

**KARAKTERISERING AV ORGANISK
SUBSTANS I UTGÅENDE VATTEN
FRÅN RENINGSVERK**

B Kaffehr



Nyckelord: Avloppsvatten, organiska ämnen, gelkromatografi, avloppsvattenrening

KARAKTERISERING AV ORGANISK SUBSTANS I UTGÅENDE VATTEN FRÅN RENINGSVERK

B Kaffehr

Förord

Föreliggande rapport utgör en redovisning av en undersökning om avloppsvattens innehåll av organiska substanser och deras karakterisering. Projektet "Karakterisering av organisk substans i utgående vatten från reningsverk" har finansierats av Styrelsen för Teknisk Utveckling. (82-4380)

Rapporten redovisar huvudsakligen resultat erhållna i laboratorieförsök, varvid avloppsvattens organiska beståndsdelar har undersökts efter gelkromatografisk fraktionering. Försöksmaterialiet har dels hämtats från befintliga avloppsvattenreningsverk, dels av i laboratoriet, under kontrollerade betingelser, behandlade vatten (aerob nedbrytning, fällning, aktivkolbehandling).

Redovisningen begränsas till kommentarer till försöksresultaten. För en teoretisk bakgrund och anknytning till vattenvårdsproblematiken i stort hänvisas till en tidigare rapport "Naturliga organiska ämnen i integrerade vattensystem. En litteraturstudie", CTH Institutionen för VA-teknik, Publ 4:83. Denna publikation ger en fyllig sammanställning av litteraturen på detta område. I den nu föreliggande rapporten ges därför litteraturreferenser endast då helt bestämda förhållanden åsyftas.

Arbetet har utförts vid Institutionen för VA-teknik, Chalmers Tekniska Högskola.

Bela Kaffehr

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	<u>Sid</u>
Inledning	1
Tekniskt utförande	5
Filtrering	5
Inkoncentrering	5
Gelkromatografering	6
Detektering	7
Resultat	7
Orienterande undersökningar av ytvatten	7
Undersökning av kommunala avloppsvatten	11
Gelkromatografisk karakterisering av biologiskt-kemiskt behandlat avloppsvatten	14
Gelkromatografisk karakterisering av i laboratorieförsök biologiskt behandlat avloppsvatten	23
Gelkromatografisk karakterisering av i laboratorieförsök kemiskt behandlat avloppsvatten	31
Gelkromatografisk karakterisering av avloppsvatten vid aktivkolbehandling i laboratorieförsök	36
Exempel på gelkromatografisk karakterisering av biologiskt behandlade kommunala avloppsvatten	43
Sammanfattning	50
Referenser	52

Inledning

Det finns åtskilliga, rationella skäl för att reflektera över de organiska ämnenas beskaffenhet i kommunala avloppsvatten, både som obehandlat vatten och som avloppsvattenutsläpp efter någon form av biologisk och/eller kemisk behandling.

En av de viktigaste aspekterna i detta sammanhang är, att utsläppen d v s de renade avloppsvattnen aldrig får betraktas för sig, isolerade från vår miljö. Beskaffenheten hos ett avloppsvattenutsläpp, med vissa förbehåll gäller det säkerligen även för dagvatten, påverkar i någon form, direkt eller indirekt, hela vår vattenmiljö. I vissa fall kortsluts kretsen genom att recipienten används som vattentäkt för vattenförsörjning eller för industriellt bruk. I en del andra fall är kretsloppet mer komplicerat med olika ytterligare avgreningar, då blir orsaker och konsekvenser med avseende på vattnens beskaffenhet mindre i ögonfallande.

Den gemensamma nämnaren är dock i alla dessa fall, i regel, vattnets innehåll av organiska ämnen.

Även om termen "organiska ämnen" är tämligen entydigt definierad, är det sämre ställt med karakteriseringen d v s med den definierande beskrivningen av denna heterogena ämnesgrupp. Att man i alla vattentekniska sammanhang så gott som alltid enbart använder summaparametrar reflekteras det sällan över. Hur och i vilken omfattning dessa summaparametrar bör och kan struktureras har redan varit och kommer i än större utsträckning att bli föremål för diskussion i fackkretsar.

Traditionellt anges halten av organiska ämnen i olika vattentyper, i någon form av BOD-termer. Utan att beröra den fortfarande pågående analystekniska diskussionen kring problemet biologisk oxygenförbrukning eller oxygenbehov bör dock svårigheterna vid tolkningen av BOD-parametrar omtalas.

Det är ett välkänt faktum att förhållandet mellan biologisk- resp kemisk oxygenförbrukning - båda analysvärdena baseras ju i princip på någon oxidationsprocess - varierar inom vida gränser, i avloppsvatten i första hand beroende av den föregående biologiska behandlingen. Det kan anses som bevisat att vid biologisk rening de lättnedbrytbara avloppsvattenkomponenterna genomgår biologisk oxidation, de stabilare eller rentav persistenta organiska ämnena däremot återfinns sorberade till biomassan eller i det behandlade avloppsvattnet. I biologiskt behandlade avloppsvatten finns andra grupper av organiska ämnen vilka anses vara produkter från den biologiska processen. Dessa produkter kan vara relativt stabila metaboliter, reservämnena som t ex polysaccharider eller persistenta fragment av cellstrukturer. Gemensamt för alla dessa organiska ämnen är en relativt stor biologisk stabilitet med lågt specifikt BOD-värde (BOD/TOC). Att låga BOD-värden ofta är ett mål vid avloppsvattenrening beror på att BOD-värdet i hög grad kan relateras till recipientens oxygenhushållning och saprobiering. Bakom summaparametern BOD döljs dock ett brett spektrum av organiska ämnen med vitt skilda molekylstrukturer.

De olika strukturelementen i kommunala avloppsvatten och avloppsvattenutsläpp ger upphov till ett ännu större antal halogenderivater i det fall klorering tillgrips som desinficeringssteg. Haloformerna som hitills uppmärksammas mest utgör därvid bara en bråkdel av ett otal halogenhaltiga produkter som bildas. Dessa har hitills kunnat identifieras bara i mycket begränsad omfattning. Dessa produkter eller åtminstone vissa av dessa kan betraktas som potentiellt cancerogena eller mutagena. Andra klorerade produkter kan ge upphov till lukt- resp smakstörningar i dricksvatten.

En del organiska ämnen i vattnet - naturliga eller antropogena - är av komplexbildande karaktär. Komplexbildningen spelar en mycket viktig roll vid transporten av metaller i de flesta vattensystem. Metalltransporten mellan ytvatten och sediment, mellan mark och grundvatten och mellan bergarter och försurad

nederbörd är en av de centrala frågorna inom dagens vattenvård. Det är inte enbart transporten av spårmetaller som påverkas av komplexbildande organiska ämnen i vattnet. Även dessa metallers tillståndsform, biologiska tillgänglighet och eventuella toxicitet är starkt beroende av komplexbildningen. Svårigheterna för den nödvändiga kunskapsbildningen kan i hög grad hänföras till den mångfald och heterogenitet vilken kännetecknar vattnets organiska beståndsdelar.

Sist men inte minst bör nämnas att de flesta operationer och processer som tillämpas i dagens vattenteknik, som t ex flockning, filtrering, adsorption m m påverkas positivt eller negativt i varierande omfattning av olika naturliga och syntetiska organiska ämnen.

Det är uppenbart att de komplicerade förlopp som ligger bakom de här kort beskrivna miljömässiga och tekniska problemen inte kan lösas enbart på grundval av summaparametrar som BOD, Total Organic Carbon (TOC) eller som Total Chemical Oxygen Demand, COD_T. Det behövs en djupare insyn och ett mera strukturinriktat analytiskt arbetssätt för att möta dessa problem.

I facklitteraturen redovisas fortlöpande rapporter angående analyser av organiska mikrokomponenter i olika vattentyper. Inte minst den snabba utvecklingen inom den mikroanalytiska sektorn bidrar i stor omfattning till kartläggningen av specifika organiska ämnen i vattenmiljön. En viss försiktighet är emellertid påkallad vid värderingen av dessa resultat. Man ifrågasätter om alla de organiska ämnen, som identifieras och kvantifieras i vatten med hjälp av mer och mer avancerad analytisk teknik existerar i den form som anges i rapporterna. Det har uttryckts en viss betänklighet om att åtminstone vissa av de identifierade organiska komponenterna i själva verket är artefakter, d v s ämnen eller fragment av stormolekyler vilka har bildats i själva analysförfarandet. För man detta resonemang ad absurdum, är det tänkbart att alla organiska ämnen i vattnet i verkligheten är delar i en organisk matrix bestående huvudsakligen av naturliga

organiska polyelektrolyter av typ humusämnen. I dagsläget är det dock praktiskt omöjligt, både tekniskt och ekonomiskt, att analysera alla enstaka specifika organiska föreningar i karaktäriseringssyfte.

Föreliggande arbete baseras på studier utförda enligt Tambos (1978) ideer om karaktärisering av vattnets organiska beståndsdelar.

Det kan vara värt besväret att pröva finna en medelväg. Ett exempel härpå är Tambos ideer. Enligt Tambo fraktioneras de organiska komponenterna i vattnet efter molekylstorlek och form med hjälp av gelkromatografi. De erhållna fraktionerna beskrivs därefter med någon eller några ospecifika mätetal, t ex med extinktion inom UV-området relaterat till den aktuella TOC-koncentrationen. På detta sätt erhålls en tvådimensionell vattenkvalitets-matrix med vilken de organiska ämnens beskaffenhet kan karaktäriseras. Genom att framställa ovannämnda kvalitetsmatrix vid olika behandlingssteg, som t ex biologisk rening, flockning, adsorption vid aktivt kol mm fås en tredimensionell operationsmatrix.

I Tambos omfattande forskningsarbete redovisas vattenkvalitets- och operationsmatriser omfattande praktiskt taget hela den gängse behandlingstekniken och de organiska ämnens beskaffenhet karaktäriseras i olika vattentyper från obehandlade kommunala avloppsvatten till dricksvatten.

Alla dessa arbeten var emellertid rent empiriska utan några försök till teoretisk tolkning av erhållna resultat (åtminstone av de arbeten som publicerats på engelska).

Tambos metodik bedömdes som mycket intressant och syften med det här redovisade arbetet var att skaffa förstahandserfarenhet av denna metodik för eventuell senare tillämpning på specifika problem. För att i denna fas ej fastna i alltför omfattande metodutvecklingsarbete valdes medvetet att helt följa de av Tambo publicerade metodbeskrivningarna. Som arbetsmaterial har

använts dels avloppsvatten från olika befintliga avloppsreningsverk, dels avloppsvattenprov från laboratorieförsök under kontrollerade betingelser.

Valet att följa Tambos metodik innebar en medveten självbegränsning från teknisk synpunkt. Det var emellertid nödvändigt för att de resultat som erhöles skulle kunna jämföras med Tambos material. Genom att vatten från kontrollerade experiment ingick i uppläggningsen gavs det också vissa möjligheter till "teoretiska" förklaringar till de rapporterade empiriska iakttagelserna.

Tekniskt utförande

Filtrering

Eftersom karakteriseringsmetoden begränsades enbart till lösta organiska ämnen, utfördes analyserna genomgående på filtrerat avloppsvatten. Istället för 0,45 μm membranfilter användes dock Whatman GF/C glasfiberfilter för att separera de partikulära komponenterna i avloppsvattnet. Eftersom kolloidalt resp löst material inte är definierade entydigt och en strikt separering i detta avseende vid enkel filtrering inte är genomförbar, så innehöll vår sk lösta fraktion åtminstone en del av de kolloida organiska och oorganiska ämnena i vattnet.

Inkoncentrering

För att de organiska ämnena vid gelkromatografering skall kunna detekteras (TOC , E_{254}) i de erhållna fraktionerna, får ingångskoncentrationen i filtratet ej vara för låg. Från separeringssynpunkt bör koncentrationen ej vara för hög. Minimikoncentrationen S_c (mg l^{-1}) kan beräknas enligt uttrycket:

$$S_c = L_c \times G_n \times D_f$$

där

L_c = detektionsgränsen i fraktionen (mg l^{-1})

G_n = antalet fraktioner vid kromatograferingen (-)

D_f = en empirisk dilutionsfaktor avhängig av axial dispersion och molekylär diffusion i kolonnen (-). Värdet av D_f är under de aktuella försöksbetingelserna 4 (Tambo 1978).

Dessa teoretiska minimikoncentrationer förutsätter emellertid en jämn fördelning av TOC-mängden i de olika fraktionerna. Detta villkor kan dock i regel inte uppfyllas.

Av praktiska skäl rekommenderas i Tambos arbeten att ingångskoncentrationen av TOC skall justeras till värden på 100-200 mg l⁻¹ genom inkoncentrering eller spädning. Inkoncentreringen av avloppsvattenprover medför dock, även om skonsamma metoder används, förluster av organiska ämnen. Lättflyktiga ämnen kan avdunsta även vid vakuum-evaporation. Än besvärligare är precipitationsproblemet. Fastän fällningen huvudsakligen består av oorganiska komponenter, järn, kalcium och magnesium i första hand, så är koprecipitation och adsorption i regel praktiskt taget okontrollerbar.

I nedan redovisade undersökningar användes indunstningen (IKA-Dest-RV 05 rotationsindunstare i vacuum vid ca 60-65 C) enbart vid TOC-halter under ca 5 mg/l i utgångsmaterialet. För att eventuella temperatureffekter på fraktioneringen skulle utjämnas utsattes alla avloppsvattenprover för kortvarig värmebehandling under samma betingelser som vid indunstningen.

Gelkromatografering

Vid gelkromatografering (Size Exclusion Chromatography, Gel Permeation Chromatography) separeras lösta eller kolloidala ämnen på grund av molekylstorlek (partikelstorlek) och molekylform (partikelform). Molekyler större än de största porerna i gelen kan inte penetrera gelpartikeln och kommer därför att passera förbi de enskilda gelkornen under sin färd ner genom pelaren. Mindre molekyler kan däremot tränga in i de enskilda kornen. Förmågan här till är beroende på molekylstorlek och

molekylform. Detta leder till att dessa molekyler fördröjs i kolonnen och separeras varvid fördröjningen i regel minskar med ökad molekylstorlek. Separationen sker således i "omvänd" ordning jämfört med de övriga kromatografiska fraktioneringsmetoderna. Vid försöken användes Sephadex G-15 dextran gel i kolonn (Ø 1,6 cm x 70 cm) med 140 ml bäddvolym (K 16/70 Pharmacia Fine Chemicals AB, Uppsala). Den effektiva bäddvolymen kalibrerades med hjälp av Blå Dextran (mv ca 2000000) och kaliumklorid.

10 ml avloppsvattenfiltrat applicerades på kolonnen. Elueringen skedde i första steget med bdestillerat vatten, 30 ml/h. Efter att 25 x 7 ml eluat uppsamlats, byttes elueringsmedlet till 0,1 M NH_4OH , elueringshastigheten förblev oförändrad. I andra elueringssteget uppsamlades ytterligare 25 x 7 ml eluat.

Detektering

Vid detektering har TOC-koncentrationen i fraktionerna analyserats. (TOC Analyzer Astro Model 1850). I samma prov bestämdes UV-adsorptionen vid våglängden 254 nm (Spectrophotometer PM 6 Zeiss).

RESULTAT

Orienterande undersökningar av ytvatten

Arbetet med avloppsvatten är tämligen problematisk då detta lätt undergår förändringar. Möjligheterna att konservera avloppsvattenproverna är i samband med gelkromatografering mycket begränsade. Tillsats av kemikalier är i praktiken nästan utesluten. Metalljoner bildar under vissa omständigheter stabila komplex med vattnets naturliga organiska ämnen. Detta påverkar i sin tur dessa ämnens fraktionering. Det är vidare inte acceptabelt att en eventuell konservering förändrar provets pH och/eller jonstyrka. Frysning eller frystorkning av avloppsvatten är likaledes olämpligt. Vid frysning och upptinande, eller solvatation förändras kolloidstrukturen i stor omfattning och därigenom

påverkas även fraktioneringen. Den enda, något begränsade, konserveringsmöjligheten var att förvara prover, före eller efter inkoncentrering vid kylskåpstemperatur, vid ca 6-10°C under en viss kortare period.

I de inledande försöken användes därför ytvatten från sjöar i Göteborgstrakten då dessa vattens sammansättning bör vara stabil under kortare perioder.

Försöken visade klart att det organiska materialet i vattnet kunde separeras i olika fraktioner. Upprepade försök visade att resultaten också var reproducerbara. (Fig 1).

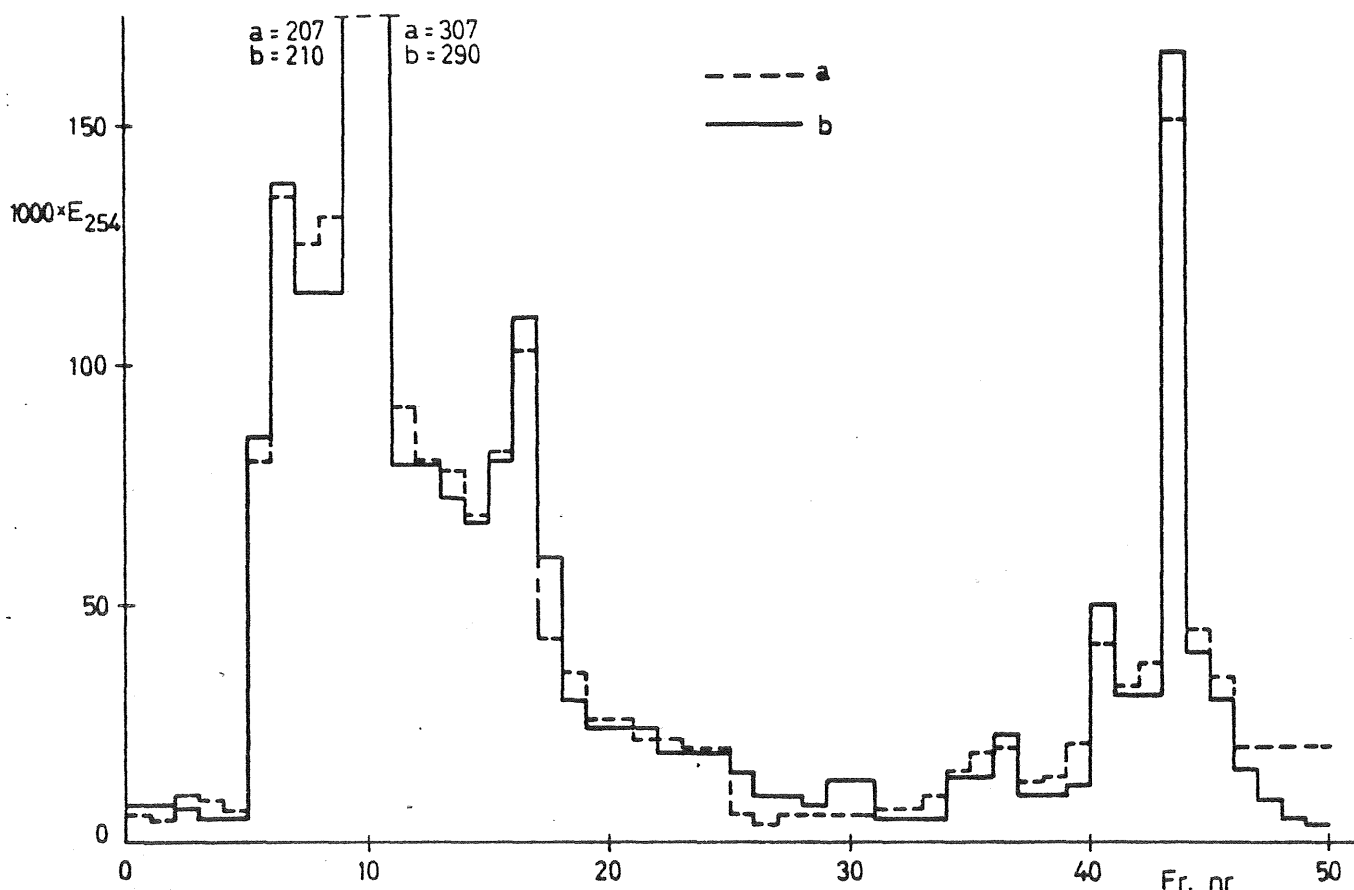


Fig 1. Gelkromatogram av vattenprov från Öxsjön, dubbelprov (a,b).

Vatten från olika sjöar visade även typiska och markanta drag i fördelningen av organiskt material, inte minst med avseende på den "finare strukturen". (Fig 2.)

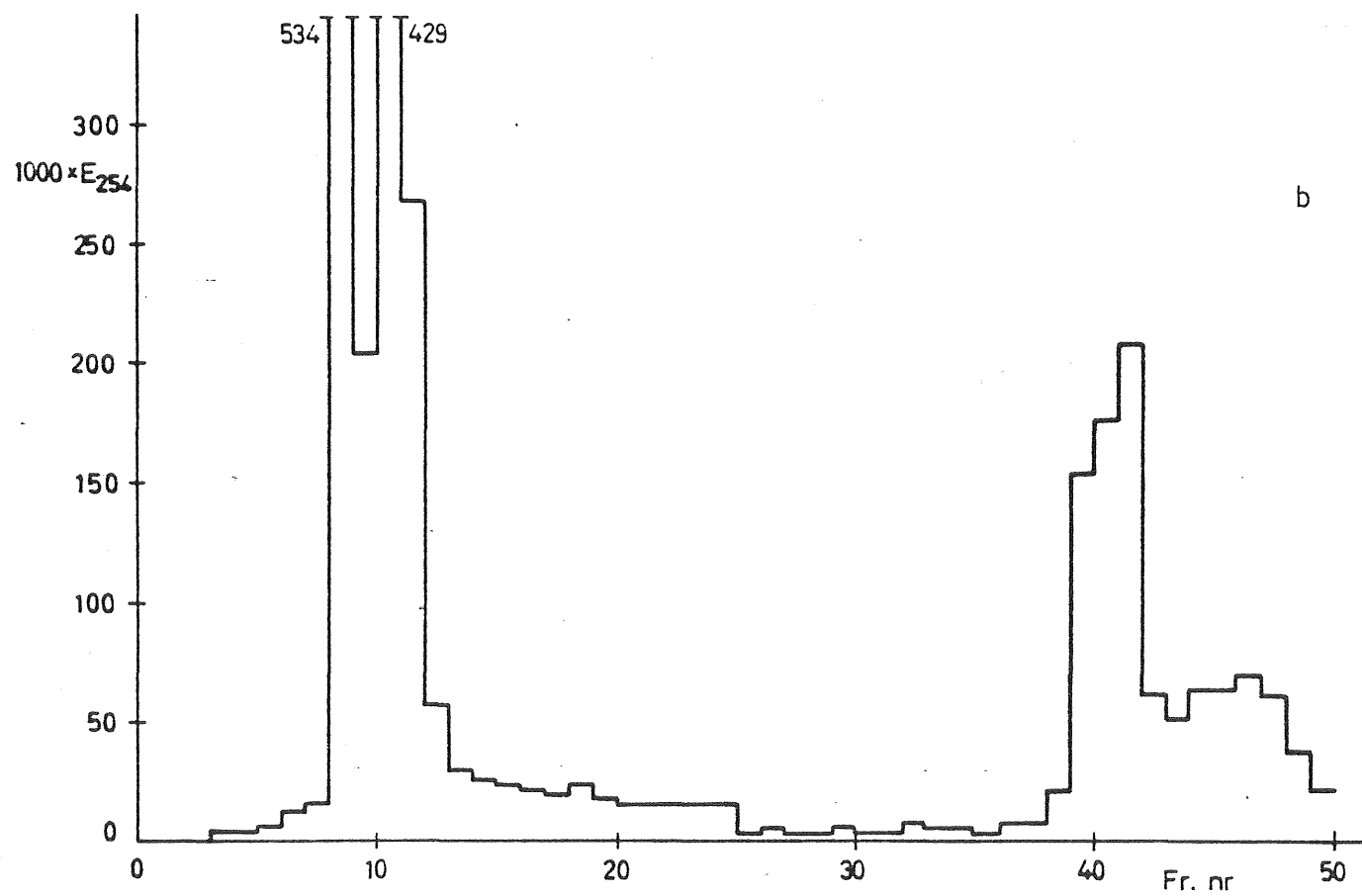
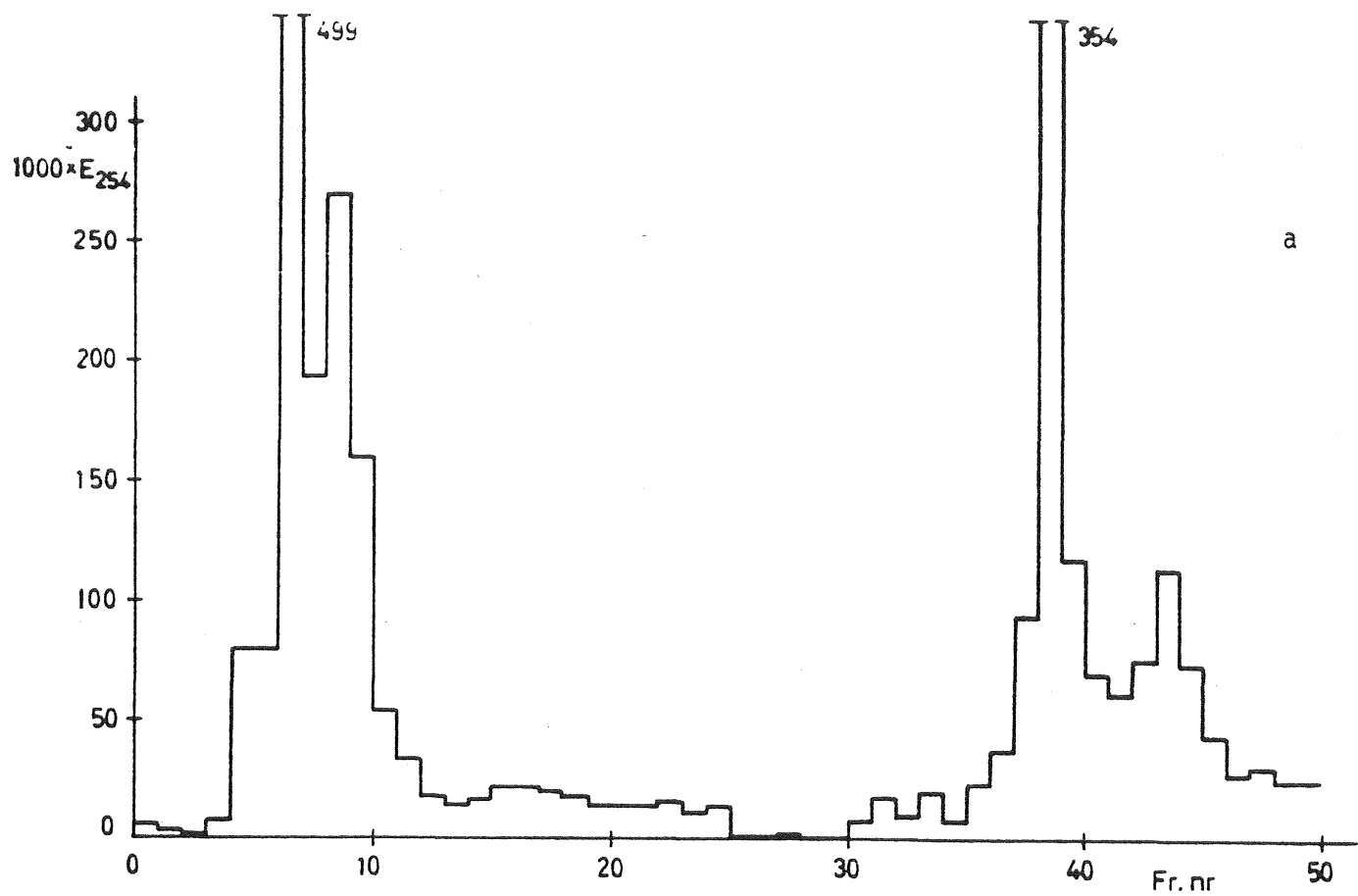


Fig 2. Gelkromatogram a Landvettersjön (830506)
b Aspen (830609)

Gelmaterialet, vilket användes i försöken, var emellertid långtifrån ideellt. I motsats till Tambos arbeten var mängden organiska ämnen som erhöles i det andra elueringssteget inte försumbara, utan i regel av samma storleksordning, i vissa fall till och med dominerande relativt den första elueringsfasen då vattnet används som eluant. Detta innebar även konsekvenser vid undersökningarnas utvärdering. Det är nämligen en definitions-mässig förutsättning (Determann 1967) vid renodlad gelkromatografisk fraktionering, att eluanten inte reagerar med någon grupp av de ämnen vilka skall separeras. NH_4OH -lösningen kan emellertid inte betraktas som inert i detta sammanhang, eftersom den reagerar med de flesta naturliga humusämnen i vattnet.

Den andra viktiga premissen för gelkromatografisk separering är att ingen adsorption förekommer i kolonnen. Detta teoretiska krav är dock svårt att uppfylla. Det är praktiskt taget oundvikligt att någon eller några komponenter i den heterogena matrix som vattnets naturliga organiska ämnen i själva verket är, inte skulle adsorberas på gelytan. Det praktiska resultatet av en sådan partiell adsorption är en "svans" av organiska ämnen även efter det teoretiskt beräknade kolonnenombrottet. Omfattningen av adsorptionsproblemet i dessa inledande försök kunde dock inte uppskattas ty TOC-analysatorn stod ännu inte till förfogande.

Sist men inte minst var valet av gelpreparat, dvs Sephadex G-15, inte ideellt på grund av det snäva fraktioneringsintervallet, upp till 1500 Dalton. Andra geltyper, som t ex Sephadex G-25 (1000-5000 D) eller Sephadex G-50 (1500-30000 D) torde vara lämpligare för att fraktionera de undersökta proverna med avseende på organiska ämnen. Dunemann och Schwedt (1984) har undersökt olika typer gelkromatografiskt kolonnmaterial och har funnit Sephadex G-25 som lämpligast vid fraktionering av jord-extrakt, där de organiska ämnen också huvudsakligen utgörs av humussubstanser.

Undersökning av kommunala avloppsvatten

För att överföra erfarenheter från de inledande gelkromatografiska analyserna av ytvatten till studier av kommunala avloppsvatten valdes två mindre kommunala avloppsreningsverk i Kungälvskommun, Diseröd och Kärna. Utom de från praktisk synpunkt viktiga kommunikationsmöjligheterna grundades detta val på att någon industriell anslutning till dessa verk ej fanns utöver "normal" förekomst av bensinstationer och motsvarande. Avloppsvattnets koncentration var också relativt hög.

Man utgick ifrån att kommunala avloppsvatten i jämförbara samhällen rimligtvis borde ha lika beskaffenhet. De första undersökningarna visade dock tydliga och åtminstone till synes karakteristiska skillnader med avseende på de organiska ämnas fördelning efter gelkromatografering. Huruvida dessa iakttagelser kan konfirmeras och generaliseras kan med ledning av hittills utförda försök inte bedömas. För det första är undersökningsmaterialets omfattning inte tillräckligt för acceptabel statistisk utvärdering. Antalet undersökningstillfällen var, inte minst på grund av det tidskrävande analysförfarandet tämligen begränsat. Utan en pålitlig statistisk bearbetning är det inte möjligt att åtskilja de slumpmässiga resp karakteristiska strukturelement i organiska ämnas fördelningskromatogram.

Utvärderingen försvårades vidare genom att provtagningen måste begränsas till stickprover på grund av bristande konserveringsmöjligheter.

Kromatogrammen utvärderades med avseende på UV-adsorption ($1000 \times E_{254}$) och TOC-värde (mg C l^{-1}). För att kunna jämföra avloppsvatten med olika ingångskoncentrationer, och inte minst obehandlade och renade avloppsvatten anges i denna undersökning i regel mätparametrarnas procentuella fördelning som funktion av fraktionsnummer. Som exempel visas kromatogram av obehandlat avloppsvatten från Diseröd resp Kärna i figur 3 och figur 4.

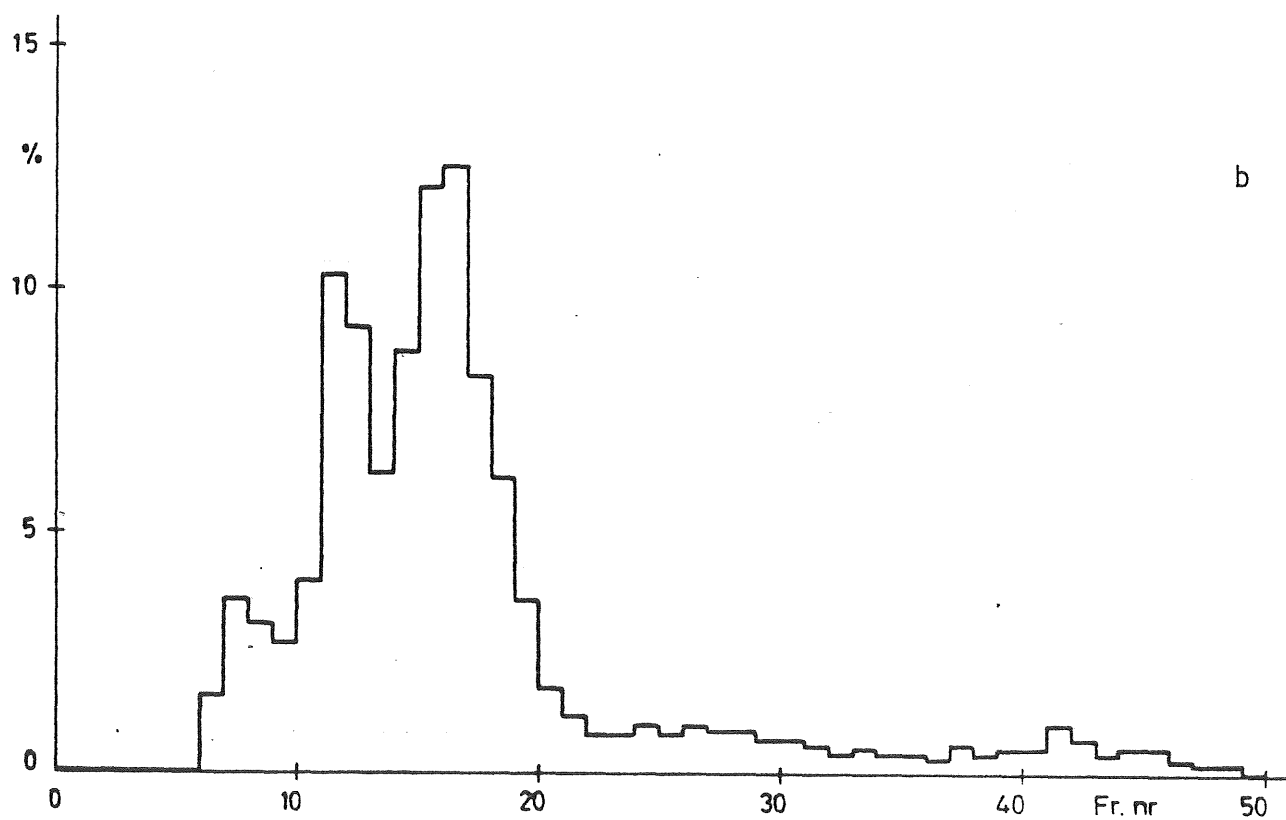
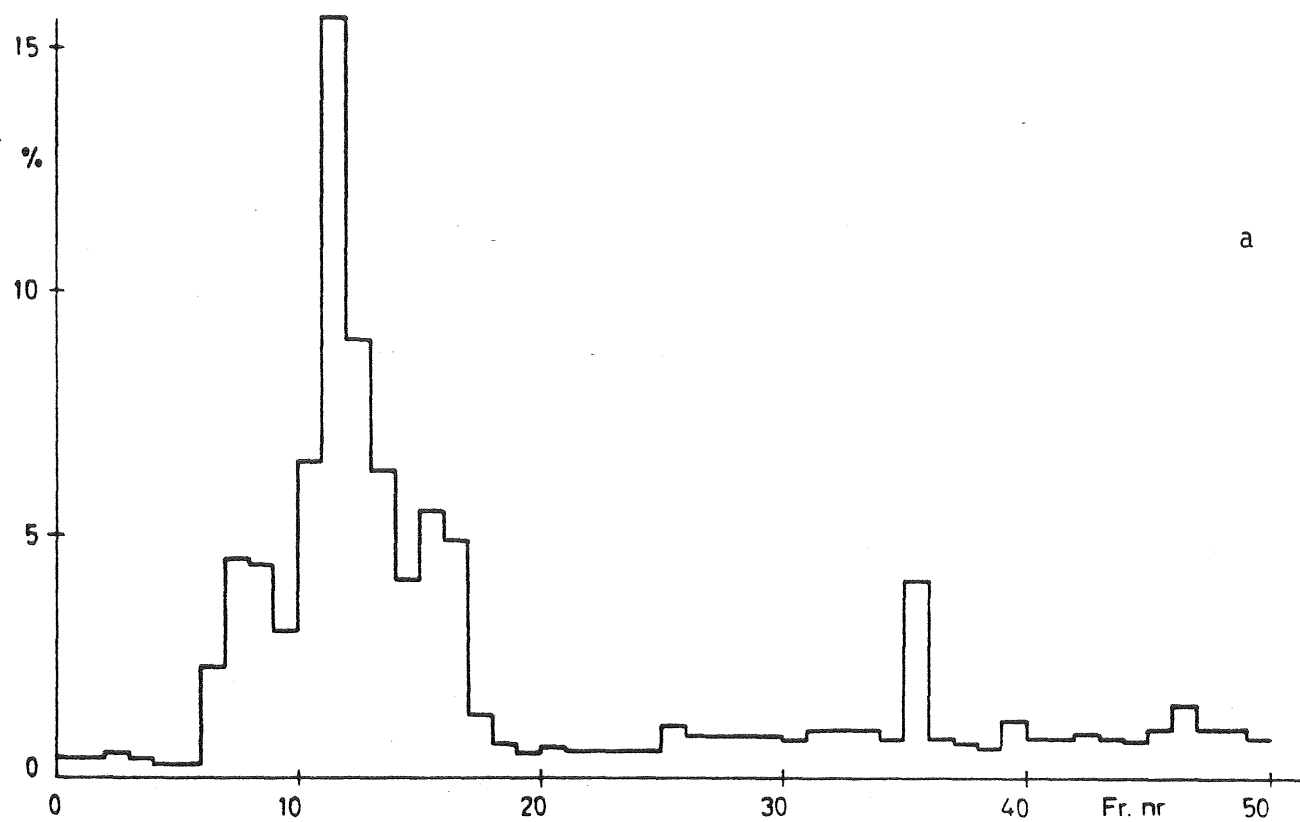


Fig 3. Gelkromatogram av obehandlat avloppsvatten från Diseröd. a Fördelning av TOC. b Fördelning av E₂₅₄.

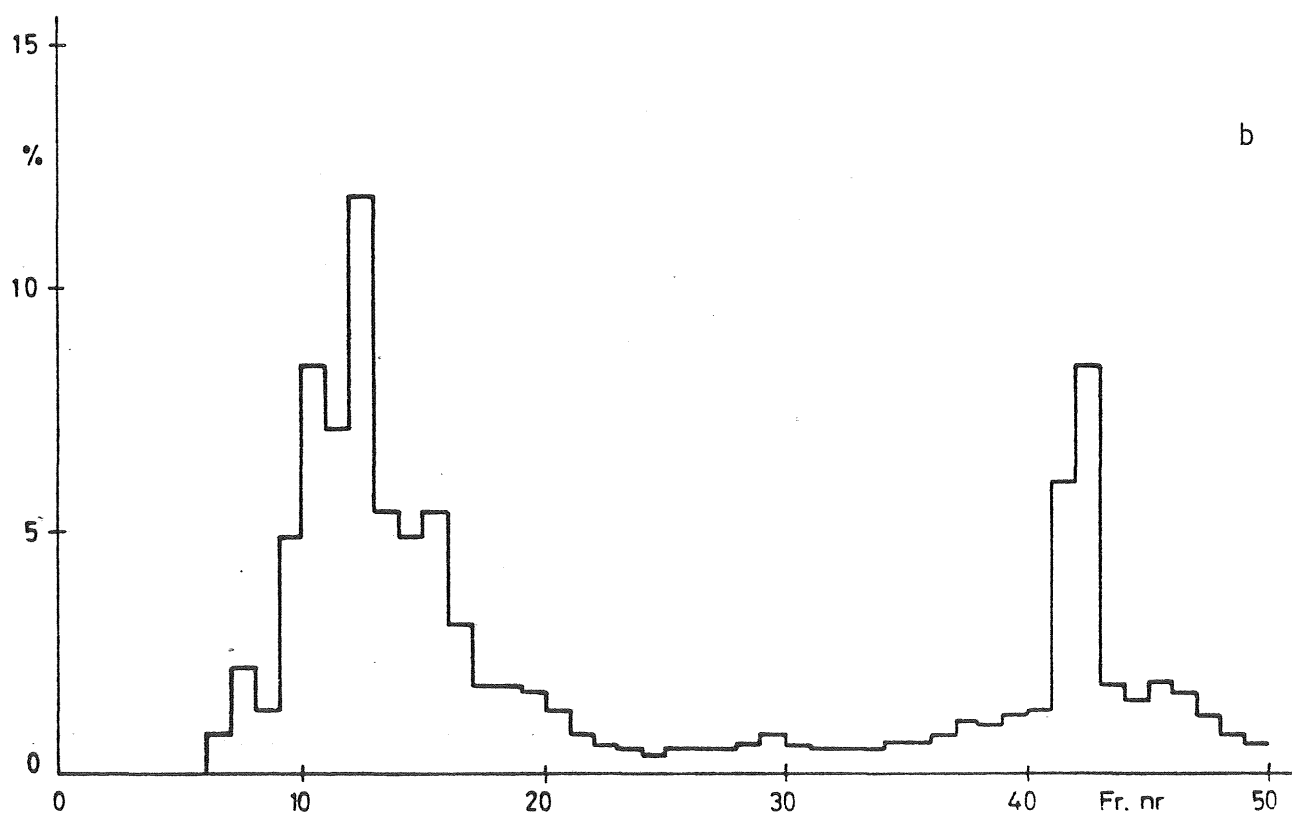
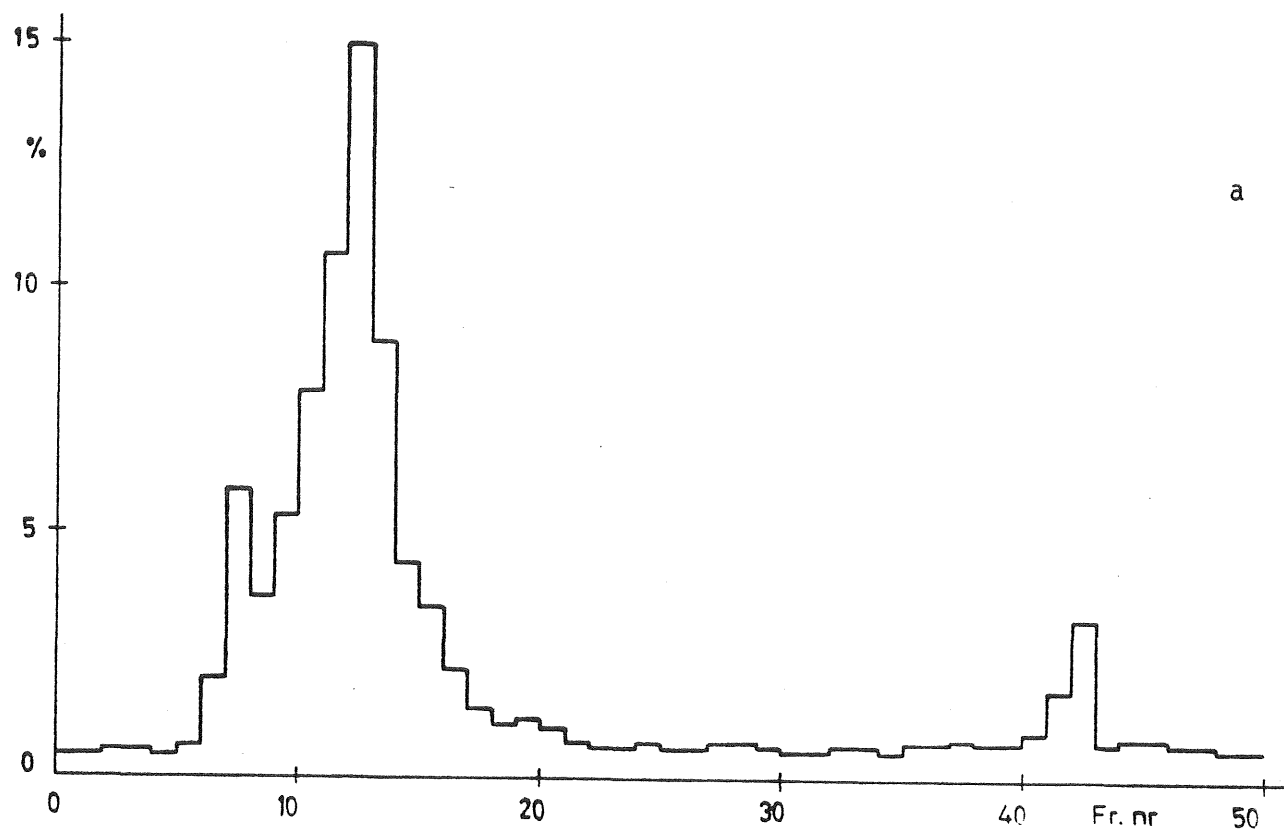


Fig 4. Gelkromatogram av avloppsvatten från Kärna.
 a Fördelning av TOC. b Fördelning av E₂₅₄.

Vid de flesta försök har en TOC-balans beräknats. Utförda balansberäkningar har visat att den på kolonnen applicerade TOC-mängden återfunnits till 90-120 procent efter fraktioneringen.

Nyckelfrågan i detta sammanhang var att hålla bakgrund-TOC-värdena under kontroll. Det finns nämligen uppgifter (van Steenderen och Malherbe, 1982) om höga bakgrundsvärden, upp till 6-8 mg C/l. Bakgrunds-TOC-värden kan härröra dels från själva gelmaterialet i kolonnen, dels från elueringsvätskan.

Undersökningarna har visat att bakgrund-TOC-värdet varierade inom rimliga gränser, i regel mellan 0,2-0,6 mg TOC/l. Vid balansberäkningarna har TOC-värdena korrigerats för bakgrunds-TOC-värdet. Bakgrundsvärdena var något högre vid automatisk TOC-analys. Balanserna stämde då sämre men "fördelningen" i kromatogrammen påverkades lite.

Gelkromatografisk karakterisering av biologiskt-kemiskt behandlat avloppsvatten

Avloppsvattenprover och renade avloppsvatten efter kemisk-biologisk behandling från reningsverken Diseröd och Kärna har undersökts i olika omgångar med avseende på de organiska ämnas fördelning vid gelkromatografisk fraktionering.

Behandlingsprocessen vid reningsverket i Diseröd varifrån avloppsvatten för laboratorieförsök har hämtats består av mekanisk, biologisk och kemisk behandling. Det mekaniska reningssteget utgörs av galler och luftat sandfång. Den biologiska behandlingen sker enligt biosorptionsprincipen. Returslammet från mellansedimenteringen återinförs till kontaktluftningsbassängen och blandas med det obehandlade avloppsvattnet. I det kemiska reningssteget doseras 100-150 g AVR/m³ flödesproportionellt och vattnet förs genom 3 seriekopplade flockningsbassänger till slutsedimentering.

Syftet med dessa undersökningar var att skaffa en överblick om gelkromatograferingens användbarhet för att beskriva den komplexa reningsprocessen, vidare att pröva Tambos arbetshypotes beträffande karakteriseringen av avloppsvattnets behandlingsbarhet.

Som visades i föregående kapitel varierade de organiska ämnas gelkromatografiska fördelning inom vida gränser både från avloppsvatten till avloppsvatten och i tid. Vissa generella karaktärsdrag kunde dock urskiljas. Några exempel på TOC:s gelkromatografiska fördelning i avloppsvatten visas i figurerna 5 - 10.

Det bör betonas att dessa obehandlade och renade avloppsvatten togs vid olika tillfällen och representerar således inte samhörande provpar.

Det obehandlade avloppsvattnet kännetecknades vid dessa undersökningar av att de organiska ämnena huvudsakligen återfunnits inom det första elueringssteget, dvs huvuddelen av TOC eluerades med hjälp av destillerat vatten. Tre signifikanta fraktioner kunde separeras, en högmolekylär fraktion med fraktionsnummer 6-9, en mellanfraktion med fraktionsnummer 11-13, och en lågmolekylär fraktion med fraktionsnummer 16-17. Bättre upplösning kunde inte åstadkommas med det använda systemet. De inbördes relationerna mellan dessa fraktioner varierade starkt från prov till prov, utan att något enhetligt mönster kunde observeras. Jämförs fördelningen av UV-absorptionsvärden och TOC-värden får man helt olika bildmönster. Fördelningen mellan de tre fraktionerna i det första elueringssteget var i detta fall betydligt jämnare än med avseende på TOC-koncentrationen. Även om det första elueringssteget fortfarande var dominerande gav, de atypiska, det bakgrundsvärdet knappt överskridande fraktionerna i NH_4OH -eluatet intensiv UV-absorption och då i synnerhet mellanfraktionen (41-43). Man kunde således konstatera att den specifika UV-absorptionen (E_{254}/TOC) varierade inom vida gränser i de framställda fraktionerna. (Fig 7.)

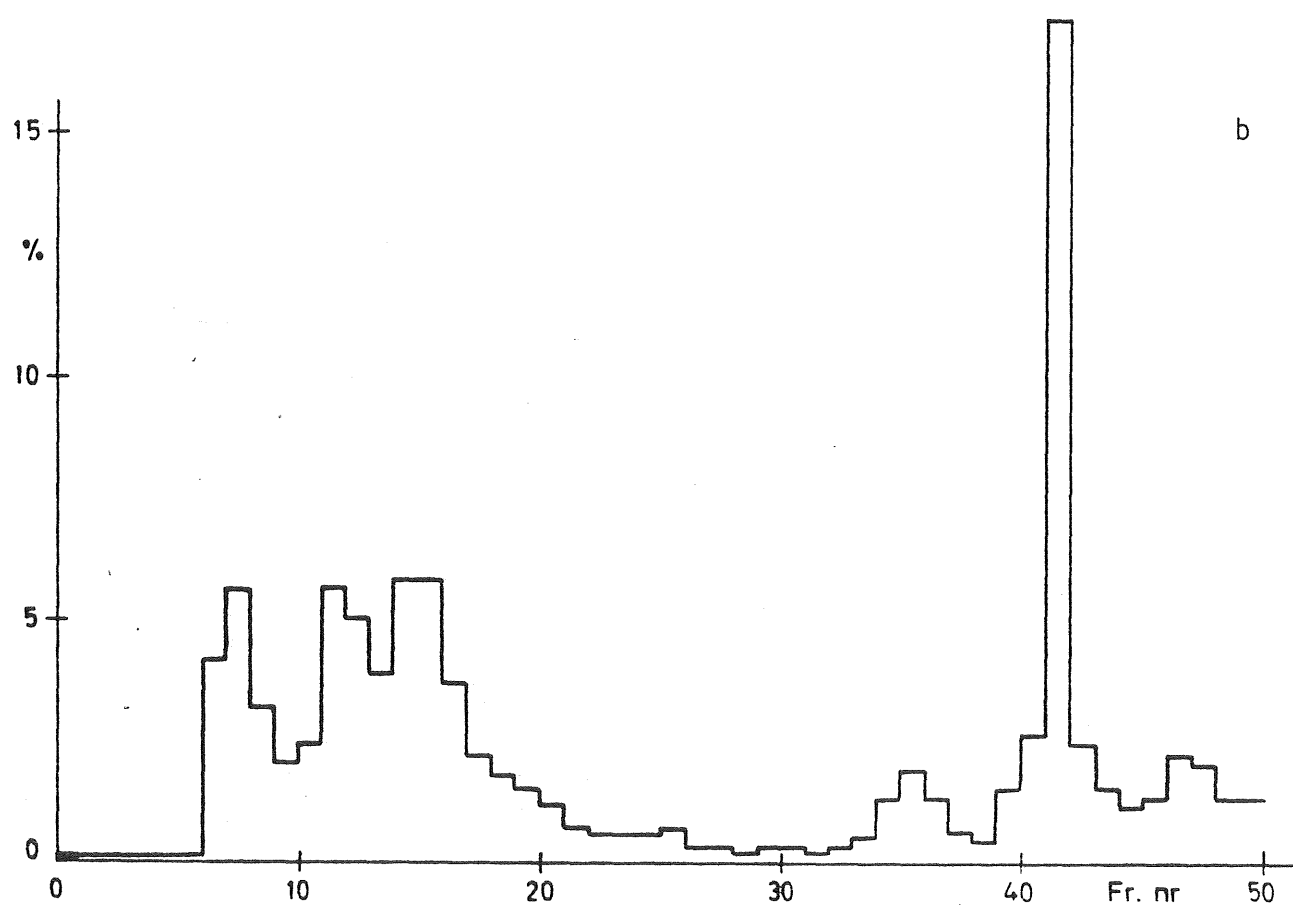
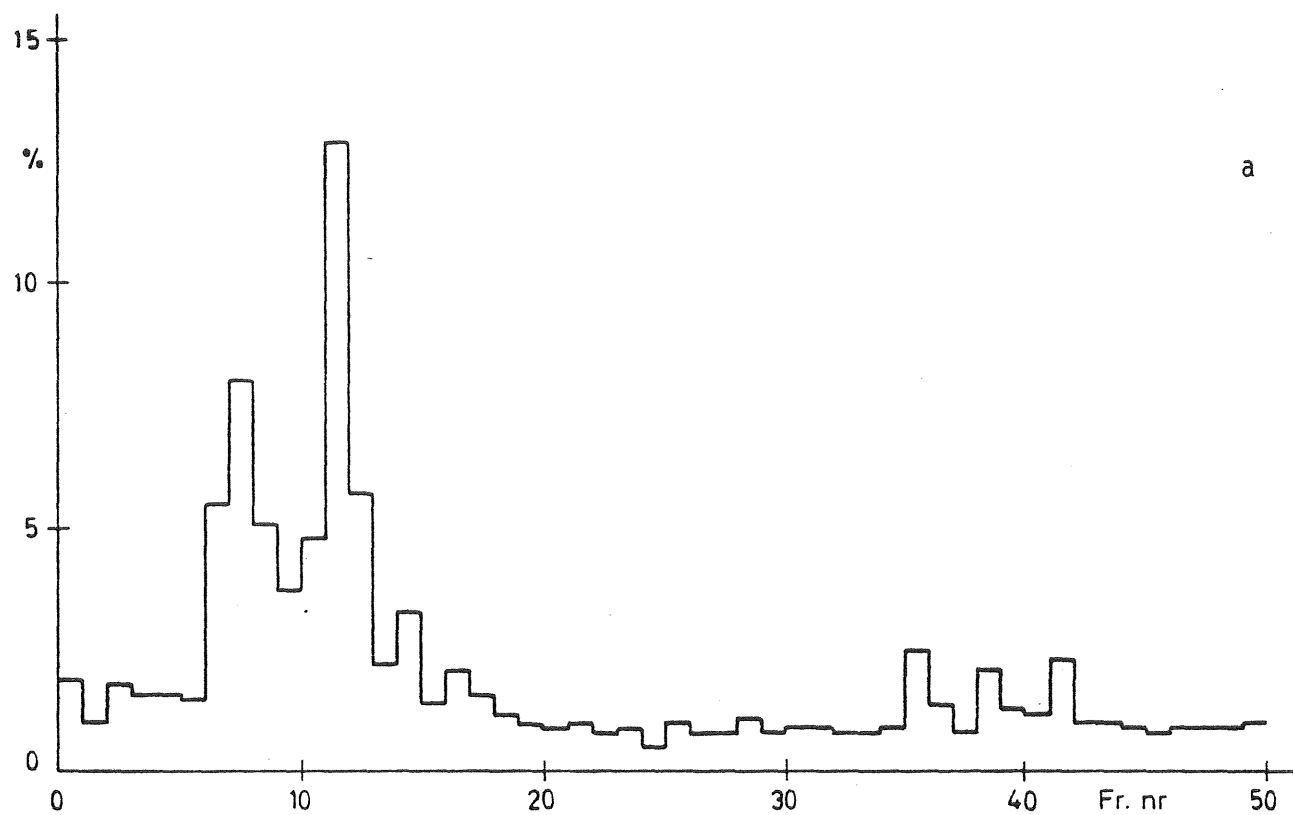


Fig 5. Gelkromatogram av obehandlat avloppsvatten från Diseröd (A). a Fördelning av TOC. b Fördelning av E_{254} .

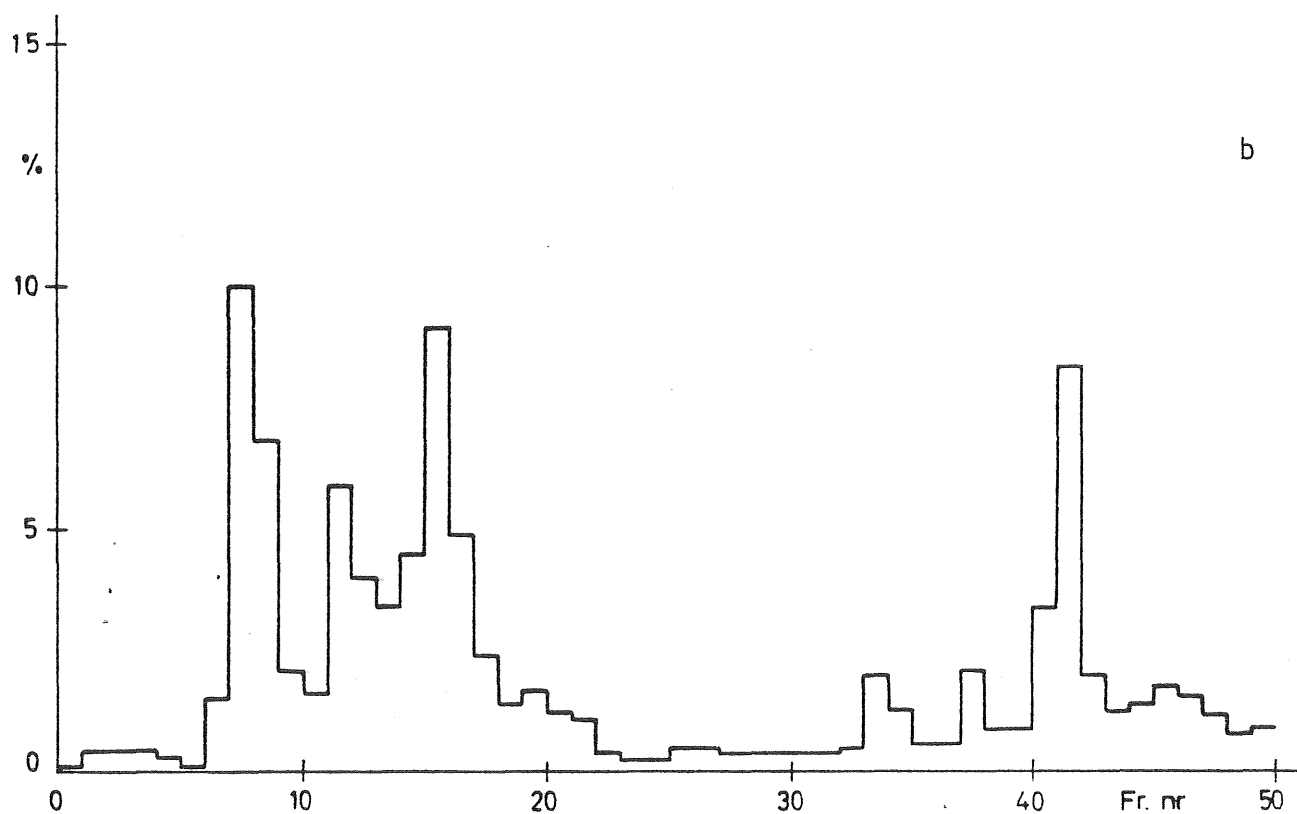
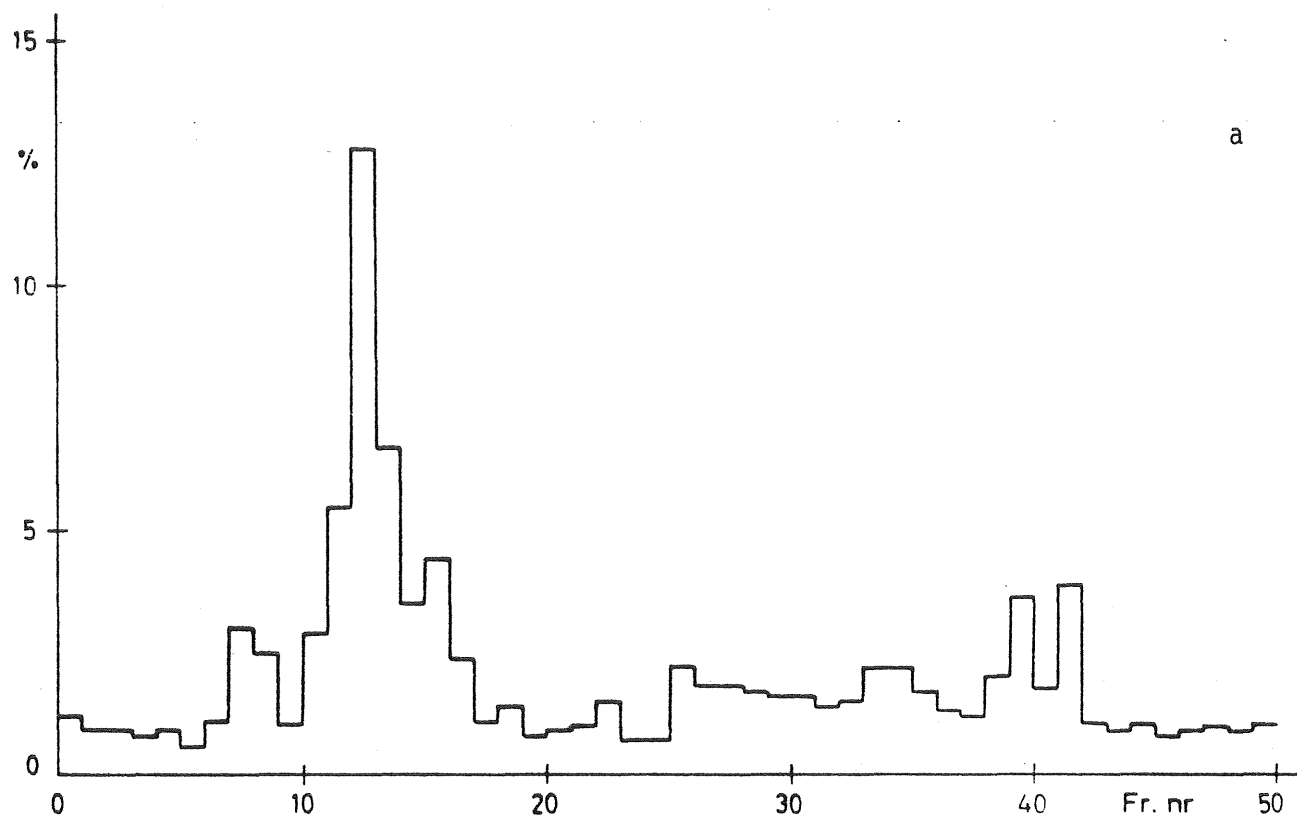


Fig 6. Gelkromatogram av obehandlat avloppsvatten från Diseröd (B). a Fördelning av TOC. b Fördelning av E_{254} .

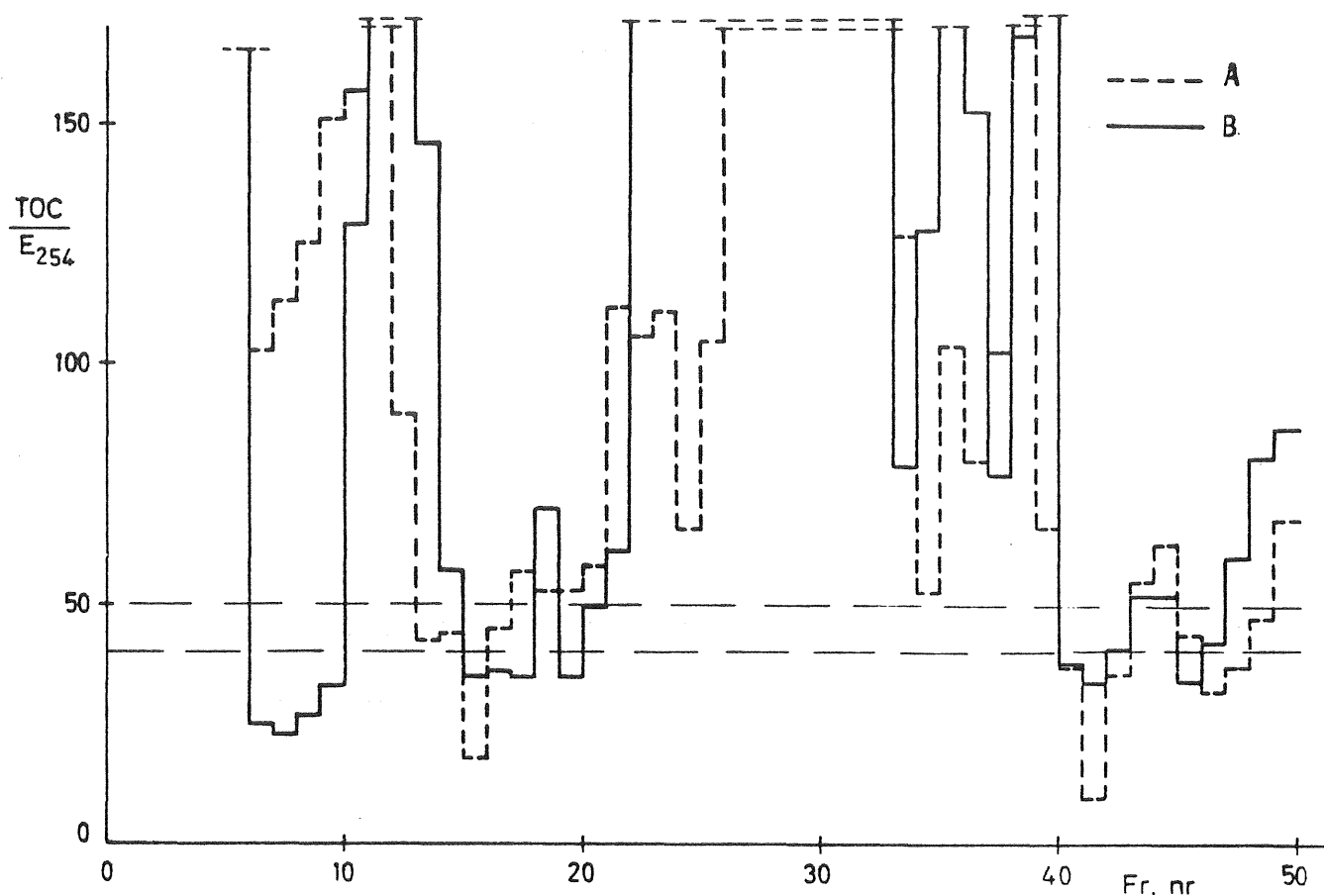


Fig 7. Gelkromatogram av obehandlade avloppsvatten (A och B) från Diseröd. Fördelning av TOC/E_{254} .

Enligt Tambos hypotes var den specifika UV-absorptionen (angivna i inverterad form, TOC/E_{260}) karakteristisk för fraktionens biologiska nedbrytbarhet, inte minst i samband med den biologiska behandlingsprocessen. Fraktioner för vilka TOC/E_{260} -värdet var högt visade sig vara lätt nedbrytbara vid aktivslambehandling. Minskade TOC/E_{260} till 40 eller 50:1, avstannade nedbrytningen.

(Vid våra undersökningar har E_{254} använts då denna våglängd är den som normalt används som "standard" vid UV-obs.mätningar på vatten.)

Med utgångspunkt av ovan skisserade hypotes skulle den högmolekylära fraktionen (6-9) och mellanfraktionen (11-14) anses vara biologiskt lättnedbrytbara, den relativt obetydliga, lågmolekylära fraktionen däremot biologiskt stabila i avloppsvattnet. (A i figur 5). Liknande resonemang kan föras även om NH_4OH eluatet i detta prov. Avloppsvattnet, B i figur 6, domineras i vatteneluatet av mellanfraktionen (11-13), men den lågmolekylära fraktionen är i detta fall inte försumbar. NH_4OH eluatet domineras entydigt av mellanfraktionen (39-42). Med ledning av TOC/E_{260} -värdet bör sistnämnda två fraktioner betraktas som svårt nedbrytbara.

På liknande sätt framställs de gelkromatografiska procentuella fördelningsdiagrammen av två biologiskt-kemiskt renade avloppsvatten "C" och "D" i figurerna 8 och 9.

Fördelningen av TOC i vatteneluat domineras i båda proverna mycket tydligt av en bred mellanfraktion (10-13) vilken till synes har bildats på bekostnad av de högmolekylära resp lågmolekylära fraktionerna. Denna förskjutning av den gelkromatografiska TOC-fördelningen var karakteristisk genom hela undersökningsserien. Till skillnad från obehandlade avloppsvatten ökade den andelen av TOC, vilken eluerades enbart med NH_4OH .

Produktbildningsteorin är väletablerad i facklitteraturen (Daigger och Grasky, 1977) och produktbildning har kunnat konfirmeras i vissa fall även experimentellt, bland annat med hjälp av radiologisk analys (White, 1981). Huruvida dock ovan redovisade förändringar av organiska ämnenas gelkromatografiska fördelning vid biologisk-kemisk avloppsvattenrening får tolkas som produktbildning är svårt att avgöra. Analysförfarandet är baserat på fysikalisk-kemiska separationsprinciper. Fördelningen i ett, åtminstone delvis kolloidal, system bör enligt dessa principer inte nödvändigtvis vara resultat av att nya komponenter bara bildats, utan de kan åstadkommas även genom kolloid-systemets strukturella förändringar.

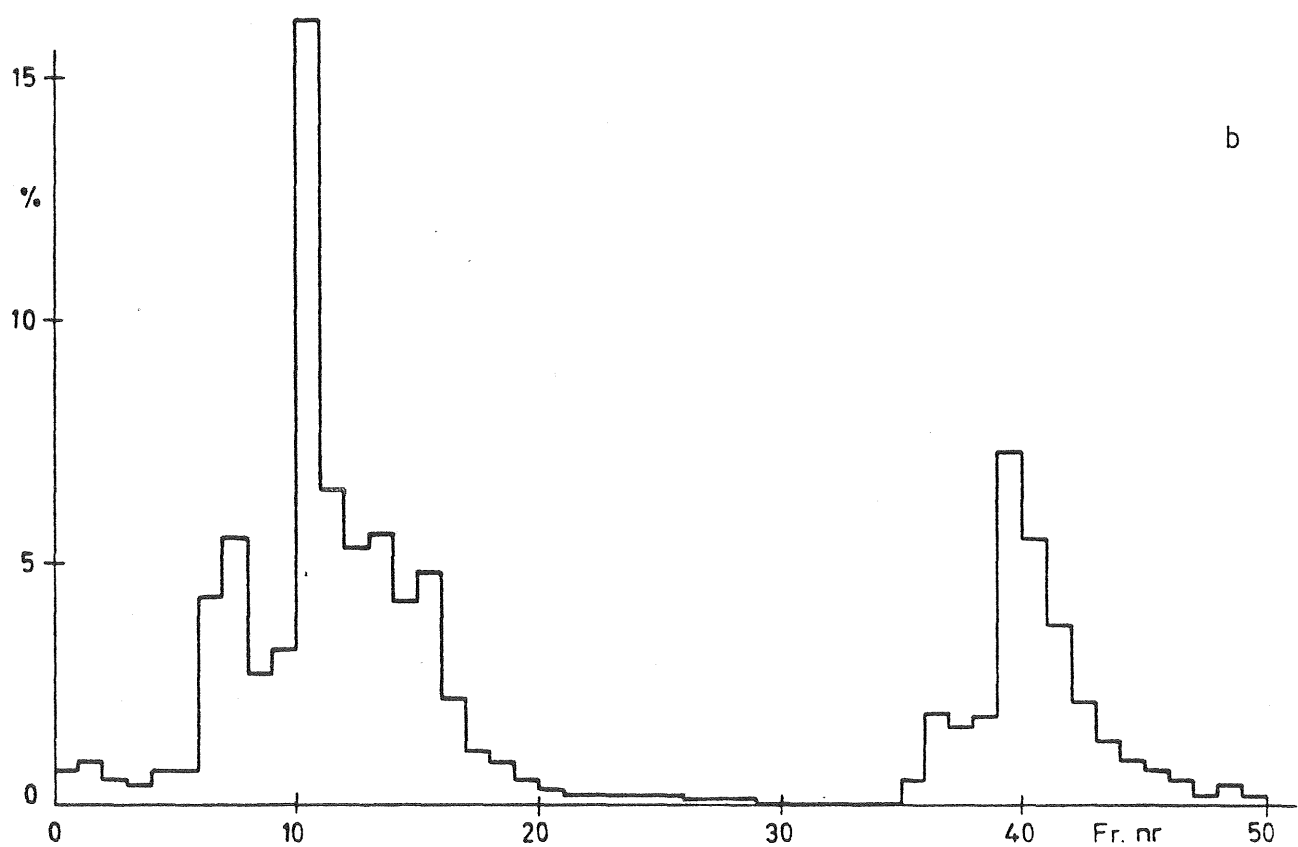
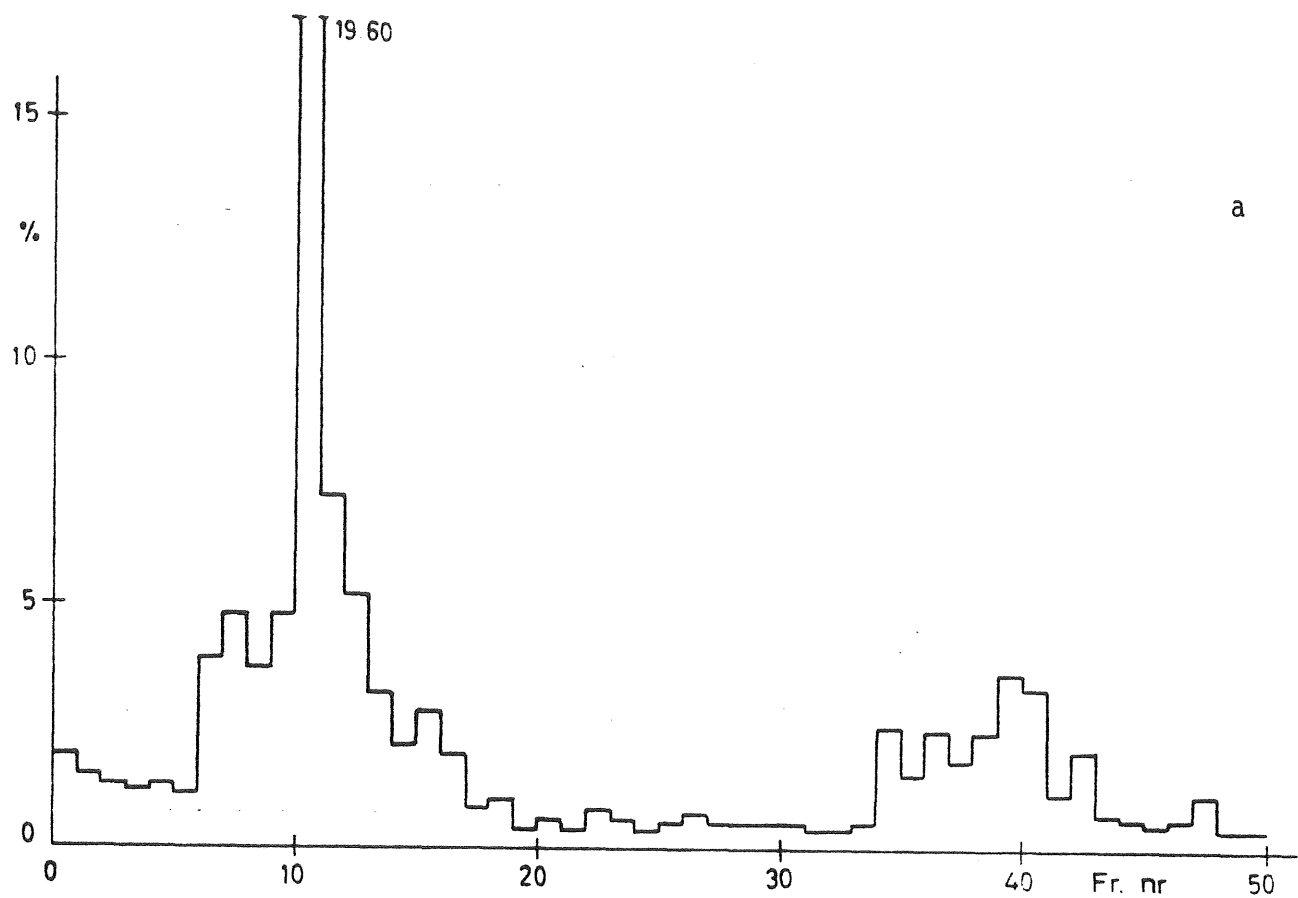


Fig 8. Gelkromatogram av från reningsverket utgående avloppsvatten i Diseröd (C). a Fördelning av TOC.
b Fördelning av E₂₅₄.

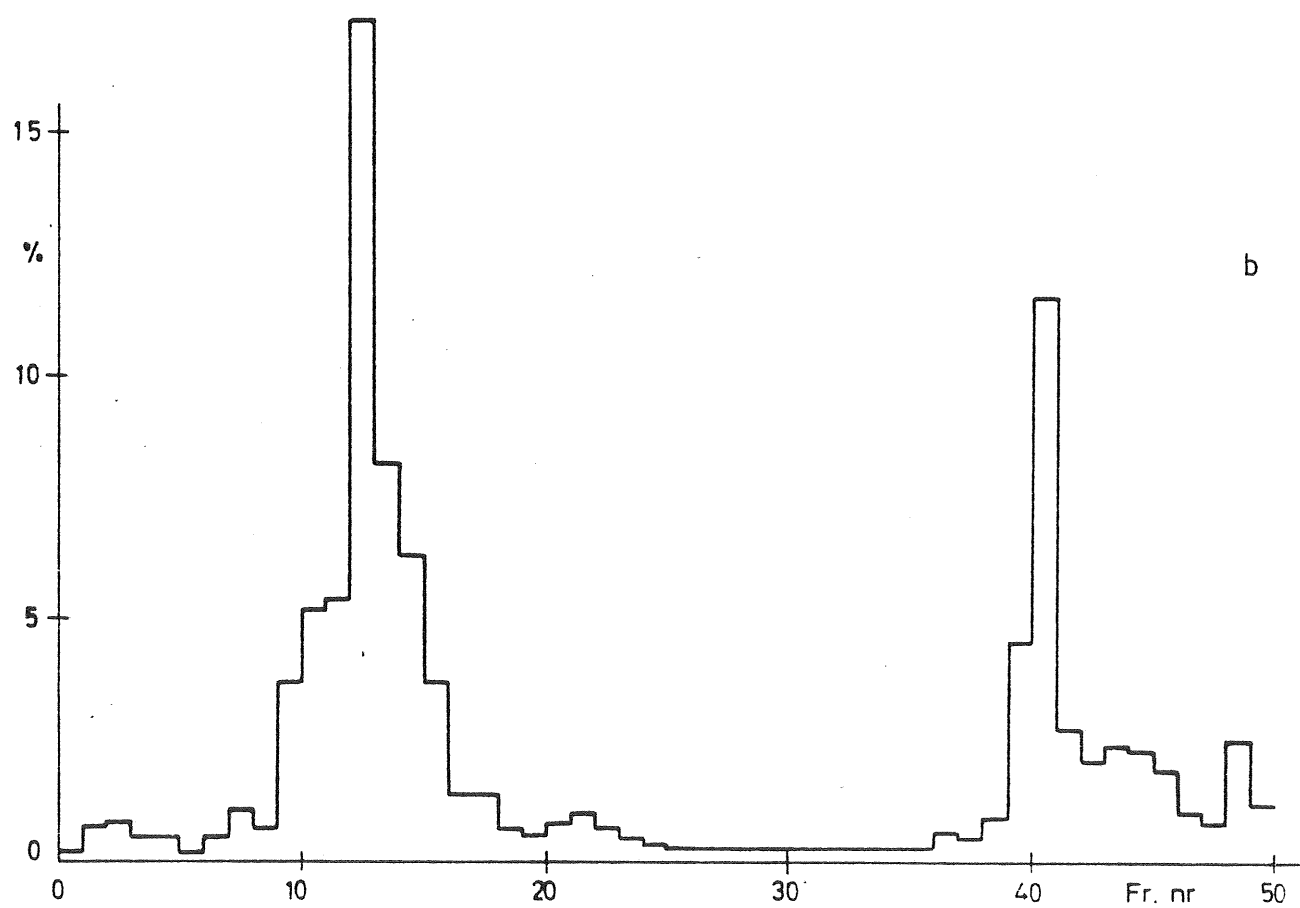
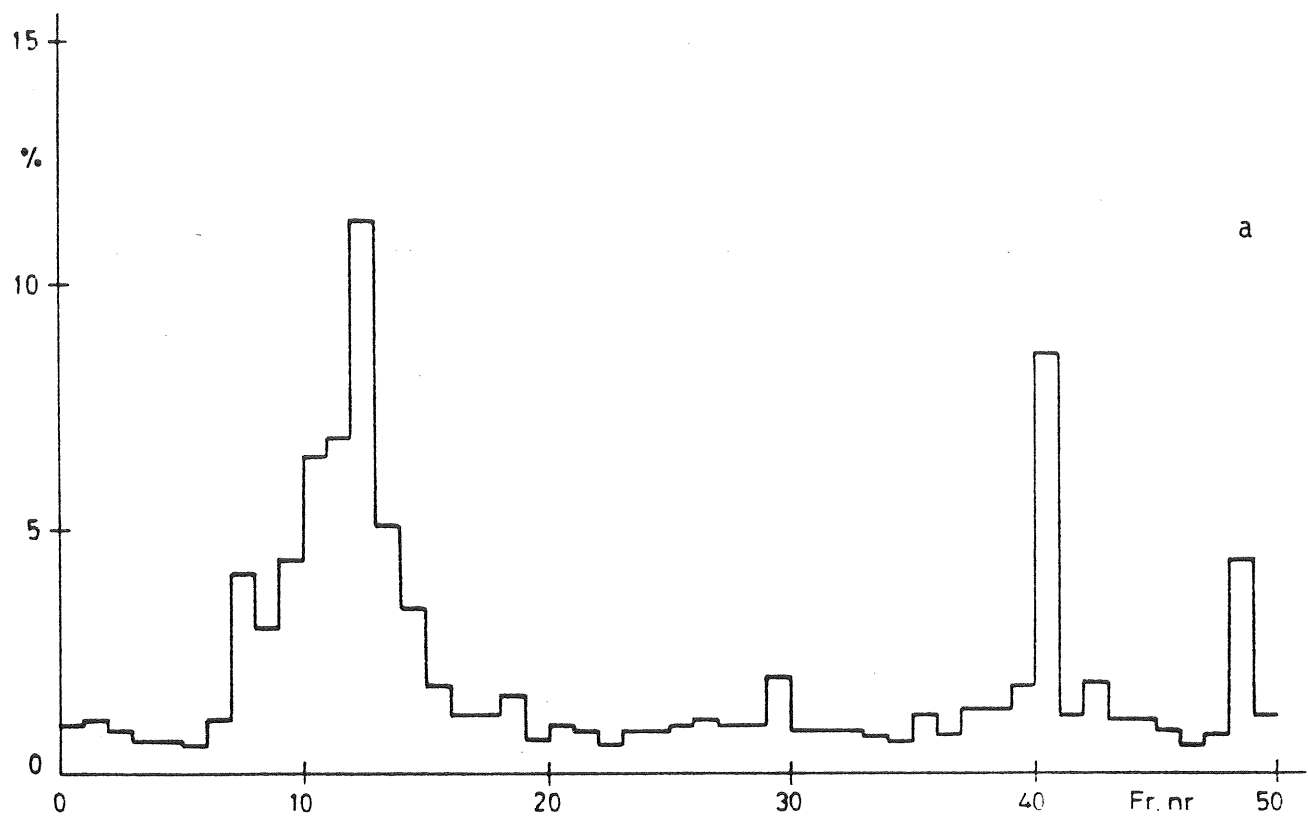


Fig 9. Gelkromatogram av från reningsverket utgående avloppsvatten i Diseröd (D). a Fördelning av TOC.
b Fördelning av E_{254} .

Betraktar man i detta fall fördelningen av E_{254} -värden är det påfallande att dessa tämligen bra följer TOC-fördelningen. Ett resultat av detta är att TOC/E_{254} -värdena är genomgående lägre än de var i obehandlade avloppsvatten (Fig 10). Vid utvärdering av denna parameter på liknande sätt som förut, kan det konstateras att huvudparten av TOC-halten i de behandlade avloppsvattenproverna kunde anses vara biologiskt svårt nedbrytbara. Detta överensstämmer med Tambos hypotes om sambandet mellan specifik UV-absorption och biologisk nedbrytbarhet.

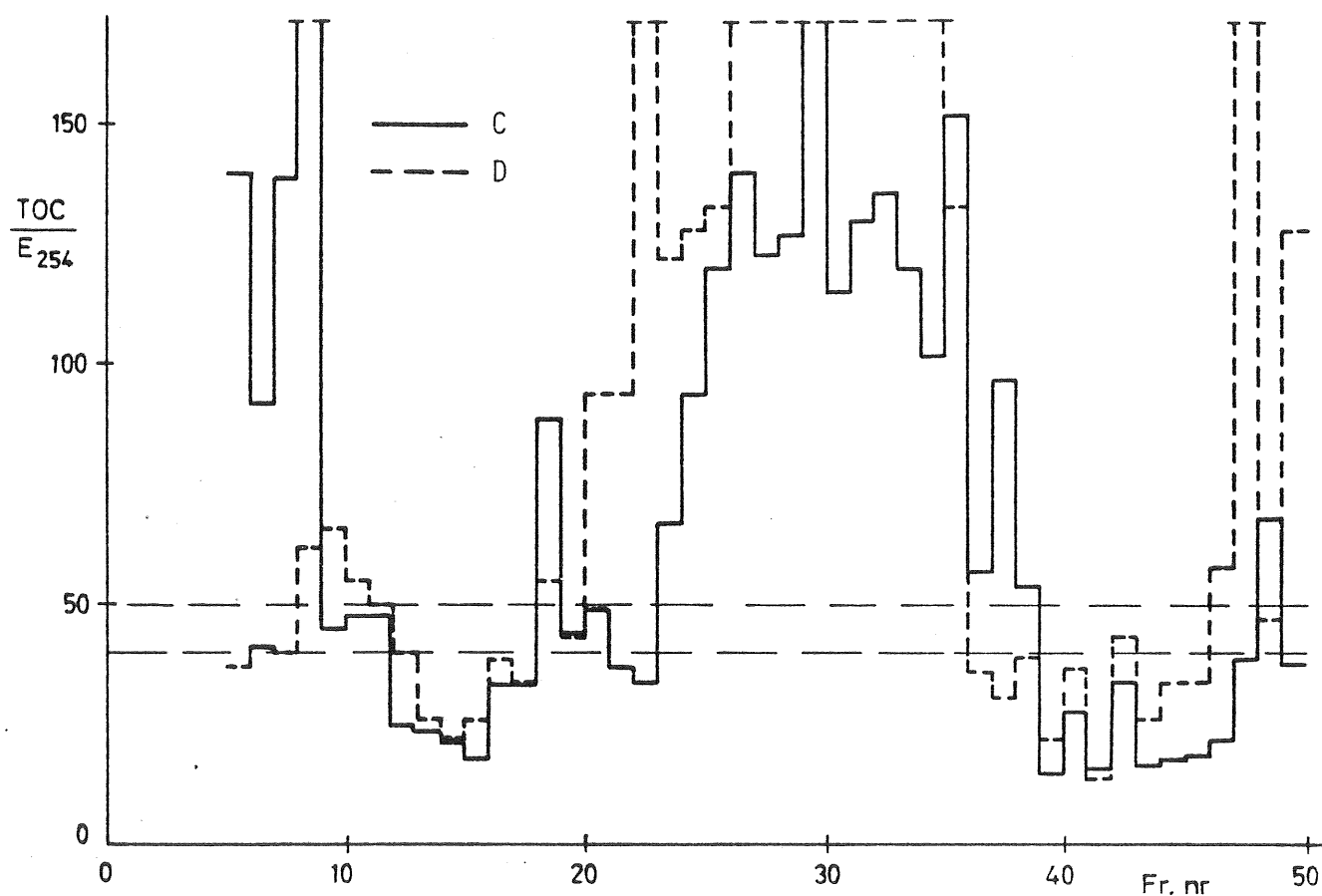


Fig 10. Gelkromatogram av från reningsverket utgående avloppsvatten i Diseröd (C och D). Fördelning av TOC/E_{254} .

Gelkromatografisk karakterisering av i laboratorieförsök biologiskt behandlat avloppsvatten

Laboratorieförsök med satsvis biologisk behandling utfördes med avloppsvatten från Diseröd. Vid dessa försök tillsattes aktivslam från reningsverket till det obehandlade avloppsvattnet. Under omrörning och luftning vid rumstemperatur togs prover för gelkromatografisk fraktionering dels omedelbart efter blandning av slam och vatten, dels efter 1, 3 och 24 timmars kontakttid. Analysen utfördes på filtrerat avloppsvatten på samma sätt som redovisats tidigare. Det bör betonas att slamkoncentrationen vid dessa laboratorieförsök av teknisk grund var betydligt lägre än vid reningsverket i Diseröd.

Vid försöket blandades 700 ml obehandlat avloppsvatten med 100 ml silat aktivslam. Blandningen resulterade i en slamkoncentration på 1,74 g TS/l.

TOC-halterna i filtrerade avloppsvatten efter försöket var:

Prov 1	Obehandlat avloppsvatten utan slamkontakt	43,9 mg TOC/l
Prov 2	Kontakttid $t = 0$	66,8 "
Prov 3	Kontakttid $t = 1$ tim	30,2 "
Prov 4	Kontakttid $t = 3$ tim	39,2 "
Prov 5	Kontakttid $t = 24$ tim	28,8 "
Prov 6	Det aktiva slammets vattenfas	68,7 "

Det visade sig vara nödvändigt att ta hänsyn även till slamvattnets TOC-halt, eftersom det oväntat stora tillskottet av organiska ämnen från det tillsatta aktiva slammet påverkade hela försöket. Denna påverkan kan förklara den kraftigt ökade TOC-halten i Prov 2, där man normalt skulle ha förväntat en minskning av TOC-koncentrationen.

TOC-fördelningen efter gelkromatografisk fraktionering för proverna 1-6 framställs i figurerna 11 - 16. Det kan konstateras att slamvattnets organiska ämnen speglas tydligt, både kvantitativt och kvalitativt i försökets noll-prov, i vilket rimligtvis ingen biologisk metabolism kan ha hunnit påverka vattnet utan enbart sorptionsfenomen kan ha reducerat de organiska ämnena i det filtrerade avloppsvattnet. Det kan vidare konstateras att andelen organiska ämnen i NH_4OH -eluatet minskar signifikant, i synnerhet efter 1 timmes kontakttid. I vatteneluatet ökar andelen av den hög- resp lågmolekylära fraktionen med ökad kontakttid mellan avloppsvatten och aktivslam. Även mellanfraktionens andel visar en blygsam ökning efter att vid försökets början ha reducerats kraftigt. Påfallande var den radikala förskjutningen mellan de lågmolekylära resp högmolekylära fraktionerna vid försöken med 3 timmars och 24 timmars kontakttid. Relationerna mellan dessa två fraktioner förändrades från 10,1% resp 29,9% till 25,4% resp 23,0%.

En i många stycken analog men dock mera pregnant bild fås vid studium av motsvarande fördelningsdiagram för E254-värden. Liksom för TOC-fördelningen präglar slamvattnets beskaffenhet försökets noll-prov. Andelen UV-absorberande ämnen i $\text{NH}_4\text{-OH}$ -eluat minskar vid försökets början och når ett minimivärde efter 1 timmes kontakttid varefter en måttlig ökning kan observeras. Påfallande vid utvärderingen är emellertid den signifikanta ökningen av mellanfraktionen, 3,9% ($t=1\text{h}$), 7,4% ($t=3\text{ h}$) och 24,7% ($t=24\text{ h}$). Enligt Tambos hypotes kan dessa resultat tolkas som bildning av en biologisk relativt stabil fraktion från de lättnedbrytbara lågmolekylära fraktionerna men också från den högmolekylära fraktionen. Om det rör sig om produktbildning i biologisk mening eller om en kolloidal strukturförändring i kemisk-fysikalisk mening, kan inte säkert bedömas. Det förefaller emellertid som om det biologiska produktbildningsalternativet är mera trovärdigt inte minst om fördelningen i provet med 3 timmars kontakttid resp fördelningen i slamvattnet jämförs med provet med 24 timmars luftningstid.

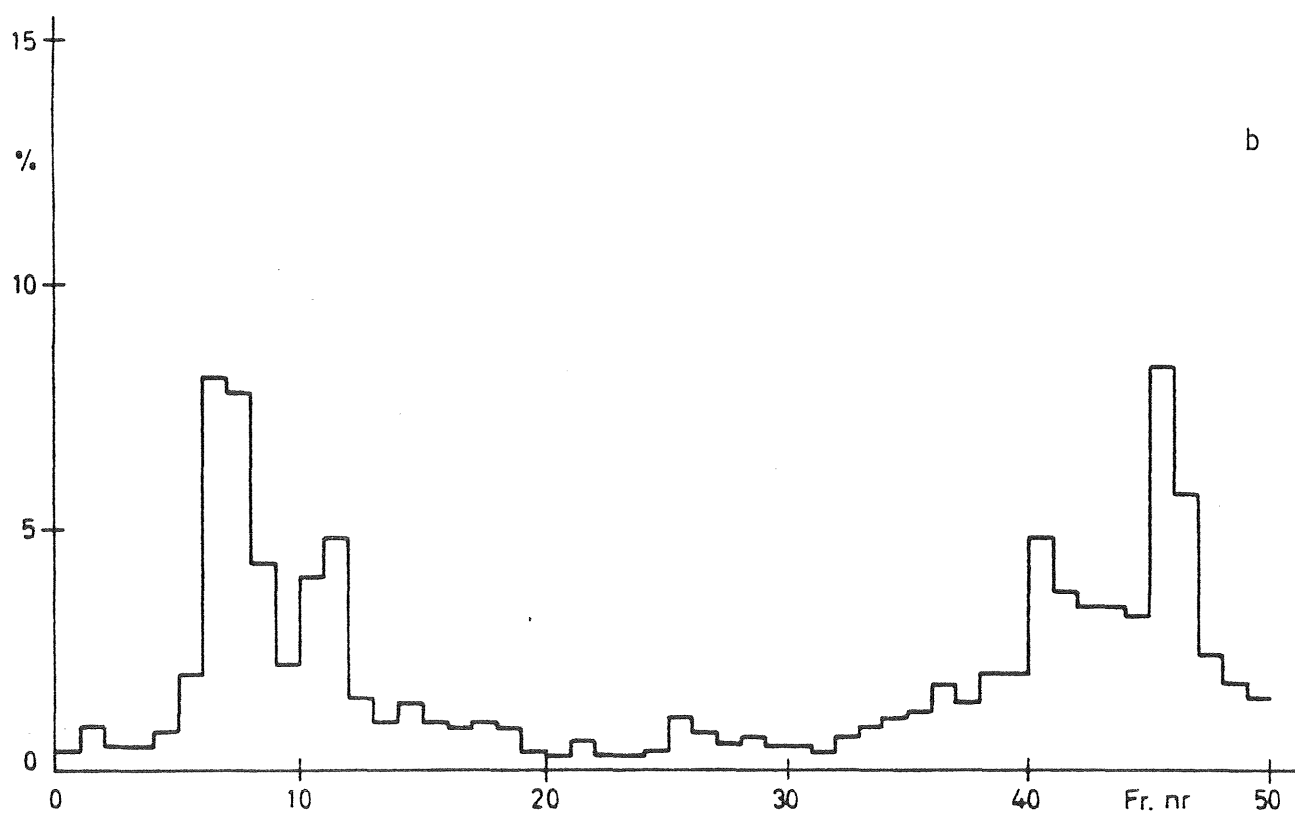
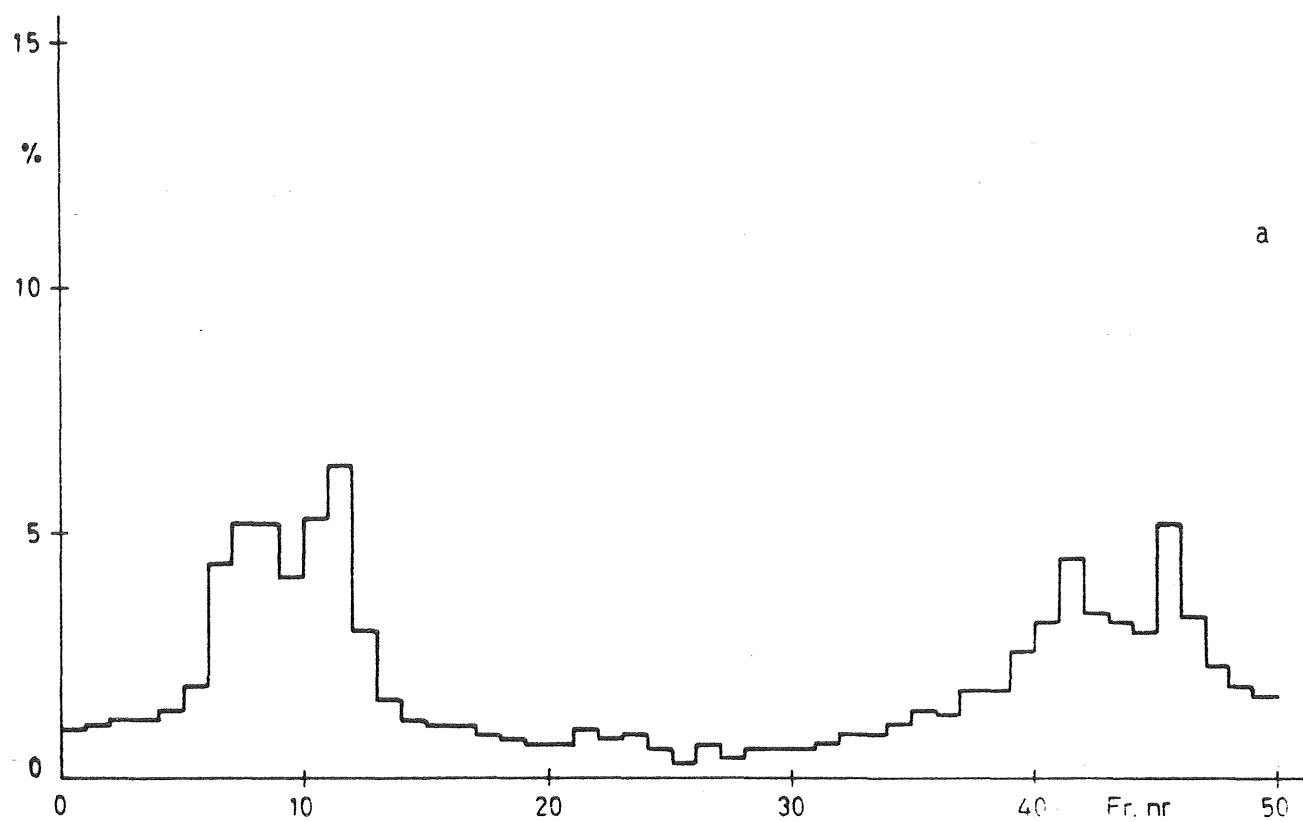


Fig 11. Gelkromatogram av avloppsvatten från laboratorieförsök med biologisk behandling. Prov 1: Obehandlat avloppsvatten utan slamkontakt. a Fördelning av TOC. b Fördelning av E_{254} .

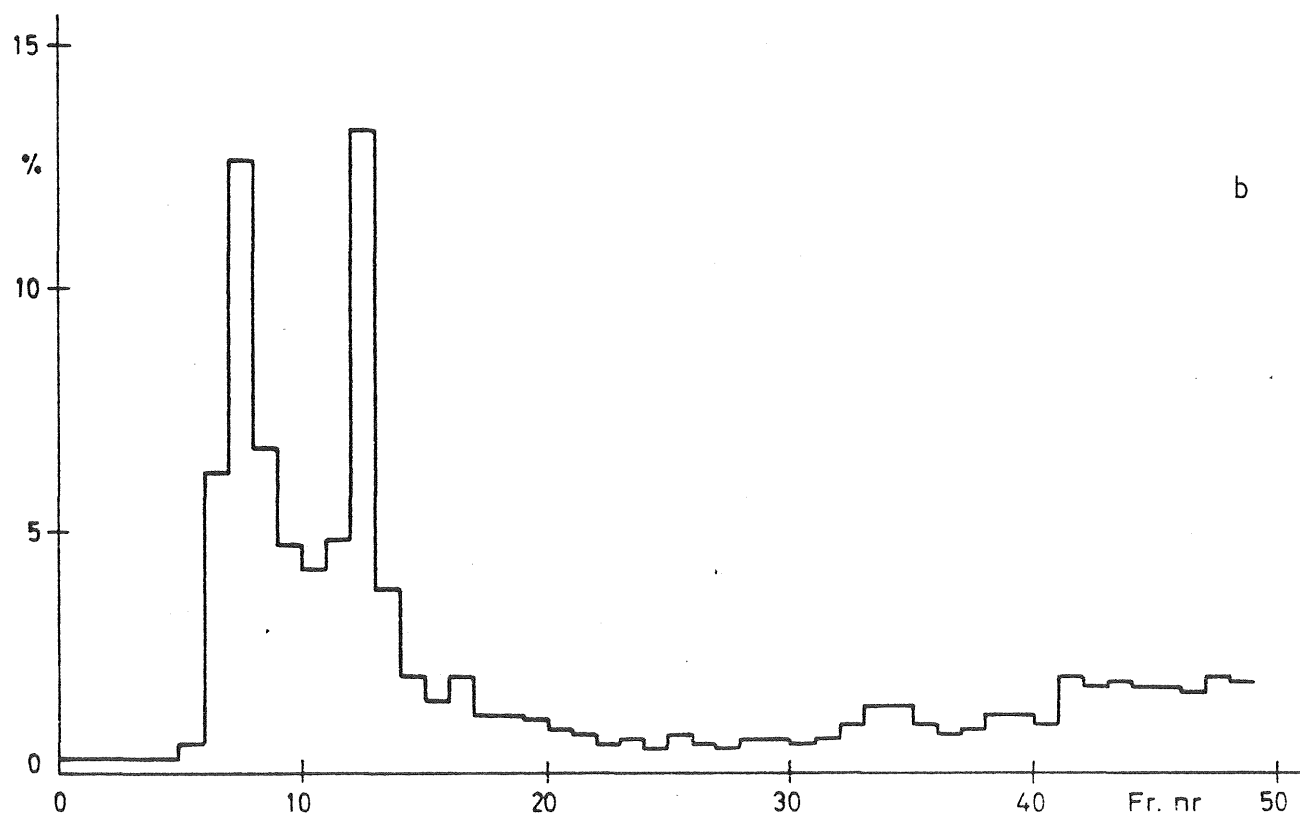
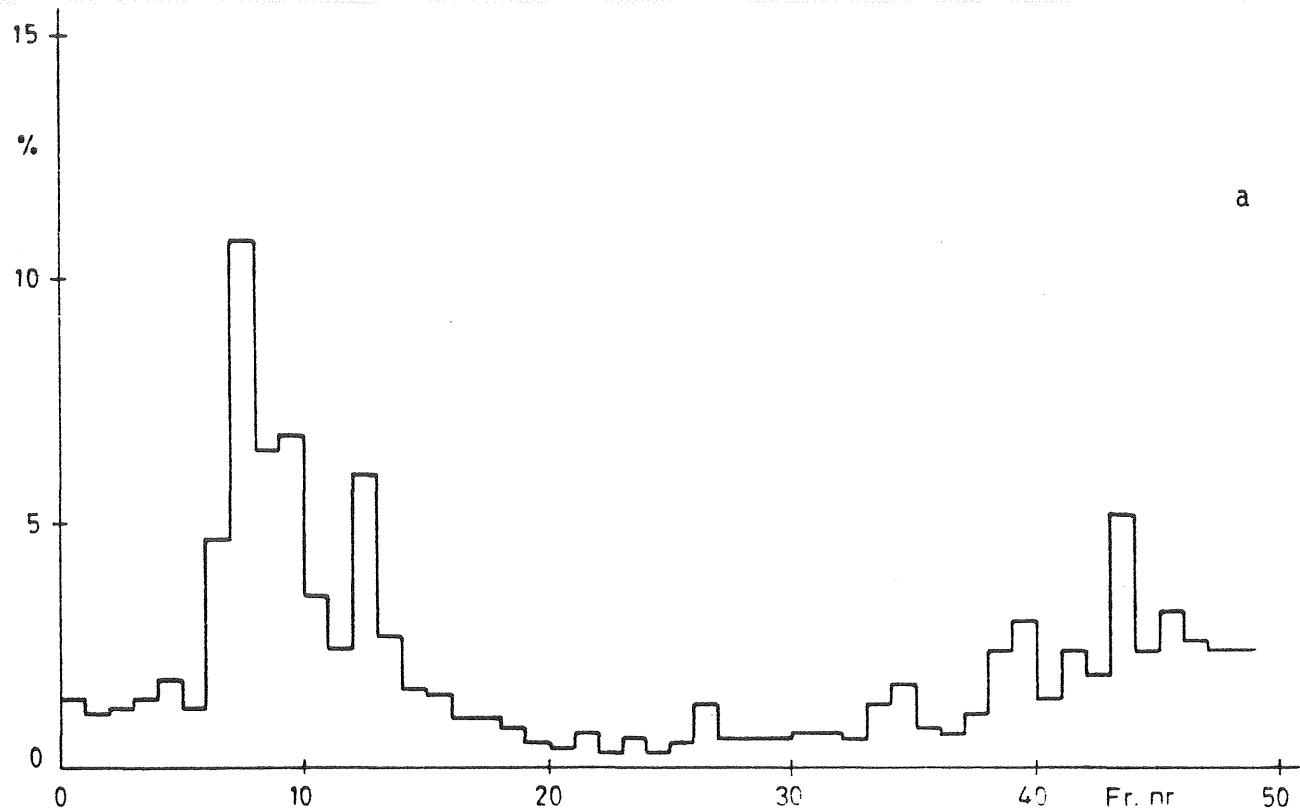


Fig 12. Gelkromatogram av avloppsvatten från laboratorieförsök med biologisk behandling. Prov 2: Kontakt med aktivslam, $t = 0$. a Fördelning av TOC. b Fördelning av E_{254} .

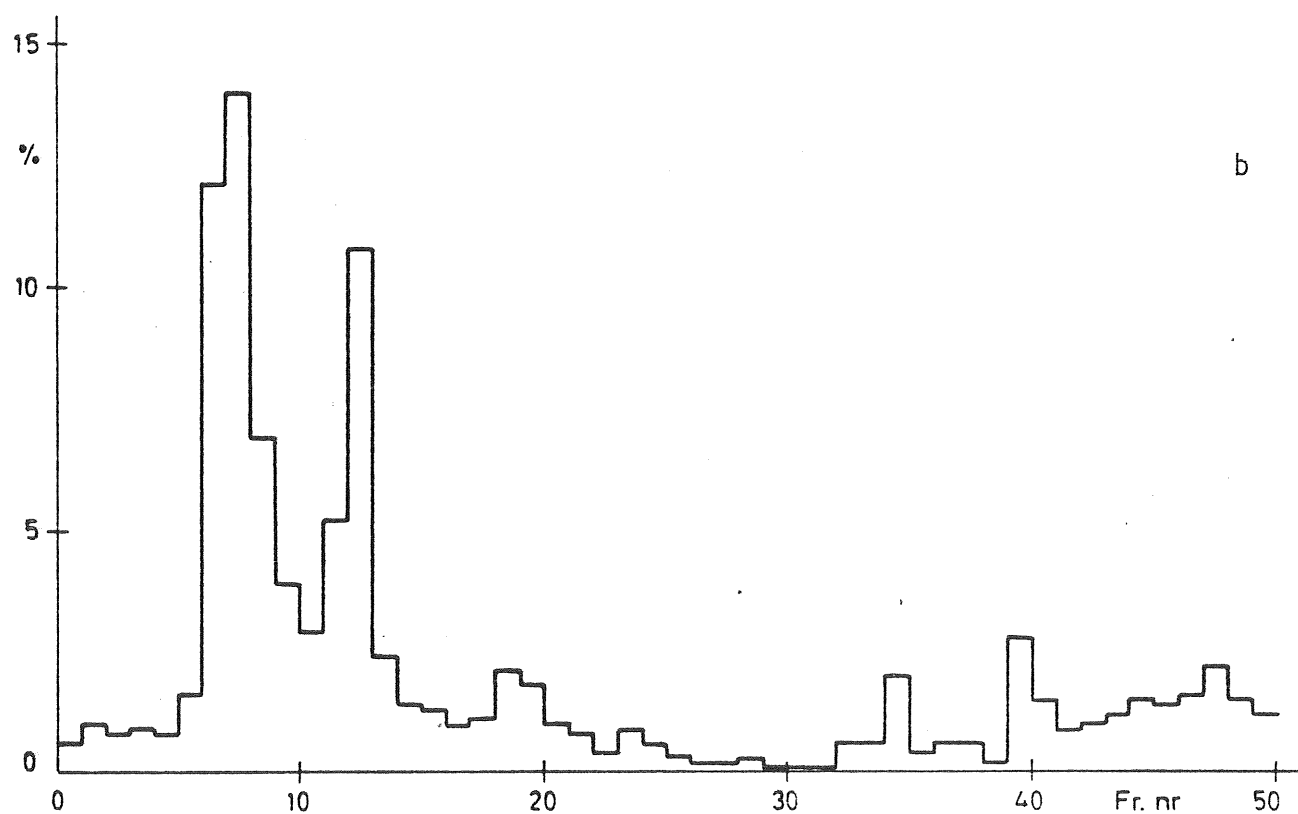
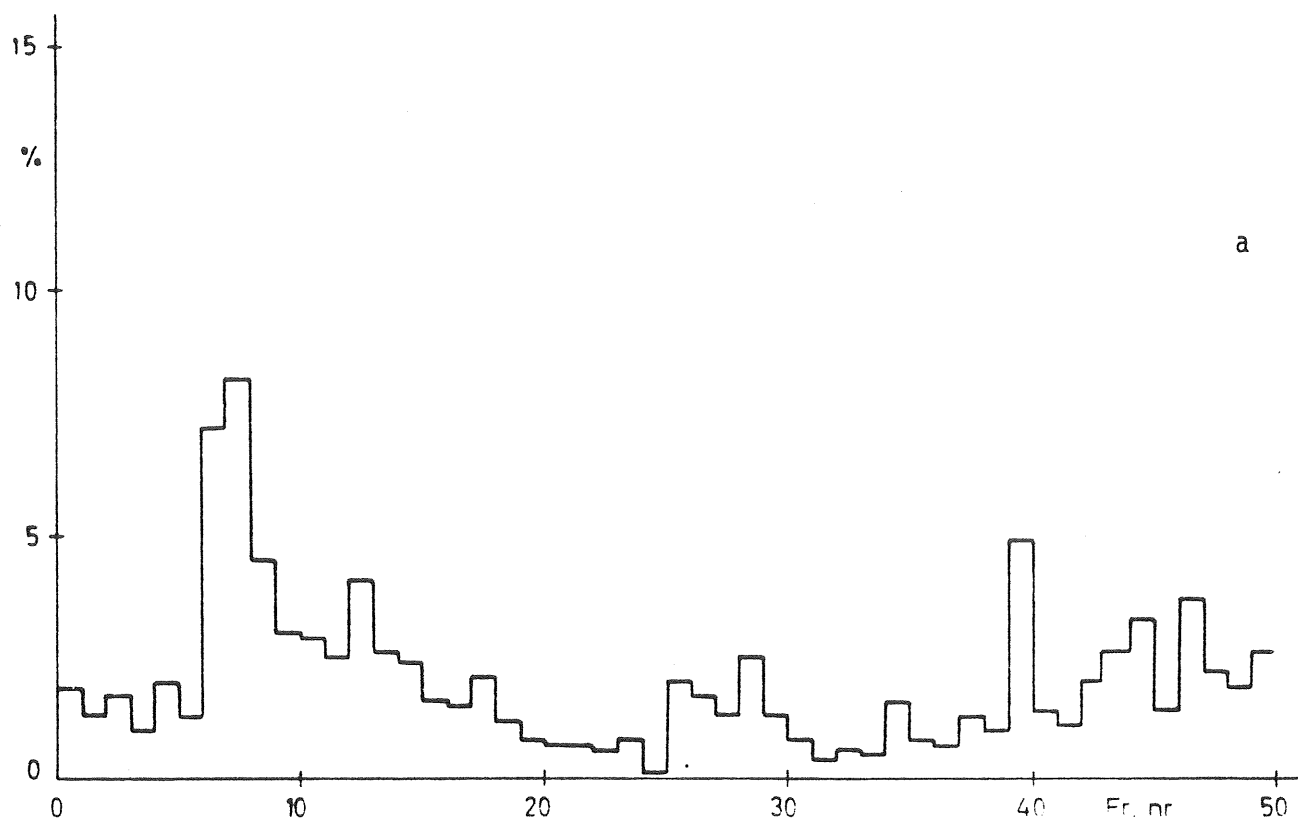


Fig 13. Gelkromatogram av avloppsvatten från laborieförsök med biologisk behandling. Prov 3: Kontakt med aktivslam, $t = 1$ tim. a Fördelning av TOC. b Fördelning av E_{254} .

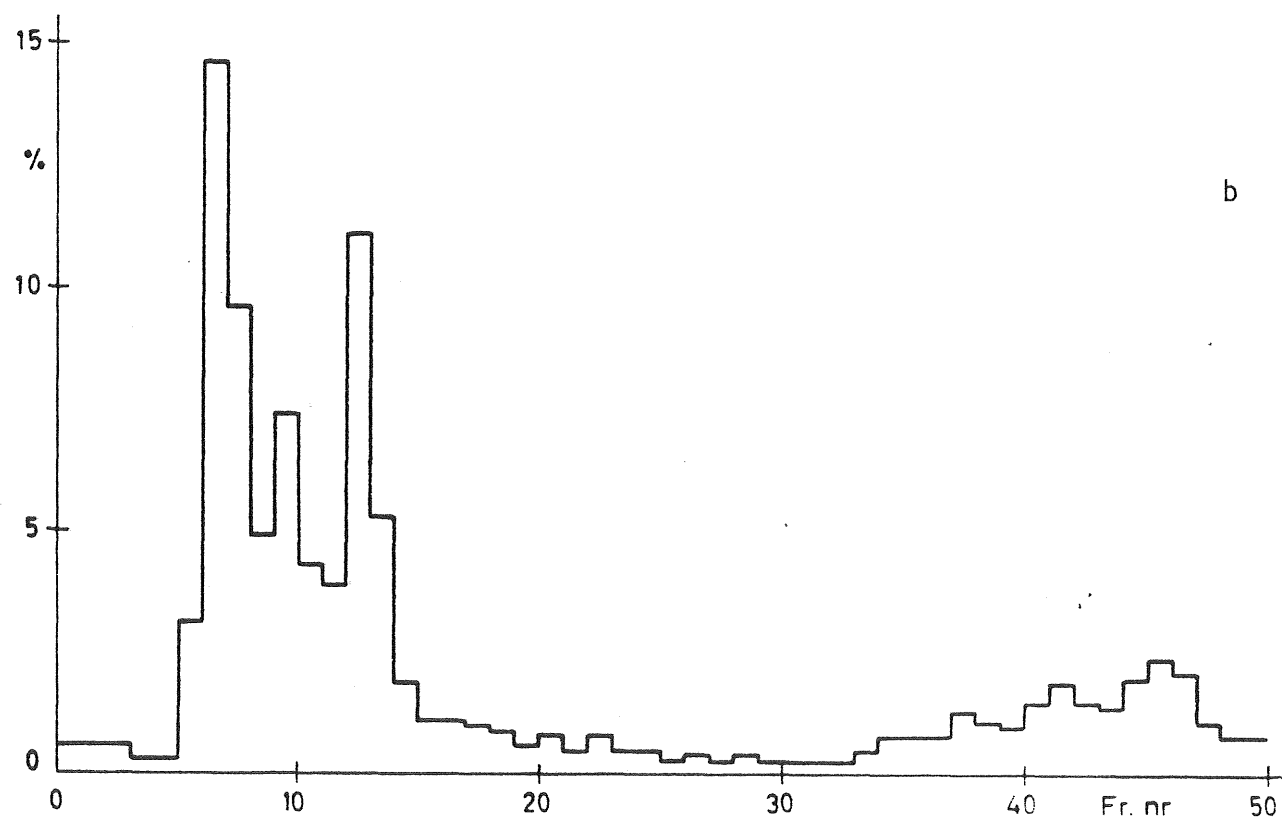
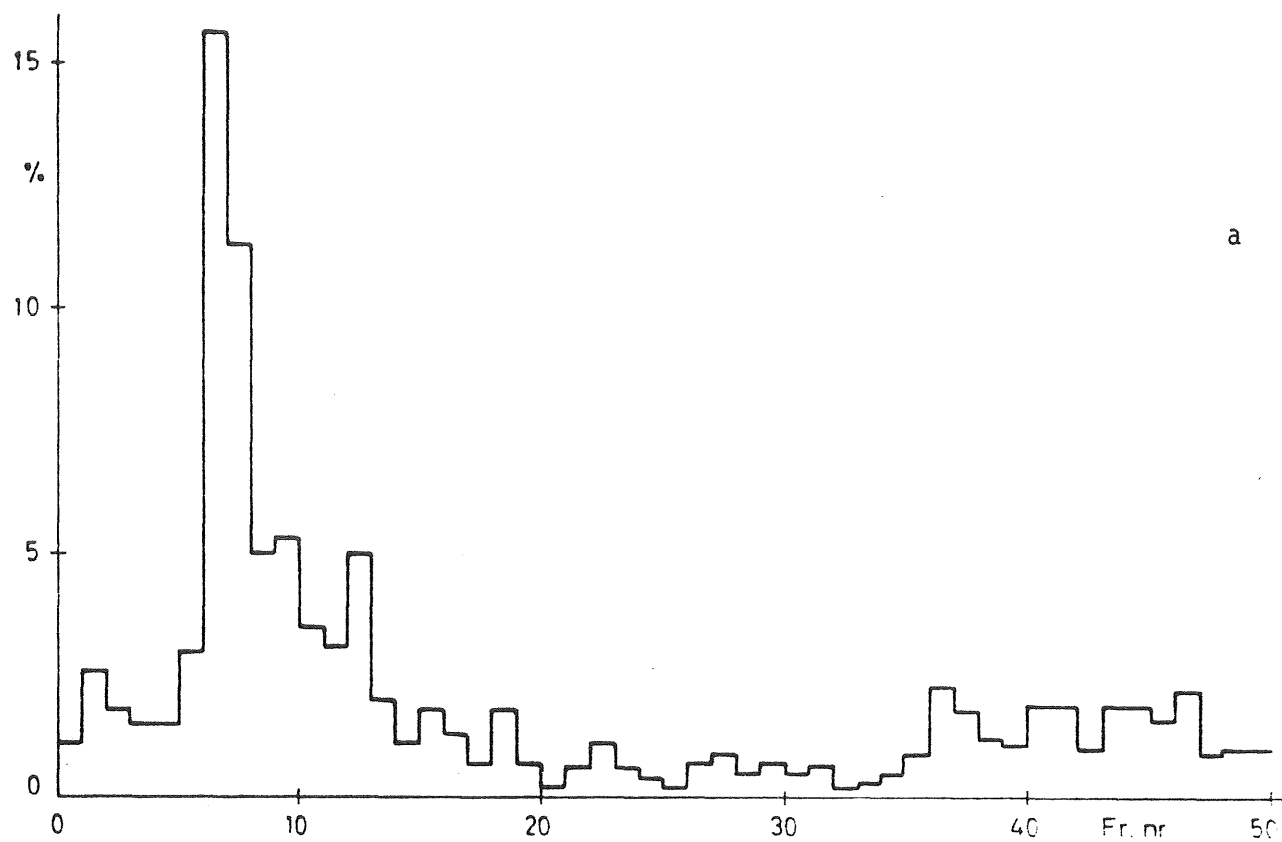


Fig 14. Gelkromatogram av avloppsvatten från laborieförsök med biologisk behandling. Prov 4: Kontakt med aktivslam, $t = 3$ tim. a Fördelning av TOC. b Fördelning av E_{254} .

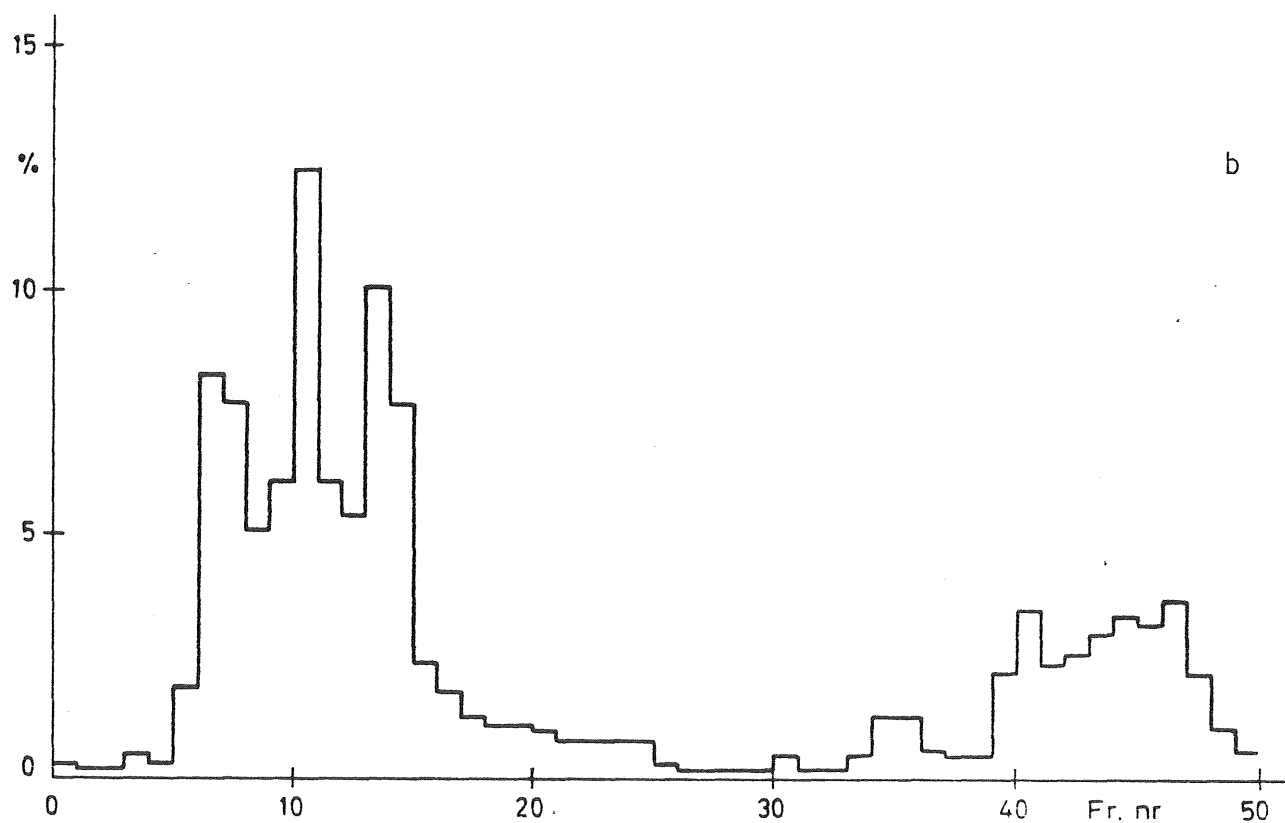
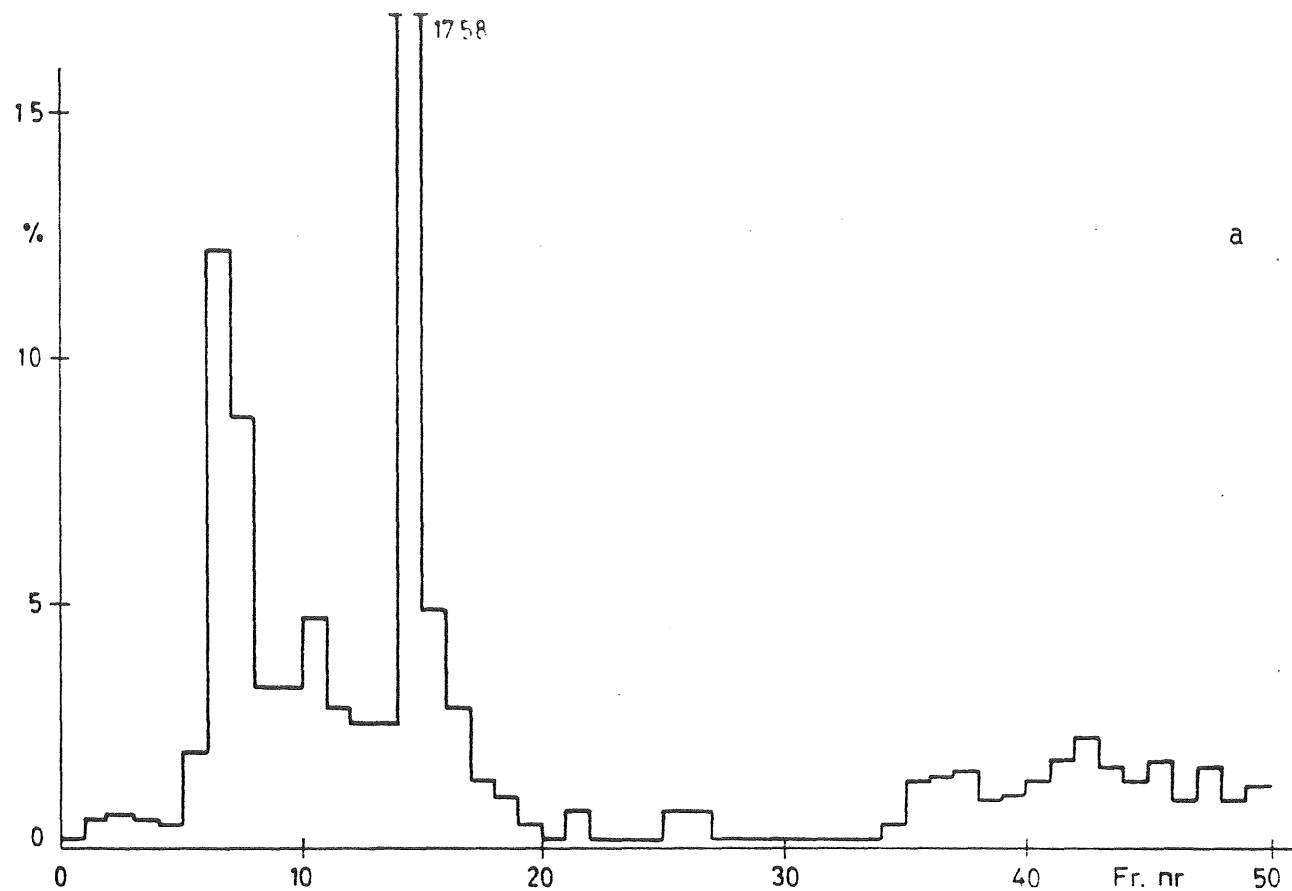


Fig 15. Gelkromatogram av avloppsvatten från laborieförsök med biologisk behandling. Prov 5: Kontakt med aktivslam, $t = 24$ tim. a Fördelning av TOC. b Fördelning av E_{254} .

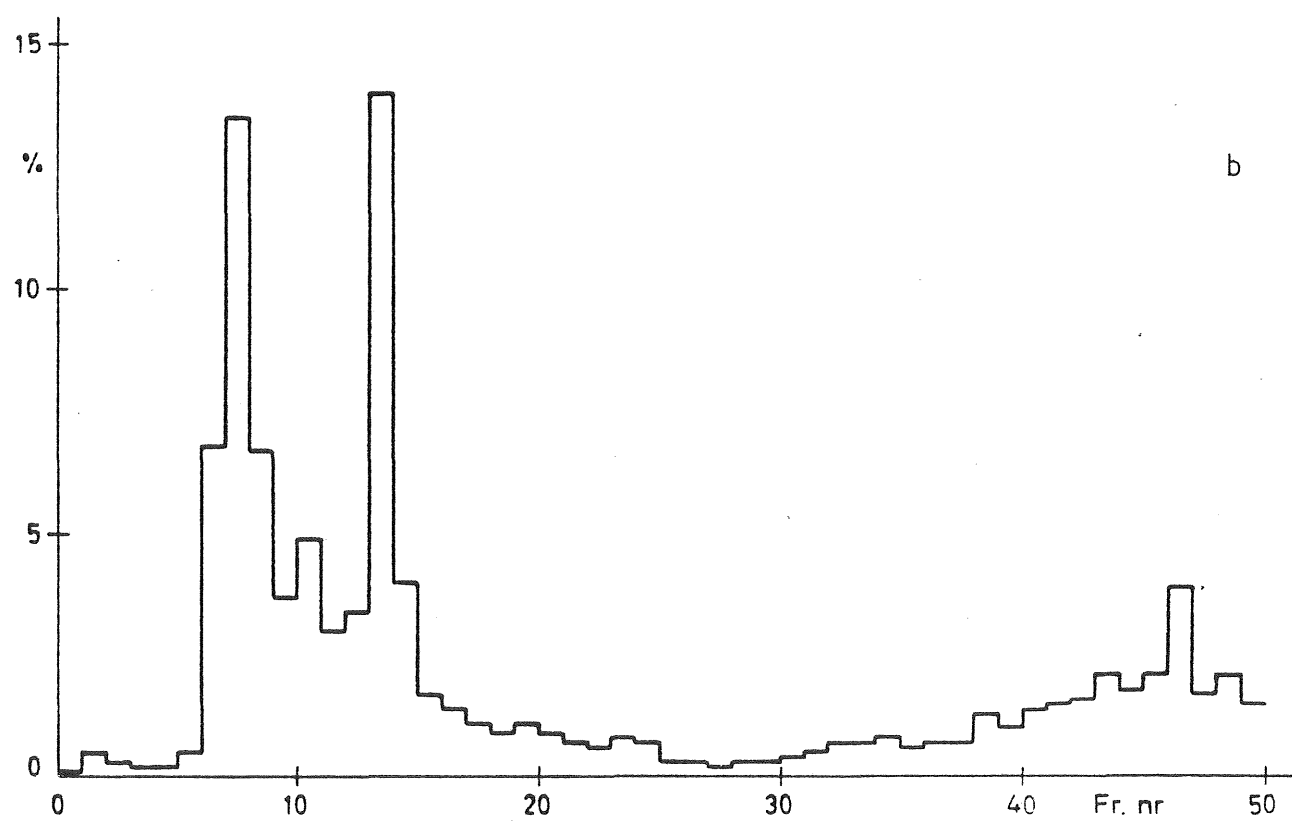
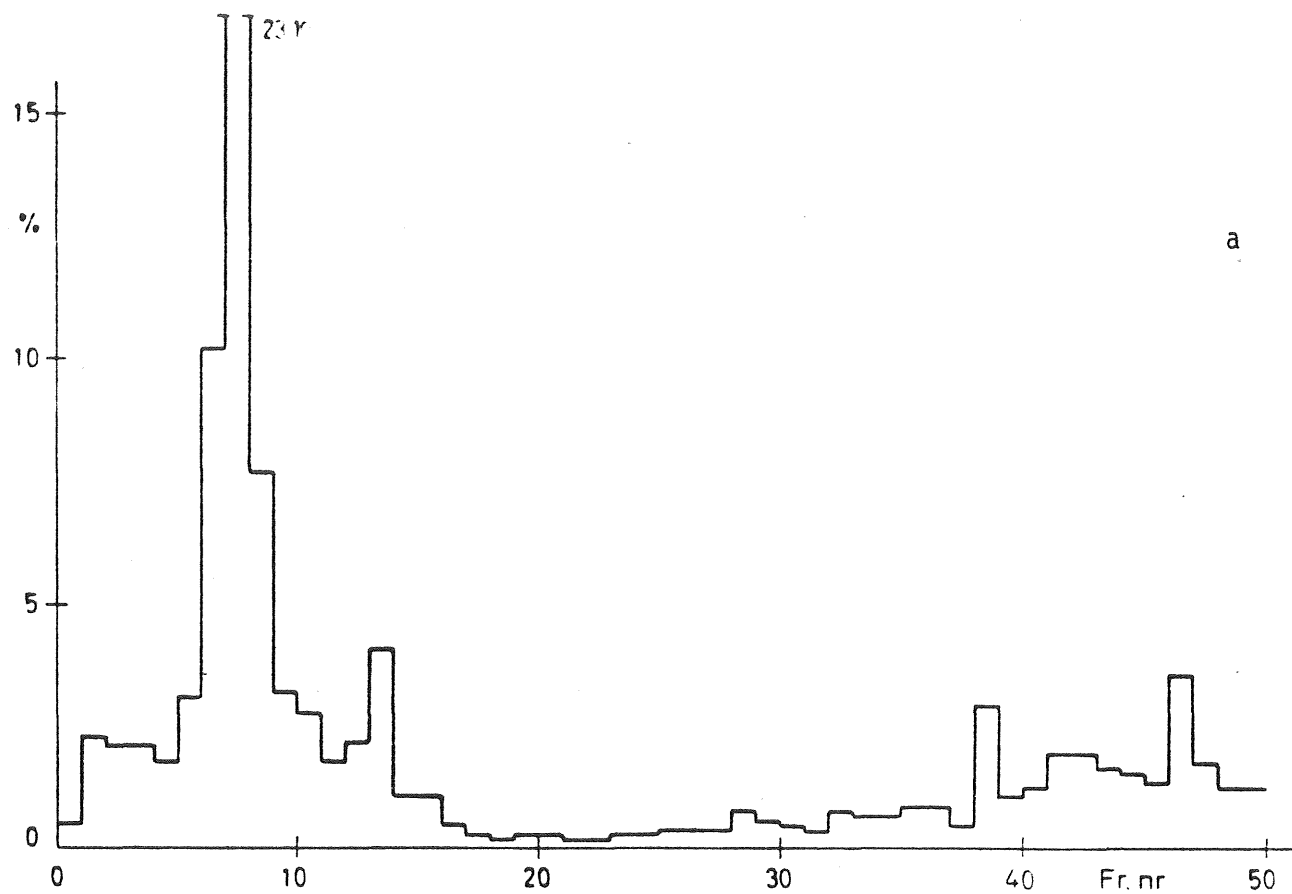


Fig 16. Gelkromatogram av avloppsvatten från laboratorieförsök med biologisk behandling. Prov 6: Det aktiva slammets vattenfas. a Fördelning av TOC. b Fördelning av E₂₅₄.

Gelkromatografisk karakterisering av i laboratorieförsök kemiskt behandlat avloppsvatten

Fällningsförsöken utfördes dels med obehandlat avloppsvatten dels med avloppsvattenprov efter det biologiska reningssteget vid Diseröd avloppsreningsverk. Detta motsvarar direkt- resp efterfällning.

Vid fällningsförsök i laboratorieskala doserades 250 mg teknisk aluminiumsulfat (Boliden AVR) till avloppsvattnet. pH-justerings var vid fällning av obehandlat avloppsvatten ej nödvändig. Vid efterfällning justerades pH-värdet till pH 6,1 med 0,1 M H_2SO_4 . Efter snabb inblandning följde 30 min flockning under långsam omrörning. Avloppsvattnet filtrerades och förbehandlades till gelkromatografering så som beskrivits i kapitel 2.

TOC koncentrationer resp COD-värden vid ett fällningsförsök anges nedan.

Prov 1. Obehandlat avloppsvatten	TOC 45,0 mg/l	COD 150 mg/l
Prov 2. Obehandlat avloppsvatten		
efter fällning	TOC 34,5 mg/l	COD 120 mg/l
Prov 3. Biologiskt renat avlopps-		
vatten	TOC 24,8 mg/l	COD 85 mg/l
Prov 4. Biologiskt renat avlopps-		
vatten efter kemisk		
fällning	TOC 11,8 mg/l	COD 45 mg/l

Avloppsvattnet vid Diseröd avloppsreningsverk verkade vara "svårfällt" i de utförda fällningsförsöken. Det bör emellertid betonas att syftet därvid inte var att optimera fällningsbetingelserna utan att försöka utvärdera desamma med hjälp av gelkromatografisk analys.

TOC-resp E_{254} -fördelningsdiagram vid ovan redovisade fällningsförsök visas i figurerna 17 - 20. Det är emellertid svårt att definiera orsakerna till svårfällbarheten på grund av det

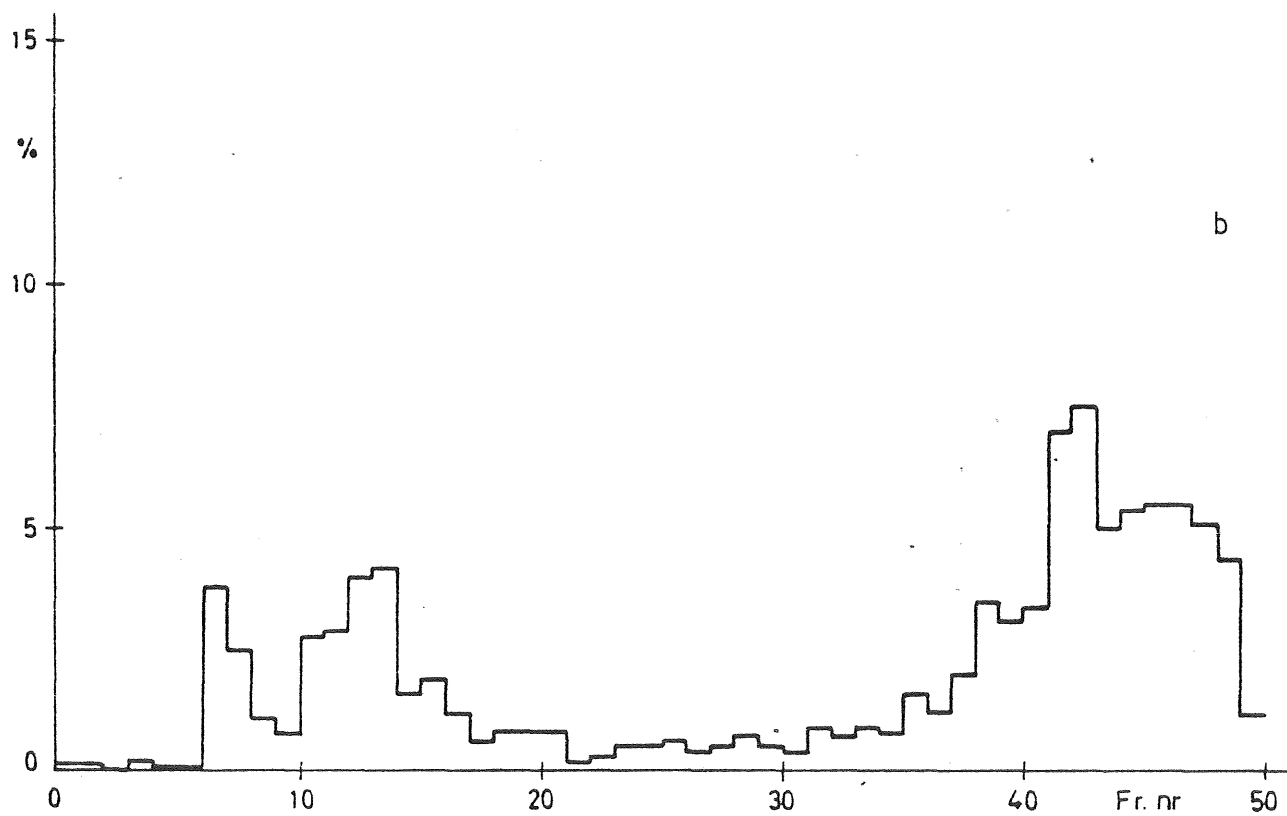
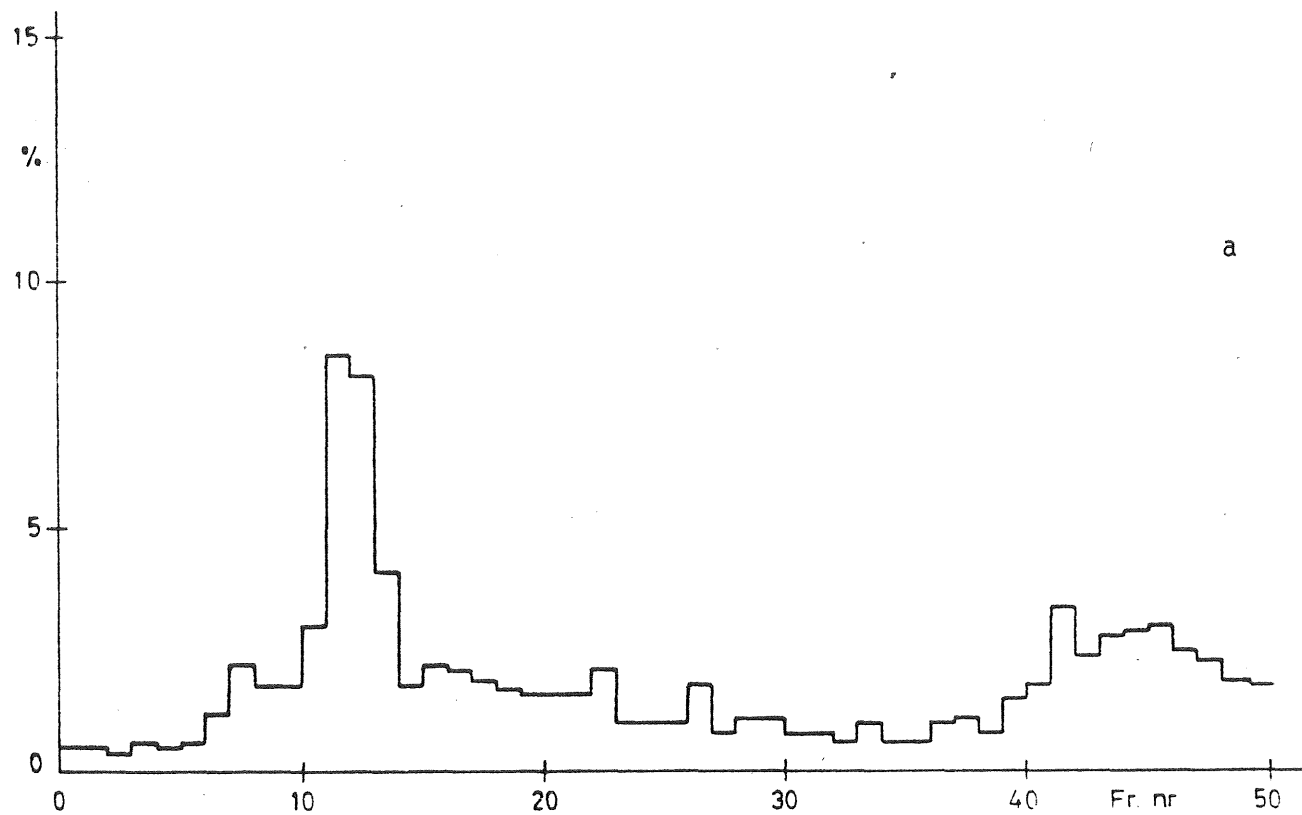


Fig 17. Gelkromatogram av avloppsvatten från laboratorieförsök.
 Kemisk fällning. Prov 1: Obehandlat avloppsvatten.
 a Fördelning av TOC. b Fördelning av E₂₅₄.

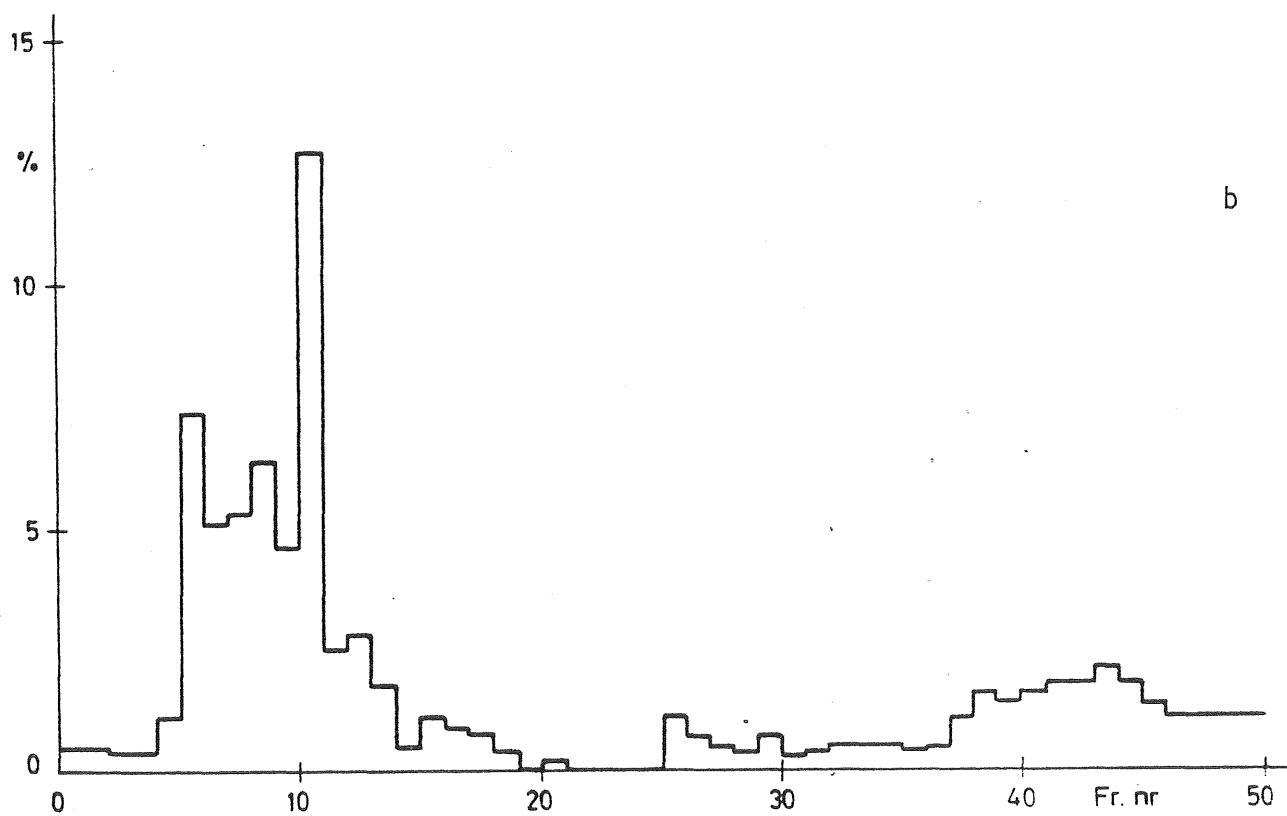
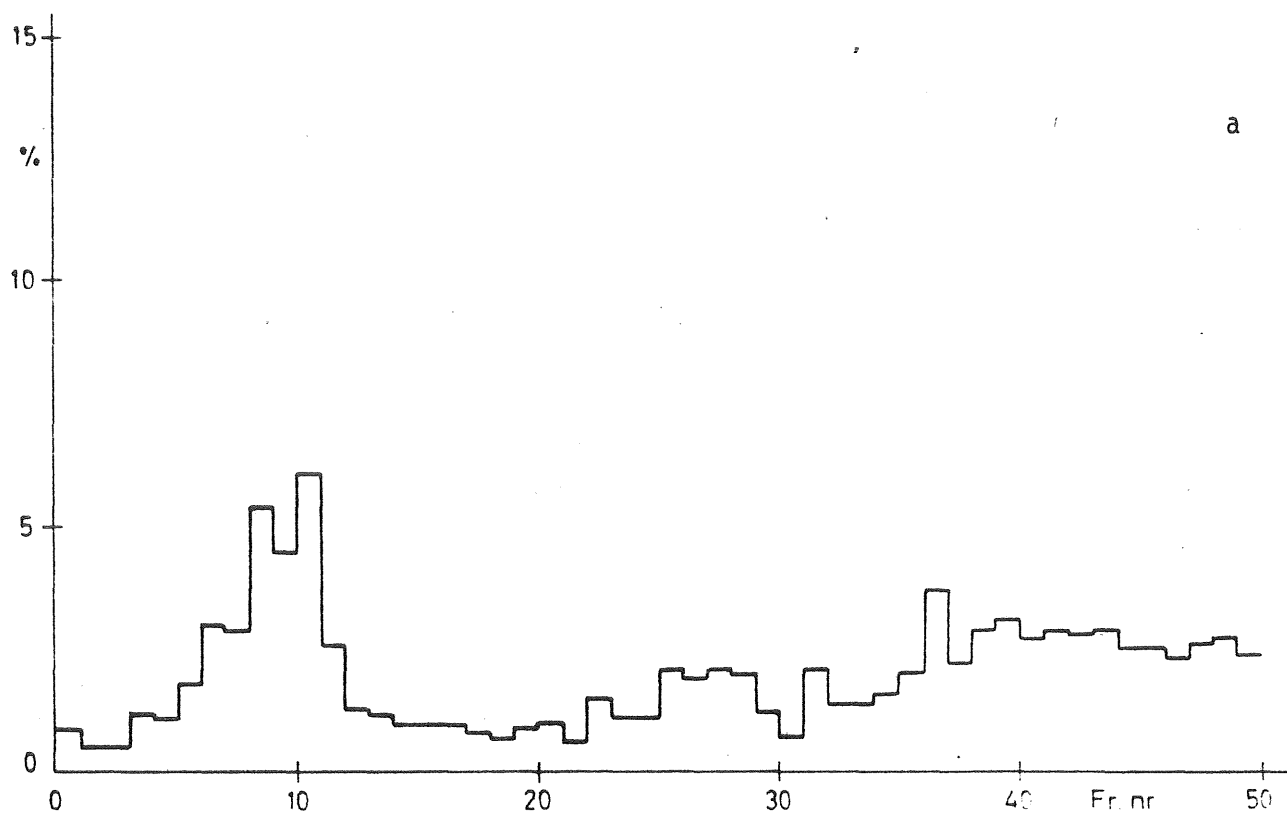


Fig 18. Gelkromatogram av avloppsvatten från laboratorieför-
sök. Kemisk fällning. Prov 2: Obehandlat avloppsvatten
efter fällning (Direktfällning). a Fördelning av TOC.
b Fördelning av E_{254} .

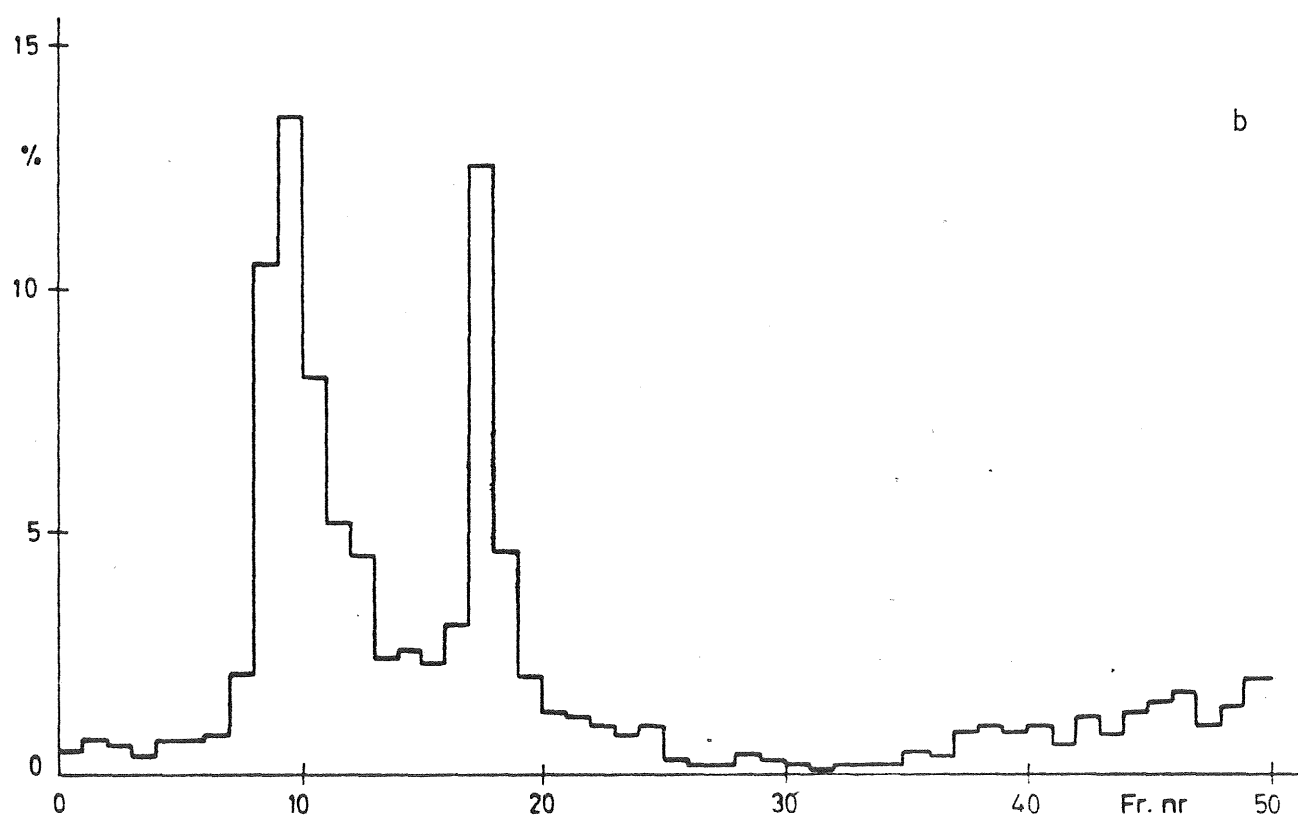
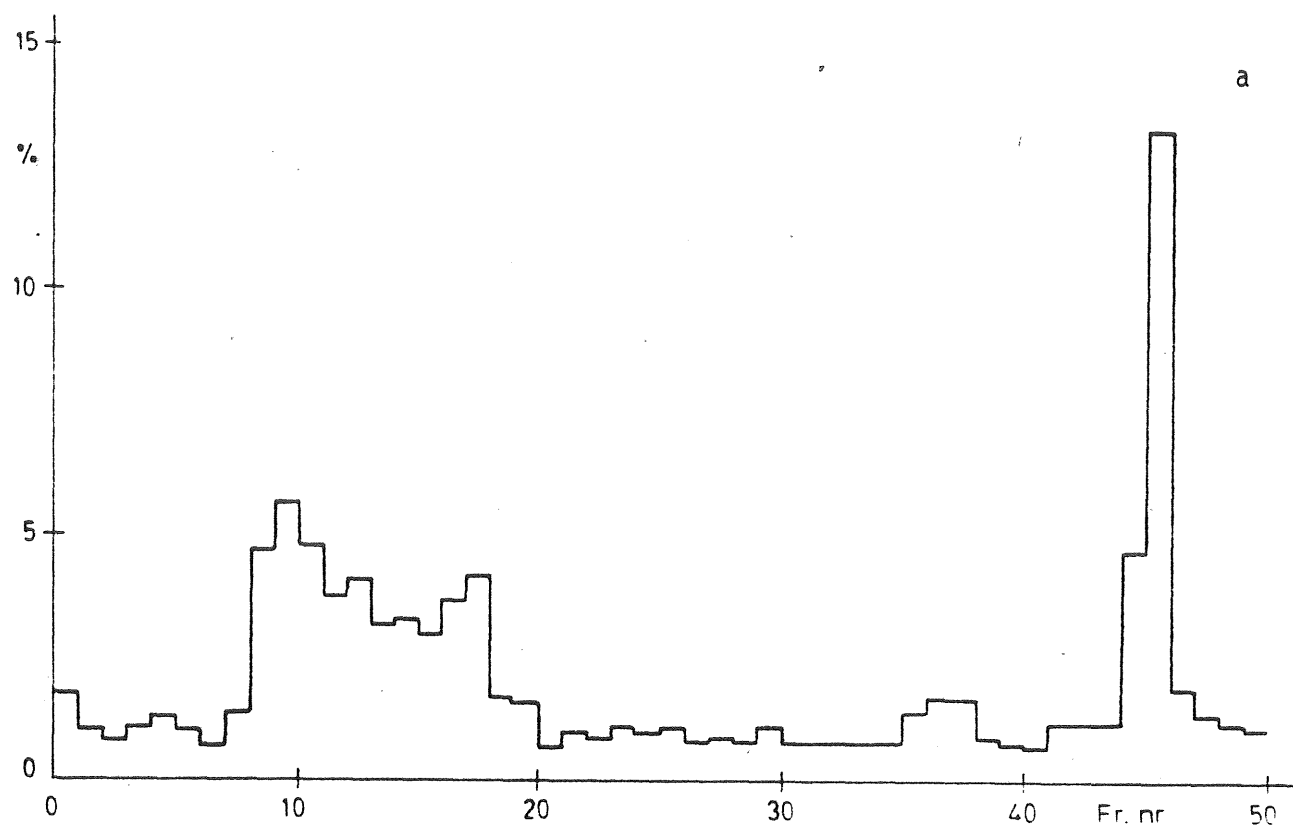


Fig 19. Gelkromatogram av avloppsvatten från laboratorieför-
sök. Kemisk fällning. Prov 3: Biologiskt renat avlopps-
vatten. a Fördelning av TOC. b Fördelning av E_{254} .

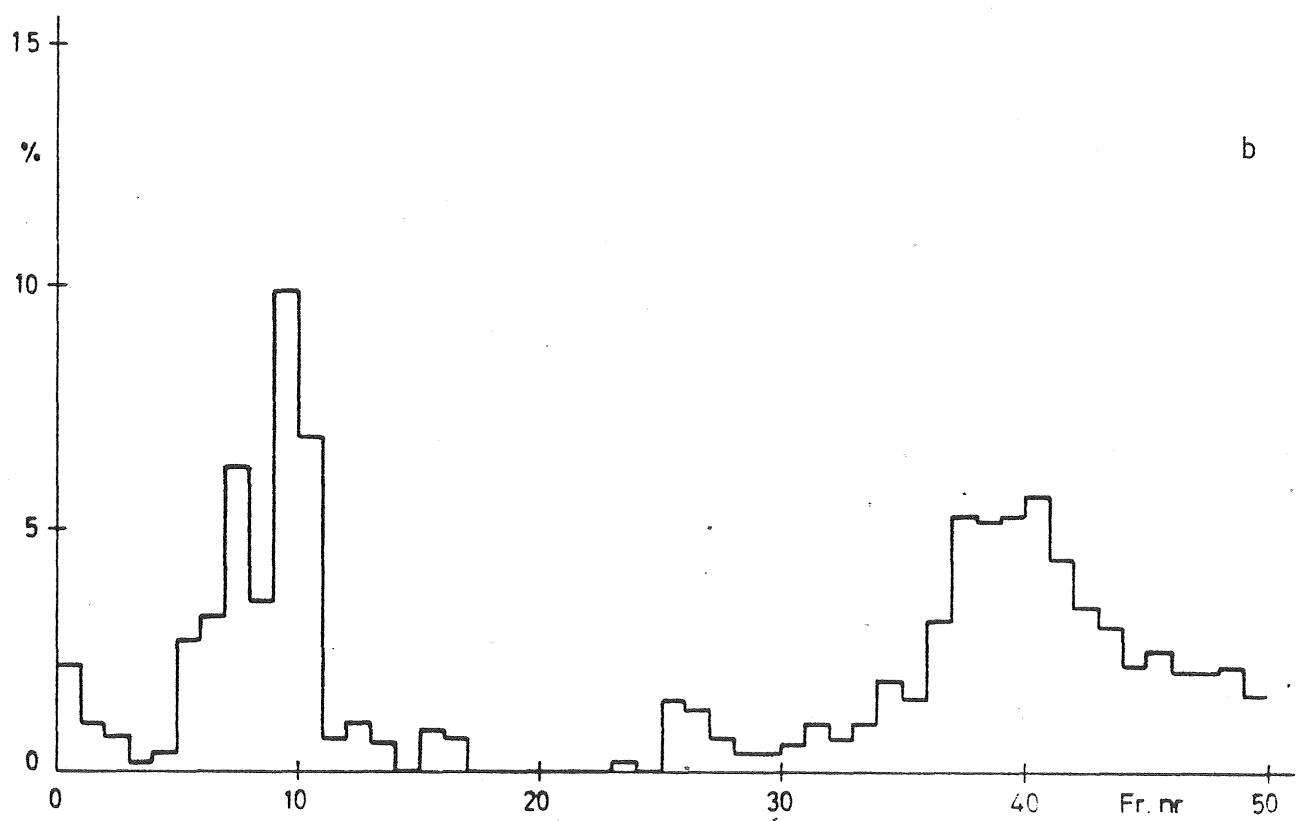
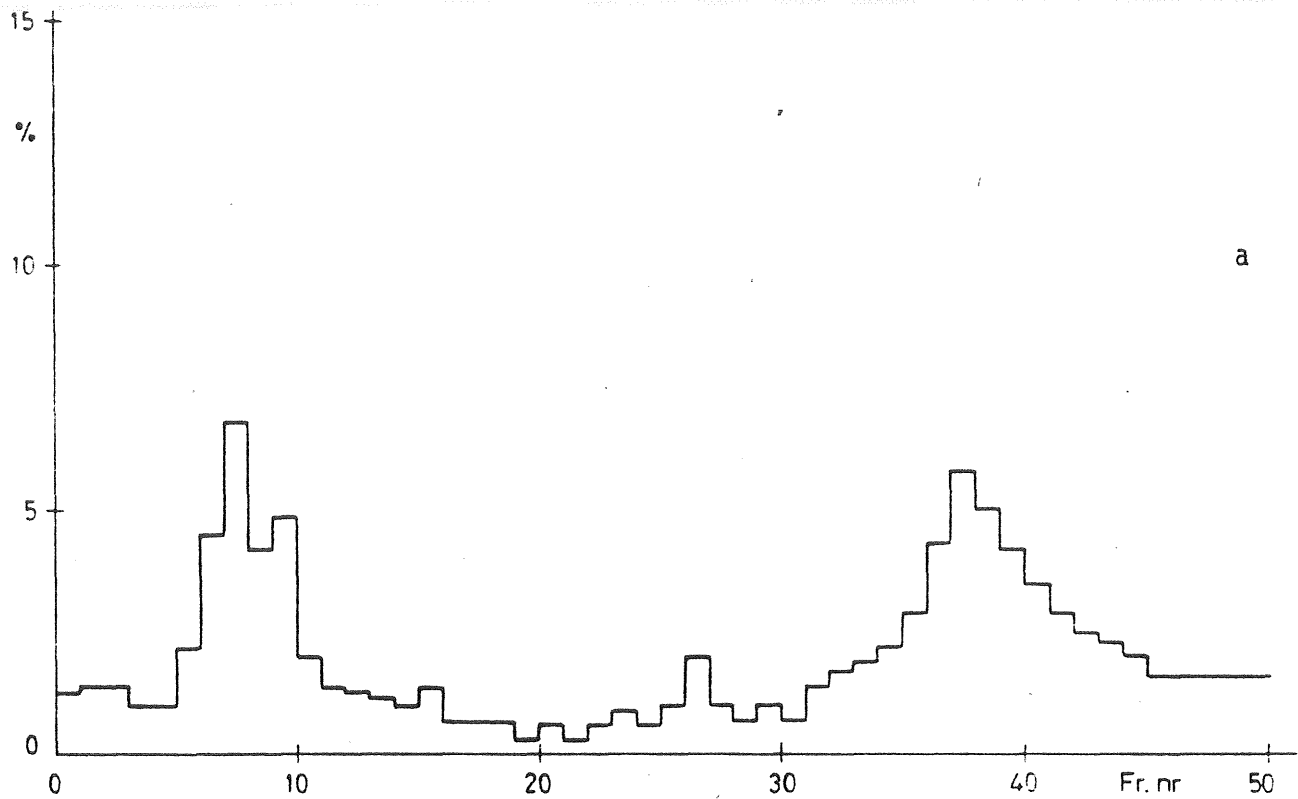


Fig 20. Gelkromatogram av avloppsvatten från laboratorieförsök. Kemisk fällning. Prov 4: Biologiskt renat avloppsvatten efter kemisk fällning. a Fördelning av TOC. b Fördelning av E₂₅₄.

begränsade experimentella underlaget. Orsakerna till dåliga fällningsegenskaper hos ett vatten kan vara skyddskolloideffekter på grund av organiska kolloider. Observationen att samma vatten efter aktivslambehandling kunde fällas effektivt under för övrigt lika betingelser, ger anledning att något närmare granska detta förhållande.

Avloppsvattnet visade vid gelkromatografering något annorlunda karakteristika än vid de föregående försöken. Vatteneluatfasen dominerades av en mellanfraktion med tyngpunkten i fraktionerna (11-12). Dessa fraktioner utgjorde grovt räknat en fjärdedel av den totala TOC-halten och kunde karakteriseras som biologiskt nedbrytbara från relationen mellan UV-absorption och TOC. De övriga fraktionerna visade relativt TOC större UV-absorption och skulle således vara biologiskt relativt stabila. Enligt Tambo:s uppfattning kan ovannämnda mellanfraktionen inte enkelt avlägsnas vid flockning med aluminiumsalter. Vid fällning av detta avloppsvatten kunde en tydlig förskjutning inom mellanfraktionen mot större molekylstorlek observeras. Att man vid kemisk fällning skulle få en större molekylstorlek synes föga sannolikt. Observationerna ovan kan emellertid också tolkas som en förskjutning av kolloidernas partikelstorleksfördelning mot större aggregat. Efter aktivslamprocessen visade TOC-fördelningen en liknande förskjutning mot större molekylstorlek som vid fällningen. I detta fall bildades dock en ny, icke UV-sensitiv, således enligt Tambos hypotes biologiskt labil lågmolekylär fraktion och en liknande mycket smal, lågmolekylär fraktion i NH_4OH -eluatet. Dessa förändringar vid den biologiska behandlingen (samt givetvis även den minskning i mängd kolloidalt material som sker vid biologisk behandling) tycks resultera i att skyddskolloideffekten eliminerades och att "fällningsegenskaperna" förbättrades. Något bevis härför utgör dock ej de utförda försöken.

Gelkromatografisk karakterisering av avloppsvatten vid aktivkolbehandling i laboratorieförsök

Adsorptionen av avloppsvattnets organiska ämnen på aktivkol är en process, vid vilken det organiska materialets molekylstorlek

och molekylform, såvida dessa termer är relevanta i detta sammanhang rimligtvis borde spela en framstående roll. Det är fördelningen av makro- resp mikroporer i det aktiverade kolet som i relation till det organiska materialets molekylstorlek i första hand påverkar behandlingsresultatet.

Tambo har funnit vid försök med aktivtkoladsorption i pilotskalanläggningar att den högmolekylära fraktionen av avloppsvattnet inte kunde borttagas vid aktivkolbehandling. De mellanfraktionerna där de organiska ämnena var UV-sensitiva, d v s inte biologiskt lättnedbrytbara, adsorberades däremot effektivt på aktivkolet. Av de icke UV-sensitiva, biologiskt labila, organiska ämnena adsorberades enbart de relativt sett största molekylerna inom denna mellanfraktion. Det kunde emellertid observeras, att även dessa svagt adsorberbara ämnen kunde avlägsnas genom aktivtkolbehandling då kontakttiden med adsorbenten ökades, d v s då aktivkolet fungerade som något slags bioaktivt kol.

Vid adsorptionsförsöken undersöktes obehandlat resp biologiskt renat avloppsvatten efter aktivslamsteget från Diseröd avloppsreningsverk.

2 g aktivkol tillsattes 800 ml vatten i en bägare (2,5 g/l) och stod under omrörning (magnetstav) i 3 timmar vid rumstemperatur. Vattnet filtrerades och förbehandlades som i tidigare redovisade gelkromatograferingsförsök. Resultatet av ett adsorptionsförsök redovisas nedan. (Fig 21 - 24.)

Prov 1. Obehandlat avloppsvatten	TOC 54,9 mg/l	COD 170,0 mg/l
Prov 2. Obehandlat avloppsvatten		
+ aktivt kol, 2,5 g/l	TOC 25,2 mg/l	COD 77,0 mg/l
Prov 3. Biologiskt renat avloppsvatten	TOC 19,6 mg/l	COD 47,0 mg/l
Prov 4. Biologiskt renat avloppsvatten + aktivt kol,		
2,5 g/l	TOC 12,9 mg/l	COD 36,0 mg/l

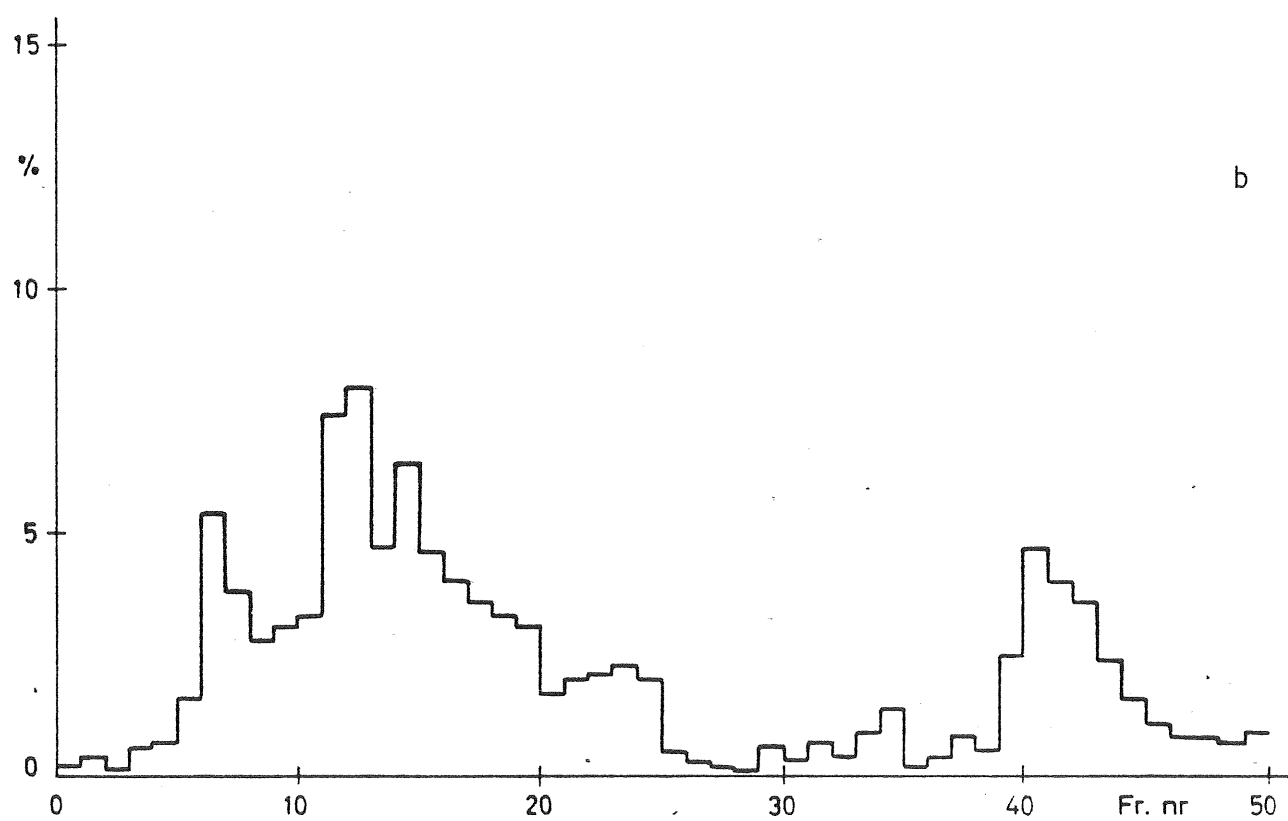
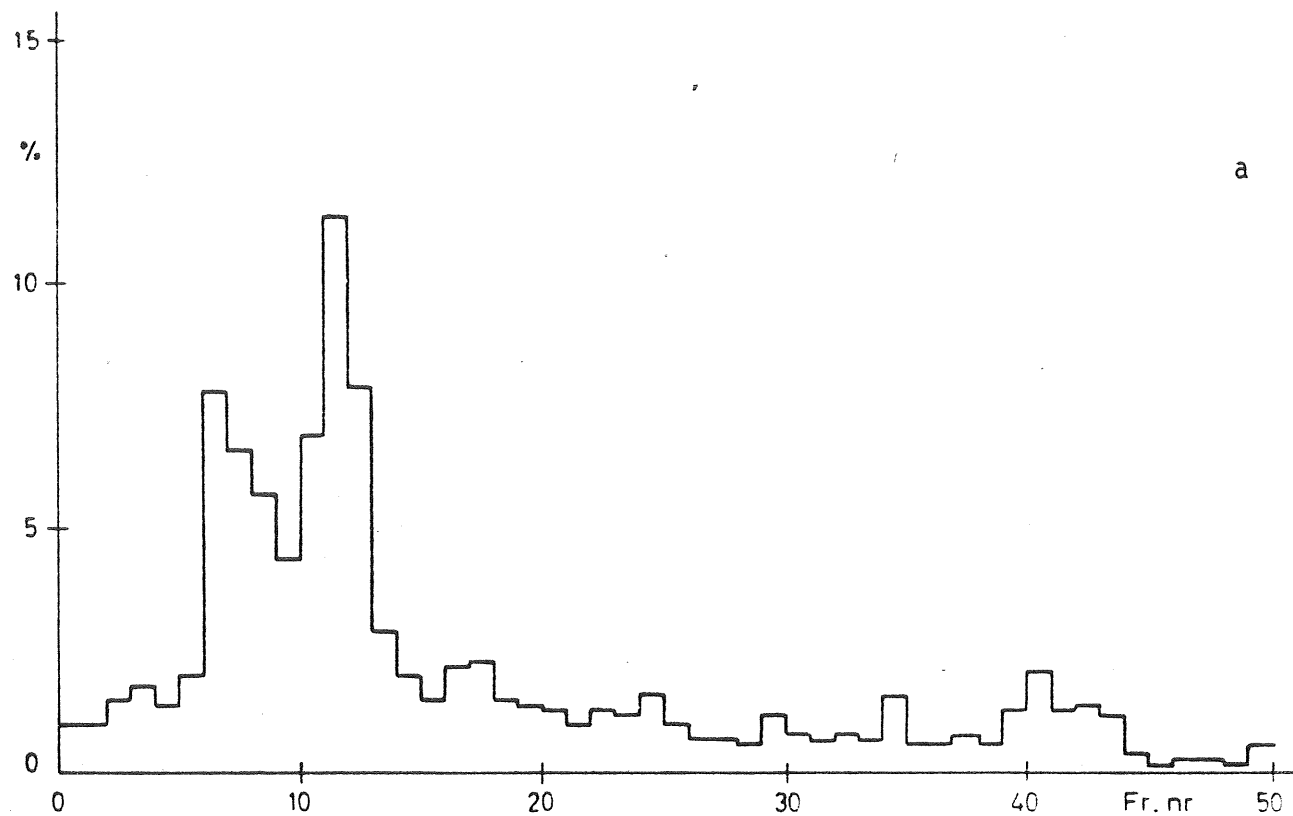


Fig 21. Gelkromatogram av avloppsvatten från laborieför-
sök. Aktivkolbehandling. Prov 1: Obehandlat avlopps-
vatten. a Fördelning av TOC. b Fördelning av E₂₅₄.

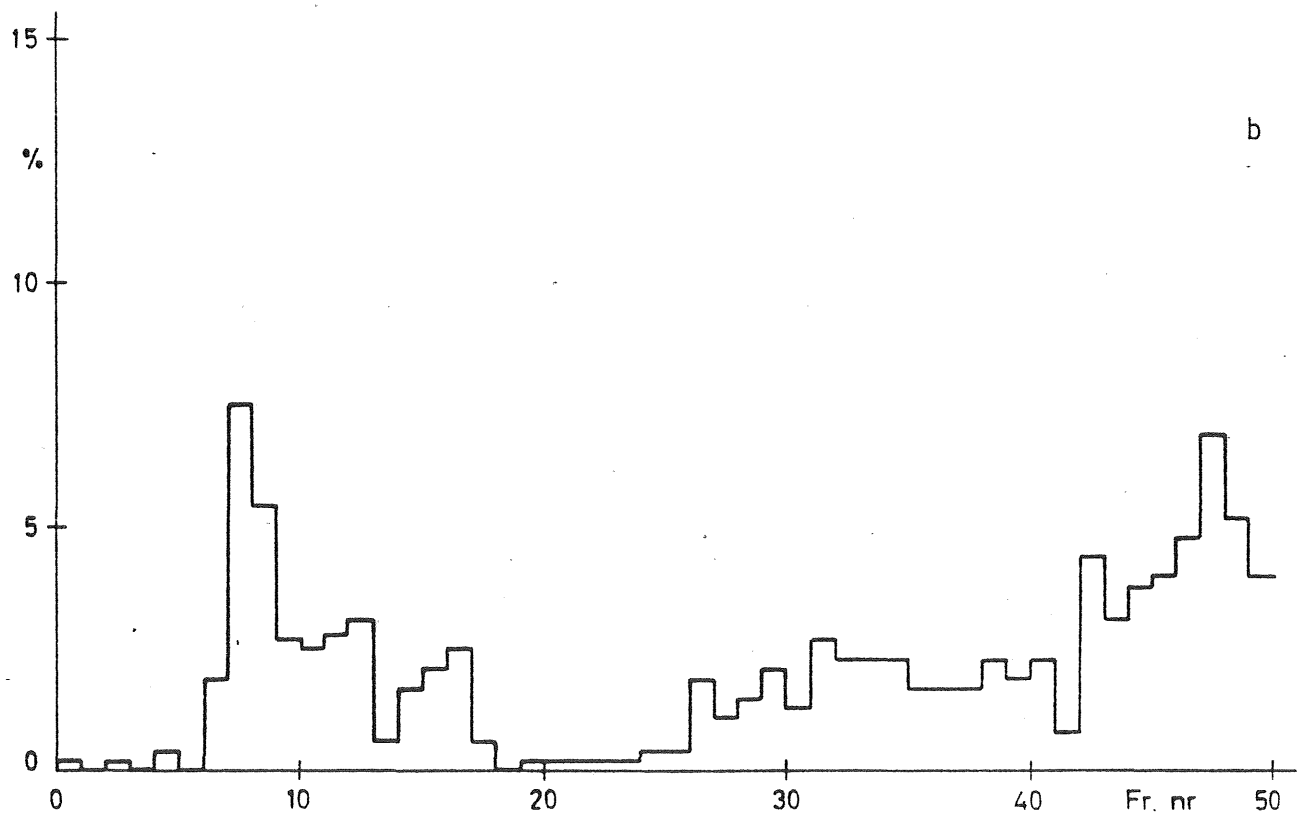
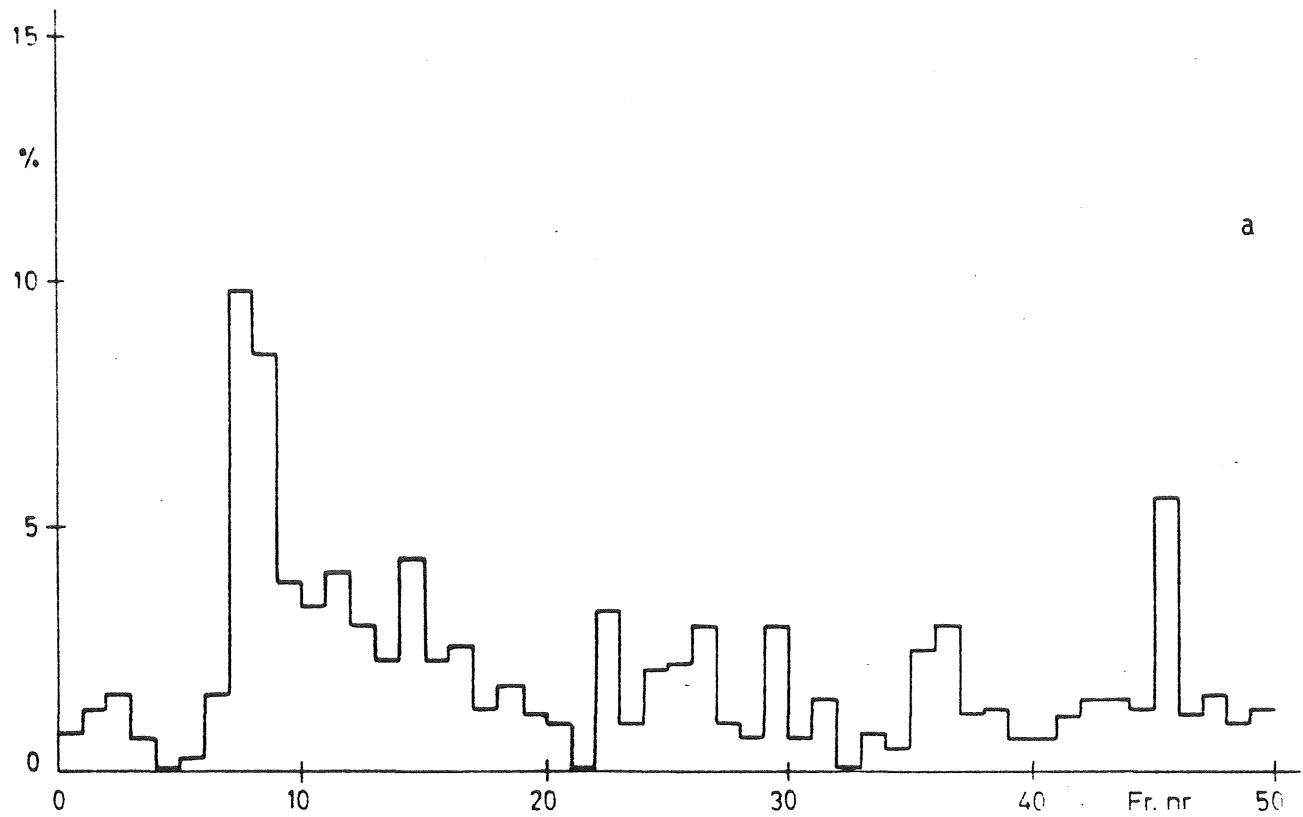


Fig 22. Gelkromatogram av avloppsvatten från laboratorieför-
sök. Aktivkolbehandling. Prov 2: Obehandlat avlopps-
vatten + aktivkol, 2,5 g/l. a Fördelning av TOC.
b Fördelning av E_{254} .

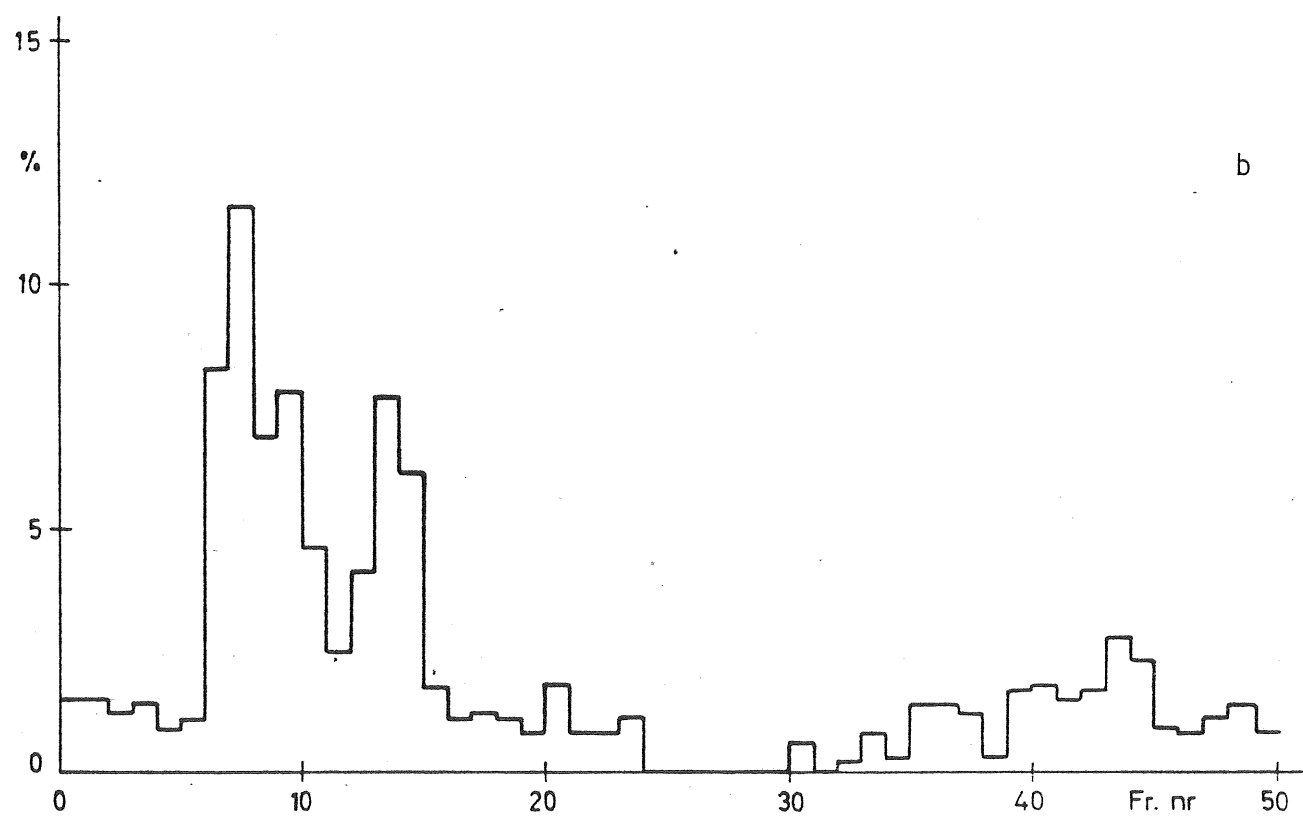
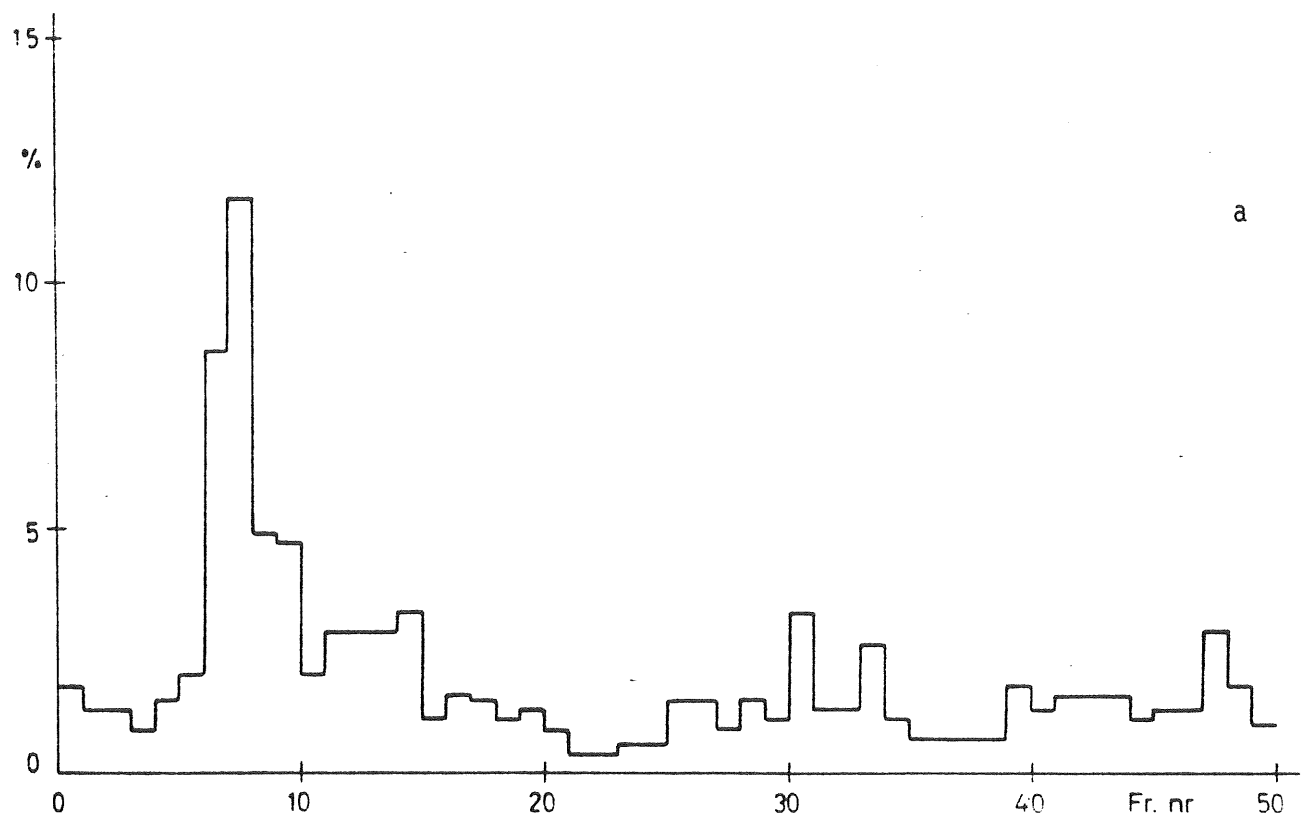


Fig 23. Gelkromatogram av avloppsvatten från laborieför-
sök. Aktivkolbehandling. Prov 3: Biologiskt renat
avloppsvatten. a Fördelning av TOC. b Fördelning av
 E_{254} .

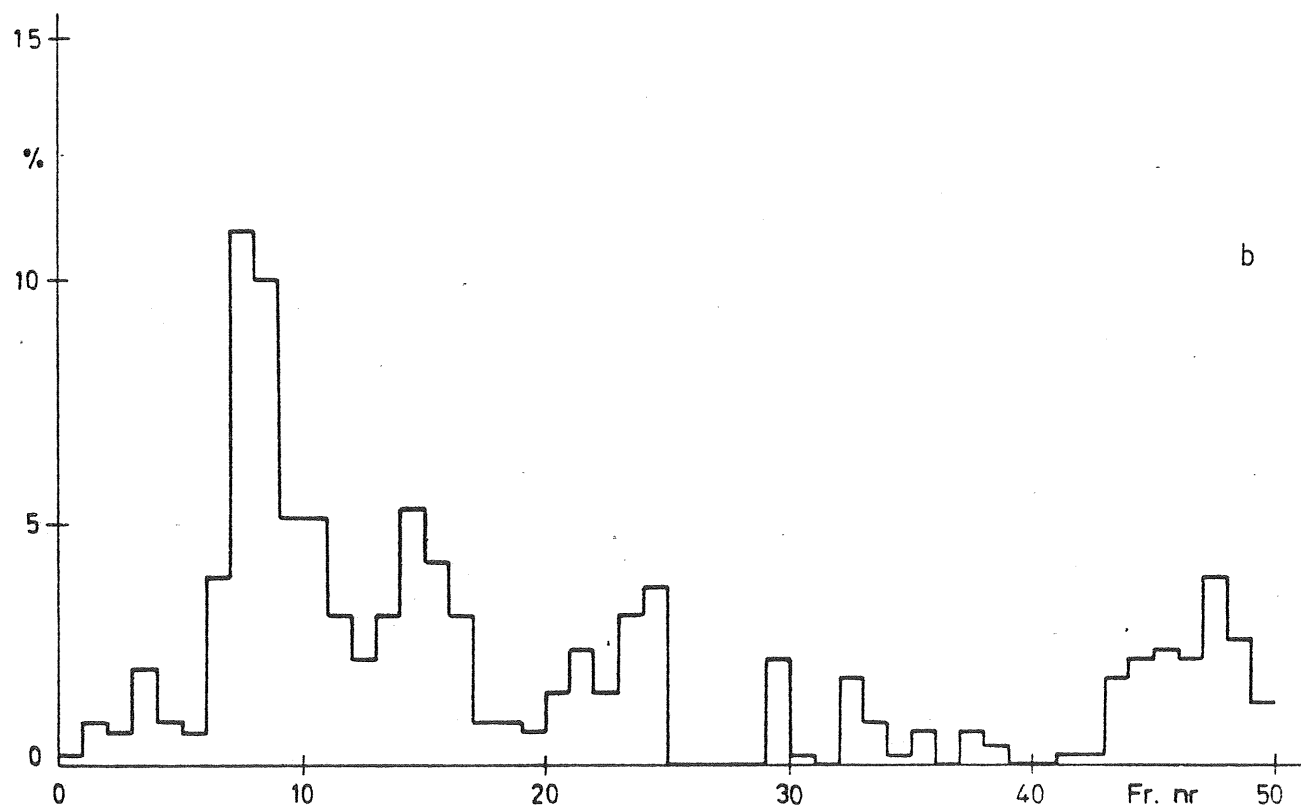
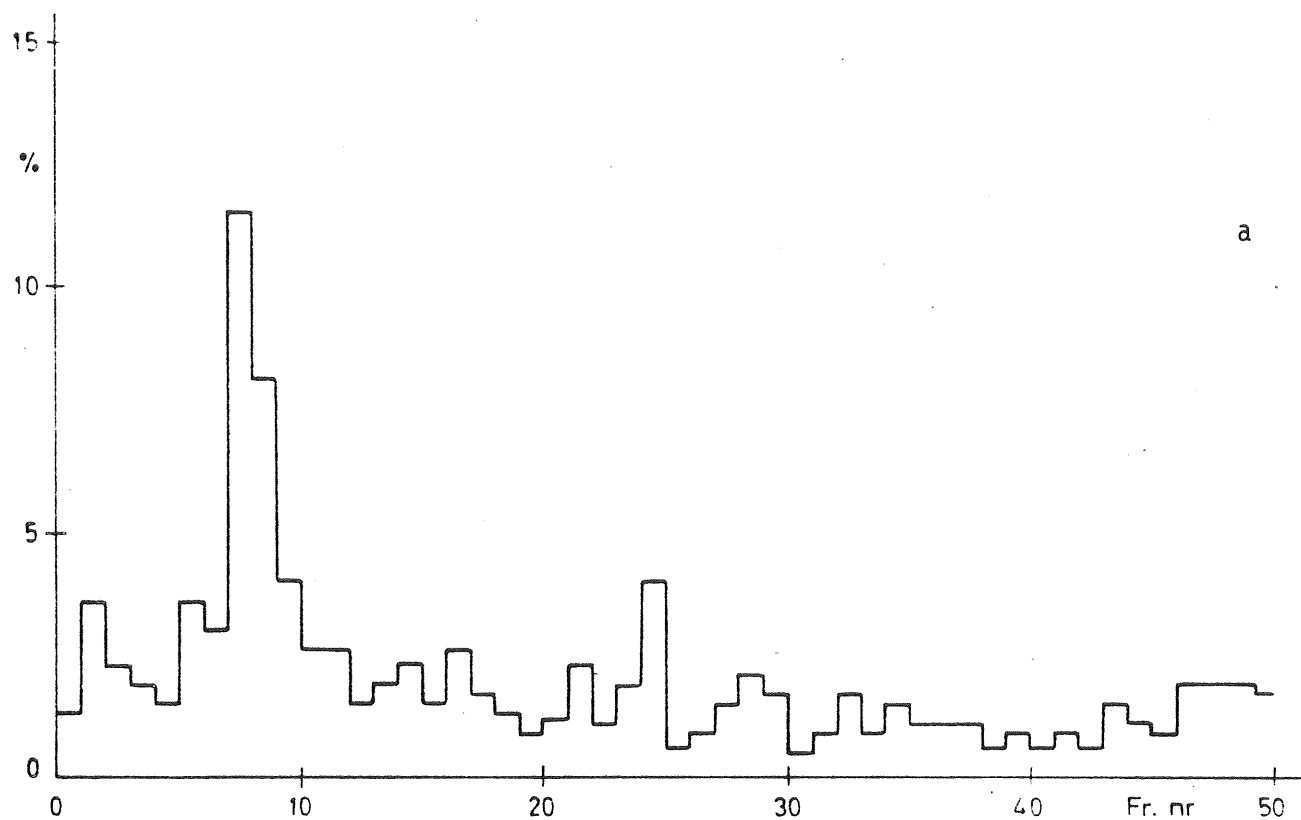


Fig 24. Gelkromatogram av avloppsvatten från laboratorieför-
sök. Aktivkolbehandling. Prov 4: Biologiskt renat
avloppsvatten + aktivkol, 2,5 g/l. a Fördelning av
TOC. b Fördelning av E_{254} .

Avloppsvattnet både före och efter aktivslambehandling, kännetecknades av att de organiska ämnena har återfunnits huvudsakligen i första elueringssteget, d v s i vatteneluatet. Tolkningen av erhållna resultat vid gelkromatografisk fraktionering var genomgående svår med avseende på fraktionerna i NH_4OH -eluatet. Huruvida dessa störningar kan tillskrivas själva aktivkolbehandlingen och eventuella urlakningseffekten kan med ledning av det begränsade försöksmaterialet inte avgöras.

Tolkningen av fraktionsfördelningen i vatteneluatet var däremot tämligen entydig och överensstämde väl med Tambo:s observationer. Mellanfraktionernas andel av TOC-halten reducerades kraftigt och samtidigt ökade den högmolekylära fraktionens andel betydligt. Det kunde konstateras att UV-adsorptionen i det totala vatteneluatet minskade signifikant även relaterat till motsvarande TOC-minskning (77,0 % resp 56,4 %).

Utgångsläget blev helt annorlunda vid adsorptionsförsöket med biologiskt renat avloppsvatten. Huvudparten av den låga TOC-halten utgörs av den relativt UV-intensiva, högmolekylära fraktionen. Denna fraktion är svårt adsorberbar på aktivt kol enligt Tambo:s hypotes. De starkt UV-sensitiva, men mängdmässigt obetydliga mellanfraktionerna minskar ytterligare genom aktivkoladsorption, huvudfraktionen blir däremot inte påverkad i nämnvärd omfattning. Den totala TOC-halten reduceras något genom adsorption och den består huvudsakligen av högmolekyära organiska ämnen.

Detta mycket begränsade undersökningsmaterial (sammanlagt 3 försöksserier med aktivtkoladsorption) tillåter inte att långtgående slutsatser dras. Det kan dock konstateras att olika grupper av organiska ämnen beter sig olika vid adsorption på aktivtkol. De viktigaste observationerna i dessa försök överensstämmer väl med de av Tambo rapporterade resultaten enligt vilka aktivtkolbehandlingen utgör ett komplement till aerob biologisk behandling med avseende på vissa specifika ämnesgrupper (UV-sensitiva resp icke UV-sensitiva), respektive till fällning och flockning (högmolekylära resp lågmolekylära).

Exempel på gelkromatografisk karakterisering av biologiskt behandlade kommunala avloppsvatten

Syftet med dessa avslutande undersökningar var att pröva metodens tillämpning i praktiken. Premissen därvid var att Tambo:s hypoteser kunde betraktas som verifierade. De aktuella avloppsvattenproverna togs i samband med det pågående SWEP-projektet och transporterades per tåg till laboratoriet. Transporttiderna var tämligen långa. Avloppsvattnen filtrerades direkt efter provtagningen för att så långt möjligt motverka förändringar under transporten, dessa var dock sannolikt ändå påtagliga och okalkylerbara. Detta gör att försöken bör betraktas endast som orienterande.

Gässlösa avloppsverk (Borås)

Avloppsvattenprov efter biobädd resp aktivslamprocess har undersökts. Den procentuella fördelningen av TOC-halt och UV-absorption visas i figurerna 25 - 26. Avloppsvattnet efter biobädden (TOC 31,14 mg/l) visar en dominerande (31,1 %) högmolekylär fraktion i vatteneluatet och en signifikant, men mindre fraktion (16,1 %) i ammoniumhydroxidfasen. Den första fraktionen har TOC/E₂₅₄-värdet 65, den andra fraktionen TOC/E₂₅₄-värdet 243. Enligt Tambo:s kriterier är förstnämnda biologiskt i det närmaste stabil, den andra, UV-insensitivare fraktionen biologiskt lätt nedbrytbar.

TOC-halten minskade efter aktivslamprocessen (20,5 mg/l). Huvudparten av denna TOC har återfunnits i ammoniumhydroxidfasen 66,6 %. Motsvarande andel efter biobädden vara bara 41,0 %. I vattenfasen förekom en högmolekylär fraktion (15,6 %) och en mindre 4,6 %) mellanfraktion. TOC/254-värdena var 65 resp 60, fraktionerna bedömdes således som biologiskt stabila. De dominerande fraktionerna i ammoniumhydroxidfasen visade däremot höga värden, TOC/E₂₅₄ på 124 resp 128. Detta är något märkvärdigt eftersom ammoniumhydroxidfraktionen rimligtvis skulle omfatta olika humussubstanser i första hand. Dessa naturliga ämnen är

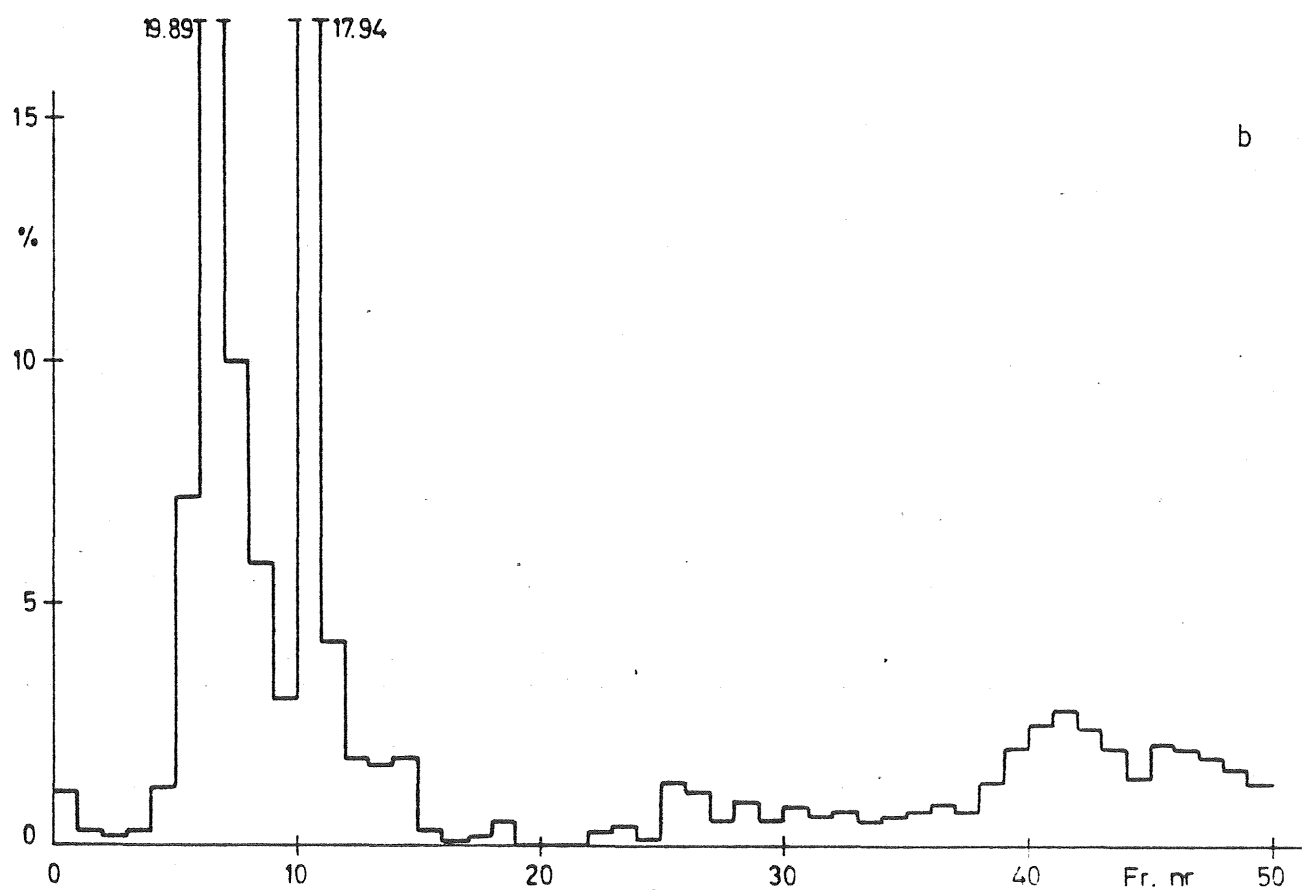
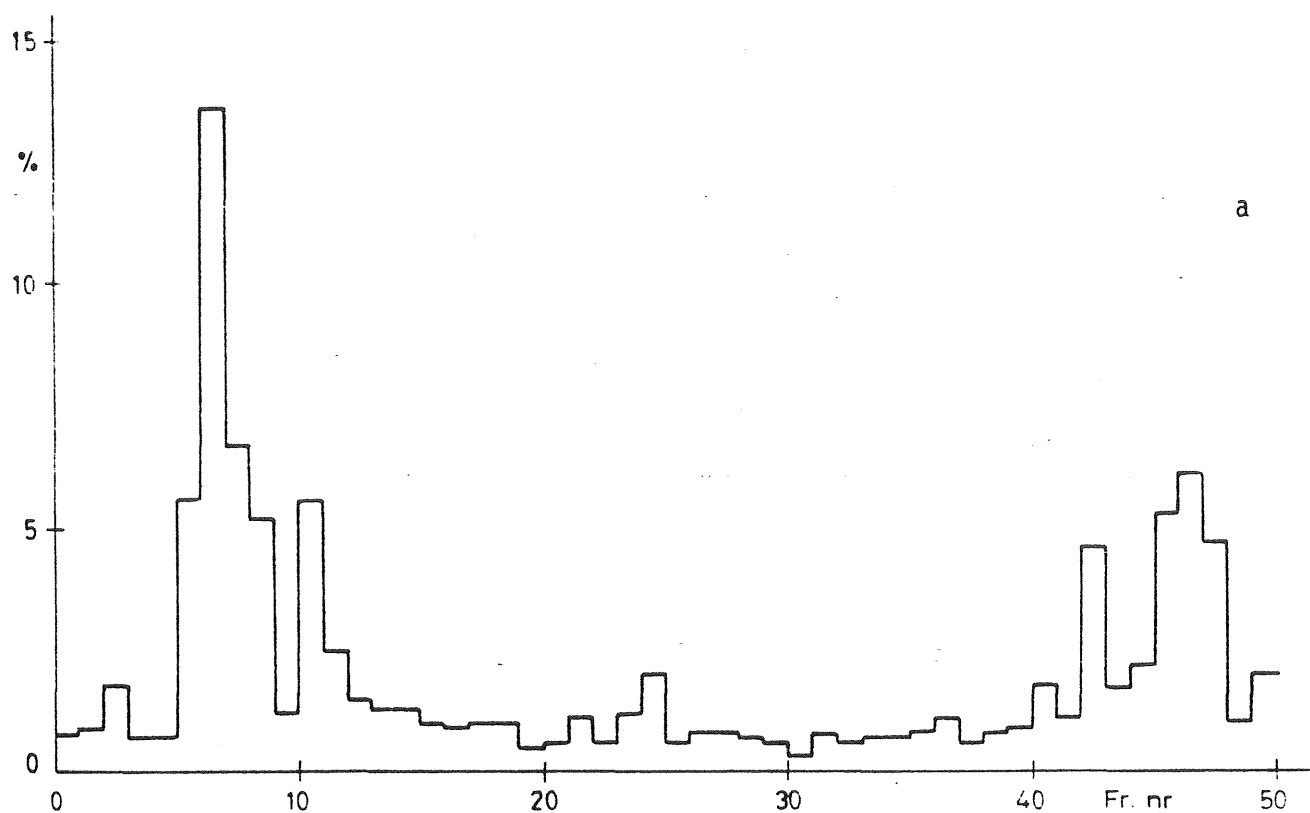


Fig 25. Gelkromatogram av avloppsvatten från avloppsreningsverket Gässlösa (Borås). Utgående avloppsvatten från biobädd. a Fördelning av TOC. b Fördelning av E_{254} .

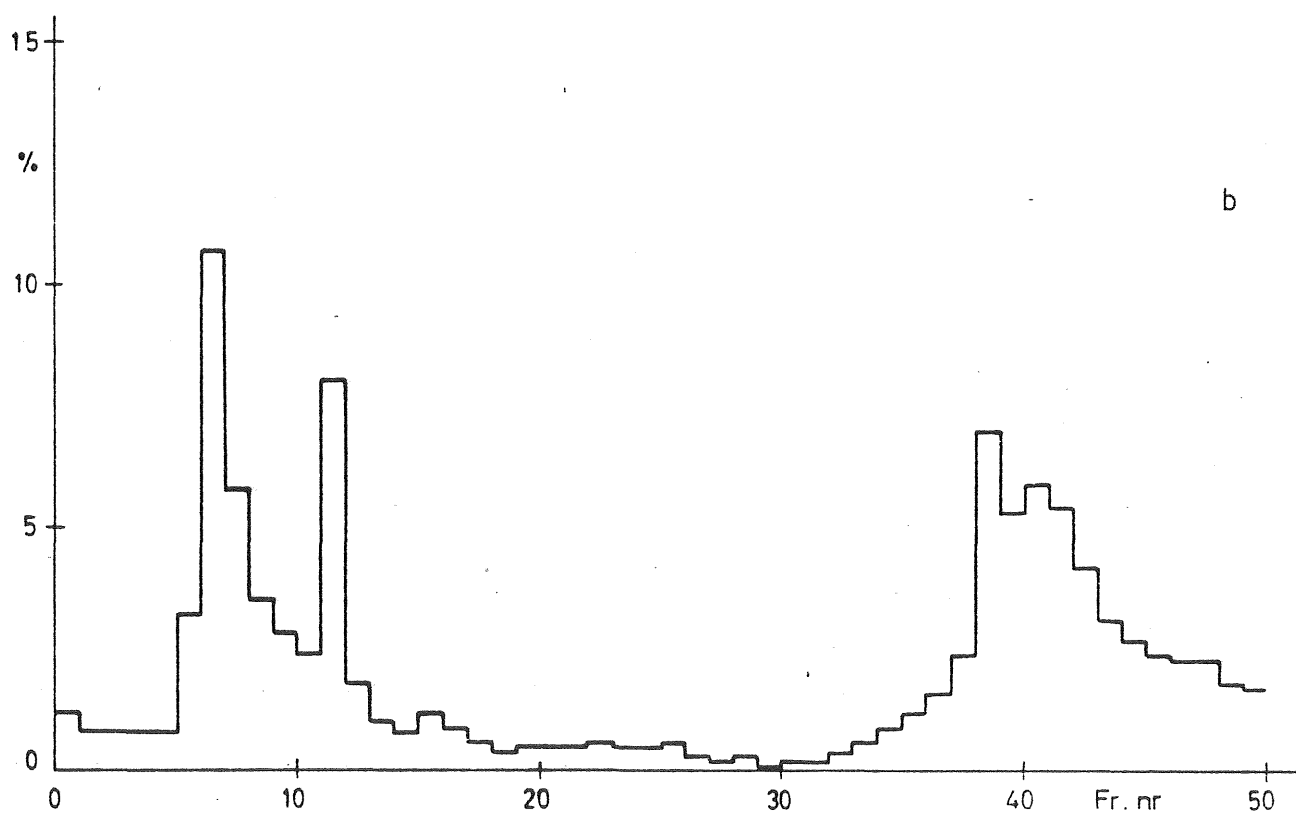
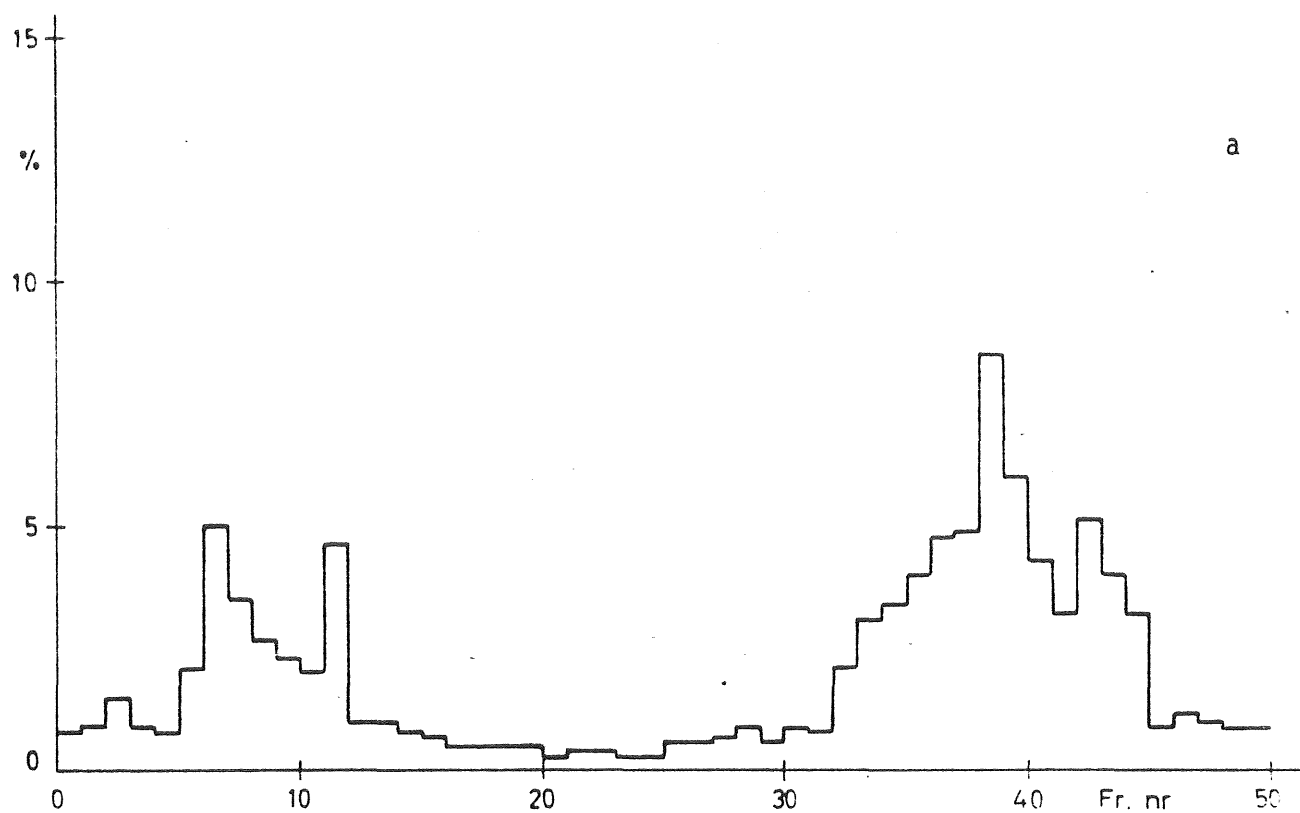


Fig 26. Gelkromatogram av avloppsvatten från avloppsreningsverket Gässlösa (Borås). Utgående avloppsvatten från aktivslamprocess. a Fördelning av TOC. b Fördelning av E_{254} .

nämligen, med undantag av fulvosyra, ej vattenlösliga, adsorberas lätt och är lösbara vid högre pH-värden. Å andra sidan anses dock dessa humusämnen som biologiskt stabila och enligt Tambos hypotes borde då TOC/E_{254} -kvoten vara låg.

De lågmolekylära fraktionerna med höga TOC/E_{254} -värden kan inte borttagas genom fällning med aluminiumsalter eller genom aktivkoladsorption, utan enbart i aeroba biologiska processer. Ett tänkbart alternativ i detta aktuella fall vore kemisk fällning med aluminiumsalter, varigenom den relativt dominerande högmolekylära och UV-insensitiva fraktionen kunde avlägsnas innan de besvärliga lågmolekylära fraktionerna har bildats.

Böxholm (Växjö)

Avloppsvattenprov efter behandling i biorotoranläggning har undersökts. Procentuell fördelning av DOC och E_{254} framställs i figur 27. Vatteneluatet domineras av den högmolekylära fraktionen, 20,3 % av den totala DOC-halten, med TOC/E_{254} -värdet 85. De lågmolekylära - och mellanfraktionerna, 7,4 resp 15,5 % har tämligen låga TOC/E_{254} -värden, vilket innebär att dessa kan avlägsnas vid eventuell aktivkolbehandling.

Ekeby (Eskilstuna)

Det biologiskt behandlade avloppsvattnet (aktivt slam) visar vid lågt totalt TOC-värde (7,70 mg/l) en fördelning av TOC resp av E_{254} vilken är jämnt fördelad mellan vatten- resp ammoniumhydroxideluaten. (Fig 28). De lågmolekylära fraktionerna i sistnämnda med TOC/E_{254} -värden 106 resp 119 kan anses vara enbart biologiskt nedbrytbara. Det totala DOC-värdet var lågt. Med hjälp av kemisk fällning kunde dock den högmolekylära och UV-intensiva fraktionen i vatteneluatet i det närmaste halveras.

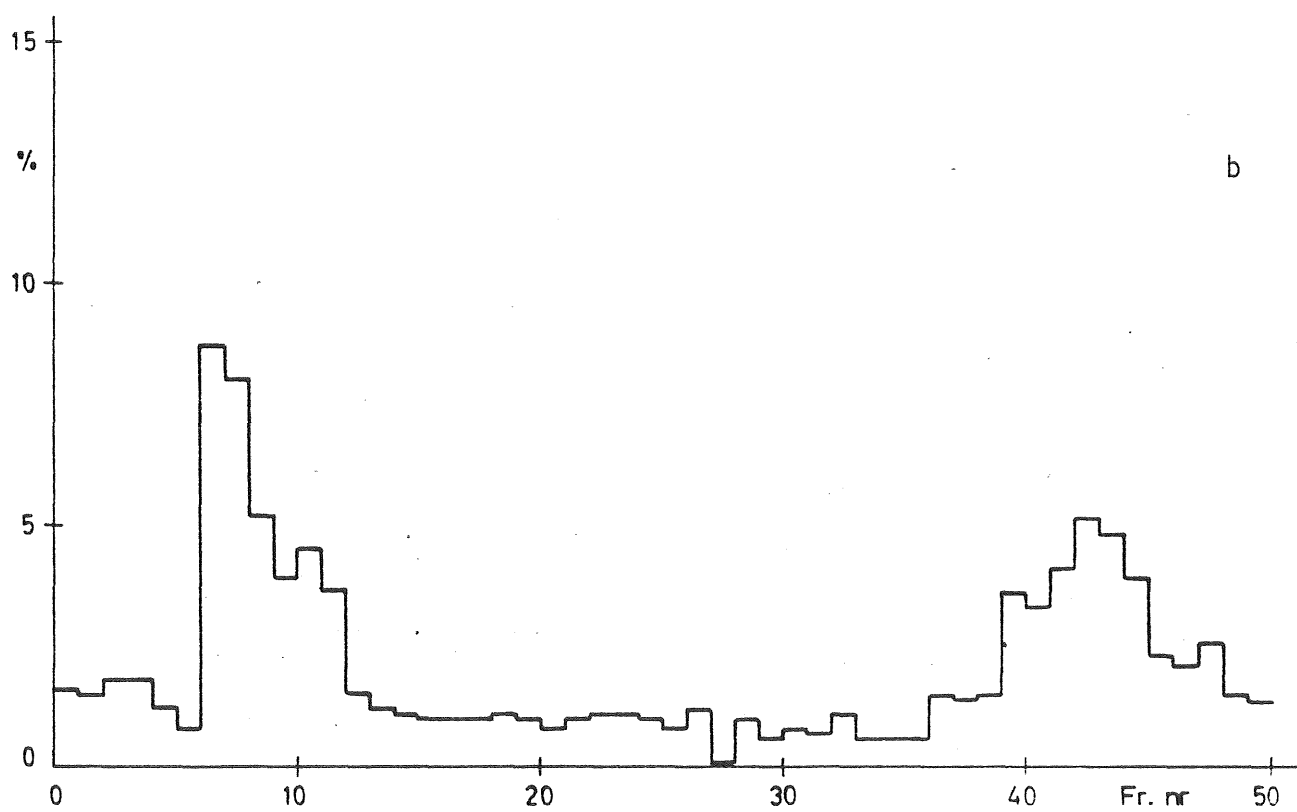
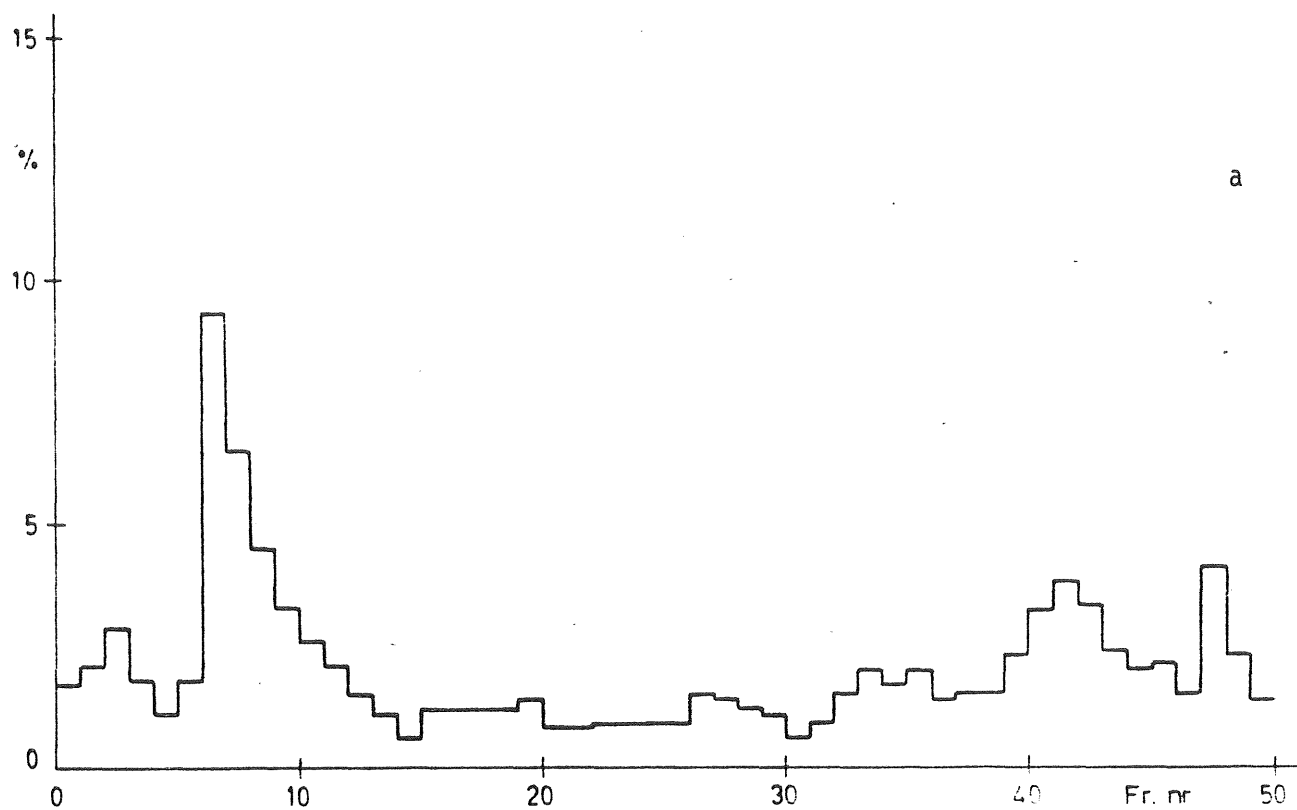


Fig 27. Gelkromatogram av avloppsvatten från avloppsreningsverket Böhholm (Växjö). Utgående avloppsvatten från biorotor. a Fördelning av TOC. b Fördelning av E₂₅₄.

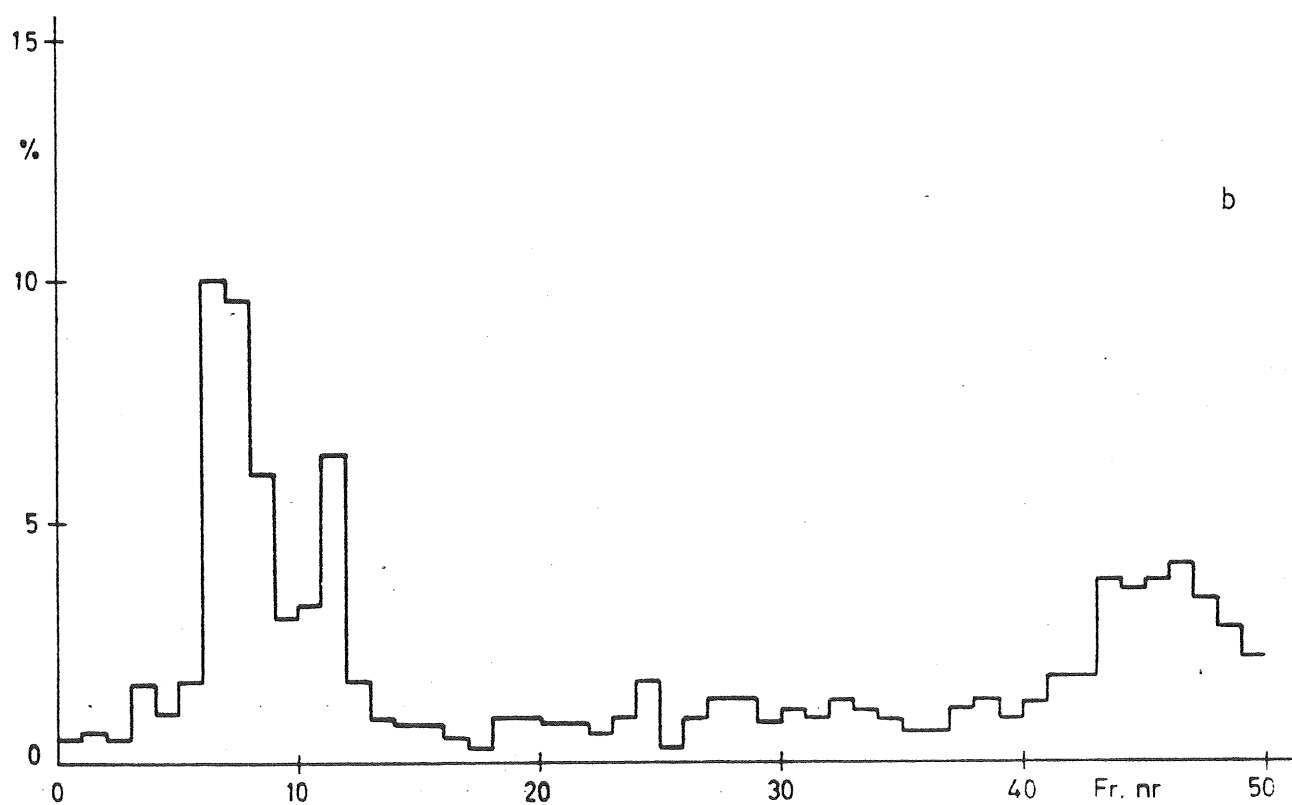
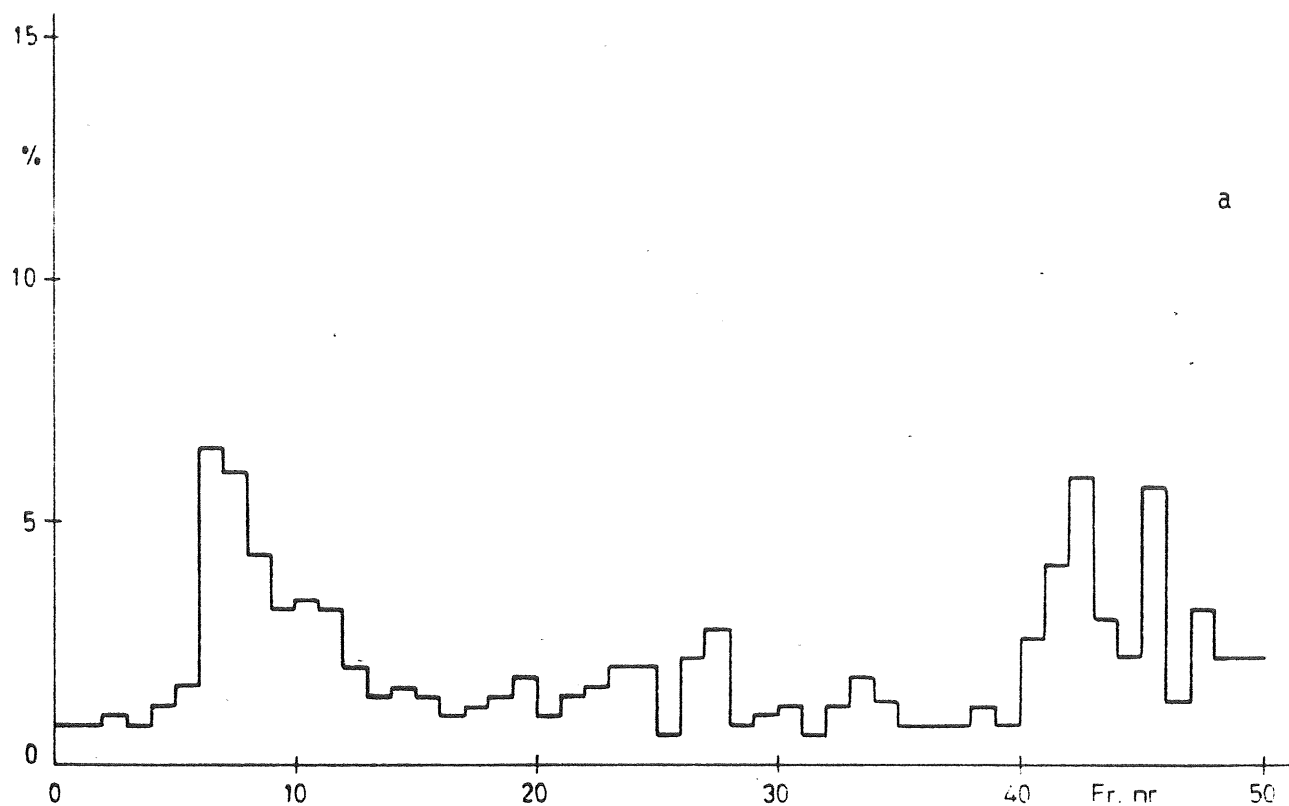


Fig 28. Gelkromatogram av avloppsvatten från avloppsreningsverket Ekeby (Eskilstuna). Utgående avloppsvatten från aktivslamprocess. a Fördelning av TOC. b Fördelning av E_{254} .

Ovanstående kommentarer bygger på hypoteser som ej är tillfredsställande styrkta. Om vi gör tankeexperimentet att hypoteserna är giltiga, då visar de ovanstående exemplen att det genom en mera strukturerad betraktelse av termen organiska ämnen öppnar sig helt nya möjligheter för bedömning t ex av avloppsvattens behandlingsbarhet.

Sammanfattning

Projektets huvudsakliga målsättning var att reproducera Tambo's arbeten om karakterisering av organiska substanser i olika typer av avloppsvatten, vidare att försöka generalisera giltigheten hos Tambo's empiriska ansatser. Denna primära målsättning uppnåddes åtminstone i sina väsentligaste drag. Det visade sig att den gelkromatografiska separationstekniken, även om den fortfarande inte var optimal, var tillämpbar för det undersökta problemområdet. De försöksresultat vilka erhöles kunde till stor del tolkas med Tambo's hypoteser. Detta innebar dock inte att riktigheten av denna tolkning kunde bevisas och generaliseras på ett även teoretiskt tillfredsställande sätt.

Nyckelfrågan var och är hur de organiska ämnena i avloppsvatten, men även i övriga s k naturliga vatten, är strukturerade. Betraktas dessa substanser som en blandning av diskreta, kvalitativt och kvantitativt definierbara ämnen, då lär en fortsatt utveckling inom separationstekniken automatiskt leda till en tillfredsställande karakterisering av denna substansblandning. Är däremot ämnena bakom de vanliga summaparametrarna i själva verket något slags aggregat av ett odefinierat antal organiska beståndsdelar, då utgör fraktioneringen ett delvis godtyckligt, "operativt" mellansteg på vägen till en någorlunda acceptabel beskrivning av detta system. Det finns vissa tecken i det redovisade försöksmaterialet som verkar stödja detta senare alternativ. I detta fall blir en vidareutveckling av den tillämpade separationstekniken nödvändig. Avgörande för karakteriseringen blir emellertid utvecklingen av ett antal lämpliga kvalitetsindex genom vilka de erhållna fraktionerna kan beskrivas strukturellt. Det traditionella mätetalet BOD ger praktiskt taget ingen strukturell upplysning. De olika praktiserade spektrala mätvärdena, som t ex UV-absorption vid lämpliga våglängder kan ge viss upplysning om molekylstrukturer, men de kan dock i regel inte användas för att identifiera och kvantifiera olika molekyler eller molekylgrupper inom en heterogen matrix.

Tyngdpunkten vid det fortsatta arbetet bör därför, vid sidan av förbättrad separationsteknik, vara att utforska ytterligare kvalitetsindex och därigenom förfina beskrivningen av olika strukturelement i den organiska matrisen. Sådana forskningsinsatser leder sannolikt inte till teknologiskt omedelbart utnyttjbar kunskapsbildning. På längre sikt är det emellertid nödvändigt för att kartlägga reaktionsmekanismerna vid en del vattentekniska processer vilka fortfarande utförs och utvärderas enbart på empiriska grundvalar.

Referenser

Daigger, G.T., Grady, C.P.L

A model for the bio-oxidation process based on product formation concepts.

Water Res. 11, 1049, (1977)

Determann, H.

Gelchromatographie.

Springer Verl., Berlin-Heidelberg-New York (1967)

Dunemann, L., Schwedt, G.

Zur Analytik von Elementbindungsformen in Bodenlösungen mit Gel-Chromatographie und chemischen Reaktionsdetektoren.

Z. Anal. Chem. 317, 394, (1984)

Van Steendern, R.A., Malherbe, A.

The molecular mass distribution of organic compounds in activated sludge plant effluent determined by means of gel permeation chromatography.

Water Res., 16, 745, (1982)

Tambo, N., Kamei, T.

Treatability evaluation of general organic matter Matrix conception and its application for a regional water and waste water system.

Water Res. 12, 931, (1978)

White, S.Ch.

Characteristics of soluble organic carbon in biological reactor effluents.

Diss., Clemson University, (1981).

