk fällning, filtrering med aktivt kol mm.

Behandlingsbarheten vid dessa processer är nämligen beroende av de organiska resternas beskaffenhet och ursprung. Tambo (91, 304-306) undersökte empiriskt elimineringen av organiska ämnen med avseende på deras molekylviktsfördelning. Avloppsvattnet fraktionerades genom gelkromatografi. De erhållna fraktionerna karakteriserades efter sina UV-adsorptionsegenskaper, angivna genom sekundärparametern E_{260}/TOC . Det visade sig att vid de undersökta avloppsreningsverken (Soseigawa, Fushikogawa och Oasa) fraktioner med låg UV-adsorptionskänslighet (E_{260}/TOC mindre än 40-50) inte var nedbrytbara. Andra fraktioner eliminerades snabbt tills E_{260}/TOC -kvoten minskade till 50.

Flocknings- och adsorptionsstudier utfördes vid en försöksanläggning vid Soseigawa:s avloppsreningsverk. Processen bestod av fällning och flockning med aluminiumsulfat, sandfiltrering och aktivkoladsorption och den utfördes som direktfällning eller alternativt som ett tredje reningssteg. Tambo konstaterade att flocking och efterföljande sandfiltrering eliminerade den högmolekylära fraktionen från det biologiskt behandlade avloppsvattnet men det var inaktivt med avseende på övriga fraktioner. Detta var synnerligen påfallande vid direktfällning, vilket

praktiskt taget inte resulterade i någon reningseffekt alls. Aktivkoladsorptionen var mycket effektiv för alla lågmolekyära fraktioner och i synnerhet för fraktioner med hög UV-adsorptionskänslighet (E_{260}/TOC). Den högmolekylära fraktionen kunde dock inte adsorberas utan föregående fällning av vattnets kolloider oberoende av om avloppsvattnet genomgick biologisk behandling eller inte.

DeWalle och Chian (307-309) studerade adsorptionen av organiska ämnen vid aktivkolfiltering. Dessa undersökningar visade att fraktioner med nominell molekylvikt 100-10 000, huvudsakligen bestående av fulvosyraliknande substanser adsorberades effektivt på aktivkolfiltret. Lågmolekylära fraktioner, bestående i första hand av starkt polara ämnen, samt högmolekylära humusämnen adsorberades däremot svagt. På grund av minskningen av organiska ämnen med låg molekylvikt i aeroba processer, som exempelvis aktivslamprocessen, och fulvo- resp humusfraktionens ökning, ansågs aktivkolfiltreringen vara en lämplig komplettering av den biologiska processen.

Manka och Rebhun (93) undersökte elimineringen av organiska ämnen vid kalkfällning efterföljd av lagring i biodamm som avslutande reningssteg. Man konstaterade att den organiska resten efter biologisk behandling huvudsakligen utgjordes av högmolekylära substanser såsom humusämnen, polysackarider och slembildande ämnen. Vid kalkfällningen bidrog humusfraktionen även till eliminering av eterextraherbara organiska ämnen, exempelvis fettsyror, genom medfällning. Vid kalkfällning ökade dock den "oidentifierade fraktionen" med molekylvikt mindre än 500. Denna fraktion var resultat av humus-systemets fragmentering vid fällningens relativt höga pH-värde. Den lågmolekylära fraktionen minskade dock igen vid lagring i biodammar dels genom biologisk nedbrytning, dels genom efterfällning.

Sammansättningen av resterande organiska ämnen efter biologisk behandling är av praktisk betydelse för de kemiska och fysikaliska processerna, vilka kompletterar det biologiska renings-

steget. Det bör emellertid inses att en generell formel i detta avseende inte kan presenteras idag. Den organiska resthalten kan härstamma från olika källor som icke nedbrytbara eller partiellt nedbrutna ämnen i avloppsvattnet, cellulära ämnen från döda organismer, metaboliter och utsöndringar från levande celler. Fördelningen av de organiska ämnena mellan dessa källor kan variera från fall till fall och gör det betänkligt att försöka generalisera slutsatserna från utförda fallstudier.

7. NATURLIGA ORGANISKA ÄMNEN I RECIPIENTER

Det är nödvändigt att klargöra definitionsfrågan innan sakfrågorna kan diskuteras. Recipient är nämligen, även om ämnet är begränsat till vattensystemen, snarare en funktion än ett objekt. Enligt den inledningsvis anförda "resource sense" är recipienten en förbindelselänk mellan utsläpp och uttag och den kan vara grundvatten, vattendrag, insjö eller havsvatten. Sistnämnda bör dock betraktas som ett, på kort sikt gynnsamt specialfall, där en kortslutning i regel inte är överhängande.

I detta arbete begränsas dock recipient-definitionen till vattendrag och insjöar av olika slag, med den generaliseringen att recipienten genomgående betraktas som potentiell vattenresurs för någon form av vattenuttag. Utan denna koppling mellan utsläpp och uttag skulle uppgifterna visserligen förenklas och begränsas eftersom problemet kunde fokuseras enbart ill vattendragets bevarande för lokalt begränsade partiella intressen som fiske, bevattning, rekreation mm. I och med den grunden till resonemang väljes det globala intresset vattenförsörjning, därmed ökar kravet på och ansvaret för till den högsta tänkbara nivån.

Bland problem i samband med recipientens kvalitetsaspekter behandlas två frågekomplex i detta kapitel, nämligen transport av metaller i och via recipienten och försurningens effekter på vattnets naturliga organiska ämnen. Gemensamt för dessa två problemgrupper är att de kan belysas enbart på grundval av recipienternas biologiska och kemiska dynamik.

7.1 Organisk metallkomplexbildning i naturliga vatten

Intresset för komplexbildningsegenskaper i naturliga vatten, för metallkomplex och metallmobilisering i sediment, för metallkomplexernas roll i biologisk anrikning och lagring av tungmetaller i växter och kroppsvävnad och liknande frågeställningar väcktes på tidigt 70-tal i första hand i samband med införandet av NTA i

tvättmedelsproduktionen. Nitrilotriacetater skulle introduceras för att ersätta Na-tripolyfosfaten som komplexbildare i dessa produkter.

Denna process började först i Kanada, sen i Sverige och Finland och bröt så småningom igenom internationellt. Att Kanada, Sverige och Finland blev de första att överväga nya komplexbildare i tvättmedel var naturligt med tanke på de eutrofieringsproblem i insjöar och andra vattendrag till vilka polyfosfaterna bidrog i stor omfattning. NTA som en potentiellt alternativ till polyfosfater gav upphov till en i det närmaste explosionsartad utveckling av forskningsverksamhet kring frågor rörande bildning av metall-komplex, mobilisering av tungmetaller o d i naturliga vatten. Nitrilotriacetater (NTA) undersöktes med avseende på komplexbildning, toxikologi, metallmobilisering etc, men även andra komplexbildare som citronsyra, etylendiamintetraacetater (EDTA) och andra ämnen studerades i detta sammanhang (310-318). Man kom dock underfund med att NTA i de beräknade och senare uppmätta koncentrationer, 100-150 µg/l, inte medförde några större risker för metallmobilisering på toxikologiskt betänkliga nivåer.

Komplexbildningen och dess följd effekter kan emellertid inte begränsas till vissa syntetiska, mer eller mindre kontroversiella komplexbildare i låga koncentrationer. Man bör inse att alla vattenlösningar och således alla naturliga vatten är sammansatta komplexsystem, definierade i detta sammanhang genom ett antal komplexstabilitetskoefficienter. Dessa system kan beskrivas i regel på grundval av koordinationslära av Werner, utarbetad i seklets början. En förutsättning är att systemen befinner sig i termodynamisk jämvikt. I verkligheten är dock denna förenklade arbetshypotes långtifrån given. Naturligt förekommande organiska ämnen med stora koncentrationsvariationer och med en mångfald av reaktionsmekanismer i heterogena faser och biologisk aktivitet stakar ut gränserna för våra kunskaper om komplexbildning i naturliga vatten, för vår analytiska teknik, men inte minst för våra möjligheter att interpretiera

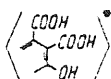
observationer och mätresultat.

Reaktionen mellan metaller och ligander i vattenfasen leder i vissa "gynnsamma" fall till komplex där deras stabilitet resp reaktionströghet gör det möjligt att separera och analysera produkterna. Blyalkyl, kvicksilveralkyl- och tioföreningar och järnhumater är de mest bekanta exemplen av sådana stabila komplex. Oftast kan dock komplexsystemen beskrivas indirekt genom bruttoreaktionen och modellföreställningar av enstaka delreaktioner. Utgångspunkten för dessa modeller är att systemet är i termodynamisk jämvikt eller går mot en jämvikt (319-320). I naturliga vattensystem uppnås den termodynamiska jämvikten bara i undantagsfall fullständigt och kopplade, kinetiskt hämmade eller irreversibla reaktioner beaktas enbart inom snäva gränser. Är dessa reaktioner tillräckligt snabba för att jämviktstillståndet kan uppnås, eller tillräckligt långsamma för att kunna försummas, är modellerna ur praktisk synpunkt användbara. Besvärligt är däremot tolkningen av komplexbildningsreaktioner med reaktionshastigheter mellan ovan nämnda gränsfall.

Förutsättningen för karakteriseringen av vattnets komplex-system är kunskapen om analysteknik. Den analytiska tekniken är i regel tillräcklig för att bestämma även låga koncentrationer av metaller resp metalljoner i naturliga vatten. Några viktiga naturliga och syntetiska potentiella ligander, vilka förekommer i naturliga vatten, är enligt Frimmel (321) sammanställda i tabell 6. Med den tyska termen "Zähnigkeit" anges det maximala antal av bindningar, vilka kan uppträda mellan den centrala metallatomen och ligandmolekylerna. Några av dessa ligander, i första hand oorganiska joner, kan bestämmas lätt med konventionell analytisk teknik. Andra, inte minst humus- och fulvosyror kan oftast bara karakteriseras genom summaparametrar som DOC, SAK₂₅₄ och andra.

Tabell 6. Naturliga och syntetiska komplexbildare (ligand) i vatten. Frimmel (321).

Tabelle 2 Liganden natürlichen und industriellen Ursprungs in Gewässern

Bezeichnung	Struktur	Herkunft	Zähligkeit
Chlorid	Cl^-	Meer, Salz	1
Cyanid	CN^-	Sondermüll	1
Ammoniak	NH_3	Verschmutzung	1
Natriumpyrophosphat	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NaO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{ONa} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{ONa} \quad \text{ONa} \end{array}$	Abwasser	
Natriumtripolyphosphat	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{NaO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{ONa} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{ONa} \quad \text{ONa} \quad \text{ONa} \end{array}$	Abwasser	
Aminosäuren	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Primärproduktion	2
Nitrilo-triessigsäure (NTA)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Abwasser	6
Ethylendiamin-tetraessigsäure	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOCCH}_2 \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	Abwasser	6
Fulvosäuren		Huminstoffe	vielfach

• Beispiel einer funktionellen Gruppierung

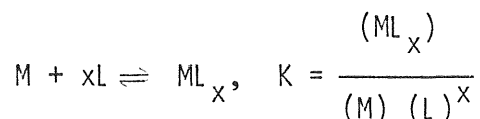
Av de för komplex-jämvikter viktiga parametrarna kan temperatur, pH-värde och elektrisk ledningsförmåga bestämmas med tillräcklig noggrannhet. Redoxpotentialen betraktas däremot som problemparameter, eftersom det vid redoxmätning är svårt att uppfylla villkoret av jämvikt.

Det bör beaktas att komplexbildningskapaciteten alltid värderas med hänsyn till koncentrationen av centraljonen. I vattendrag och sjöar är koncentrationen av alkalimetaller av storleksordningen 300-500 $\mu\text{mol/l}$, av hårdhetsbildare (Ca + Mg) 1500-3000 $\mu\text{mol/l}$ och koncentrationen av tungmetaller, huvudsakligen järn, zink och koppar 2-10 $\mu\text{mol/l}$. Beroende av komplexets stabilitetskonstant och förutsatt att komplexstrukturen är identisk konkurrerar olika metalljoner vid komplexbildningen (322, 323).

På ligand-sidan spelar i naturliga vatten humusämnen, lignin- och garvsyror en avgörande roll, eftersom de utgör huvudparten av vattnets organiska kolhalt, DOC (322-324). Koncentrationen av dessa ämnen är normalt högre, 1-5 mg/l, än de antropogena komplexbildarna typ NTA. I vissa fall kan dock mycket högre koncentrationer förekomma (325).

7.1.1 Komplexbildningskapacitet och komplexstabilitet av ligander i naturliga vatten

För att kunna beskriva och kvantifiera komplexbildningen enligt grundekvationen (326)



behövs mätvärdena av obundna metall- resp ligandkoncentrationer (M) och (L), den stökiometriska koefficienten x, och den betingade stabilitetskonstanten (conditional stability constant) K. Mängden obunden ligand relateras ofta till komplexbildningskapaciteten vars absoluta värde dock är beroende både av metallen som ingår i komplexet och av den analytiska metoden med vilken metallen bestäms. I multi-ligand system, som de naturliga vattnen alltid är, kan dock ett empiriskt medelvärde anges (327). I realiteten är den analytiskt bestämda stabilitetskonstanten inte identisk med den termodynamiska stabilitetskonstanten och den är beroende av försöksbetingelserna, bland annat pH-värde, jonstyrka och kompetitiv komplexbildning. Under dessa omständigheter kan den termodynamiska stabilitetskonstanten utvärderas om alla nödvändiga mätvärden är tillgängliga. Det finns omfattande datorprogram för olika ändamål i detta sammanhang (328). Nödvändiga fakta för databeräkning av komplexbildningsjämvikter står dock inte till förfogande när det gäller organiska ligander i naturliga vatten.

Vattnets komplexbildningskapacitet eller remobiliseringsförmåga anges i praktiken som koncentrationen av fri metalljon i ett

metall - ligand system. Man titrerar ligander i vattnet genom tillsats av lämpligt vald metallsaltlösning och anger koncentrationen av metalljonen som funktion av tillsatt mängd metall. Vid inflektionspunkten eller vid punkten där titreringskurvens lutning förändras är den tillsatta metallmängden ekvivalent med vattnets ligandhalt. Titreringskurvens lutning före ekvivalenspunkten anger den aktuella stabilitetskonstantens värde. Enligt den linjeriserade jämviktsekvationen kan komplexbildningskapaciteten, CC och den aktuella komplexstabiliteten K utvärderas grafiskt.

De metoder vilka vanligen används för bestämning av komplexbildningskapacitet och komplexstabilitet kan klassificeras som solubilisering, biologisk respons, voltametriska-, jonbytes-, resp jonselektiv-elektrod-metoder. Ett utförligt referat av dessa mätmetoder erhålls hos Neubecker och Allen (326).

7.2 Transport av metaller genom naturliga organiska ämnen i vatten

Sambandet mellan humusämnen och järn- resp manganhalt i naturliga vatten är välkänt. Beträffande övriga metaller i vattenmiljö så uppmärksammades i första hand de toxiska aspekterna. Man kan dock utgå ifrån att metall-organiska substanser, då i regel organiska metallkomplex, spelar en viktig roll i vattnets ekosystem. Genom dessa metallkomplex kan behovet av essentiella spårämnen hos primärproducenterna tillgodoses. Utan komplexbildning skulle spårmetallerna föreligga huvudsakligen i form av hydroxider eller karbonater och således vara svårtillgängliga för vattnets biologiska produktion. Att vissa metaller över en viss gränskoncentration verkar toxiskt på vattnet organismer är allmänt bekant (329-332). Huruvida metallernas förekomstform, jonform, svag- eller stark metallkomplex, påverkar toxiciteten är bedömningarna motsägelsefulla. Medan Prakash och medarbetare (333) konstaterar att tungmetallernas tillgänglighet och fysiologiska effekt ökar genom komplexbildning med humus-substanser, representerar Gächter (334) den diametralt motsatta uppfatt-

ningen. Kontroverserna kring frågor om biologisk tillgänglighet av metaller är betingade i stor omfattning av att de flesta undersökningarna betraktar vattnets organiska ämnen eller dess olika grupper som homogena komponenter utan att försöka uppstrukturerade dessa ämnen och deras effekter vid komplexbildningen.

Steinberg (335) fraktionerade därför med hjälp av tvåstegs-gelkromatografi de organiska ämnena i olika typer av naturliga vatten och undersökte olika metallers fördelning i dessa fraktioner. Analysdata av dessa vatten är framställda i tabell 7. Fyra fraktioner, definierade som makromolekylär, oligomer, lågmolekylär och monomer, isolerades vid fraktioneringen. Stabel (336) tolkar fördelningen av dessa fraktioner som uttryck för jämvikten mellan tillfört organiskt material (alloktont) och producerat organiskt material (autoktont) varvid förstnämnda räknas huvudsakligen till de makromolekylära, de senare till den lågmolekylära fraktionen. Den biologiska nedbrytningen i ett vatten är beroende av oxygentillförsel och närsalttillförsel (337-338). Molekylstorleksfördelningen ger således även information om vattendragets limnologiska status. Fördelningen av organiska ämnen (DOC) i testvattnen visas i figur 34. Av de redovisade mätdata framgår att de organiska ämnena i Latschensee-vatten till stor del utgörs av högmolekylära fraktioner. Nedbrytningen av organiskt material i detta vatten är mycket begränsad. Oxygentillförseln till sjön är dålig. Det råder närsaltbrist, total-P är mindre än 10 µg/l, total-N omkring 250 µg/l. Vattnets låga pH-värde, 3,6, kan ytterligare vara en bidragande orsak till den begränsade biologiska nedbrytningen. Vattnet i Kienbach, en snabb bergsbäck, har däremot hög oxygenhalt och betydligt högre närsaltkoncentration. Tillförda humusämnen nedbrytes lätt, vilket resulterar i molekylstorleksfördelning med högre andel lågmolekylär och monomer fraktion av DOC.

Tabell 7. Spårmetallkoncentration i testvatten Kienbach, Alte Ammer/Rott och Latschensee. Steinberg (335).

Tabelle 1. Gehalt der untersuchten Wässer an Spuremetallen in µg/l.

	Kienbach	Alte Ammer/Rott	Latschensee
Fe	28,6	42,7	208
Mn	2	2,1	20,3
Ni	n. best.	15,8	23,2
Cu	5	5,4	7,6
Cr	0,2	0,7	1,3
Pb	6,4	3,6	1,9
Cd	0,2	2,6	1,0

Fördelningen av spårämnen (Fe, Mn, Ni, Cu, Cr, Pb och Cd) summeras i tabell 8. Man kunde konstatera att tungmetallernas fördelning i olika fraktioner varierade starkt både med avseende på metaller och vatten. Som en allmän tendens kan märkas att den makromolekylära och oligomera fraktionen var de viktigaste liganderna för de undersökta metallerna. Som ett exempel kan visas att blyet genomgående koncentrerades till den makromolekylära fraktionen, mangan däremot bands företrädesvis till den oligomera fraktionen. Dessa förhållanden kunde påvisas även då högre mängder av bly resp mangan tillsattes. Resultat av ett sådant försök visas i figur 35.

Fördelningen av tungmetaller mellan olika fraktioner av naturliga organiska ämnen i vatten påverkas samtidigt av ett antal olika faktorer. Enligt Steinberg, är de viktigaste bland dessa metallernas relativa koncentration och koncentrationen av funktionella grupper inom de olika fraktionerna. De funktionella gruppernas steriska fördelning, rivaliteten mellan olika metalljoner om de funktionella grupperna, och tvärtom, d v s rivaliteten mellan de funktionella grupperna om metalljonerna är ytterligare variabler, vilka påverkar tungmetallernas fördelning.

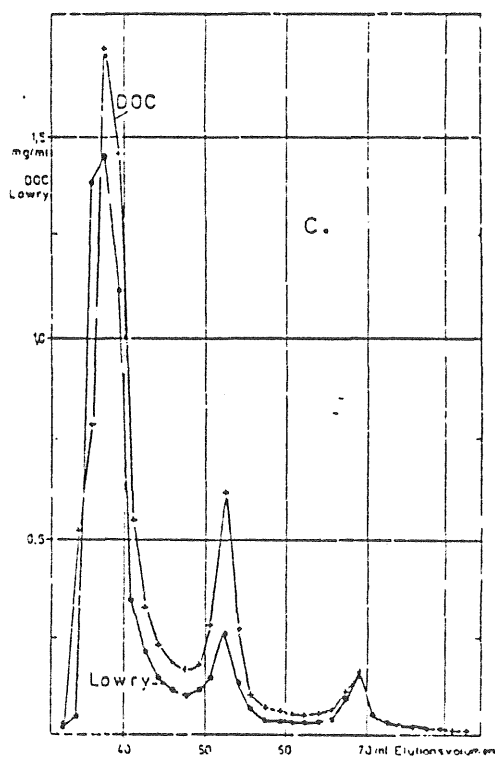
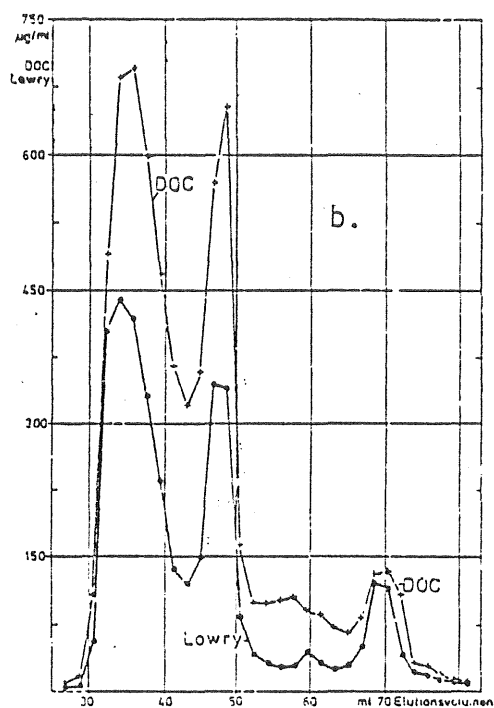
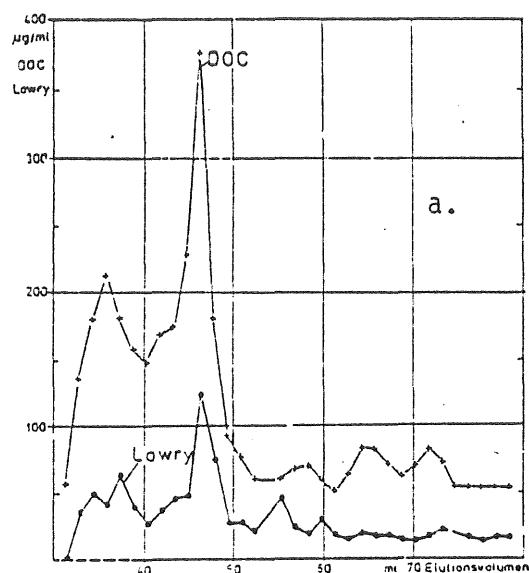


Fig 34. Molekylstorleksfördelning av organiska ämnen (DOC) i testvatten a. Kienbach, b. Alte Ammer/Rott och c. Latschensee. Steinberg (335).

Tabell 8. Fördelning av spårmetaller i relation till molekylstorleksfördelningen i testvatten a. Kienbach, b. Alte Ammer/Rott och c. Latschensee. Steinberg (335).

Tabelle 9. Verhältnis der %-Anteile der Spurenmetalle zu den %-Anteilen des DOC in den einzelnen Molekülgrößen-Fractionen.

	Fe			Mn			Ni			Cu		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
makromolekular	1,2	1,2	1,4	0,4	0,4	0,4	1,0	1,3	1,3	0,9	0,9	
oligomer	1,3	0,8	0,2	1,6	1,6	1,2	0,6	0,4	1,0	0,6	1,1	
niedermolekular	0,3	0,8		1,0	2,9		1,2		0,7	1,1		
monomer	0,4	0,7	0,3	0,1	0,8	4,0	2,1	0,6	0,4	3,9	1,6	

	Cr			Pb			Cd		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
makromolekular	0,7	0,9	1,1	1,7	1,7	1,6	0,5	1,3	1,4
oligomer	1,1	1,1	0,5	0,6	0,1	0,1	1,3	0,7	0,3
niedermolekular	1,8	1,4		0,5	0,4	0	1,4	0,6	
monomer	0,2	0,7	1,2	1,5	0,5		0,7	0,5	0,4

a = Kienbach; b = Alte Ammer/Rott; c = Latschensee

Liknande undersökningar har rapporterats av Steinberg år 1980 (339). Med hjälp av en något modifierad gelkromatografisk teknik fraktionerades de organiska ämnena från ett hårt, oligotroft "kalk-alpint" vatten. Vattnets egenproduktion ansågs vara försumbar och alla organiska ämnen betraktades som alloktona d v s tillförda till vattnet från omgivningen. Huvuddelen av de organiska ämnena isolerades som polymer-fraktion, 69,2 %, vilket speglade väl vattnets limnologiska karakteristik. Förutom de redan tidigare studerade tungmetallerna undersöktes Na, K, Ca, Mg och Zn i det fraktionerade organiska materialet. Man fann att det var ett samband mellan atomradien och andelen komplexbunden metall i vatten. Med ökande atomradie minskade komplexbildningen. För magnesium med atomradie 0,65 Å var t ex andelen kelaterad metall 60,5 %, för kalcium däremot, med atomradie 0,97 Å var andelen bara 6,9 %. Högsta komplexstabiliteten bestämdes för Pb varefter i minskande ordning Al, Cr, Fe, Mg, Cd, Mn, Zn, Na, Cu, Ni, K och Ca. Denna rangordning kan naturligtvis inte generaliseras utan att hänsyn tas till vattensammansättningen. Man kunde konstatera att den makromolekylära fraktionen i detta vatten inte favoriserades vid metallkomplexbildningen. Denna fraktion, 45 % av den totala DOC-halten, innehöll bara 11 % av

de undersökta metallerna. För den andra polymera fraktionen (mv 5100-5700) var motsvarande värden omvända, d v s 40 % av metaller och 18 % av DOC.

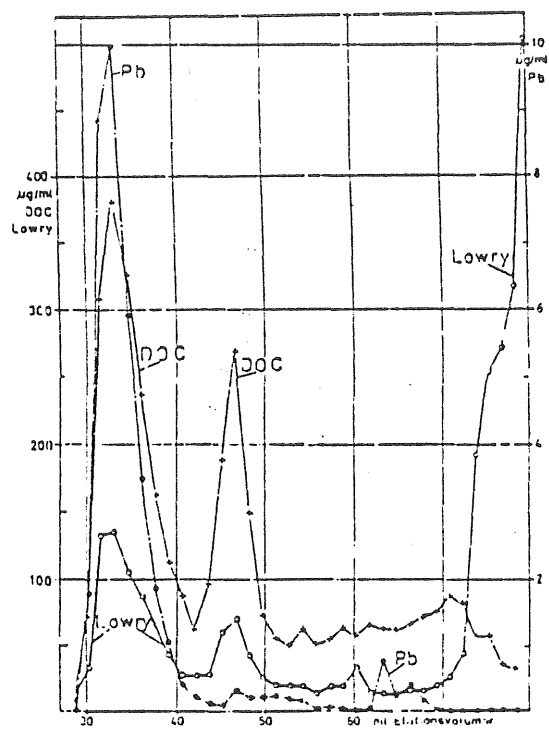


Abb. 4b. Komplexiering högre koncentrationer av Pb durch gelöste organische Substanzen.

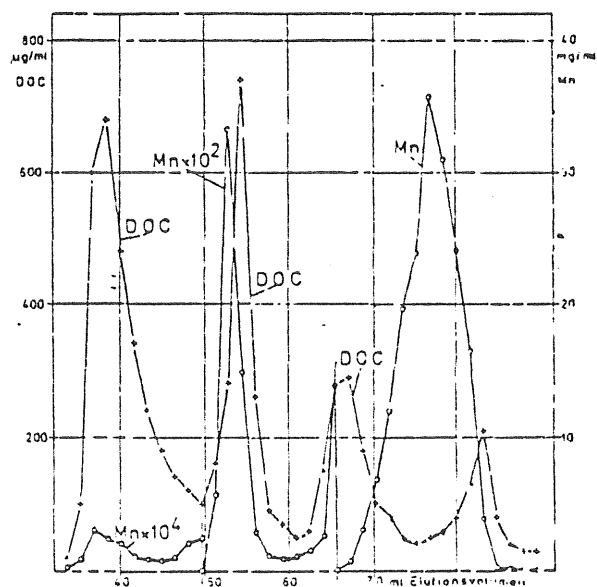


Abb. 4c. Komplexierung höherer Konzentrationen von Mangan durch gelösten organischen Kohlenstoff (DOC).

Fig 35. Komplexbildning med höga mängder bly resp mangan och komplexens molekylstorleksfördelning. Steinberg (335).

Frimmel (340) redovisar försöksresultat vid undersökning av vatten från olika insjöar i Bayern. Komplexbildningskapaciteten med avseende på järn, koppar och kvicksilver var i dessa vatten högst i den lågmolekylära fraktionen. IR-spektroskopiska undersökningar visade att banden av fri $\nu(\text{CO})$ var starkast i de högmolekylära fraktionerna, banden av konjugerade $\nu(\text{CO})$ var däremot dominerande i den lågmolekylära fraktionen. Man kan konstatera att de fåtaliga arbeten som redovisats om metallkomplexbildningen i fraktionerat organiskt material antyder att enbart molekylvikts- eller molekylstorleksfördelningen inte ger entydigt svar på metalltransporten i naturliga vatten. Det är emellertid uppenbart att organiska ämnen, såsom humus-systemet i vattnet utgör en mycket viktig komponent i denna transport.

De naturliga metallkomplexen stimulerar fytoplanktontillväxten. Å andra sidan förhindrade komplexbildningen i vissa fall att metallhalten ökade till toxiska koncentrationer i vattnet (341).

Komplexbildningen gör det möjligt att vissa organismer, som t ex järn- och manganbakterier kan försörjas med tillräcklig mängd järn resp mangan. Motsvarande metallsalter i hög koncentration fälls nämligen ut av dessa organismer. Komplexbildningen genom humus-systemet spelar således en funktionell roll i vattnets ekosystem, dess mekanismer är dock långtifrån klarlagda.

7.3 Naturliga organiska ämnen i försurade vatten

Litteraturen om vattenförsurningen, både ytvatten och grundvatten, är omfattande. Många av orsakerna och effekterna är kartlagda, andra är omstridda eller fortfarande inte kända. Begränsar man problemet till ytvatten och då i första hand till våra försurade sjöar är djurlivet och metalltransporterna i dessa vatten oftast i rampluset. De mest påfallande symptomen av försurningsprocessen och dess omedelbara konsekvenser dominerar både debatten och facklitteraturen. Mindre kända är de biokemiska processerna i vattnet vilka dels bidrar till försurningens konsekvenser dels själva är konsekvenser av densamma.

Försurningsprocessen, i likhet med eutrofieringen, är ett naturligt fenomen vilket uppträder under omständigheter även utan människans medverkan, d v s det är inte obligat antropogent. Latschensee till exempel, vilken omnämndes i föregående kapitel (335) kunde betraktas som ett naturligt försurat myrsvatten. Frågan är, om erfarenheter och vattnets karakteristik i sådana sjöar kan överföras till den antropogent betingade försurningsproblematiken.

Det var karakteristiskt för Latschensee-vattnet att näringsämneskoncentrationen och oxygenhalten var såpass låg att sjöns biologiska produktion blev minimal. Samma bild skildras av Jansson och medarbetare (342) om närsaltsituationen i Gårdsjön i Bohuslän. Det refereras även till kanadensiska källor (343) i detta hänseende. Hultberg (344) beskriver närsaltbristen i försurade sjöar som en direkt produktionsbegränsande faktor.

Den minskade biologiska produktionen leder å andra sidan enligt Steinberg (335) till en förskjutning i molekylstorleksfördelning hos vattnets naturliga organiska ämnen mot polymera fraktioner dels på grund av reducerad egenproduktion av lågmolekylära produkter och dels genom att nedbrytningen av alloktona organiska ämnen är starkt begränsad. Mot den bakgrunden och med hänsyn till humus-systemets pH-beroende är den minskade grumligheten och det ofta kristallklara vattnet i försurade sjöar förklarliga. Är de tidigare redovisade resultaten om komplexstabilitet i vattnets humus-metall-system överförbara, bör metalltransporter via organokomplex, då inte minst genom de mycket stabila aluminium- och blykomplex, påverkas starkt av försurningen. I detta sammanhang spelar dessutom fördelningen inom den polymera fraktionen av organiska ämnen en avgörande roll.

De naturliga organiska ämnena har stor betydelse för vattnets ekologiska system dels som upplagringsystem för systemfrämmande organiska substanser dels som regulatorer av metalltransporten till och från vattnets organismer genom komplexbildning. Vilken

roll detta egentligen spelar i insjö-system vid rubbad kemisk och biologisk balans och vilka konsekvenser dessa reaktionsmekanismer medför vid utnyttjandet av dessa vattenresurser och inte minst vid dricksvattenproduktionen kan dock för närvarande inte bedömas.

REFERENSER

- 1 Beck, M.B.
Dynamic modelling and control applications in water quality maintenance.
Water Res 10 (1976) 575.
- 2 Beck, M.B.
Dynamic aspects of water quality modelling and control.
CUED/F - CAMS/ TR130 (1976) pp 19.
- 3 Hill, W.R., Regan, T.M., Zickefoose, C.S.
Operation and maintenance of water pollution control facilities: a WPCF white paper.
J. Wat. Pollut. Control Fed. 51 (1979) 899.
- 4 Beck, M.B.
Operational water quality management: beyond planning and design.
Executive Report 7. International Institute for Applied System Analysis (IIASA) 1981 pp 74.
- 5 Rising sewage plant operation costs beg engineered solution.
Engineering News Record (1977) 71.
- 6 Masselli, J.W., Masselli, N.W., Burford, M.G.
BOD? COD? TOD? TOC?
Textil Industries 136 (1972) 53.
- 7 Swinton, E.A.
Application of total organic carbon measurements and correlations with oxygen demand parameters.
Water 1 (1974) 19.
- 8 Becker, W-J.
Bestimmung des TOC-Gehaltes im Abwasser.
Gwf - Wasser/Abwasser 120 (1979) 217.
- 9 Malz, F.
Begriffserklärung von BSB₅, CSB, TOC und Veränderung des CSB/BSB₅ - Verhältnisses bei der Abwasserreinigung.
Gewässerschutz-Wasser-Abwasser (Aachen) 42 (1980) 111.
- 10 Zauke, G-P.
Beziehungen zwischen den Summenparametern CSB und TOC in einer Fliessgewässer-Versuchsstrecke.
Vom Wasser 58 (1982) 257.
- 11 Wedgwood, P.
Notes on humus.
J. Inst. Sewage Purif. (1952) 20.

- 12 Hoather, R.C.
Applications of spectrophotometry in the examination of waters.
Water Treatm. Exam. (1953) 19.
- 13 Dornbush, J.N., Ryckman, D.W.
The effects of physicochemical processes in removing organic contaminants.
35th Ann. Meeting WPCF., Toronto 1962.
- 14 Briggs, R., Melbourne, K.V.
Recent advances in water quality monitoring.
Water Treatm. Exam. (1968) 107.
- 15 Mrkva, M.
Investigation of organic pollution of surface waters by ultraviolet spectrophotometry.
J. Wat. Pollut. Control Fed. 41 (1969) 1923.
- 16 Mrkva, M.
Use of ultraviolet spectrophotometry in the determination of organic impurities in sewage.
WWT 21 (1971) 280.
- 17 Armstrong, F.A.J., Boalch, G.T.
Ultraviolet adsorption of sea water.
J. Marine Biol. Ass. U.K. (1961) 591.
- 18 Ogura, N., Hanya, T.
Nature of ultra-violet adsorption of sea waters.
Nature (1966) 758.
- 19 Ogura, N., Hanya, T.
Ultra-violet adsorbance as an index of pollution of sea waters.
J. Wat. Pollut. Control Fed. 40 (1968) 464.
- 20 Foster, P., Morris, A.W.
The use of ultraviolet adsorption measurements for the estimation of organic pollution in inshore sea waters.
Water Res. 5 (1971) 19.
- 21 Foster, P., Morris, A.W.
The winter distribution of ultraviolet adsorption in the surface waters of the west coast of the British isles.
Environm. Poll. (1974) 121.
- 22 Foster, P., Morris, A.W.
Seasonal distribution of ultraviolet adsorption in the surface waters of Liverpool Bay.
Estuarine Coastal Marine Sci. (1974) 283.

- 23 Foster, P., Morris, A.W.
Ultraviolet adsorption characteristics of waters in an industrialized estuary.
Water Res. 11 (1977) 351.
- 24 Ishiwatari, R., Hamana, H., Machihara, T.
Isolation and characterization of polymeric organic materials in a polluted river water.
Water Res. 14 (1980) 1257.
- 25 Stevens, A.A., Seeger, D.R., Slocum, C.J., Domoni, M.M.
Gas chromatographic techniques for controlling organics removal processes.
J. Am. Water Works Assoc. 73 (1981) 548.
- 26 Popalisky, J.R., Pogge, F.W.
Detection and treatment of organic and taste and odor compounds in the Missouri River.
Proc. AWWA Ann. Conf., Denver, 1971.
- 27 Suffet, I.H.
Monitoring aspects of the adsorption unit processes for drinking water.
in "Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase. Vol. 2." McGuire, M.J., Suffet, I.H. ed.
Ann Arbor Publishers, Ann Arbor, 1980.
- 28 Glaser, E.R., Silver, B., Suffet, I.H.
Chromatographic profiles.
J. Chromat. Sci. 15 (1977) 22.
- 29 Van Rensburg, J.F.J., Van Rossum, P.G., Hattingh, W.H.J.
The occurrence and fate of micro-pollutants in a water reclaimed for potable reuse.
Prog. Wat. Tech. 10 (1978) 41.
- 30 Van Rensburg, J.F.J., Hassett, A., Theron, S., Wiechers, S.G.
The fate of organic micropollutants through an integrated wastewater treatment/water-reclamation system.
Prog. Wat. Tech. 12 (1980) 537.
- 31 Morel, G., Courtot, P.
Dosages d'hydrocarbures dans l'eau et le sediment marins par infra-rouge et chromatographie gazeuse sur colonne capillaire.
Revue de l'Institut Francais du Petrole 36 (1981) 629.
- 32 Ducreux, J., Boulet, R., Petroff, N., Roussel, J.C.
Comparison de differentes methodes analytiques au dosage des hydrocarbures dissous dans l'eau a l'etat de traces.
Intern. J. Environ. Anal. Chem. 12 (1982) 195.

- 33 Hajibrahim, S.K.
Fingerprinting of crude oils for pollution control.
Intern. J. Environ. Anal. Chem. 12 (1982) 123.
- 34 Tanacredi, J.T.
Petroleum hydrocarbons from effluents: detection in marine environment.
J. Wat. Pollut. Control Fed. 46 (1977) 216.
- 35 Garrison, A.W., Pellizzari, E.D.
A master analytical scheme for organics in water.
in "Analytical Techniques in Environmental Chemistry 2."
J. Albaiges, (ed.), Pergamon Press, Oxford - New York, 1982.
- 36 Haberer, K., Schredelseker, F.
Kombinierte Flüssigkeits- und Gaschromatographie zur Erfassung von organischen Wasserinhaltsstoffen im Wasserwerkbetrieb.
Vom Wasser 45 (1975) 253.
- 37 Coutts, R.T., Hargesheimer, E.E., Pasutto, F.M.
Application of a direct aqueous acetylation technique to the gas chromatographic quantitation of nitrophenols and 1-naphtol in environmental water samples.
J. Chromat. 195 (1980) 105.
- 38 Coutts, R.T., Hargesheimer, E.E., Pasutto, F.M., Baker, G.B.
Analysis of aniline and aminophenols in aqueous solutions using electron capture gas chromatography.
J. Chromat. Sci. 19 (1981) 151.
- 39 Urano, K., Ogura, K., Wada, H.
Direct analytical method for aliphatic compounds in water by steam carrier gas chromatography.
Water Res. 15 (1981) 225.
- 40 Can Test Limited, Vancouver, B.C. - IEC International Environmental Consultants Ltd., Islington, Ontario.
Survey of trace substances in Canadian petroleum industry effluents.
PACE Report No 81-4 1981.
- 41 Merz, W., Neu, H-J., Panzel, H.
Anwendung der multidimensionalen Headspace - Capillary - Gaschromatography in der Abwasser Analytik.
Vom Wasser 59 (1982) 103.
- 42 Lawrance, J.
National inventory of natural organic compounds.
Interim Rept. Canada Centre for Inland Waters. Burlington, Ontario, 1978.

- 43 Kern, H.W.
Microbial degradation of lignosulfonates.
in "Microbial degradation of xenobiotics and recalcitrant compounds".
FEMS Symposium No 12.
Academic Press, New York, 1981.
- 44 Pearl, I.A.
The Chemistry of lignin.
Marcel Dekker, New York, 1967.
- 45 "Lignin: Occurrence, formation, structure and reactions."
Sarkanen, K.V. Ludwigs, C.H. (ed.)
Wiley Interscience, New York, London, Sidney, Toronto,
1971.
- 46 Schnitzer, M., Khan, S.U.
in "Humic substances in the environment."
Marcel Dekker, New York, 1972.
- 47 Telang, S.A.
Water Quality and Forest Management.
Report of the Environmental Sciences Centre, University of
Calgary 1976.
- 48 Standard Methods for the Examination of Water and Waste-
water 14. Ed., APHA., AWWA., WPCF., 1975.
- 49 Eberle, S.H.
Extraktion von Huminsäuren aus Wasser mit Trioctylamin.
Kernforschungszentrum Karlsruhe KfK 1731 UF 1973.
- 50 Eberle, S.H., Schweer, K.A,
Die Bestimmung von Huminsäuren und Ligninsulfonsäuren
durch Flüssig-Flüssig-Extraktion.
Vom Wasser 41 (1973) 27.
- 51 Maier, D., Fuchs, F., Sontheimer, H.
Bestimmung von organischen Säuren in Wässern und auf
Aktivkohle.
Gas- und Wasserfach 117 (1976) 70.
- 52 Salfeld, J. Ch.
Ultraviolet and visible absorption spectra of humic
systems.
Proc. Int. Meet. Humic Substances, Nieuwersluis, 1972.
pp 269-280.
- 53 Wexler, A.A.
Characterization of lignosulfonates by ultraviolet spectro-
metry. Direct and difference spectograms.
Analyt. Chem. 36 (1964) 213.

- 54 Wagner, I., Hoyer, O.
Die Bestimmung von Huminsäuren und Ligninsulfonsäuren in Wässern.
Vom Wasser 45 (1975) 207.
- 55 Sontheimer, H., Wagner, I.
Zur Bestimmung von Huminsäuren und Ligninsulfonsäuren aus den UV-Spektren.
Z. Wasser-u. Abwasserforschung 10 (1977) 77.
- 56 Lawrance, J.
Semi-quantitative determination of fulvic acid, tannin and ligning in natural waters.
Water Res. 124 (1980) 373.
- 57 Eberle, S.H., Hoesle, C., Hoyer, O., Krückeberg, Ch.
Analyse organischer Wasserverunreinigungen, besonders von Ligninsulfonsäuren, mittels Differential-Pulspolarographie.
Vom Wasser 43 (1974) 359.
- 58 Perdue, E.M., Reuter, J.H., Ghosal, M.
The operational nature of acidic functional group analyses and its impact om mathematical descriptions of acid-base equilibria in humic substances.
Geochim. Cosmochim. Acta 44 (1980) 1841.
- 59 Steelink, C.
What is humic acid?
J. Chem. Educ. 40 (1963) 379.
- 60 Fuchsman, Ch.H.
Huminsäuren: Der schwierige Weg von der Praxis zur Theorie.
TELMA (Hannover) 10 (1980) 117.
- 61 Berzelius, T.
Undersökning av vattnet Porla-Källa.
Ann. Phys. Chem. 105 (1833) 238.
- 62 Hoppe-Seyler, F.
Über Huminsubstanzen, ihre Entstehung und ihre Eigenschaften.
Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 16 (1889) 66.
- 63 Oden, S.
Die Huminsäuren.
Kolloidchem. Beihefte 11 (1919) 75.
- 64 Eller, W.
Künstliche und natürliche Huminsäuren.
Brennstoff-Chemie 2 (1921) 129.
- 65 Waksman, S.A., Stevens, K.R.
Contribution to the chemical composition of peat. I. Chemical nature of complexes.
Soil Science (Baltimore) 26 (1928) 113.

- 66 Flaig, W., Beutelspacher, H., Rietz, E.
Chemical composition and physical properties of humic substances. in "Soil Components 1." Gieseking, J.E., (ed.) Springer-Verlag, New York, 1975.
- 67 Schnitzer, M.
The application of infrared spectroscopy to investigations on soil humic compounds.
Canad. Spectroscopy 10 (1965) 121.
- 68 Gjessing, J.E.
Physical and chemical characteristics of aquatic humus.
Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1976.
- 69 Ziechmann, W.
Huminstoffe.
Verlag Chemie, Weinheim -Deerfield Beach- Basel, 1980.
- 70 Schnitzer, M.
Humic-fulvic acid relationship in organic soils and humification of organic matter in these soils.
Can. J. Soil Sci. 47 (1976) 245.
- 71 Sequi, P.
Sostanza organica del terreno I.
L'italia agricola 111 (1974) 51.
- 72 Sequi, P.
Sostanza organica del terreno II.
L'italia agricola 111 (1974) 80.
- 73 Sequi, P.
Sostanza organica del terreno III.
L'italia agricola 112 (1975) 57.
- 74 Sequi, P.
Sostanza organica del terreno IV.
L'italia agricola 112 (1975) 65.
- 75 Scheffer, F., Ulrich, B.
Humus und Humusdüngung.
Verlag Enke, Stuttgart, 1960.
- 76 Babel, U.
Micromorphology of soil organic matter.
in "Soil components 1". Gieseking, J.K., (ed.) Springer Verlag, New York, 1975.
- 77 Khan, S.H.
Physikalisch-chemische Untersuchungen an chemisch veränderten Huminstoffen.
Dissert. Univ. Göttingen, 1968.

- 89 Paolini, J.E.
Charakterisierung und Dynamik von Huminstoffsystemen in der amazonischen Caatinga bei San Carlos de Rio Negro, Venezuela.
Diss., Univ. Göttingen, 1959.
- 90 Water Treatment Handbook.
Degremont 1973.
- 91 Tambo, N., Kamei, T.
Treatability evaluation of general organic matrix conception and its application for a regional water and waste water system.
Water Res. 12 (1978) 931.
- 92 Chian, E.S.K.
Stability of organic matter in landfill leachates.
Water Res. 11 (1977) 225.
- 93 Manka, J., Rebhun, M.
Organic groups and molecular weight distribution in tertiary effluents and renovated waters.
Water res. 16 (1982) 399.
- 94 Gilbert, E.
Einwirkung von Ozon auf Huminsäuren in wässrigen Lösungen.
Vom Wasser 55 (1980) 1.
- 95 Porath, J.
Gel filtration of proteins, peptides and amino acids.
Biochem. Biophys. Acta 39 (1960) 193.
- 96 Gelotte, B.
Studies on gel filtration: Sorption properties of the bed material sephadex.
J. Chromatogr. 3 (1960) 330.
- 97 Granath, K.A., Flodin, P.
Fractionation of dextran by the gel filtration method.
Macromol. Chem. 48 (1961) 160.
- 98 Flodin, P.
Dextran gels and their applications in gel filtration.
Diss., Uppsala Univ. 1962.
- 99 Laurent, I. C., Killander, J.
A theory of gel filtration and its experimental verification.
J, Chromatogr. 14 (1964) 317.
- 100 Determann, H.
Gelchromatographie.
Springer Verl., Berlin-Heidelberg-New York, 1967.

- 101 Gjessing, E.T.
Use of Sephadex gel for the estimation of meolecular weight
of humic substances in natural water.
Nature 208 (1965) 1091.
- 102 Eilers, E.
Aufbereitungsmöglichkeiten stark huminsäurehaltigen
Wassers.
Diplomarbeit des Lehrstuhls f. Siedlungswasserwirtschaft
TU Hannover, 1970.
- 103 Möhle, K.A., Ruffer, H.
Wasserwirtschaftliche Probleme im norddeutschen Küsten-
bereich.
Jahresbericht 1970 SFB.79., TU Hannover, Heft 1, (1971)
117.
- 104 Ruffer, H., Möhle, K.A., Schilling, J.
Versuche zur Aufbereitung huminsäurehaltigen Oberflächen-
wassers.
Vom Wasser 41 (1973) 244.
- 105 Schilling, J.
Die Aufbereitung stark huminsäurehaltigen Oberflächen-
wassers.
Diss., TU Hannover, Fortschr.-Ber. VDI-Z. Reihe 4 Nr 24
(1975).
- 106 Schilling, J., Ruffer, H., Möhle, K.A.
Versuche zur Aufbereitung huminsäurehaltigen Oberflächen-
wassers II.
Vom Wasser 46 (1976) 199.
- 107 Ødegaard, H.
Fullrensing og andre metoder for fjerning av humus i vann.
Vanndagene 1982 NTH, Trondheim, (1982).
- 108 Eikebrokk, B.
Koagulering/direktfiltrering for fjerning av humus fra
drikkevann.
Vanndagene 1982 NTH, Trondheim, (1982).
- 109 Stumm, W., O'Melia, G.R.
Stoichiometry of coagulation.
J. Am. Water Works Assoc. 60 (1968) 514.
- 110 Hall, E.S., Packham, R.F.
Coagulation of organic color with hydrolyzing salts.
J. Am. Water Works Assoc. 57 (1965) 1149.
- 111 Helenius, L.
Jämförande studier av råvattenkvaliteten och reningskost-
naderna i Sverige och i Finland.
CTH, Inst. VA-teknik, Publ. B.72:2.

- 78 Ziechmann, W.
Über Eigenschaften, Aufbau und Bedeutung der Huminstoffe.
TELMA (Hannover) 11 (1981) 159.
- 79 Ziechmann, W.
Über die Elektronen-Donator- und Acceptor-Eigenschaften
von Huminstoffen.
Geoderma 8 (1972) 111.
- 80 Ziechmann, W., Kress, B.M.
Über Elektronenzustände einer endoxydierten Huminsäure in
wässriger Lösung.
Geoderma 17 (1977) 293.
- 81 Wakil, M.
Über die Behandlung natürlicher Huminstoffe als
-Donator-Acceptor-Komplexe und die Konsequenzen für
bestehende Modellvorstellungen.
Dissert. Univ. Göttingen, 1973.
- 82 Sube, E.
Die quantitative Erfassung von Elektronenübergängen bei
Phenolen und Huminstoffen.
Diplomarbeit, Univ. Göttingen, 1975.
- 83 Ziechmann, W.
Können Zeitabfolgen in Humifizierungsprozess erfasst
werden?
Geoderma 17 (1977) 303.
- 84 Scheffer, F., Ziechmann, W., Schmidt, J.
Die einleitende Phase der Oxidation von Hydrochinon zu
Huminsäuren in homogenem System mit alkalischer Reaktion.
Z. Pflanzenern. Dung. u. Bodenkunde 85 (1958) 32.
- 85 Rex, R.W.
Electron paramagnetic resonance studies of stable free
radicals in lignins and humic acids.
Nature 118 (1960) 1185.
- 86 Steelink, C., Tollin, G.
Stable free radicals in soil.
in "Soil Biochemistry" McLaren, A.D. (ed.) , Peterson, G.H.,
London, 1967.
- 87 Steelink, C., Tollin, G.
Stable free radicals in soil humic acid.
Biochim. Biophys. Acta 59 (1962) 25.
- 88 Williams, P.M.
Organic and inorganic constituents of the Amazon river.
Nature 218 (1968) 937.

- 112 Hernebring, C.
On flocculation efficiency in water treatment.
CTH. Inst. VA-teknik Diss.no 4 (1982).
- 113 Eikebrokk, B.
Direkte-filtrering for fjerning av humus.
Diss., NTH, Trondheim, (1982).
- 114 Schram, E.
En sammenligning mellom direktefiltrering og konvensjonelt
oppbygd fullrenseanlegg.
NTH. Institutt for Vassbygging D-1-81-12 (1981)
- 115 Jekel, M.
Untersuchungen zum Mechanismus der Fällung und Flockung
von Polyacrylsäure mit Erdalkalisalzen.
Vom Wasser 51 (1978) 81.
- 116 Jekel, M., Ernst, B-U.
Einfluss von Huminstoffen und ihrer ozonten Produkte auf
die Elektrolytkoagulation von Polystyrollatex.
Vom Wasser 57 (1981) 123.
- 117 Gregory, J.
Rates of flocculation of latex particles by cationic
polymers.
J. Coll. Interface Sci. 42 (1977) 448.
- 118 Birkner, F.B., Morgan, J.H.
Polymer flocculation kinetics of dilute colloidal suspen-
sions.
J. Am. Water Works Assoc. 60 (1973) 175.
- 119 Smoluchowski, M.
Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulations-
kinetik kolloider Lösungen.
Z. f. Phys Chem. 92 (1971) 129.
- 120 Kurz, R.
Untersuchungen zur Wirkung von Ozon auf Flockungsvorgänge.
Diss., Univ. Fridericiana Karlsruhe (TH), 1977.
- 121 Maier, D.
Mikroflockung durch Ozon.
"Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung"
Karlsruhe 1978.
ZfGW-Verlag, Frankfurt/M, 1979, 417.
- 122 Rook, J.J.
Formation of haloform during chloration of natural waters.
Water Treatm. Exam. 23 (1974) 234.
- 123 Rook, J.J.
Haloforms of drinking water.
J. Am. Water Works Assoc. 68 (1976) 168.

- 124 Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J., Kroner, R.C.
The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water.
J. Am. Water Works Assoc. 66 (1974) 703.
- 125 Symons, J.M., Bellar, T.A., Carswell, J.K., DeMarco, J., Kropp, I.L., Robeck, G.G., Seeger, D.R., Slocum, C.J., Smith, B.L., Stevens, A.A.
National Organics Reconnaissance Survey (NORS) for halogenated organics in drinking water.
J. Am. Water Works Assoc. 67 (1975) 634.
- 126 Report on the carcinogenesis bioassay of chloroform.
National Cancer Institute, Div. of Cancer Cause and Prevention, Washington D.C. 1976.
- 127 Theiss, J.C., Stoner, G.D., Shimkin, M.B., Weisburger, E.K.
Test of carcinogenicity of organic contaminants of United States drinking waters by pulmonary tumor response in strain A mice.
Cancer Res. 37 (1977) 2717.
- 128 Control of Organic Chemical Contaminants in Drinking Water.
US EPA Fed. Reg. 43:5756 (02.09.1978).
- 129 Oeser, H., Koeppe, P.
Krebs: Schicksal oder Verschulden?
G. Thieme Verl., Stuttgart, 1979.
- 130 Uehleke, H.
Trihalomethane im Trinkwasser: eine gesundheitliche Betrachtung.
Vom Wasser 54 (1980) 171.
- 131 Uehleke, H., Werner, Th., Greim, H., Krämer, M.
Metabolic activation of haloalkanes and tests in vitro mutagenicity.
Xenobiotica 7 (1977) 393.
- 132 Heywood, R., Bortwell, R.J., Noe, P.R.B., Street, A.N., Prentice, A.E., Roe, F.J.C., Wadsworth, P.F., Worden, A.N., Van Abbe, N.J.
Safety evaluation of toothpaste containing chloroform. III. Long term study in beagle dogs.
J. Environm. Pathol. Toxicol. 2 (1979) 835.
- 133 Simmon, V.H., Kauhanen, K., Tardiff, R.G.
Mutagenic activity of chemicals identified in drinking water.
in "Progress in Genetic Toxicology", Scott, D. et. al. (ed.)
Elsevier/North-Holland Biomedical Press, 1977.

- 134 Cheh, A.M., Skochdopole, J., Koski, P., Cole, L.
Nonvolatile mutagens in drinking water: Production by chlorination and destruction by sulfite.
Science 207 (1980) 90.
- 135 Oliver, B.G.
Chlorinated non-volatile organics produced by the reaction of chlorine with humic materials.
Canada Res. 11 (1978) 21.
- 136 Kuhn, W., Fuchs, F., Sontheimer, H.
Untersuchungen zur Bestimmung des organischen gebundenen Chlors mit Hilfe eines neuartigen Anreicherungsverfahrens.
Z.f. Wasser- und Abwasser-Forschung 5 (1977) 155.
- 137 Kuhn, W., Sander, R.
Bildung und Verhalten von polaren organischen Chlorverbindungen.
"Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung"
Karlsruhe 1978.
ZfGW-Verlag, Frankfurt/M, 1979, 171.
- 138 Arguello, M.D., Chriswell, C.D., Fritz, J.S., Kissinger, L.D., Lee, K.W., Richard, J.J., Svec, H.J.
Trihalomethanes in water: A report on the occurrence, seasonal variation in concentrations and precursors of trihalomethanes.
J. Am. Water Works Assoc. 71 (1979) 504.
- 139 Trussel, R.R., Umphres, M.D.
The formation of trihalomethanes.
J. Am. Water Works Assoc. 70 (1978) 604.
- 140 Maier, D., Mäcke, H.
Wirkung von Chlor auf natürliche und ozonisierte organische Wasserinhaltsstoffe.
Vom Wasser 47 (1976) 379.
- 141 Dore, M., Merlet, N., Blanchard, T.
Contribution à l'étude de la détermination des conditions de formation des haloformes.
Water Res. 12 (1978) 427.
- 142 Dore, M., Goichon, J.
Etude d'une méthode d'évaluation globale des précurseurs de la réaction haloforme.
Water Res. 14 (1980) 657.
- 143 Norwood, D.L., Johnson, J.D., Christman, R.F.
Reactions of chlorine with selected aromatic models of aquatic humic material.
Envir. Sci. Technol. 14 (1980) 187.

- 144 de Laat, J., Merlet, N., Dore, M.
Chlorination de composés organiques: Demande en chlore et réactivité vis-à-vis- de la formation des trihalométhanes.
Water Res. 16 (1982) 1437.
- 145 Larson, R.A., Rockwell, A.L.
Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination.
Envir. Sci. Technol. 13 (1979) 325.
- 146 Babcock, D.B., Singer, Ph.C.
Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids.
J. Am. Water Works Assoc. 71 (1979) 149.
- 147 Khairy, A.H., Ziechmann, W.
Die Veränderung von Huminsäuren in alkalischer Lösung.
Z. Pflanzennährung u. Bodenkunde 144 (1981) 407.
- 148 Khairy, A.H., Ziechmann, W.
Einfluss der Konzentration der Huminsäuren auf ihre Fragmentierung in Alkalilösungen.
Z. Pflanzennährung u. Bodenkunde 145 (1982) 600.
- 149 Schnoor, J.L., Nitzschke, J.L.
Trihalomethane yields as a function of precursor molecular weight.
Envir. Sci. Technol. 13 (1979) 1134.
- 150 Oliver, B.G., Visser, S.A.
Chloroform production from the chlorination of aquatic humic material: The effect of molecular weight, environment and season.
Water Res. 14 (1980) 1137.
- 151 Ohmüller, F.
Über die Einwirkung des Ozons auf Bakterien.
Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, Bd. 8 Heft 1. (1892).
- 152 Ohmüller, F.
Die Behandlung des Trinkwassers mit Ozon.
Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, Bd. 18 Heft 1. (1901).
- 153 De la sterilisation des eaux par l'ozone.
Annales de l'Institut Pasteur, Tome IX (1895) 673.
- 154 Torricelli, A.
La désinfection instantanée de eaux potables par ozonation.
Mittlg. Lebensmittelunters. Hyg. 38 (1947) 176.
- 155 Bringmann, G.
Die Wirkung von Ozon auf Organismen des Trinkwassers.
Zeitschr. f. Hygiene 139 (1954) 333.

- 156 Dickermann, J.M., Castrabert, A.O., Fuller, J.E.
Action of ozone on water-borne bacteria.
J. New England Water Work Assoc. 68 (1954) 129.
- 157 Holluta, J., Unger, U.
Die Keimtötung von Bact. coli Esch. durch Chloridoxid und Ozon.
Vom Wasser 21 (1954) 129.
- 158 Wuhrmann, K., Meyrath, J.
Über die bakterizide Wirkung wässriger Ozonlösungen.
Schweiz. Z. Pathol. Bakt. 18 (1955) 1060.
- 159 Majumdar, S.B., Ceckler, W.H., Sproul, O.J.
Inactivation of poliovirus in water by ozonation.
J. Wat. Pollut. Control Fed. 45 (1973) 2433.
- 160 Gomella, C.
Ozone practices in France.
J. Am. Water Works Assoc. 64 (1972) 39.
- 161 Gomella, C., Hallopeau, J.
Progres sur la recherche sur les effects de l'ozone su
l'eau pendant le traitement et dans le reseau de distribu-
tion.
9th IWSA-congress, New York, 1972.
- 162 Katzenelson, E., Kletter, B., Schechter, H., Shuval, H.J.
Inactivation of viruses and bacteria by ozone.
in "Chemistry of Water Supply, Treatment and Distribution",
Rubin, A.J. (ed.)
Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 1974.
- 163 Nebel, C., Gottschling, R.D., Hutchinson, R.L., McBride,
T.J., Taylor, D.M., Pavoni, J.L., Tittlebaum, M.E.,
Spencer, H.E., Fleischmann, M.
Ozone disinfection of industrial-municipal secondary
effluents.
J. Wat. Pollut. Control Fed. 45 (1973) 2493.
- 164 Clark, R.G., Lowther, F.E., Rosen, H.M.
Desinfection of municipal secondary-tertiary effluents
with ozone: Five recent pilot plant studies.
The First Intern. Ozone Symp. and exp., Washington D.C.,
1973.
- 165 Holluta, J.
Das Ozon in der Wasserchemie.
Gwf-Wasser/Abwasser 104 (1963) 1261.
- 166 Schönfeldt, N.
Über die Behandlung von Trinkwasser mit Ozon.
Gwf-Wasser/Abwasser 80 (1937) 130.

- 167 Powell, M.P., Drummond, K.G., Saavedra, C., Evans, F.M.,
Morgan, P.F., Fisher, N.B.
Action of ozone on tastes and odors and coliform organisms.
J. Am. Water Works Assoc. 44 (1952) 1144.
- 168 Palin, A.T.
The ozonisation of water with special reference to colour
removal.
Water Waste Engineering 57 (1953) 271.
- 169 Gad, G., Colombus, C.
Chemische Auswirkungen der Wasserozonisierung.
Ges.-Ing. 76 (1955) 268.
- 170 Schenk, P.
Die Wasseraufbereitungsanlage des Wasserwerks Düsseldorf
"am Staad".
Gwf-Wasser/Abwasser 103 (1962) 791.
- 171 Hopf, W.
Probleme der Wasseraufbereitung mit Ozon.
Kommunalwirtschaft 6 (1958) 233.
- 172 Hopf, W.
Versuche mit Aktivkohlen zur Aufbereitung des Düsseldorfer
Trinkwassers.
Gwf-Wasser/Abwasser 101 (1960) 330.
- 173 Hopf, W.
Zur Wasseraufbereitung mit Ozon und Aktivkohle (Düssel-
dorfer Verfahren).
Gwf-Wasser/Abwasser 111 (1970) 156.
- 174 Poggenburg, W.
AktivkohlfILTER in Aufbereitungsanlagen der Wasserwerke:
Verfahrenstechnik - Bau - Betrieb.
Veröff. d. Bereichs u. des Lehrstuhls f. Wasserchemie am
Engler-Bunte Institut der Univ. Karlsruhe. Heft 9 (1975)
75.
- 175 O'Donovan, D.C.
Treatment with ozone.
J. Am. Water Works Assoc. 57 (1965) 1167.
- 176 Campbell, R.M., Pescod, R.M.
The ozonization of Turret and other Scottish waters.
Water Sewage Works 113 (1966) 268.
- 177 Cheremisinoff, P.N., Valent, J., Wright, D., Fortier, R.,
Magliari, J.
Potable water treatment: Technical and economic analysis.
Water Sewage Works 123 (1976) 60.

- 178 Schwartz, M., Moncrieff, D.J.W.
Ozone as a treatment process for color removal from drinking water.
Water Pollution Control 114 (1976) 14.
- 179 Kopecky, J.
Die Ozonung zur Aufbereitung und Desinfektion von Wässern.
Gas, Wasser, Wärme 26 (1972) 195.
- 180 Rummel, W., Bauer, K.
Zur Trinkwasserschönung mit Ozon und Chlordioxid.
WWT. 14 (1964) 240.
- 181 Reissaus, K., Rummel, W.
Wasseraufbereitung mit Ozon bei der Trinkwasserschönung.
2. Vergleichende Untersuchungen der Schönungswirkung von Ozon und Chlordioxid.
Fortschritte der Wasserchemie Heft 6 (1967) 139.
- 182 Niegowsky, S.J.
Destruction of phenols by oxidation with ozone.
Industr. Engng. Chem. 45 (1953) 632.
- 183 Eisenhauer, H.R.
The ozonization of phenolic waste.
J. Wat. Pollut. Control Fed. 40 (1968) 1887.
- 184 Eisenhauer, H.R.
Increased rate and efficiency of phenolic waste ozonation.
J. Wat. Pollut. Control Fed. 43 (1971) 200.
- 185 Eisenhauer, H.R.
Dephenolization by ozonolysis.
Water Res. 5 (1971) 467.
- 186 Yamamoto, Y.
Ozonation of organic compounds 2. Ozonation of phenol in water.
Proc., Ozone Technology Symp. of Internat. Ozone Institute, Los Angeles, 1978.
- 187 Casalini, A., Leoni, A., Salvi, G.
Ozone purification of waste water containing phenol: investigations of the oxidation mechanism.
La Rivista dei Combustibili 31 (1977) 92.
- 188 Gould, J.P., Weber, W.J.
Oxidation of phenols by ozone.
J. Wat. Pollut. Control Fed. 48 (1976) 47.
- 189 Ishizaki, K., Dobbs, R.A., Cohen, J.M.
Ozonation of hazardous and toxic organic compounds in aqueous solution.
Proc., Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Material, Cincinnati, 1976, 210.

- 190 Gilbert, E.
Über den Abbau von organischen Schadstoffen im Wasser durch Ozon.
Vom Wasser 43 (1974) 275.
- 191 Gilbert, E.
Chemische Umsetzungen und Reaktionsprodukte bei der Ozonisierung von organischen Wasserinhaltsstoffen.
"Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung"
Karlsruhe 1978.
ZfGW-Verlag, Frankfurt/M., 1979.
- 192 Hoigne, J., Bader, H.
The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions.
Water Res. 10 (1976) 377.
- 193 Hoigne, J., Bader, H.
Beeinflussung der Oxidationswirkung von Ozon und OH-Radikalen durch Carbonat.
Vom Wasser 48 (1977) 283.
- 194 Hoigne, J., Bader, H.
Kinetik und Selektivität der Ozonung organischer Stoffe in Trinkwasser.
Symp. Ozon und Wasser, Wasser Berlin 77, 1977.
- 195 Hoigne, J., Bader, H.
Ozonation of water: Selectivity and rate of oxidation of solutes.
3rd Congress of the Intern. Ozone Institute, Paris, 1977.
- 196 Hoigne, J., Bader, H.
Ozonbedarf und Oxidationskonkurrierwerte verschiedenen Wassertypen bezüglich der Oxidation von Spurenstoffen.
"Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung"
Karlsruhe 1978.
ZfGW-Verlag, Frankfurt/M., 1979.
- 197 Weeks, J.L., Rabani, J.
The pulse radiolysis of deaerated carbonate solutions.
J. Physic. Chem. 70 (1966) 2100.
- 198 Adams, G.E., Boag, J.W., Michael, B.D.
Reactions of the hydroxyl radical.
Trans. Farady Soc. 61 (1965) 1417.
- 199 Adams, G.E., Boag, J.W., Michael, B.D.
Transient species produced in irradiated water and aqueous solution containing oxygen.
Proc. Royal Soc. A.289 (1966) 321.

- 200 Adams, G.E., Boag, J.W., Currant, J., Michael, B.D.
Absolute rate constants for the reaction of the OH-radical
with organic compounds.
in "Pulse Radiolysis" Ebert, M. (ed.)
Academic Press, New York, 1965.
- 201 Keene, J.P., Raef, Y., Swallow, A.J.
Pulse radiolysis studies of carboxyl and related radicals.
in "Pulse Radiolysis" Ebert, M. (ed.)
Academic Press, New York, 1965.
- 202 Mallevalle, J.
Umsetzung der Huminstoffe durch Ozon.
"Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung"
Karlsruhe 1978.
ZfGW-Verlag, Frankfurt/M., 1979.
- 203 Mallevalle, J.
Action de l'ozone dans la degradation des composes
phenoliques simples et polymerises. Application aux
matieres humiques contenues dans les eaux.
Techniques et sciences municipales et revue l'eau 70,
(1975) 107.
- 204 Mallevalle, J.
The degradation of humic substances in water by various
oxidation agents.
Proc., Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of
Organic Material, Cincinnati, 1976, 189.
- 205 Mallevalle, J.
Ozonation des substances de type humique dans les eaux.
Proc., 2nd Intern. Symp. on Ozone Technology, Montreal,
1975, 262.
- 206 Lienhard, H.H.
Einfluss der Verfahrensbedingungen des Ozoneintrages auf
die Ozonwirksamkeit bei der Wasseraufbereitung.
Diss., Univ. Fridericiana. Karlsruhe (TH), 1980.
- 207 Foulds, J.M., Wilson, D.B., Clark, J.W.
Ozone generated froth for sewage treatment.
Water Sewage Works 118 (1971) 80.
- 208 Franz, J., Gagnaux, A.
Entkeimung mit Ozon unter besonders hohen Anforderungen.
Wasser, Luft, Betrieb 15 (1971) 393.
- 209 Sommerville, R.C., Rumpel, G.
Ozone for supplementary water treatment.
J. Am. Water Works Assoc. 64 (1972) 377.
- 210 Wurster, E., Werner, G.
Die Leipheimer Versuche zur Aufbereitung von Donauwasser.
Gwf-Wasser/Abwasser 112 (1971) 89.

- 211 Diaper, E.W.J.
Ozone - practical aspects of its generation and use.
Chem. Techn. 2 (1972) 368.
- 212 Maier, D.
Wirkung von Ozon auf die gelösten organischen Substanzen
im Bodenseewasser.
Vom Wasser 43 (1974) 127.
- 213 Kurz., R.
Untersuchungen zur Wirkung von Ozon auf Flockungsvorgänge.
Diss., Univ. Fridericiana Karlsruhe (TH), 1977.
- 214 Kress, B.M., Siewert, W., Vaupel, H., Ziechmann, W.
Die Gewinnung tonorganischer Komplexe im Modellversuch und
ihre Analyse.
Chem. Erde 39 (1980) 285.
- 215 Iroy, H.
Effect of humic acid on the coagulation of the clay
minerals in dilute H-clay suspension.
Trans. Indian Ceram. Soc. 30 (1975) 149.
- 216 Narkis, N., Rebhun, M., Sperber, H.
Flocculation of clay suspensions in the presence of humic
and fulvic acids.
Israel J. Chemistry 6 (1968) 295.
- 217 Narkis, N., Rebhun, M., Lahav, N., Banin, A.
An optical transmission study of the interaction between
montmorillonite and humic acids.
Israel J. Chemistry 8 (1970) 383.
- 218 Narkis, N., Rebhun, M.
Interaction between humic and fulvic acids and flocculants
used in water treatment.
Int. Symp. on "Peat in Agriculture and Horticulture",
Beit-Dagon, 1975.
- 219 Narkis, N., Rebhun, M.
The mechanism of flocculation in the presence of humic
substances.
J. Am. Water Works Assoc. 67 (1975) 101.
- 220 Rebhun, M., Narkis, N., Wachs, A.M.
Effect of polyelectrolytes in conjunction with bentonitic
clay on contaminant removal from secondary effluents.
Water Res. 3 (1969) 345.
- 221 Umphries, M.D., Trussell, R.R., Trussell, A.R.,
Leong, L.Y.C., Tate, C.H.
The effects of preozonation on the formation of trihalo-
methanes.
Ozonews Intern. Ozone Assoc. 6 (1979) 1.

- 222 Grim, J.
Die neue Aufbereitungsverfahren für Trinkwasser aus dem Bodensee.
Mitt. des Württembergischen Wasserwirtschaftsverbandes 2-4 (1970/71).
- 223 Schalekamp, M.
Ozon zur Entkeimung.
"Wasseraufbereitung, Wasserzähler" Wasserfachliche Aussprachetagung des DVGW, Wiesbaden, 1971.
- 224 Klotz, M., Werner, P., Schweisfurt, R.
Mikrobiologische Untersuchungen der Aktivkohlefiltration zur Trinkwasseraufbereitung.
Ber. über Untersuchungen u. Planungen der SW. Wiesbaden AG. 3. (1976) 75.
- 225 Klotz, M., Werner, P., Schweisfurt, R.
Untersuchungen zur Mikrobiologie der Aktivkohlefilter.
Veröff. des Bereiches u. Lehrstuhls f. Wasserchemie der Univ. Karlsruhe 9 (1975) 270.
- 226 Werner, P.
Ökologismikrobiologische Untersuchungen an Aktivkohlefiltern in Zusammenhang mit der Trinkwasseraufbereitung.
Diss., Univ. des Saarlandes, 1979.
- 227 Sontheimer, H., Heilker, E., Jekel, M.R., Nolte, H., Vollmer, F.H.
The Mulheim process.
J. Am. Water Works Assoc. 70 (1978) 393.
- 228 Anonymus
Patriotischer Hausschatz
(Citerat av Werner i ref 226) kring 1870.
- 229 Hedberg, T., Kaffehr, B., Roos, C.
Verfahrenstechnische Abstimmung einzelner Verfahrensschritte der Trinkwasseraufbereitung im Hinblick auf neue Forderungen an die Trinkwasserqualität.
II. Aktivkohlefiltration als Endstufe nach chemischer Behandlung. Umbau oder Ausbau?
Gwf-Wasser/Abwasser 121 (1980) 463.
- 230 Bernhardt, H.
Entkeimung von Aktivkohlefiltern durch Erwärmung.
Wasser, Luft, Betrieb 31 (1970) 165.
- 231 Rodman, C.A., Shunney, E.L.
Bio-regenerated activated carbon treatment of textile dye waste water.
US EPA Report 12090 DWN 1/71 (1971).

- 232 Johnson, R.L.
Biological regeneration of activated carbon in advanced wastewater treatment.
Fritz Engineering Laboratory Report No 388. 2., Lehigh Univ., Betlehem, PA., 1975.
- 233 Eberhardt, M.
Untersuchungen zur optimalen Kombination von Adsorption, Filtration und biologischer Reinigung.
Veröff. des Bereichs u. Lehrstuhls f. Wasserchemie der Univ. Karlsruhe, 5 (1971) 358.
- 234 Eberhardt, M., Madsen, S., Sontheimer, H.
Untersuchungen zur Verwendung biologisch arbeitender Aktivkohlefilter bei der Trinkwasseraufbereitung.
Gwf.-Wasser/Abwasser 116 (1975) 245.
- 235 Schalekamp, M.
Einsatz von Aktivkohle bei der Aufbereitung von Seewasser.
Veröff. des Bereichs u. Lehrstuhls f. Wasserchemie der Univ. Karlsruhe, 9 (1974) 119.
- 236 Weber, W.J., Pirbazari, M., Nelson, G.L.
Biological growth on activated carbon: An investigation by scanning electron microscopy.
Envir. Sci. Technol. 12 (1978) 817.
- 237 Benedek, A.
Simultaneous biodegradation and activated carbon adsorption. A mechanistic look.
in "Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase" McGuire, M.J., Suffet, J.M. (eds.)
Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 1980.
- 238 Topalian, Ph., Sontheimer, H.
Chemisch-biologische Aufbereitung eines huminsäurehaltigen Grundwassers.
Vom Wasser 57 (1981) 137.
- 239 Werner, P.
Mikrobiologische Untersuchungen zur chemisch-biologische Aufbereitung eines huminsäurehaltigen Grundwassers.
Vom Wasser 57 (1981) 157.
- 240 Weber, W.J., Ying, W.Ch.
Integrated biological and physico-chemical treatment for reclamation of wastewater.
Prog. Wat. Tech. 10 (1978) 217.
- 241 Benedek, A.
The effect of ozone on activated carbon adsorption: A mechanistic analysis of water treatment data.
Proc., Toronto Meeting of the Internatl. Ozone Institute, 1977.

- 242 Peel, R., Benedek, A.
The modelling of activated carbon adsorbers in the presence
of biooxidation.
Water 1976, Am. Inst. Shem. Eng. Symp. Series 166 (1975)
25.
- 243 Oehme, C.
Spezielle Erfahrungen mit Ionenaustauschern bei Spulwasser-
-Kreislaufanlagen.
Oberfläche Surface 12 (1971) 105.
- 244 Oehme, C.
Makroporöse Ionenaustauscher: Eigenschaften, gegenwärtige
und zukünftige Bedeutung.
Galvanotechnik 62 (1971) 859.
- 245 Schäfer, W., Böhme, R.
Ein Beitrag zur Theorie der Schädigung von Aniontauschern
durch organische Substanzen.
Symposium 30 Jahre Kunstharz-Ionenaustauscher, Leipzig,
1970.
- 246 Frisch, N.W., Kunin, R.
Organic fouling of anion-exchange resins.
J. Am. Water Works Assoc. 52 (1960) 875.
- 247 Herz, G.P.
Der Einfluss organischer Substanzen auf Anionenaustauscher
von Vollentsalzungsanlagen.
Techn. Überwach. 3 (1962) 77.
- 248 Brodsky, A., Prohazka, J., Kulovana, H.
Über den richtigen Einsatz von Wofatit zur Beseitigung
organischer Stoffe.
WWT 18 (1968) 114.
- 249 Bohnsack, G.
Versuche über das Verhalten von Anionenaustauschern gegenüber
Huminsäuren.
Mitteil. der VGB 76 (1962) 53.
- 250 Berg, H.
Über die Aufnahme organischer Stoffe und anorganischen
Anionen im Oberflächenwasser durch makroporöse Anion-
austauscher.
Mitteil. der VGB 83 (1969) 132.
- 251 Obenaus, R.
Untersuchungen zur Trinkwasseraufbereitung mit dem Adsorp-
tionsharz Wofatit ES.
WWT 16 (1966) 10.

- 252 Martinola, F., Richter, A.
Makroporöse Ionenaustauscher und Adsorbentien zur Aufbereitung organisch belasteter Wässer.
Vom Wasser 37 (1970) 250.
- 253 Martinola, F., Richter, A.
Macroporous ion exchange resins as regeneratable adsorbents for organics in water and solutions.
Proc., 31. Internatl. Water Conf., Pittsburgh, 1970.
- 254 Kuhne, G.
Praxis der Ionenaustauscher in der Trinkwasseraufbereitung.
Firmenschrift Bayer AG OC/1 20510, 1973.
- 255 Halle, O.
Ionebytting for humusfjerning.
Vannedagene 1982 NTH, Trondheim, 1982.
- 256 Kölle, W.
Anwendungen von makroporösen Ionenaustauschern und/oder Aluminiumoxid zur weitgehenden Entfernung von Huminstoffen und Erprobung der Auswirkungen desselben auf das Verteilungsnetz.
DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr 101. "Neue Technologien in der Trinkwasserversorgung", Hannover, (1978) 179.
- 257 Grim, J.
Erfahrungen mit Ozon am Bodensee.
Wasserfachl. Aussprachetagung des DVGW und VGW, Wiesbaden, 1971.
- 258 Snoek, O.I.
Enige chemische en bacteriologische aspecten van de toepassing van ozon bej de drinkwaterzuivering.
H₂O 3. (1970) 108.
- 259 Buydens, R.
La revivescence microbienne dans les eaux et, particuliere-ment, dans les eaux ozonees.
Tribune de Cebedeau 338 (1972) 309.
- 260 Stalder, K., Klosterkötter, W.
Untersuchungen zur Wiederkeimung von Trinkwasser nach Ozonbehandlung.
Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. B 161 (1976) 474.
- 261 Van der Kooij, D., Zoeteman, B.C.J.
Waterquality in distribution systems.
Spec. Subject 5. 12 IWSA Congress, Kyoto, 1978.
- 262 Van der Kooij, D.
The determination of the aftergrowth possibilities of bacteria in drinking water.
Proc., Seminar on "Development of methods for determining water quality" KIWA and VWN, Amsterdam, 1978.

- 263 Tryland, Ø., Gjessing, E.T.
The ultrafilterability of iron in humic waters.
Vatten 31 (1975) 2.
- 264 Tryland, Ø.
Humic water dissolves metallic iron.
Vatten 32 (1976) 271.
- 265 Steinberg, C.
Species of dissolved metals derived from oligotrophic hard water.
Water Res. 14 (1980) 1239.
- 266 Mucke, D., Kleist, H.
Paper-electrophoretic investigations om metallic compounds of humic acids.
Albrecht-Thaer-Arch. 9. (1965) 327.
- 267 Stevenson, F.J., Ardakani, M.S.
Organic matter reactions involving micronutrients in soil.
in "Micronutrients in agriculture" Mortvedt, J.J. et al (eds.).
Soil Science Soc. America, Madison, 1971.
- 268 Oldham, W.K., Gloyna, E.F.
Effect of colored organics on iron removal.
J. Am. Water Works Assoc. 61 (1969) 610.
- 269 Bilhartz, H.L.
Highpressure sweet oil well corrosion.
Corrosion 7. (1951) 256.
- 270 Fager, E.P., Reynolds, A.H.
Adsorption of oxygen by alkaline tannates.
Ind. Eng. Chem. 21 (1929) 357.
- 271 Hearing, D.W.
Organic methods of scale and corrosion control.
5th Ed., D.W. Hearing & Co, Chicago, 1943.
- 272 Kooijmans, J.
Korrosion und Schutzschichtbildung in Leitungswasser.
Gwf-Wasser/Abwasser 81 (1938) 611.
- 273 Kegel, J.
Schutzschichtbildung bei sehr weichen Wässern.
Gwf-Wasser/Abwasser 85 (1942) 518.
- 274 Riikens, B.A.
Verhalten der Polyphosphate bei der Korrosion der Metalle.
Wasser, Luft, Betrieb 11 (1976) 728.
- 275 Campbell, H.S.
Corrosion, water composition and water treatment.
Water Treatm. Exam. 20 (1971) 11.

- 276 Rudek, R., Sontheimer, H.
Einfluss natürlicher Wasserinhaltsstoffe auf die Ausfall-
geschwindigkeit von CaCO_3 .
Vom Wasser 47 (1976) 421.
- 277 Rudek, R.
Untersuchungen zum Einfluss von natürlichen organischen
Wasserinhaltsstoffen auf die Vorgänge bei der Korrosion in
Trinkwasserinstallationen.
Diss., Univ. Fridericiana Karlsruhe (TH), 1979.
- 278 Untersuchungen zur zentralen Teilenthärtung des Trink-
wassers in Mannheim.
DVGW-Forschungsstelle Karlsruhe, 1978. (privat kommunika-
tion)
- 279 Kölle, W., Rösch, H.
Korrosionsvorgänge in Gussrohren.
Vom Wasser 51 (1978) 161.
- 280 Werner, G.
Untersuchungen zum Korrosionsverhalten feuerverzinkter
Installationsrohre in kalten Trinkwässern.
Diss., Univ. Fridericiana Karlsruhe (TH), 1976.
- 281 Kölle, W., Rösch, H.
Untersuchungen an Rohrnetz-Inkrustierungen unter minera-
logischen Gesichtspunkten.
Vom Wasser 55 (1980) 159.
- 282 Sontheimer, H., Kölle, W., Snoeyink, V.L.
The siderit model of the formation of corrosion-resistant
scales.
J. Am. Water Works Assoc. 73 (1981) 572.
- 283 Kölle, W., Sontheimer, H.
Untersuchungen zur Schutzschichtbildung in Gussrohren.
Vom Wasser 49 (1977) 277.
- 284 Sontheimer, H., Kölle, W., Rudek, R.
Aufgaben und Methoden der Wasserchemie - dargestellt an
der Entwicklung der Erkenntnisse zur Bildung von Korrosions-
schutzschichten auf Metallen.
Vom Wasser 52 (1979) 1.
- 285 Rudek, R., Blankenhorn, R., Sontheimer, H.
Verzögerung der Eisenoxidation durch natürliche organische
Wasserinhaltsstoffe und deren Auswirkung auf die Korrosion
von schwarzen Stahlrohren.
Vom Wasser 53 (1979) 133.
- 286 Maier, D., Kurz, R.
Untersuchungen zur Optimierung der Ozonanwendung bei der
Aufbereitung von Seewasser.
Internat. Symp. Ozon und Wasser, Wasser Berlin '77, 1977.

- 287 Chudoba, J.
Residual organic matter in activated sludge process I.
Degradation of saccharides, fatty acids and amino acids
under batch conditions.
Technology Wat. 12 (1967) 39.
- 288 Chudoba, J., Nemec, N., Nemcova, B.
Residual organic matter in activated sludge process II.
Degradation of saccharides and fatty acids under continuous
conditions.
Technology Wat. 13 (1968) 27.
- 289 Chudoba, J., Prasil, M., Emmerova, H.
Residual organic matter in activated sludge process III.
Degradation of and phenols under continuous conditions.
Technology Wat. 13 (1968) 45.
- 290 Chudoba, J., Cervenka, J., Zima, M.
Residual organic matter in activated sludge process IV.
Treatment of municipal sewage.
Technology Wat. 14 (1969) 5.
- 291 Krishnan, D., Gaudy, A.F.
Studies on the response of activated sludge to shock
loadings.
Biotech. Bioeng. 7 (1965) 455.
- 292 Grady, C.P.L., Gaudy, A.F.
Control mechanisms operative in a natural microbial
population selected for its ability to degrade L-lysine.
Appl. Microbiol. 18 (1969) 776.
- 293 Mateles, R.I., Chian, S.K.
Kinetics of substrate uptake in pure and mixed culture.
Envir. Sci. Tech. 6 (1969) 569.
- 294 Komolrit, K., Gaudy, A.F.
Substrate interaction during shock loadings to biological
treatment.
J. Wat. Pollut. Control Fed. 38 (1966) 1259.
- 295 Daigger, G.T.
Effects of influent substrate concentration and hydraulic
retention time on the steady state performance of plug
flow activated sludge reactors.
MSCE Thesis, Purdue University, West Lafayette, 1975.
- 296 Ramanathan, M., Gaudy, A.F.
Effekt of high substrate concentration and cell feedback
on kinetic behaviour of heterogeneous populations in
completely mixed systems.
Biotech. Bioeng. 11 (1969) 207.

- 297 Tharabaj, G.T., Gaudy, A.F.
Effect of dissolved oxygen concentration on the metabolic response of completely mixed activated sludge.
J. Wat. Pollut. Control Fed. 41 (1969) R322.
- 298 Chian, S.K., Mateles, R.I.
Growth of mixed cultures on mixed substrates.
Appl. Microbiol. 16 (1968) 1337.
- 299 DeValle, F.B., Chian, S.K.
Kinetics of formation of humic substances in activated sludge systems and their effect on flocculation.
Biotech. Bioeng. 16 (1974) 739.
- 300 Cooney, C.L., Wang, D.I.C., Mateles, R.I.
Growth of *Enterobacter aerogenes* in a chemostat with double nutrient limitations.
Appl. Envir. Microbiol. 31 (1976) 91.
- 301 Kim, B.R., Snoeyink, V.L., Saunders, F.M.
Adsorption of organic compounds by synthetic resins.
J. Wat. Pollut. Control Fed. 48 (1976) 120.
- 302 Daigger, G.T., Grady, C.P.L.
A model for the bio-oxidation process based on product formation concepts.
Water Res. 11 (1977) 1049.
- 303 White, S.Ch.
Characteristics of soluble organic carbon in biological reactor effluents.
Diss., Clemson University, 1981.
- 304 Tambo, N., Kamei, T.
Water Quality Conversion Matrix I. For the evaluation of coagulation process.
J. Japan Water Works Assn. 530 (1978) 8.
- 305 Tambo, N., Kamei, T.
Water Quality Conversion Matrix III. Relative adsorbability of organic compounds.
J. Japan Water Works Assn. 532 (1979) 37
- 306 Tambo, N., Kamei, T.
Water quality conversion matrix of aerobic biological processes.
J. Wat. Pollut. Control Fed. 52 (1980) 1019.
- 307 DeWalle, F.B., Chian, E.S.K.
Removal of organic matter by activated carbon columns.
J. Sanitary Eng. Div. ASCE, EE5 (1974) 1089.

- 308 DeWalle, F.B., Chian, E.S.K.
Organic matter removal by powdered activated carbon added to activated sludge.
J. Wat. Pollut. Control Fed. 49 (1977) 593.
- 309 DeWalle, F.B., Chian, E.S.K.
Biological regeneration of powdered activated carbon added to activated sludge units.
Water Res. 11 (1977) 439.
- 310 Hamilton, A.L., Gillespie, D.C., Barica, J., McRae, G.P.
The effects of chelating agents on the mobilization of mercury in an aquarium ecosystem.
Fish. Res. Bd. Canada Manuscript Report Ser. No. 1167 (1967) 107.
- 311 Childs, C.W.
Chemical equilibrium models for lake water which contains nitrilotriacetate and for "normal" lake water.
Proc., 14th Conf. on Great Lakes Res. (1971) 198.
- 312 Epstein, S.S.
Toxicological and environmental implications on the use of nitrilotriacetic acid as a detergent builder.
Staff Report, Comm. on Public Works, U.S. Senate
US Government Printing Office, Washington, 1970.
- 313 Barica, J., Stainton, M.P., Hamilton, A.L.
Mobilization of some metals in water and animal tissue by NTA, EDTA and TPP.
Water Res. 7 (1973) 1791.
- 314 Zitko, V., Carson, W.V.
Release of heavy metals from sediments by nitrilotriacetic acid.
Chemosphere 3 (1972) 113.
- 315 Banat, K., Förstner, V., Muller, G.
Experimental mobilization of metals from aquatic sediments by nitrilotriacetic acid.
Chem. Geol. 14 (1972) 199.
- 316 Allen, H.E., Boonlayangoor, Ch.
Mobilization of metals from sediment by NTA.
Verh. Internatl. Verein Limnol. 20 (1978) 1956.
- 317 Allen, H.E., Unger, M.T.
Evaluation of potential metal mobilization from aquatic sediments by complexing agents.
Z.f. Wasser und Abwasser-Forschung 13 (1980) 124.
- 318 Gardiner, J.
Complexation of trace metals by ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in natural waters.
Water Res. 10 (1976) 507.

- 319 Advances in Chemistry Ser. 67, Equilibrium concepts in natural water systems.
Gould, R.F. (ed.), American Chemical Society, Washington, 1967.
- 320 Stumm, W., Morgan, J.J.
"Aquatic Chemistry"
John Wiley & Sons, New York, 1981.
- 321 Frimmel, F.H.
Komplexbildung in Gewässern.
Wasserkalender 17 (1982) 26.
- 322 Kopp, J.F., Kroner, R.C.
A five year summary of trace metals in rivers and lakes of the United States (1962-1967).
FWPCA, Division of Pollution Surveillance, Cincinnati, 1969.
- 323 Rijncommissie Waterleidenbedrijven
Jahresbericht 80: Teil A Der Rhein, Amsterdam, 1981.
- 324 Sontheimer, H., Gimbel, R.
Untersuchungen zur Veränderung der Fracht an organischen Wasserinhaltsstoffen mit der Wasserführung am Beispiel des Rheins.
Gwf-Wasser/Abwasser 121 (1980) 217.
- 325 Steelink, C.
Humates and other natural organic substances in the aquatic environment.
J. Chem Educ 54 (1977) 599.
- 326 Neubecker, T.A., Allen, H.E.
The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters.
Water Res. 17 (1983) 1.
- 327 Crosser, M.L., Allen, H.E.
Complexation of heavy metals by ligands in industrial wastewater - measurement and effect on metal removal.
Proc, 32nd Ind Waste Conf., Purdue Univ., West Lafayette (1977) 345.
- 328 Nordstrom, D.K.
A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous system.
in "Chemical modelling in aqueous system", Jenne, E.A. (ed.)
ASC Symposium Series No. 93., Washington D.C. 1979.
- 329 Lewis, A.G., Ramnarine, A., Evans, M.S.
Natural chelators - an indication of activity with the calanoid copepod *Euchaeta japonica*.
Marine Biol. 11 (1971) 1.

- 330 Sunda, W., Guillard, R.R.L.
The relationship between ion activity and toxicity of copper to phytoplankton.
J. Marine Res. 34 (1976) 511.
- 331 Gillespie, P.A., Vaccaro, R.F.
A bacterial bioassay for measuring the copper chelation capacity of seawater.
Limnol. Oceanogr. 23 (1978) 543.
- 332 Forstner, U., Wittmann, G.T.W.
"Metall pollution in the aquatic environment".
Springer Verl., New York, 1979.
- 333 Prakash, A., Rashid, M.A., Subba, R.D.V.
Influence of humic substances on the growth of marine phytoplankton: diatoms.
Limnol. Oceanogr. 18 (1973) 516.
- 334 Gächter, R., Davis, J.S., Mares, A.
Regulation of copper availability to phytoplankton by macromolecules in lake water.
20th Congr. Internatl. Verein Limnol, 1978.
- 335 Steinberg, Ch., Stabel, H-H.
Untersuchungen über gelöste organische Substanzen und ihre Beziehung zu Spurenmetallen.
Vom Wasser 51 (1978) 11.
- 336 Stabel, H-H.
Zur Molekulargewichtsverteilung gelöster organischer Moleküle in verschiedenen Oberflächengewässern.
Arch. Hydrobiol. 82 (1978) 88.
- 337 Ryhänen, R.
Die Bedeutung der Humussubstanzen im Haushalt der Gewässer Finnlands.
Mitt. Internatl. Verein Limnol. 14 (1968) 168.
- 338 Gjessing, E.T.
Reduction of aquatic humus in streams.
Vatten 26 (1970) 14.
- 339 Steinberg, Ch.
Species of dissolved metals derived from oligotrophic hard water.
Water Res. 14 (1980) 1239.
- 340 Frimmel, F.H., Sattler, D.
Komplexchemische Charakterisierung isolierter Gewässerhuminstoffe nach gelchromatographischer Fraktionierung.
Vom Wasser 59 (1982) 335.

- 341 Provasoli, L.
Organic regulation of phytoplankton fertility.
in "The sea, vol 2", Hill, M.N. (ed.)
Interscience Publishers, New York, 1963.
- 342 Jansson, M., Heyman, U., Forsberg, C.
Sura sjöar och "biologisk buffring".
Vatten 37 (1981) 241.
- 343 Dillon, P.J., Yan, N.D., Scheider, W.A., Conroy, N.
Acidic lakes in Ontario, Canada - Characterization, extent
and responses to base and nutrient additions.
Arch Hydrobiol. Erbegn. Limnol. 13 (1979) 317.
- 344 Hultberg, H.
Sjöförsurning - biologiska förändringar.
Kontaktkonferens om försurning, Jönköping, 1981.

INSTITUTIONENS NYA PUBLIKATIONS- OCH INTERNSKRIFTSSERIE

Publikationsserien

- 1:82 Årsrapport 1981.
- 2:82 Hedberg, T., Liljenzin, J.O., Fridemo, L.,
Sjölander, B.
Sätt att minska radonhalten i dricksvatten.
Forskningsrapport
- 3:82 Andersson, Ö., Hanaeus, J., Hedberg, T.
Kartläggning av vattenkvalitetsförändringar i distribu-
tionsnät, Stockholm 1981. Forskningsrapport
- 4:82 Sjölander, B., Hanaeus, J., Hedberg, T.
Kartläggning av vattenkvalitetsförändringar i distribu-
tionsnät, Malmö 1980. Forskningsrapport
- 1:83 Årsrapport 1982
- 2:83 Hedberg, T. Referat.
Hårdhetshöjning av mjuka vatten.
- 3:83 Lumley, D och Balmér, P
Analysis of Operational Data Collected at the
Eskilstuna Wastewater Treatment Plant
- 4:83 Kaffehr, B.
Naturliga organiska ämnen i integrerade vattensystem.
En litteraturstudie.
- 5:83 Svensson, G. Ej publicerad
- 6:83 Hedberg, T
Undersökning av alkaliska filtermassor

- 7:83 Hedberg, T., Nilsson, U.
Rörsnätundersökning i samband med hårdhetshöjning vid
Arvika vattenverk.
- 8:83 Horkeby, G.
Utprovning av metoder för bestämning av adenosintri-
fosfat (ATP) i aktivt slam.

Internskriftserien

- 1/82 Lund, A. och Ström, R. Examensarbete.
Urtvättning och transport av partikulära föroreningar
från hårdgjorda ytor i samband med regn. "Modellförsök".
- 2/82 Nygren, Sven-Olof B. Examensarbete.
Betydelse av löst och partikulärt substrat för slam-
produktionen vid aktivslamprocessen.
- 3/82 Nilsson, L. och Nord, L. Examensarbete.
Reduktion av organisk substans med makroporös jonbytare
vid renvattenframställning.
- 4/82 Hedberg, Torsten. Förstudie
Dricksvatten från försurade sjöar. Ett försök i
pilotskala att reducera aluminiumhalten.
- 5/82 Hedberg, Torsten. Föredrag
Förändring av vattenkvalitet i distributionsnät.
- 6/82 Hedberg, Torsten. IWSA 82
Water Quality in the Distribution Network.
- 7/82 Hedberg, T. och Andersson, Ö. Redovising
Funktionsbesiktning av Marstrands vattenverk.
- 8/82 Bäckström, L., Zetterberg, M. Examensarbete.
Privata avloppsserviser - en intervjuundersökning i 16
kommuner.
- 9/82 Bolinder, Lena och Ernbrink, Gudrun. Examensarbete.
Renvattenförbrukningens variationer.

- 10/82 Johansson, B., Jonsson, S., Rahm, I., Stening, B.,
Teiland, T. Examensarbete.
Föroreningsbelastning av dagvatten. Metodstudie
tillämpad på Gullmarsfjorden.
- 11/82 Johansson, Thomas. Examensarbete.
Teknisk-ekonomisk uppföljning av vatten- och avlopps-
infodringar.
- 12/82 Andersson, Göran och Einarsson Fredrik. Examensarbete.
Undersökning av vattenkvalitetsproblem i ett bostads-
område, Våglängdsgatorna, Västra Frölunda.
- 1/83 Johnson, Bo. Examensarbete.
Rännstensbrunnars betydelse för dagvattnets förore-
ningsbelastning.
- 2/83 Bäckman, H och Svensson, G.
Utvärdering av kaliberingspunkter vid flödesmätning i
öppen ledning. - Presentation av en metod och ett
datorprogram för ABC80
- 3/83 Hallquist, C., Riemsdijk, A., Söderstam, G och
Wikström, I. Examensarbete
Driftstudier av reningsverk med Järn(II)sulfat fäll-
ning.
- 4/83 Arvidsson, M., Blomquist, U. Examensarbete.
Miljöfarligt gods över Gullmarn. (Utgivet av Länssty-
relsen i Göteborgs och Bohus län, Naturvårdsenheten).
- 5/83 Söderstam, Gunilla. Examensarbete.
Kemisk fällning med järn(II)salter - Litteraturstudie.
- 6/83 Hedberg, Torsten. Föredrag.
Rening med hänsyn till distributionsnätet.

- 7/83 Johansson, E., Andersson, Ö., Hedberg, T. Utredning
Vattenkvalitetsförändringar i Distributionsnät, Stenungsund 1983.
- 8/83 Grane, Ingvar. Examensarbete
Teknisk-ekonomisk uppföljning av avloppsinfiltration.

