



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

MARKUS KOPPANEN
AKTIIVIHIIHILISUODATUS TALOUSVEDEN TUOTANNOSSA

Diplomityö

Tarkastajat: yliopisto-opettaja Marja
Palmroth & tohtorikoulutettava Outi
Kaarela
Tarkastajat ja aihe hyväksytyt
3. tammikuuta 2018

TIIVISTELMÄ

MARKUS KOPPANEN: Aktiivihiihliuodatus talousveden tuotannossa

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 59 sivua, 0 liitesivua

Heinäkuu 2018

Ympäristö- ja energiatekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Ympäristötekniikka

Tarkastajat: yliopisto-opettaja Marja Palmroth, tohtorikoulutettava Outi Kaarela

Avainsanat: aktiivihiihi, pintavesi, orgaaninen aines, talousvesi

Pintavedenkäsittelyprosessissa rakeinen aktiivihiihliuodatus poistaa veteen hajua ja ma-
kua aiheuttavia yhdisteitä, desinfioinnin haitallisia sivutuotteita ja niitä muodostavia yh-
disteitä sekä pienimolekyyliä orgaanisia yhdisteitä, jotka voivat aiheuttaa mikro-
bien kasvua vedenjakeluverkostoissa. Tässä tutkimuksessa vertailtiin Tampereen Veden
Ruskon pintavesilaitoksen kahteen aktiivihiihliuodattimeen vaihdettuja uusia kivihiihi-
pohjaisia rakeisia aktiivihiihiä A ja B. Tavoitteena oli selvittää kumpi aktiivihiihlistä sopisi
paremmin Ruskon pintavesilaitokselle määrittämällä niiden luonnon orgaanisen aineen
(NOM) poistotehokkuutta orgaanisen kokonaishiilen pitoisuuden (TOC), UV-absorbans-
sin (254 nm) ja biohajoavan liukoisen orgaanisen hiilen pitoisuuden (BDOC) avulla. Eri
kokoisten NOM-fraktioiden poistotehokkuutta mitattiin korkean erotuskyvyn kokoeks-
kluusiokromatografialla (HPSEC) sekä UV-detektorilla (254 nm) että orgaanisen hiilen
detektorilla (LC-OCD). Lisäksi HPSEC-UV₂₅₄:n hyödyllisyyttä pintavesilaitoksen veden
laadun seurannassa tarkasteltiin. Aktiivihiihliuodattimien käyttöönottohuuhtelun opti-
mointia selvitettiin mittaamalla aktiivihiihlistä A ja B liukenevan alumiinin ja fosforin pi-
toisuutta täyden mittakaavan aktiivihiihliuodattimien lisäksi ravistelu- ja kolonniko-
keissa.

Aktiivihiihi B poisti 256 vuorokauden aikana noin 38 % enemmän TOC:tä kuin aktiivihiihi
A, mutta toisaalta aktiivihiihi B oli noin 48 % kalliimpi kuin aktiivihiihi A. TOC-poisto-
tehokkuus oli 256 vuorokauden kuluttua aktiivihiihiltä A sisältävässä suodattimessa 7 % ja
aktiivihiihiltä B sisältävässä suodattimessa 15 %. Aktiivihiihien A läpi suodatetun veden
BDOC-pitoisuus vaihteli välillä 0,04–0,17 mg/L, kun taas aktiivihiihien B läpi suodatetun
veden BDOC-pitoisuus vaihteli välillä 0,02–0,11 mg/L, joten verkostokasvupotentiaalin
minimoimisen kannalta aktiivihiihi B oli parempi vaihtoehto. LC-OCD-menetelmällä mi-
tattuna aktiivihiihi B poisti humusaineita (~1000 g/mol) ja niiden hajoamistuotteita (300–
500 g/mol) vähintään 38 % tehokkaammin ja pienimolekyyllisiä neutraaleita yhdisteitä (<
350 g/mol) vähintään 37 % tehokkaammin kuin aktiivihiihi A. Ruskon pintavesilaitoksen
raakaveden humusaineiden ja niiden hajoamistuotteiden osuus liuenneesta orgaanisesta
hiilestä oli jopa 85 %, joten HPSEC-UV₂₅₄-menetelmää voidaan hyvin soveltaa humus-
pitoisen veden laadun seurannassa esimerkiksi vedenpuhdistusprosessia muunneltaessa.

Täyden mittakaavan liukoisuuskokeissa aktiivihiiheistä A liukeni kaksinkertainen määrä
alumiinia ja fosforia verrattuna aktiivihiiheen B. Ravistelu- ja kolonnikokeiden tuloksista
havaittiin alumiinia liukenevan enemmän aktiivihiiheistä, kun veden virtausnopeus oli kor-
keampi. Fosfori liukeni nopeasti (L/S-suhde < 40 L/kg) kolonnikokeissa ja ravisteluko-
keissa, mutta sen liukenemiseen virtauksen nopeudella ei havaittu vaikutusta. Käyttöö-
nottohuuhtelun optimointi vaatisi jatkotutkimuksia.

ABSTRACT

MARKUS KOPPANEN: Activated carbon filtration in drinking water production

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 59 pages, 0 Appendix pages

July 2018

Master's Degree Programme in Environmental and Energy Engineering

Major: Environmental Engineering

Examiner: University Teacher Marja Palmroth, Doctoral Student Outi Kaarela

Keywords: activated carbon, surface water, natural organic matter, drinking water

Granular activated carbon (GAC) filtration is used in surface water treatment to remove taste and odour compounds, disinfection by-products as well as their precursors and low-molecular weight organic compounds that can cause microbial growth in distribution systems. Two different virgin, coal-based GACs (A and B) were swapped into two full-scale filters at Tampere Waterworks, Rusko Water Treatment Plant. The main goal was to compare the natural organic matter (NOM) removal efficiencies of the GACs using parameters such as total organic carbon (TOC), UV-absorbance (254 nm) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC). The removal efficiency of different NOM fractions was determined by high-performance size exclusion chromatography (HPSEC) with UV-detector (254 nm) and organic carbon detector (LC-OCD). Usefulness of HPSEC-UV₂₅₄ for monitoring water quality in drinking water production was also studied. The optimization of the GAC prewashing procedure was investigated by aluminum and phosphorous leaching from full-scale filters in addition to batch leaching tests and an up-flow column leaching test.

GAC B removed approximately 38 % more TOC during 256 days of operations compared to GAC A. However, GAC B was approximately 48 % more expensive than GAC A. After 256 days of operation, TOC removal was 7 % for GAC A filter and 15 % for GAC B filter. BDOC concentration varied between 0,04–0,17 mg/L in GAC A effluent and between 0,02–0,11 mg/L in GAC B effluent, thus GAC B was more likely to minimize the microbial growth in distribution systems. Both GACs pores seemed to clog up with high-molecular weight humic substances over time that resulted in poorer removal efficiency of high-molecular weight compounds. Low molecular weight compounds that were possibly biodegradable were removed most efficiently during the study. LC-OCD results showed that GAC B removed humic substances (~1000 g/mol) and building blocks (300–500 g/mol) at least 38 % more efficiently than GAC A and low molecular weight neutrals (< 350 g/mol) at least 37 % more efficiently than GAC A. HPSEC-UV₂₅₄ seemed to be a useful method in Rusko when altering treatment process because the proportion of humic substances and building blocks was up to 85 % of the dissolved organic carbon in raw water.

Aluminum and phosphorous were leached from full-scale filter GAC A two times more than GAC B. Batch leaching tests and an up-flow column leaching test showed that aluminum was leached more from GAC when the flow rate of water was higher. Phosphorous was leached rapidly (L/S-ratio < 40 L/kg) but the flow rate of water seemed to have no effect on its leaching. The optimization of the GAC prewashing procedure in Rusko needs further studies.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö tehtiin yhteistyössä Tampereen Veden kanssa. Kiitän Maa- ja vesitekniikan tuki ry:tä sekä TTY:n tukisäätiötä diplomityön tekemiseen myönnettyistä apurahoista.

Haluan kiittää Tampereen Veden henkilökuntaa, erityisesti Riitta Kettusta, Sini Vuorista, Sinikka Vileniusta ja Jukka Pohjaa. Aivan erityinen kiitos myös työni tarkastajille Outi Kaarelalle ja Marja Palmrothille avusta, neuvoista ja kärsivällisyydestä. Lisäksi haluan kiittää taustalla häärinyttä Jukka Rintalaa avusta ja hyvistä ideoista.

Kokeellisessa osuudessa sain korvaamatonta apua TAMK:n opiskelijoilta Tuomas Putkiselta ja Suvi Aholalta. Kiitos teille. Kiitos myös Mari Honkaselle SEM-EDS-analyysistä.

Kiitän ystäviäni, äitiäni ja mummuani tuesta ja ymmärryksestä opiskelujen aikana. Lopuksi suurin kiitos vaimolleni Nannalle, joka sai minut luottamaan itseeni ja ylittämään itseni kerta toisensa jälkeen.

Tampereella, 26.07.2018

Markus Koppanen

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	ORGAANINEN AINES JA SEN KARAKTERISOINTIMENETELMÄT	3
2.1	Luonnon orgaaninen aines, NOM	3
2.2	NOM:n summaparametrit	4
2.3	Korkean erotuskyvyn kokoeksklusiokromatografia, HPSEC	6
3.	RAKEINEN AKTIIVIHIIILISUODATUS	8
3.1	Aktiivihiihi vedenpuhdistuksessa	8
3.2	Aktiivihiihen rakenne	9
3.3	Aktiivihiihisuodattimen poistotehokkuus	10
4.	KOKEELLINEN OSUUS.....	13
4.1	Ruskon pintavesilaitos.....	13
4.2	Ruskon aktiivihiihisuodattimet	14
4.3	Aktiivihiihen näytteenotto ja analyysit	15
4.3.1	Ravistelu- ja kolonnikokeet käyttämättömälle aktiivihiihelle	15
4.3.2	Pyyhkäisyelektronimikroskopia (SEM) ja energiadiispersiivinen alkuaineanalyysointilaite (EDS).....	16
4.3.3	Jodiluku ja tiheys	17
4.3.4	Adenosiinitrifosfaatti, ATP	18
4.4	Vesinäytteiden näytteenotto ja analyysit.....	18
4.4.1	NOM:n summaparametrit	19
4.4.2	NOM:n molekyylikokojakauman selvittäminen HPSEC- menetelmällä	20
4.4.3	Alumiini-, fosfori-, rauta- ja mangaanipitoisuus.....	21
5.	TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU.....	22
5.1	Alumiinin, raudan, mangaanin ja fosforin liukeneminen aktiivihiihlestä.....	22
5.1.1	Täyden mittakaavan kokeet	22
5.1.2	Laboratoriokokeet	25
5.1.3	Aktiivihiihen pintarakenne ja koostumus	30
5.2	Aktiivihiihen tiheys ja adsorptiokapasiteetti	32
5.3	Biologinen toiminta aktiivihiihessä ja verkostokasvupotentiaali.....	34
5.4	Aktiivihiihen NOM:n poistotehokkuus.....	37
5.5	NOM:n kokojakauman selvittäminen HPSEC-menetelmällä	42
5.5.1	Raakaveden NOM sekä flotaation, klooridioksidilisäyksen ja hiekkasuodatuksen vaikutus siihen	42
5.5.2	Aktiivihiihisuodatuksen vaikutus NOM:n molekyylifraktioihin	47
6.	JOHTOPÄÄTÖKSET	52
	LÄHTEET.....	54

LYHENTEET JA MERKINNÄT

AC	aktiivihiili (engl. <i>activated carbon</i>)
AOC	assimiloituva orgaaninen hiili (engl. <i>assimilable organic carbon</i>)
ATP	adenosiinitrifosfaatti
BAC	biologinen aktiivihiili (engl. <i>biological activated carbon</i>)
BB	humusaineiden hajoamistuotteet (engl. <i>building blocks</i>)
BDOC	biohajoava liukoinen orgaaninen hiili (engl. <i>biodegradable dissolved organic carbon</i>)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BOM	biohajoava orgaaninen aines (engl. <i>biodegradable organic matter</i>)
BP	biopolymeerit (engl. <i>biopolymers</i>)
DBP	desinfioinnin sivutuote (engl. <i>disinfection by-product</i>)
DOC	liukoinen orgaaninen hiili (engl. <i>dissolved organic carbon</i>)
EBCT	kontaktiaika (engl. <i>empty bed contact time</i>)
EDS	energiadiispersiivinen alkuaineanalysaattori (engl. <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EPS	solunulkoiset polymeeriset aineet (engl. <i>extracellular polymeric substances</i>)
GAC	rakeinen aktiivihiili (engl. <i>granular activated carbon</i>)
HS	humusaineet (engl. <i>humic substances</i>)
HPLC	korkean erotuskyvyn nestekromatografia (engl. <i>high performance liquid chromatography</i>)
HPSEC	korkean erotuskyvyn nestekromatografia kokoeksklusiokolonilla (engl. <i>high performance liquid chromatography size exclusion column</i>)
LC-OCD	nestekromatografia orgaanisen hiilen detektorilla (engl. <i>liquid chromatography – organic carbon detection</i>)
LMWA	pienimolekyyylimassaiset hapot (engl. <i>low molecular weight acids</i>)
LMWN	pienimolekyyylimassaiset neutraalit yhdisteet (engl. <i>low molecular weight neutrals</i>)
L/S-suhde	nesteen ja kuiva-aineen suhde (engl. <i>liquid-solid ratio</i>)
NOM	luonnon orgaaninen aines (engl. <i>natural organic matter</i>)
OCD	orgaanisen hiilen detektori (engl. <i>organic carbon detector</i>)
PAC	jauhemainen aktiivihiili (engl. <i>powdered activated carbon</i>)
POC	partikkelimuotoinen orgaaninen hiili (engl. <i>particulate organic carbon</i>)
RLU	suhteellisten valoyksiköiden määrä (engl. <i>relative light units</i>)
RPM	kierrosta minuutissa (engl. <i>revolutions per minute</i>)
SEC	kokoeksklusiokromatografia (engl. <i>size exclusion chromatography</i>)
SEM	pyyhkäisyelektronimikroskopia (engl. <i>scanning electron microscopy</i>)
TOC	orgaaninen kokonaishiili (engl. <i>total organic carbon</i>)
UVD	ultraviolettivalo-detektori (engl. <i>ultraviolet detector</i>)
UV-Vis	ultraviolettivalo–näkyvä valo (engl. <i>ultraviolet–visible light</i>)
UV ₂₅₄	aallonpituuden 254 nm absorbanssi

1. JOHDANTO

Suomessa noin 60 % talousvedestä tuotetaan pohjavedestä, mutta pintavesien käyttö talousveden lähteenä on yleistä erityisesti suurimmissa kaupungeissa. Tämä johtuu väestönkasvusta ja kaupungistumisesta eli väestön keskittymisestä kaupunkeihin, jolloin kaupungin vedenkulutuksen ja -laadun varmistamiseksi on hyödynnettävä useampia raakavesilähteitä (Jokela et al. 2017; Kløve et al. 2017). Pintavesien laatu, erityisesti ympäristökuormituksen osalta, on parantunut viime vuosina (Jokela et al. 2017). Toisaalta vesistöjen luonnon orgaanisen aineksen (NOM, engl. *natural organic matter*) pitoisuuksien on havaittu kasvavan ja sen on arvioitu olevan seurausta ilmastonmuutoksen aiheuttamista muutoksista, kuten vuotuisen sademäärän kasvusta (Eikebrokk et al. 2004; Jokela et al. 2017)

Luonnon orgaanista ainesta muodostuu eloperäisen aineen hajotessa sekä eliöiden aineenvaihduntatuotteina. Suomessa erityisesti kostea ja viileä ilmasto edesauttaa orgaanisen aineksen muodostumista maaperään, josta NOM kulkeutuu valumavesien mukana vesistöihin. Tästä syystä Suomen vesistöissä on tyypillisesti paljon luonnon orgaanista ainesta ja sen poistamista pidetään talousvedenpuhdistuksen keskeisimpinä tavoitteina Suomessa. (Rantakari 2010; Jokela et al. 2017)

NOM vaikuttaa erityisesti talousveden puhdistustehokkuuteen sekä talousveden laatuun (Matilainen & Sillanpää 2010; Baghoth et al. 2011; Velten et al. 2011). NOM käsiteltävässä vedessä voi lisätä vedenpuhdistusprosessissa koagulaatio-, desinfiointi- ja hapetuskemikaalien kulutusta (Velten et al. 2011), mutta se voi myös vaikuttaa heikentävästi aktiivihiihluodatuksen ja kalvosuodatuksen poistotehokkuuteen (Baghoth et al. 2011). NOM voi aiheuttaa vedessä väri-, haju- ja makuhaittoja, haitallisten desinfiointin sivutuotteiden (DBP, engl. *disinfection by-products*) muodostumista sekä biofilmin kasvua vedenjakeluverkostoissa (Leenheer & Croué 2003; Matilainen & Sillanpää 2010; Edzwald & Tobiason 2011). Lisäksi metallit voivat muodostaa kompleksiyhdisteitä NOM:n kanssa, jolloin metallien liukoisuus veteen kasvaa (Frimmel 1998; Edzwald & Tobiason 2011).

Pintavedenpuhdistusprosessissa koagulaatio-flokkulaatiota seuraa tyypillisesti selkeytys ja suodatus (Matilainen et al. 2011). Koagulaatio-flokkulaatiossa veden partikkelien pintavarausta muutetaan kemikaaleilla siten, että partikkelit kerääntyvät yhteen suuremmiksi lautoiksi eli flokeiksi (Davis 2010). Koagulaatio-flokkulaatio poistaa pintavedestä lähinnä suurimolekyylimassaisempia NOM-fraktioita, kuten humus- ja fulvohappoja (Sharp et al. 2006a; Sharp et al. 2006b). Kuitenkin rakeisella aktiivihiihluodatuksella voidaan puolestaan poistaa pintavedestä muun muassa hajua ja makua aiheuttavia yhdisteitä,

desinfiointin sivutuotteita, mutta myös desinfiointissa/hapetuksessa syntyviä pienimolekyylimassaisia ja biohajoavia NOM-fraktioita, jotka voivat aiheuttaa verkostokasvua vesijohtoverkostoissa (Velten et al. 2007; Iriarte-Velasco et al. 2008).

Tässä diplomityössä tutkittiin Tampereen Veden Ruskon pintavedenkäsittelylaitoksen kahta aktiivihiihluodattinta, joihin oli vaihdettu uudet, eri valmistajien aktiivihiihet elokuussa 2017. Tavoitteena oli selvittää kumman valmistajan aktiivihiihi sopisi paremmin Ruskon pintavedenkäsittelylaitoksen käyttöön vertailemalla erityisesti aktiivihiihien NOM-poistotehokkuutta. Lisäksi tutkittiin korkean erotuskyvyn kokoeksklusiokromatografian (HPSEC, engl. *high performance size exclusion chromatography*) hyödyllisyyttä pintavesilaitoksen käyttötarkkailussa sekä aktiivihiihluodattimien käyttöönottohuuhtelun optimointia ravistelu- ja kolonnikoikeilla.

Toisessa ja kolmannessa luvussa on esitetty työn teoreettinen osuus. Toinen luku käsittelee luonnon orgaanista ainesta ja sen karakterisointimenetelmiä. Kolmas luku keskittyy rakeisen aktiivihiihluodattimen rakenteeseen ja adsorptio-ominaisuuksiin sekä täyden mittakaavan aktiivihiihluodattimissa poistotehokkuuteen vaikuttaviin tekijöihin. Ruskon pintavedenkäsittelylaitoksen prosessi ja työn kokeellinen osuus on kuvattu luvussa neljä. Luvussa viisi on esitetty tulokset ja niiden tarkastelu. Työn johtopäätökset on käsitelty luvussa kuusi.

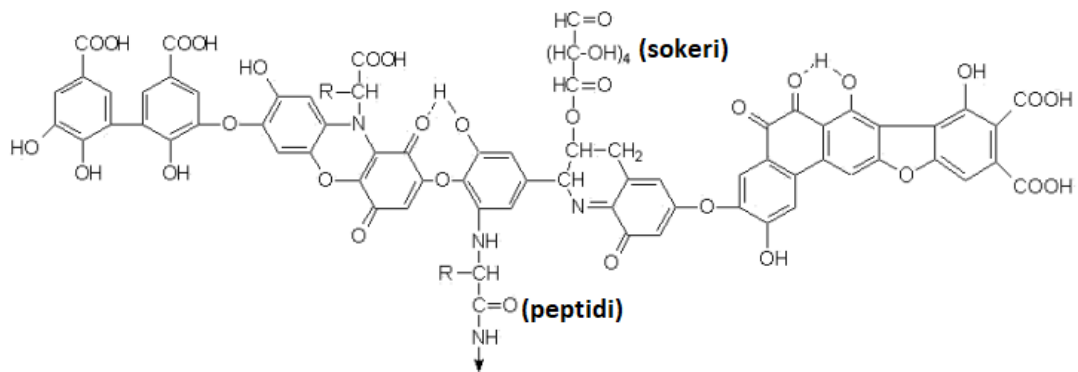
2. ORGAANINEN AINES JA SEN KARAKTERISOINTIMENETELMÄT

2.1 Luonnon orgaaninen aines, NOM

Vesistöjen sisältämä NOM voidaan jakaa autoktoniseen (engl. *autochthonous*) ja alloktoniseen (engl. *allochthonous*) orgaaniseen ainekseen. Autoktonisella orgaanisella aineksella tarkoitetaan vesistössä itsessään syntynyttä orgaanista ainesta, kuten vesistön eliöiden aineenvaihdunta- ja hajoamisprosesseissa muodostuvaa orgaanista ainesta. Sitä vastoin alloktoninen orgaaninen aines on muodostunut vesistön ulkopuolella ja kulkeutunut vesistöön valuma-alueilta esimerkiksi sateiden mukana. (Edzwald & Tobiason 2011)

NOM voidaan jakaa myös humusaineisiin ja ei-humusaineisiin (McDonald et al. 2004; Edzwald & Tobiason 2011). Humusaineita eli humus- ja fulvohappoja sekä humiineita muodostuu eläinten- ja kasviaineksen hajoamisreaktioissa (McDonald et al. 2004). Humusaineet kulkeutuvat tyypillisesti vesistöihin alloktonisesti (Edzwald & Tobiason 2011). Ei-humusaineet, kuten hiilihydraatit, polysakkaridit, proteiinit, aminohapot ja rasvahapot ovat usein autoktonisia sekä biohajoavampia kuin humusaineet (Leenheer & Croué 2003; Edzwald & Tobiason 2011).

Humushapot määritellään humusaineiden fraktioksi, joka ei liukene veteen, kun pH on alle 2. Sitä vastoin fulvohapot liukenevat veteen riippumatta veden pH-arvosta. Humiinit eivät liukene veteen missään pH-arvossa. (McDonald et al. 2004) Humushappojen molekyylimassan on arvioitu vaihtelevan vesistöissä välillä 1500–5000 g/mol ja maaperässä jopa välillä 50 000 – 500 000 g/mol. Humushapot ovat tyypillisesti molekyylimassaltaan suurempia kuin fulvohapot (McDonald et al. 2004; Edzwald & Tobiason 2011). Veden humushapolle ehdotettu rakenne on esitetty kuvassa 2.1, josta nähdään, että humushapon rakenne on hyvin aromaattinen ja se sisältää paljon karboksyylihappo- ja fenoliryhmiä (Edzwald & Tobiason 2011).



Kuva 2.1. Veden humushapon hypoteettinen rakenne (muokattu Stevenson 1982)

Sitä vastoin fulvohappojen molekyyli­massan on arvioitu vesistöissä vaihtelevan välillä 600–1000 g/mol ja maaperässä välillä 1000–5000 g/mol. (McDonald et al. 2004) Fulvohapot eivät ole yhtä aromaattisia kuin humushapot (Edzwald & Tobiason 2011). Vesistöissä on todennäköisesti enemmän fulvohappoja kuin humushappoja johtuen niiden korkeammasta vesiliukoisuudesta (Edzwald & Tobiason 2011; Kozyatnyk et al. 2013).

2.2 NOM:n summaparametrit

Veden orgaanista kokonaishiilipitoisuutta (TOC, engl. *total organic carbon*) käytetään usein synonyyminä veden NOM-pitoisuudesta. TOC voidaan jakaa liuenneeseen orgaaniseen hiileen (DOC, engl. *dissolved organic carbon*) ja partikkelimuotoiseen orgaaniseen hiileen (POC, engl. *particulate organic carbon*). DOC on orgaanisen kokonaishiilen fraktio, joka suodattuu 0,45 µm suodat­timen läpi ja POC on orgaanisen kokonaishiilen fraktio, joka ei läpäise 0,45 µm suodatinta. (Leenheer & Croué 2003; Edzwald & Tobiason 2011) Kuitenkin 0,45 µm suodat­timen voivat läpäistä myös suodat­timen huokos­koko­a pienemmät orgaaniset kolloidit, joten DOC ei välttämättä todellisuudessa kuvaa pelkästään liuen­nutta orgaanista hiilipitoisuutta (Edzwald & Tobiason 2011). TOC ja DOC ovat käyttökelpoisimpia parametrejä, kun halutaan tutkia veden NOM-pitoisuutta eikä NOM:n laatua. Esimerkiksi vedenpuhdistamon prosessien NOM-poistotehokkuuden tutkimiseen TOC ja DOC ovat erinomaisia parametrejä. TOC/DOC määritetään vedestä TOC-analysaattorilla, joka hapettaa vesinäytteen esimerkiksi polttamalla, säteilyttämällä tai muulla hapettimella ja reaktiossa syntyvä hiilidioksidi mitataan esimerkiksi infrapunaspektrometrillä. (Matilainen et al. 2011)

Humusaineiden on havaittu kattavan 50–75 % vesistöjen DOC-pitoisuudesta (McDonald et al. 2004). POC sisältää virukset, bakteerit, levät sekä muut orgaaniset kokoluokaltaan yli 30 000 g/mol yhdisteet (Edzwald & Tobiason 2011; van der Kooij et al. 2015). POC-pitoisuus on usein vain yksittäisiä prosentteja pintavesien TOC-pitoisuudesta ja sen on todettu aiheutuvan levistä erityisesti pintavesissä. Kuitenkin rehevöityneissä järvissä

POC-pitoisuus voi olla jopa 10 % TOC-pitoisuudesta. (Edzwald & Tobiason 2011) Vesistöjen DOC- ja POC-pitoisuuksiin voivat vaikuttaa myös vuodenaikavaihtelut, kuten lumen sulamisen ja rankkasateiden aiheuttamat valuntapiikit, leväkukinnot sekä lämpötila (Leenheer & Croué 2003; van der Kooij et al. 2015). Suomalaisilla pintavesilaitoksilla TOC-pitoisuus on vaihdellut raakavesissä välillä 5–15 mg/L ja talousvesissä välillä 2–6 mg/L (Valvira 2018).

Osa NOM:stä on biohajoavaa orgaanista ainesta (BOM, engl. *biodegradable organic matter*), jota mikrobit voivat käyttää energian ja hiilen lähteenään (Volk et al. 2000). BOM voi talousvedessä aiheuttaa mikrobien verkostokasvua. Lisäksi BOM liitetään myös DBP-yhdisteiden muodostumiseen ja desinfiointikemikaalien suurempaan kulutukseen vedenpuhdistusprosessissa. (Volk et al. 2000; Escobar & Randall 2001; Liao et al. 2015) BOM voidaan määrittää biohajoavana liukoisena orgaanisena hiilenä (BDOC, engl. *biodegradable organic carbon*) tai assimiloitavana orgaanisena hiilenä (AOC, engl. *assimilable organic carbon*) (Leenheer & Croué 2003). BDOC on se osa DOC:stä, jonka mikrobit voivat hajottaa aineenvaihdunnassaan enintään muutamien kuukausien aikana (Servais et al. 1989; Volk et al. 2000). AOC määritetään valittujen mikrobien kasvuna niiden ravinnon eli BOM-pitoisuuden suhteen. Veden AOC-fraktio on tyypillisesti TOC:n helpoiten hajoava eli pienimolekyylimassaisin fraktio ja se on usein suhteellisen pieni osuus BDOC:ista (Volk et al. 2000; Escobar & Randall 2001). Esimerkiksi Volk et al. (2000) kokeissa raakaveden AOC:n osuus BDOC:stä vaihteli välillä 5–33 %. Lisäksi AOC-fraktion todettiin poistuvan huomattavasti nopeammin koagulaatiossa kuin BDOC-fraktion (Volk et al. 2000). Kloorauksen ja otsonoinnin on todettu lisäävän veden BDOC- ja AOC-pitoisuutta, koska hapetusreaktioissa suurimolekyylimassaiset yhdisteet hajoavat pienimolekyylimassaisemmiksi yhdisteiksi (Escobar & Randall 2001; Świetlik et al. 2009).

Ultravioletti- ja näkyvän valon (UV-Vis) spektroskopiassa mitataan aallonpituudeltaan tietyn valonsäteen absorbanssia eli valonsäteen heikkenemistä sen kuljettua näytteen läpi tai heijastuttua sen pinnasta. UV-Vis -absorbanssin määrittäminen on yksinkertaista, nopeaa (myös on-line mittaaminen mahdollista) ja edullista (Edzwald & Tobiason 2011; Matilainen et al. 2011). Erityisesti absorbansseja aallonpituuksilla 220–280 nm pidetään käyttökelpoisimpina NOM-mittauksiin. (Korshin et al. 2009; Matilainen et al. 2011) Esimerkiksi aallonpituuden 220 nm absorbanssi on yhdistetty aromaattisiin yhdisteisiin ja karboksyyliyhdisteisiin, kun taas aallonpituuden 254 nm absorbanssin on yhdistetty vain aromaattisiin yhdisteisiin. Toisaalta taas aktivoituneiden aromaattisten yhdisteiden, jotka ovat tärkeitä desinfioinnissa muodostuvien sivutuotteiden muodostumisen kannalta, on havaittu korreloivan 272 nm absorbanssin kanssa. (Korshin et al. 2009)

Erityisesti UV₂₅₄-absorbanssia voidaan käyttää vaihtoehtoisena parametrinä TOC- ja DOC-pitoisuuksille, sillä humusaineissa aromaattisuus on voimakasta. Tietysti analysoitavan veden on myös oltava humuspitoista tai muuten voimakkaasti aromaattista, jotta UV₂₅₄-absorbanssi on käyttökelpoinen menetelmä. Toisaalta alifaattisia eli ei-aromaatti-

sia yhdisteitä ja ei-humusaineita ei havaita UV₂₅₄-absorbanssilla ja yleisesti UV-Vis-menetelmä havaitsee heikosti pienimolekyylimassaisia yhdisteitä, koska niissä ei ole konjugoituneita kaksoissidoksia. (Matilainen & Sillanpää 2010; Matilainen et al. 2011)

2.3 Korkean erotuskyvyn kokoeksklusiokromatografia, HPSEC

Kokoeksklusiokromatografiaa (SEC, engl. *size-exclusion chromatography*), jossa molekyylit jaotellaan niiden koon mukaan eli suurimmat molekyylit kulkeutuvat ensin kolonnin läpi, voidaan käyttää NOM:n molekyylijakauman selvittämiseen (Matilainen et al. 2011). Erityisesti korkean erotuskyvyn nestekromatografia (HPLC, engl. *high-performance liquid chromatography*) yhdistettynä SEC-kolonnein, lyhyemmin HPSEC, on havaittu hyvin käyttökelpoiseksi menetelmäksi veden sisältävän NOM:n karakterisoinnissa (Frimmel 1998; Leenheer & Croué 2003; McDonald et al. 2004; Korshin et al. 2009; Huber et al. 2011; Gibert et al. 2013; Chen et al. 2016) HPSEC-menetelmän ongelma on kuitenkin humusaineiden eri kokoisia fraktioita vastaavien standardien puute sekä polymeeristandardien erilaisuus verrattuna humusaineisiin (McDonald et al. 2004), jolloin on esimerkiksi päädytty käyttämään pintavesistä eristettyjä humus- ja fulvohappoja molekyylitokostandardeina (Huber et al. 2011).

Eluenttina käytetään useimmiten NOM:ää tutkittaessa natriumkloridilla ionivahvistettua fosfaattipuskuria tai natriumasetaattia (Matilainen et al. 2011). Specht & Frimmel (2000) mukaan kolonnin sisällä olevan stationaarifaasin eli niin sanotun geelin vuorovaikutukset NOM:n kanssa riippuvat eluentista sekä siitä, onko käytetty geeli polymeeripohjainen vai silikapohjainen. Matalampi eluentin ionivahvuus voi aiheuttaa esimerkiksi fraktioiden nopeamman eluotumisen kolonnin läpi ja näytteen pysyvän adsorboitumisen geeliin, jolloin detektorilla havaitun signaalin voimakkuus heikkenee (Specht & Frimmel 2000).

HPSEC-detektoreina käytetään perinteisesti UV-Vis-detektoreita (UVD) (Frimmel 1998; Leenheer & Croué 2003; Matilainen 2007; Kozyatnyk et al. 2013), mutta tietyn aallonpituuden absorbanssi aiheuttaa rajoituksia, esimerkiksi aallonpituudella 254 nm havaitaan vain aromaattisia yhdisteitä (Matilainen et al. 2011). Viime vuosina erityisesti HPSEC yhdistettynä orgaanisen hiilen on-line detektoriin (LC-OCD, engl. *liquid chromatography – organic carbon detector*) on saavuttanut suuren suosion NOM-tutkimuksessa (Huber et al. 2011; Velten et al. 2011; Bagthoth et al. 2011; Gibert et al. 2013; McKie et al. 2015; Chen et al. 2016). Sen avulla NOM voidaan karakterisoida yksityiskohtaisemmin, koska myös alifaattisia ja ei-humusaineita, kuten polysakkarideja havaitaan OC-detektorilla toisin kuin UV-detektoreilla (Matilainen et al. 2011).

DOC voidaan jakaa hydrofobiseen eli vettähyllkivään fraktioon ja hydrofiiliseen eli vesihakuisen fraktioon. Kokoeksklusiokromatografiassa vesipohjaista liikkuvaa faasia käytettäessä hydrofobisena fraktiona pidetään kolonnein jäänyttä orgaanista ainesta. (Huber et al. 2011; Bagthoth et al. 2011) LC-OCD-menetelmässä hydrofobinen fraktio on

tyypillisesti noin 5–15 % DOC:stä (Huber et al. 2011), mutta myös yli 40 % DOC:stä olevia hydrofobisia fraktioita on havaittu (Gibert et al. 2013). Hydrofobinen fraktio sisältää luonnossa esiintyviä hiilivetyjä sekä humusaineiden veteen liukenemattomia humiineita.

LC-OCD-menetelmällä hydrofiilinen fraktio voidaan jakaa edelleen viiteen fraktioon: biopolymeerit (BP, engl. *biopolymers*), humusaineet (HS, engl. *humic substances*), humusaineiden hajoamistuotteet (BB, engl. *building blocks*), pienimolekyyylimassaiset hapot (LMWA, engl. *low molecular weight acids*) ja pienimolekyyylimassaiset neutraalit yhdisteet (LMWN, engl. *low molecular weight neutrals*). (Huber et al. 2011; Baghoth et al. 2011) Biopolymeerit voivat olla esimerkiksi polysakkarideja, proteiineja ja aminosokeriteita, mutta yhteistä näille on, että ne ovat ionittomia (Huber et al. 2011) ja molekyyli­massaltaan huomattavasti suurempia kuin 20 000 g/mol (Gibert et al. 2013). Humusaineet koostuvat fulvo- ja humushapoista ja niiden molekyyli­massa on noin 1000 g/mol. Humusaineiden hajoamistuotteet ovat molekyyli­massaltaan noin 300–500 g/mol. Pienimo­lekyyli­massaiset hapot ja neutraalit yhdisteet, kuten alkoholit, aldehydit, ketonit, sokerit ja aminohapot ovat molekyyli­massaltaan alle 350 g/mol. (Huber et al. 2011; Gibert et al. 2013)

3. RAKEINEN AKTIIVIIHILISUODATUS

3.1 Aktiivihiili vedenpuhdistuksessa

Aktiivihiili (AC, engl. *activated carbon*) on hyvin huokoinen materiaali, jota käytetään vedenpuhdistuksessa adsorbenttina eli adsorboivana materiaalina poistamaan NOM:ää, erityisesti pienimolekyyylimassaisia ja biohajoavia NOM-molekyyliä, jotka eivät poistu koagulaatiossa ja jotka voivat aiheuttaa verkostokasvua sekä DBP-yhdisteiden muodostumista desinfiointissa/hapetuksessa (Velten et al. 2007; Korotta-Gamage & Satsasivan 2017). Lisäksi aktiivihiiltä käytetään poistamaan vedestä niin sanottuja mikroepäpuhtauksia (engl. *micropollutants*), kuten veteen hajua ja makua aiheuttavia yhdisteitä, DBP-yhdisteitä, torjunta-aineita, liuottimia, lääkeaineita, kosmetiikka- ja hygieniatuotteita (Velten et al. 2007; Summers et al. 2011)

Adsorptio perustuu molekyylien välisiin voimiin, kuten van der Waalsin voimiin, dipoli-dipolisidoksiin sekä vetysidoksiin. Kuitenkin aktiivihiilen pinnasta voi myös poistua molekyyliä desorptiolla. Aktiivihiilen pinnalle kertyy molekyyliä, kunnes adsorptiota ja desorptiota tapahtuu yhtä paljon ja reaktio saavuttaa tasapainon. Tasapainon saavuttamiseen eli adsorptiokapasiteetin loppumiseen vaikuttavat muun muassa aktiivihiilen ominaispinta-ala, huokoskokojakauma sekä pintakemia. (Summers et al. 2011)

Aktiivihiiltä voidaan käyttää vedenpuhdistuksessa joko jauhemaisena (PAC, engl. *powdered activated carbon*) tai rakeisena (GAC, engl. *granular activated carbon*). PAC lisätään suoraan käsiteltävään veteen useimmiten veteen lietettynä, kun taas GAC:tä käytetään erillisissä aktiivihiilisuodattimissa adsorptiomateriaalina. Perinteisesti kausittain vedessä esiintyviä hajua ja makua aiheuttavia yhdisteitä on poistettu PAC:tä lisäämällä, mutta GAC on kustannustehokkaampi, mikäli aktiivihiiltä tarvitaan vedenpuhdistuksessa jatkuvasti. GAC-suodattimilla on korkeampi adsorptiokapasiteetti ja ne kykenevät poistamaan veteen liuenneen aineksen lisäksi partikkeleita ja partikkelimuotoista NOM:ää myös fysikaalisella suodatuksella. (Summers et al. 2011)

GAC joudutaan säännöllisesti vaihtamaan uuteen tai regeneroimaan (Summers et al. 2011), sillä sen adsorptiokapasiteetti heikkenee aktiivihiilen huokosten tukkeutuessa, jolloin painehäviöt kasvavat ja suodatetun veden laatu heikkenee (Gibert et al. 2013) GAC-partikkelien pinnalle ja huokosiin voi myös muodostua mikrobeista biologisesti aktiivinen biofilmi, joka hajottaa veden BOM:ää (Moore et al. 2001, Emelko et al. 2006). Tyyppillisesti GAC-suodattimet sijoitetaan talousvedenpuhdistusprosessissa desinfiointin/hapetuksen jälkeen, koska tällöin hapetusreaktioissa muodostuneet pienimolekyyylimassaiset yhdisteet ja DBP-yhdisteet saadaan poistettua (Velten 2007; Iriarte-Velasco 2008)

3.2 Aktiivihiilen rakenne

Tyypillinen bitumisesta kivihiilestä, ruskohiilestä tai kookospähkinän kuoresta valmistetun GAC:n näennäistiheys (engl. *apparent density*) on 350–650 kg/m³, kun taas puupohjaisten aktiivihiilten tyypillinen näennäistiheys on 225–300 kg/m³. Näennäistiheys on kuivan ja kerroksiksi lajittumattoman (engl. *nonstratified*) aktiivihiilen tiheys eli aktiivihiilen tiheys ennen sen siirtämistä aktiivihiilisuodattimeen. Näennäistiheys on noin 10 % suurempi kuin aktiivihiilipatjassa lajittuneen (engl. *stratified*) aktiivihiilen tiheys (vedetön tiheys). Vettyneen GAC:n tiheys (engl. *particle density wetted in water*) on tyypillisesti 1300–1500 kg/m³. (Summers et al. 2011)

Aktiivihiilen huokoisuuden vuoksi sen tyypillinen ominaispinta-ala on välillä 800–1500 m²/g, jonka valmistaja usein ilmoittaa niin kutsuttuna BET-ominaispinta-alana. BET-ominaispinta-ala määritetään mittaamalla typpimolekyylien (N₂) adsorptioisotermi ja määrittämällä Brunauer-Emmett-Teller (BET) -isotermiyhtälön avulla typpimolekyylien määrä, joka peittää täysin aktiivihiilen pinnan. Varsinainen BET-ominaispinta-ala saadaan kertomalla saatu typpimolekyylien määrä yhden typpimolekyylin peittämällä pinta-alalla 0,162 nm² per N₂-molekyyli. Menetelmän hyviä puolia ovat typpimolekyylien pieni koko, jolloin ne adsorboituvat helposti pieniinkin huokosiin. (Summers et al. 2011) Jodiluku on toinen yleisesti käytetty adsorptiokapasiteetin arviointiin käytetty parametri. Varjopuolena on kuitenkin typpi- ja jodimolekyylien erilaiset kemikaaliset ominaisuudet ja erilainen molekyylikoko verrattuna NOM-molekyyliin. (Iriarte-Velasco et al. 2008)

Vedenpuhdistuksessa käytettyjen aktiivihiilten (PAC & GAC) huokosrakenne on tyypillisesti heterogeeninen, sillä niiden huokosrakenne koostuu leveydeltään yli 50 nm kokoisista makrohuokosista, mesohuokosista (2–50 nm), mikrohuokosista (<2 nm) (Summers et al. 2011). Moore et al. (2001) kokeissa käyttämätön GAC koostui pääosin mikrohuokosista (<2 nm) ja GAC:n kooltaan 1–5 nm huokokset tukkeutuivat eniten adsorboidusta aineksesta, kun taas regeneroitu GAC koostui pääosin mesohuokosista (2–50 nm) ja sen kooltaan 10–50 nm huokokset tukkeutuivat eniten adsorboidusta aineksesta. Toisaalta Gibert et al. (2013) havaitsi käyttämättömälle aktiivihiilelle erityisesti mikrohuokosten välillä 0,7–2 nm tukkeutuvan adsorboidusta aineksesta nopeammin kuin alle 0,7 nm mikrohuokosten. Aktiivihiilen huokosrakenne vaikuttaa sen poistotehokkuuteen siten, että huokosiin voi adsorboitua vain siihen kokonsa ja muotonsa puolesta mahtuvat molekyylit ja lisäksi pienemmissä huokosissa adsorboituvaan molekyyliin voivat vaikuttaa huokosen molemmat seinät, jolloin molekyyliin vaikuttavat voimat ovat suuremmat. Tämän vuoksi molekyylikooltaan pienemmät mikroepäpuhtaudet, joita on käsiteltävässä vedessä usein hyvin pieniä konsentraatioita, adsorboituvat pienimpiin mikrohuokosiin (< 1 nm), kun taas suurin osa NOM:stä adsorboituu suurempiin mikrohuokosiin (> 1 nm). (Moore et al. 2001; Summers et al. 2011)

Aktiivihiili koostuu polyaromaattisista kerroksista ja aktiivihiilelle tyypillinen alkuainekoostumus on 88 % hiiltä, 6–7 % happea, 1 % rikkiä, 0,5 % typpeä, 0,5 % vetyä, lopun

ollessa tuhkaa. Kuitenkin aktiivihiilissä on suurta vaihtelua, sillä happiosuus voi vaihdella jopa välillä 1–25 % ja tuhkapitoisuus välillä 1–20 %. Erityisesti happiatomeja sisältävät funktionaaliset ryhmät voivat vaikuttaa aktiivihiilen pintakemiaan, mutta myös tyypeä sisältävät funktionaaliset ryhmät ja aktiivihiilen pinnalla olevat mineraaliepäpuhtaudet (tuhka) voivat toimia adsorptiopaikkoina. (Knappe 2006) Aktiivihiilellä on useimmiten happoluonne, johtuen sen pinnan happea sisältävistä happoluonteisista funktionaalista ryhmistä, kuten karboksyylihapoista, fenoleista, laktoneista ja laktoleista. Vastaavasti aktiivihiilen pinnan emäsluonteisia funktionaalisia ryhmiä ovat emäksiset happea sisältävät funktionaaliset ryhmät (esimerkiksi diketonit ja kinonit), tyypeä sisältävät funktionaaliset ryhmät sekä epäorgaaniset epäpuhtaudet, kuten metallioksidit (Li et al. 2002; Knappe 2006).

3.3 Aktiivihiilisuodattimen poistotehokkuus

Vedenpuhdistuslaitoksella aktiivihiilen rakenteen lisäksi on huomioitava esimerkiksi aktiivihiilen partikkelikoko, kontaktaika, biologinen aktiivisuus, regenerointi ja suodattimien huuhtelu. Näillä voidaan vaikuttaa aktiivihiilisuodattimen lopulliseen NOM:n ja mikroepäpuhtauksien poistotehokkuuteen. (Summers et al. 2011)

Pienemmällä GAC:n partikkelikoolta saavutetaan suurempi adsorptitehokkuus ja aktiivihiilipatjan koko voidaan minimoida. Ongelmaksi voi muodostua suodattimen painehäviön kasvaminen, sillä poistotehokkuuden kasvaessa suodattimeen kerääntyy enemmän orgaanista ainesta. Kaupallisissa vedenpuhdistukseen käytetyissä rakeisissa aktiivihiilissä tyypillinen partikkelikoko on 12 x 40 mesh (keskimääräinen halkaisija 1,0 mm) ja 8 x 30 mesh (keskimääräinen halkaisija 1,5 mm). Lisäksi partikkelien tasaisuusluku, jonka kasvaessa ykköistä suuremmaksi partikkelit muuttuvat kooltaan heterogeenisimmiksi, on tyypillisesti kaupallisissa rakeisissa aktiivihiilissä alle 1,9. Suuremman tasaisuusluvun GAC lajittuu helpommin vastavirtahuuhtelun jälkeen, mutta se vaatii myös enemmän tehoa vastavirtahuuhtelulta, jotta aktiivihiilipatjan alimmatkin kerrokset saadaan pestyä. (Summers et al. 2011)

EBCT (engl. *empty bed contact time*) eli aktiivihiilipartikkeleiden kontaktaika aktiivihiilipatjan läpi johdetun veden kanssa, vaikuttaa NOM:n ja mikroepäpuhtauksien poistotehokkuuteen. EBCT:n kasvaessa NOM-poistotehokkuus yleensä kasvaa, koska molekyyleillä on enemmän aikaa adsorboitua aktiivihiilen huokosiin. Kuitenkin mikroepäpuhtauksien poistotehokkuus voi heikentyä, koska NOM-molekyylit tukkivat mikroepäpuhtauksille sopivat huokokset. (Summers et al. 2011) Toisaalta myös suuremmalla EBCT-arvolla suodattimen adsorptio-desorptiotasapaino voidaan saavuttaa nopeammin (Summers et al. 2011), mutta myös päinvastaisia tuloksia on havaittu ja esitetty niitä käsiteltävän veden laadusta johtuviksi (Dvorak & Maher 1999)

Aktiivihiilipatjan säännöllistä vastavirtahuuhtelua käytetään puhdistamaan aktiivihiilipartikkelien huokosia niihin kiinnittyneistä partikkeleista ja orgaanisesta aineksesta, jolloin suodattimen poistotehokkuus pysyy korkeammalla ja painehäviö ei nouse liian korkeaksi (Emelko et al. 2006; Summers et al. 2011; Frank et al. 2015). Vastavirtahuuhtelussa käytetään tyypillisesti veden lisäksi ilmaa, jota voidaan lisätä samanaikaisesti vesihuuhtelun kanssa tai erillään siitä (Amirtharajah 1993; Emelko et al. 2006; Slavik et al. 2013). Amirtharajah (1993) mukaan ilman lisääminen vesihuuhtelun aikana aiheuttaa voimakkaampaa suodatinpatjan liikettä, jolloin partikkelien poistotehokkuus kasvaa vastavirtahuuhtelun aikana. Erillisen ilmahuuhtelun aikana partikkeleita ei poistu suodatinpatjasta, vaan partikkelit jakautuvat tasaisemmin suodatinmateriaalin huokosiin, jolloin ne poistuvat helpommin vesihuuhtelun aikana (Slavik et al. 2013). Kuitenkin vastavirtahuuhtelu voi olla haitallista adsorptiotehokkuudelle, koska vastavirtahuuhtelun aikana voi tapahtua aktiivihiilipartikkelien lajittumista (engl. *stratification*) niiden tiheyden ja koon mukaan. Tällöin esimerkiksi aktiivihiilipatjan pinnalla olevat partikkelit voivat siirtyä syvemmälle aktiivihiilipatjaan, jossa aktiivihiileen adsorboituneet molekyylit (esimerkiksi haihtuvat orgaaniset yhdisteet) voivatkin poistua aktiivihiilen pinnalta desorptiolla. (Summers et al. 2011; Frank et al. 2015) Desorptiota ei kuitenkaan tapahdu, jos molekyylit ovat pysyvästi adsorboituneet aktiivihiilen huokosiin tai vastaavasti jos aktiivihiilen pinnalle mikrobeista muodostuva biofilmi on hajottanut adsorboituneet molekyylit (Summers et al. 2011).

GAC-partikkeleita, joihin muodostuu autoktonisista mikrobeista biologisesti aktiivinen biofilmi, kutsutaan joskus myös biologiseksi aktiivihiileksi (BAC, engl. *biological activated carbon*) (Emelko et al. 2006; Liao et al. 2013; Lohwacharin et al. 2015). Vedenpuhdistamoilla on käytetty biologista aktiivihiiltä poistamaan vedestä BOM:ää, sillä se voi aiheuttaa desinfioinnin sivutuotteiden muodostumista sekä mikrobikasvua vesijohtoverkostoissa (Emelko 2006; Liao et al. 2013). Biofilmin mikrobit voivat hajottaa biologisesti hajoavia yhdisteitä, jotka ovat jo adsorboituneet GAC:n huokosiin, mutta myös ennen kuin ne ovat adsorboituneet GAC:n huokosiin. (Summers et al. 2011) GAC vaikuttaa poistavan biologista orgaanista ainesta paremmin kuin antrasiitti tai hiekka (Emelko et al. 2006; Summers et al. 2011). Lisäksi pidemmän EBCT:n ja korkeamman veden lämpötilan on todettu vaikuttavan positiivisesti biologisen orgaanisen aineksen poistotehokkuuteen GAC-suodattimissa (Summers et al. 2011).

GAC-suodattimen saavuttaessa adsorptio-desorptiotasapainon, jolloin suodatin poistaa NOM:ää lähinnä biologisesti, voidaan suodatin regeneroida adsorptiotehokkuuden palauttamiseksi (Gibert et al. 2013). Esimerkiksi terminen regenerointi koostuu neljästä vaiheesta, joissa (1) aktiivihiili kuivataan alle 200 °C:ssa, jolloin helposti haihtuvat adsorbaatit poistuvat aktiivihiilen pinnalta, (2) jäljelle jääneet haihtuvat adsorbaatit höyrystyvät ja epävakaat adsorbaatit hajoavat osittain haihtuviksi yhdisteiksi lämpötilassa 200–500 °C, (3) haihtumattomat adsorbaatit muodostavat hiilipitoista jäännöstä tai hiiltä py-

rolyysissä lämpötilassa 500–700 °C ja (4) pyrolyysijäännös hapetetaan höyryllä tai hiilidioksidilla yli 700 °C:n lämpötilassa. (Summers et al. 2011) Termisen regeneroinnin on kuitenkin todettu vaikuttavan GAC:n huokosjakaumaan laajentamalla huokosia, jolloin ainakin pienempien molekyylien poistoteho saattaa heikentyä (Moore et al. 2001). Toisaalta Moore et al. (2001) havaitsi TOC-poistotehokkuuden olevan jopa korkeampi regeneroidussa GAC:ssä kuin käyttämättömässä GAC:ssä.

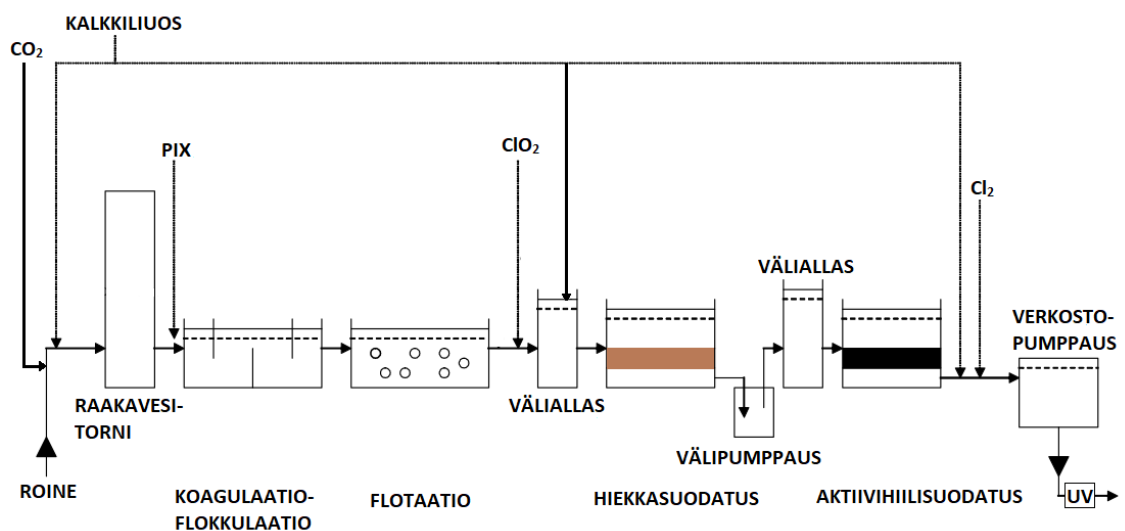
4. KOKEELLINEN OSUUS

Tässä kappaleessa käydään läpi tutkimuksen kohteena olleet pintavesilaitoksen aktiivihiiisuodattimet sekä tutkimuksessa käytetyt analyysi- ja näytteenottomenetelmät. Analyysi- ja näytteenottomenetelmät on jaettu aktiivihiihinäytteisiin ja vesinäytteisiin.

4.1 Ruskon pintavesilaitos

Tampereen Veden vesijohtoverkkoon pumpaamasta vedestä noin 70 % oli Ruskon pintavesilaitoksen käsittelemää vettä vuonna 2017. Raakavesi pumpataan Ruskon pintavesilaitokseen Kokemäenjoen vesistöön kuuluvasta Roineesta, josta vettä otetaan 4–5 metrin syvyydestä noin 200 metrin etäisyydellä rannasta. Ruskon pintavesilaitoksen maksimikapasiteetti on noin 2200 m³/h ja keskimääräinen virtaama oli 1650 m³/h vuonna 2016.

Kuvassa 4.1 on esitetty Ruskon pintavesilaitoksen prosessi. Roineesta pumpattuun veteen lisätään hiilidioksidia (CO₂) ja kalkkiliuosta (Ca(OH)₂) alkaliniteetin, kovuuden ja pH:n säätämiseksi. Raakavesitornin jälkeen veteen lisätään koagulanttina käytettyä ferrisulfaattia (Fe₂(SO₄)₃), jonka vedessä muodostamat saostumat liittävät yhteen orgaanisen aineksen ja kolloidit suuremmiksi flokeiksi koagulaatio-flokkulaatiossa. Vesi selkeytetään flotaatiolla, jonka jälkeen siihen lisätään 0,2 g/m³ klooridioksidia (ClO₂) ja kalkkiliuosta (Ca(OH)₂). Seuraavaksi välikloorattu vesi johdetaan pikahiekkasuodattimiin, joista edelleen välipumppauksen kautta aktiivihiiisuodatukseen. Aktiivihiiisuodattimien jälkeen veteen lisätään vielä kalkkiliuosta (Ca(OH)₂) ja vesi desinfioidaan kloorilla (Cl₂) ja lopuksi verkostopumppauksen jälkeen ultraviolettivalolla.



Kuva 4.1. Ruskon pintavesilaitoksen prosessikaavio (muokattu Matilainen 2007)

4.2 Ruskon aktiivihiilisuodattimet

Ruskon pintavesilaitoksella on yhteensä kahdeksan (8) aktiivihiilisuodatinta. Yhdessä suodattimessa on 45 m³ (pituus 10 m, leveys 3 m, paksuus 1,5 m) rakeista aktiivihiiltä (kuva 4.2). Aktiivihiilipatjan päällä on noin 50 cm vettä. Suodattimen kontakti aika (EBCT) veden kanssa on noin 14 minuuttia, kun virtaama on 200 m³/h.



Kuva 4.2. Ruskon pintavesilaitoksen aktiivihiilisuodattimia. Vesi on laskettu näytteenottoa varten etualalla olevasta suodattimesta.

Aktiivihiilet regeneroidaan tai vaihtoehtoisesti vaihdetaan uusiin noin vuoden välein. Tässä tutkimuksessa keskityttiin kahteen aktiivihiilisuodattimeen, joihin vaihdettiin uudet aktiivihiilet A ja B elokuussa 2017. Aktiivihiiltä A sisältävään aktiivihiilisuodattimeen viitataan jatkossa aktiivihiilisuodattimena A ja vastaavasti aktiivihiiltä B sisältävään aktiivihiilisuodattimeen viitataan aktiivihiilisuodattimena B.

Uudet aktiivihiilet käyttöönotetaan huuhtelemalla suodatinta joka toinen tunti 10 minuuttia 120 m³:lla vettä yhden vuorokauden ajan (muun ajan suodatin on täynnä vettä), jonka jälkeen suodatin otetaan käyttöön pienellä virtaamalla. Suodattimen lähtevän veden pH:ta seuraamalla arvioidaan, milloin sen pH on laskenut Talousvesiasetuksen laatuvaatimuksen tasolle (enintään 9,5) (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista annetun sosiaali- ja terveysministeriön asetuksen muuttamisesta (2017), 683/2017) ja suodatin voidaan ottaa täyteen käyttöön.

Tyypillisesti aktiivihiilisuodattimia vastavirtahuuhdellaan 3–7 päivän välein. Vastavirtahuuhtelussa käytetään sekä vettä että ilmaa ja se kestää noin 30 minuuttia. Aluksi aktiivihiilipatjan läpi pumpataan vettä pohjasta pintaan (1 min 20 s), jolloin aktiivihiilipatjan pinnalle kerääntynyt kiintoaine saadaan poistettua. Vesihuuhtelun jälkeen aktiivihiilisuodatin tyhjennetään vedestä noin 4 minuutin aikana. Seuraavaksi aktiivihiilipatjan läpi johdetaan ilmaa alhaalta ylöspäin (1 min 15 s), jotta aktiivihiileen kiinnittynyt aine irtaaisi. Ilmahuuhtelussa irronnut kiintoaine pyritään huuhtomaan pois toisessa vesihuhte-

lussa (10 min), jossa vettä pumpataan pohjasta pintaan. Sitten aktiivihiiisuodatin tyhjenetään nopeasti vedestä 55 sekunnin aikana. Lopuksi on esisuodatusvaihe (8 min), jolloin suodattimen läpi johdetaan vettä myötävirtaan ja suodatettu vesi johdetaan viemäriin.

4.3 Aktiivihiiilen näytteenotto ja analyysit

Aktiivihiielinäytteistä A ja B analysoitiin jodiluku, tiheys ja adenosiinitrifosfaatti-pitoisuus (ATP). Lisäksi aktiivihiielinäytteitä tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskopiolla (SEM, engl. *scanning electron microscopy*), johon oli yhdistetty energiadiispersiivinen alkuaineanalyysointilaitteisto (EDS, engl. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Alumiinin ja fosforin liukenemistä tutkittiin käyttämättömästä aktiivihiiilestä. Kuiva uusi aktiivihiielinäyte otettiin aktiivihiiilelle A suoraan kuormasta, mutta vastaava näyte aktiivihiiilelle B otettiin eri erästä. Muut aktiivihiielinäytteet otettiin aktiivihiiisuodattimista näytteenotto-kairalla 0–1 metrin syvyydestä, kun aktiivihiiisuodattimien vedenpintaa oli laskettu noin metrin verran.

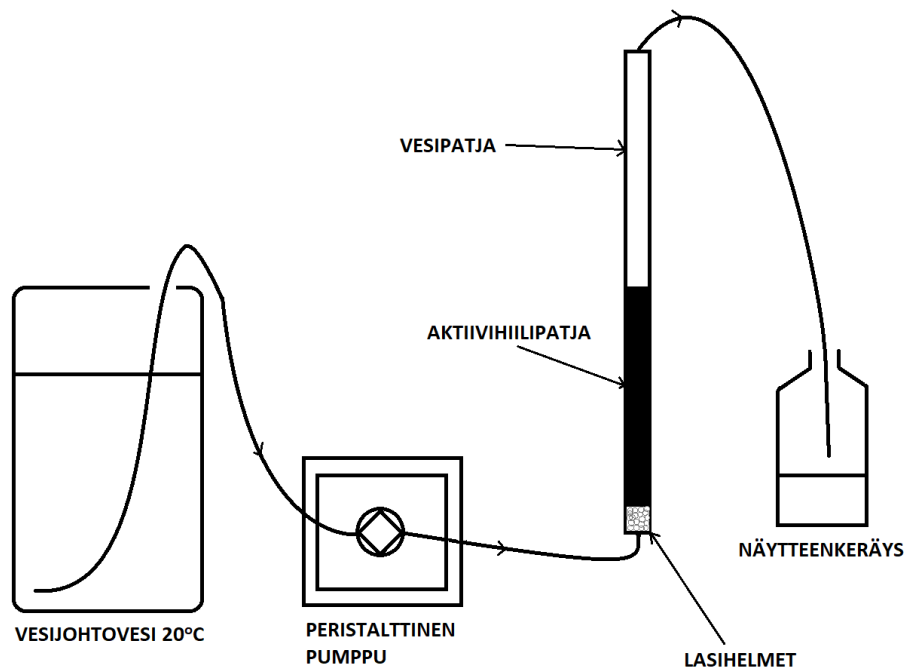
4.3.1 Ravistelu- ja kolonnikokeet käyttämättömälle aktiivihiiilelle

Alumiinin ja fosforin liukenemistä käyttämättömästä hiiilestä tutkittiin useampivaiheisilla ravistelukokeilla sekä kolonnikokeella, joka mukaili aktiivihiiilen käyttöönottohuuhtelua Ruskon vesilaitoksella. Kaikki käytetyt välineet pestiin pesuliuoksella (1 % EDTA, 5 % laboratoriopesuaine) sekä typpihapolla (0,1 M) standardin SFS 3044 (1980) mukaisesti. Kokeet suoritettiin noin 20 °C:n lämpötilassa. Näytteiden pH mitattiin WTW pH 330i -pH-mittarilla ja Hamilton SlimTrode™ -elektrodilla. pH:ta seuraamalla haluttiin selvittää, voidaanko sitä käyttää indikaattorina aktiivihiiilen alumiinin ja fosforin liukenemisestä.

Alumiinin ja fosforin pitoisuuksia käyttämättömästä aktiivihiiilestä selvitettiin useampivaiheisella ravistelukokeilla, jotka mukailivat standardeja SFS-EN 12457-3 (2002) ja SFS-EN 12457-4 (2002). Ravistelukokeissa 80 grammaa aktiivihiiiltä ravisteltiin 800 mL:ssa vesijohtovettä 1 litran Pyrex-pulloissa siten, että ensimmäinen ravistelu kesti 6 h (3h 10 RPM + 3h 150 RPM), jonka jälkeen uute imusuodatettiin esihuuhdellun suodatinpaperin (0,45 µm) läpi. Suodatinpaperit huuhdeltiin ennen käyttöä suodattamalla niiden läpi 300 mL typpihappoa (0,1 M) sekä 900 mL milliQ-vettä. Suodatinpaperi siirrettiin Pyrex-pulloon suodatuksen jälkeen, jotta suodatinpaperiin mahdollisesti jääneet alumiini- ja fosforijäännökset säilyisivät analyysissä.

Uutteen tilalle vaihdettiin 800 mL tuoretta vesijohtovettä ja suodoksesta otettiin 250 mL:n näyte. Vesi vaihdettiin vielä kolme kertaa ja näyte otettiin jokaisella kerralla suodoksesta. Seuraavat ravistelut kestivät noin 18-22,5 tuntia (150 RPM). Toisin sanoen L/S-suhde (engl. *liquid-solid ratio*) muuttui kokeen edetessä arvosta 10 L/kg arvoon 40 L/kg. Ravistelukokeet tehtiin samanaikaisesti molemmille aktiivihiiilille A ja B. Nollakokeessa käytettiin 950 ml vettä per ravistelu ja aktiivihiiiltä ei lisätty lainkaan.

Vaihtoehtoista käyttöönottohuuhtelua käyttämättömälle aktiivihiilelle testattiin kolonnikokeella aktiivihiilelle A, mikä on esitetty kuvassa 4.3. Kolonniin punnittiin 74 grammaa hiiltä A (noin puolet kolonnin tilavuudesta), jonka jälkeen kolonni täytettiin vedellä ja sen annettiin seistä noin 18 tuntia, jotta aktiivihiilen huokokset täytyisivät vedestä. Tämän jälkeen aktiivihiilipatjaa huuhdottiin alhaalta ylöspäin huoneenlämpöisellä vesijohtovedellä käyttäen peristalttista pumpua (Masterflex L/S), joka säädettiin pumpaamaan 560 mL joka toinen tunti virtausnopeudella 30 mL/min. Kolonni oli täynnä vettä pumpausten välisen ajan. Näytteet otettiin pumpaussyklin aikana aktiivihiilipatjan läpi pumpatusta 560 mL:sta vesijohtovettä.



Kuva 4.3. Havainnekuva kolonnikokeen koejärjestelystä. Lasikolonni oli pituudeltaan 61 cm ja halkaisijaltaan 3 cm ja sen pohjalle pantiin 8 mm lasihelmiä noin 5 cm kerros.

Näytteet kerättiin ensin happopestyihin 1 litran Pyrex-pulloihin, joista kaadettiin 250 mL näytepulloihin varsinaista alumiini- ja fosforianalyysia varten. Näytteet kestävästiin lisäämällä näytepulloihin 2,5 mL rikkihappoa (4 M). Jokaisesta näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista analyysiä.

4.3.2 Pyyhkäisyelektronimikroskopia (SEM) ja energiadispersiivinen alkuaineanalyysointori (EDS)

SEM-EDS-analyysillä selvitettiin aktiivihiilinäytteiden pintarakennetta, alumiini- ja fosforipitoisuuksia sekä sitä, miten alumiini ja fosfori olivat kiinnittyneet aktiivihiilipartikkeihin. Aktiivihiilinäytteet kerättiin pesuliuoksella (1 % EDTA, 5 % laboratoriopesuaine) ja typpihapolla (0,1 M) pestyihin astioihin standardin SFS 3044 (1980) mukaisesti.

Näytteenoton jälkeen aktiivihiilinäytteet kuivattiin uunissa 105 °C:ssa ja niitä säilytettiin enintään 4 kuukautta ennen analyysiä.

SEM-laitteistona käytettiin Zeiss ULTRApplus -pyyhkäisyelektronimikroskooppia, johon oli yhdistettynä INCA Energy 350 -energiadispersiivinen alkuaineanalyysointilaite (EDS) INCAx-act -detektorilla. Aktiivihiilinäytteet pinnoitettiin hiilihöyrystyksellä ennen analyysiä. Jokaisesta näytteestä otettiin kolme SEM-kuvaa eri suurennoksilla sekä kolme eri kuvaa, joista tehtiin alkuaineanalyysi EDS-menetelmällä.

4.3.3 Jodiluku ja tiheys

Jodiluku määritettiin standardien ASTM D 4607–94 (2006) ja SFS-EN 12902 (2005) perusteella aktiivihiilinäytteille. Jodiluvun avulla arvioitiin aktiivihiilen adsorptiokapasiteettia. Aktiivihiilinäytteiden näytteenottoastiat pestiin standardin SFS 3044 mukaisesti pesuliuksella (1 % EDTA, 5 % laboratoriopesuaine) ja typpihapolla (0,1 M), minkä jälkeen aktiivihiilinäytteet kuivattiin uunissa 105 °C:ssa. Aktiivihiilinäytteitä säilytettiin korkeintaan viisi (5) kuukautta ennen jodiluvun määrittämistä pois lukien uusi käyttämätön aktiivihiili, jota säilytettiin korkeintaan kahdeksan (8) kuukautta ennen analysointia. Kuivatut aktiivihiilinäytteet jauhettiin roottorimyllyllä (Retsch Ultra Centrifugal Mill ZM 200) ja seulottiin seulan (42 µm) läpi. Ennen jodiluvun määrittämistä niitä kuivattiin yön yli uunissa 105 °C:ssa.

Kullekin aktiivihiilinäytteelle laskettiin kolme massaa arvioimalla jodiluku valmistajan ilmoittaman jodiluvun perusteella. Nämä aktiivihiilimassat punnittiin 0,1 mg:n tarkkuudella kolmeen hioskorkilliseen 250 mL:n erlenmeyerpulloon. Seuraavaksi niihin lisättiin suolahappoa (5 %) 10 mL. Seosta sekoitettiin varovasti ja keitettiin 30 sekuntia, jonka jälkeen sen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan. Sitten Erlenmeyerpulloon pipetoitiin 100 mL 0,05 M I₂-liuosta ja seosta ravistettiin voimakkaasti 30 sekuntia, jonka jälkeen se suodatettiin huokoskoon 8 µm suodatinpaperin läpi. 50 mL suodosta titrattiin 0,1 M Na₂S₂O₃-liuksella, kunnes liuos muuttui vaaleankeltaiseksi. Liuokseen lisättiin 2 mL tärkkelysliuosta ja titrattiin värittömäksi.

Kullekin aktiivihiilinäytteelle piirrettiin titraustulosten perusteella kolmepisteinen adsorptioisotermi, josta määritettiin aktiivihiilinäytteen jodiluku. Adsorptioisotermien regressiokerroin vaihteli välillä 0,933–0,999, vaikka standardeissa vaadittu regressiokerroin oli suurempi kuin 0,995 (varmuusraja 95 %).

Uusien aktiivihiilien ja Ruskossa käyttöönottopestyjen aktiivihiilien tiheydet määritettiin. Aktiivihiilestä A otettiin noin 10 litran näyte suoraan aktiivihiilisuodattimen A täyttöön tarkoitettusta kuormasta. Aktiivihiili B:tä saatiin valmistajalta noin 30 litran näyte, joka oli eri erää kuin aktiivihiilisuodattimessa B käytetty aktiivihiili B. Käyttöönottohuuhtelun jälkeen molemmista aktiivihiilisuodattimista A ja B otettiin noin 10 litran näytteet, jotka

kuivattiin. Aktiivihiihinäytteiden tiheydet mitattiin täyttämällä 1000 mL:n mittalasi merkkiin asti aktiivihiihellä ja punnitsemalla aktiivihiihen massa. Kullekin aktiivihiihinäytteelle tehtiin kaksi rinnakkaista määrittystä.

4.3.4 Adenosiinitrifosfaatti, ATP

Adenosiinitrifosfaattipitoisuus (ATP) määritettiin aktiivihiihinäytteistä vastaavalla tavalla kuin Velten et al. (2007). ATP:n avulla arvioitiin aktiivihiihliisuodattimiin muodostuvaa aktiivisen biomassan määrää. Aktiivihiihinäytteet otettiin autoklavoituihin 1 litran leveäkaulaisiin Pyrex-pulloihin. ATP-analyysi tehtiin samana päivänä kuin kyseisen analyysin näytteenotto. Märkäpainoltaan 5 grammaa aktiivihiihinäytettä huuhdeltiin kolme kertaa varovasti 50 mL:lla fosfaattipuskuria (3 mg/L KH_2PO_4 , 7 mg/L K_2HPO_4 , pH 7). Näitä tehtiin kaksi rinnakkaista per aktiivihiihinäyte. Seuraavaksi punnittiin fosfaattipuskurilla huuhdeltua aktiivihiihlä 200 mg kolmeen rinnakkaiseen 1,5 mL:n Eppendorf-putkeen. Jokaisesta aktiivihiihinäytteestä tehtiin siis yhteensä kuusi (6) määrittystä. Eppendorf-putkiin lisättiin 100 μL fosfaattipuskuria. Sitten 30 °C:n vesihauteeseen 3 minuutiksi pantiin samanaikaisesti yksi aktiivihiihlä ja fosfaattipuskuria sisältävä Eppendorf-putki sekä yksi 300 μL BacTiter-Glo™-reagenssia sisältävä Eppendorf-putki. Kolmen minuutin kuluttua BacTiter-Glo™-reagenssi kaadettiin aktiivihiihlä ja fosfaattipuskuria sisältävään Eppendorf-putkeen ja seosta ravistettiin, kunnes se laitettiin 1,5 minuutiksi takaisin 30 °C:n vesihauteeseen. Seosta ravisteltiin varovasti 30 sekunnin välein. Lopulta 200 μL liuosta pipetoitiin kuoppalevyille ja mitattiin suhteellisten valoyksiköiden määrä (RLU, engl. *relative light units*) luminometrillä täsmälleen 2 minuutin kuluttua BacTiter-Glo™-reagenssin lisäämisestä. Luminometrinä käytettiin Hidex Chameleon Plate -luminometriä. Näyteputkissa oleva aktiivihiihi kuivattiin ja punnittiin.

Standardisuuraa varten märkäpainoltaan 5 grammaa aktiivihiihinäytettä, johon oli lisätty 5 ml fosfaattipuskuria, inaktivoitiin 21 h 60 °C:n vesihauteessa. Seuraavana päivänä näytteenotosta inaktivoitu hiili pestiin viisi kertaa 15 mL:lla fosfaattipuskuria. RLU määritettiin vastaavalla tavalla kuin aktiivihiihinäytteille, mutta 100 μL fosfaattipuskuria lisäämisen sijasta Eppendorf-putkiin lisättiin 100 μL ATP-standardiliuosta konsentraatioissa 0,05–0,5 μM . Standardit määritettiin kahtena rinnakkaisena mittauksena. Jokaisella näytteenottokerralla tehtiin uusi standardisuora.

4.4 Vesinäytteiden näytteenotto ja analyysit

Vesinäytteistä analysoitiin NOM summaparametreilla sekä yksityiskohtaisemmilla karakterisointimenetelmillä. Lisäksi alumiini-, fosfori-, rauta- ja mangaanipitoisuutta analysoitiin käyttöönotetusta aktiivihiihliisuodattimen lähtevästä vedestä. Ravistelu- ja kolonnikokeiden vesinäytteistä analysoitiin alumiini- ja kokonaisfosforipitoisuus. Ruskossa vesinäytteitä otettiin kuudesta (6) näytteenottopisteestä: (1) raakavesi, (2) flotaation jäl-

keen, (3) ClO₂-lisäyksen jälkeen, (4) hiekkasuodatuksen jälkeen, (5) aktiivihiilisuodattimen A jälkeen, (6) aktiivihiilisuodattimen B jälkeen (kuva 4.1.). Raakavesi ja aktiivihiilisuodattimien lähtevän veden näytteet otettiin näytteenottohanoista sen jälkeen, kun hanoista oli juoksettu vettä noin 10 minuuttia. Muut vesinäytteet otettiin näytteenotto-kauhalla suoraan altaasta.

4.4.1 NOM:n summaparametrit

TOC ja DOC määritettiin standardin SFS-EN 1484 (1997) mukaisesti Shimadzu TOC-V_{CPH}-laitteella korkean herkkyuden katalyytillä (engl. *high sensitivity catalyst*). DOC:n määrittämistä varten vesinäytteet suodatettiin kalvosuodattimen (0,45 µm) läpi. Aktiivihiilisuodattimien poistama TOC prosentteina ajanhetkenä X laskettiin kaavan 4.1 mukaan

$$X_{POISTETTU-TOC, X} = 100\% * (C_{HIEKKA, X} - C_{AKTIIVIHILLI, X}) / C_{HIEKKA, X} \quad (4.1)$$

jossa $C_{HIEKKA, X}$ on hiekkasuodattimien lähtevän veden TOC-pitoisuus (mg/L) ajanhetkellä X ja $C_{AKTIIVIHILLI, X}$ on aktiivihiilisuodattimen lähtevän veden TOC-pitoisuus (mg/L) ajanhetkellä X . Vastaavasti aktiivihiilisuodattimen poistama TOC kiloina ajanhetkien 1 ja 2 välillä laskettiin kaavan 4.2 mukaan

$$m_{1-2} = ((V_{2, KUM} - V_{1, KUM}) * C_{HIEKKA, 1-2} * X_{POISTETTU-TOC, 1-2}) / 1000 \quad (4.2)$$

jossa $V_{2, KUM}$ on aktiivihiilisuodattimen kumulatiivisesti läpäissyt vesi litroina ajanhetkenä 2 ja $V_{1, KUM}$ aktiivihiilisuodattimen kumulatiivisesti läpäissyt vesi litroina ajanhetkenä 1. Hiekkasuodattimien lähtevän veden TOC-pitoisuuksien (mg/L) keskiarvo ajanhetkien 1 ja 2 välillä on $C_{HIEKKA, 1-2}$ ja aktiivihiilisuodattimen TOC-poistotehokkuuden keskiarvo ajanhetkien 1 ja 2 välillä on $X_{POISTETTU-TOC, 1-2}$.

UV₂₅₄-absorbanssi mitattiin Shimadzu UV-1800 -laitteella käyttäen milliQ-vettä referenssinäytteenä. TOC- ja UV₂₅₄-määrittämistä varten vesinäytteet kerättiin suolahapolla (1,2 M) pestyihin muovipulloihin.

Partikkelimuotoinen orgaaninen hiili (POC) määritettiin ultrasuodatuksella samankaltaisesti kuin van der Kooij et al. (2015). Molempien seurattavien aktiivihiilisuodattimien lähtevän veden hanaan kytkettiin noin 25 tunnin ajaksi AsahiKASEI REXEED-25A-suodatinpatruuna ja virtaamaksi säädettiin 0,9 L/min. Suodatinpatruuna tyhjennettiin vastavirtapumppauksella ja konsentraatin (0,65 L) TOC-pitoisuus analysoitiin Shimadzu TOC-5000 -laitteella. POC-analyysin TOC-pitoisuuksista vähennettiin referenssinäytteenä käytetyn milliQ-veden TOC-pitoisuus.

BDOC-määrittäminen tehtiin samana päivänä näytteenotosta vastaavalla tavalla kuin Servais et al. (1989). Kaikki analyysissä käytetyt astiat joko kuumennettiin 2 tuntia 450 °C uunissa tai happopestiin (1 M suolahappo) yön yli. Kalvosuodattimet (0,2 µm ja 2 µm) huuhdeltiin ennen käyttöä 300 mL 60 °C:n milliQ-vettä ja sen jälkeen 300 mL:lla näytevedellä.

600 ml vesinäytettä steriloitiin suodattamalla se 0,2 µm kalvosuodattimen läpi ja suodos jaettiin kolmeen rinnakkaiseen 250 mL:n inkubointipulloon. Inkubointipulloihin lisättiin 2 ml kalvosuodattimen (2 µm) läpi suodatettua raakavettä, mitä käytettiin ymppeinä. Jokaisesta ymppeä sisältävästä inkubointipullosta otettiin kaksi rinnakkaista 20 mL näytettä, joista määritettiin DOC. Inkubointipullot siirrettiin kuukaudeksi inkubointikaappiin (20 °C) ja niitä ravisteltiin kerran viikossa. Kuukauden kuluttua inkubointipulloista otettiin uudestaan kaksi rinnakkaista 20 mL:n näytettä ja niistä määritettiin DOC samalla tavalla kuin aikaisemmin.

Jokaisella ajokerralla määritettiin viisipisteinen standardisuora standardin SFS-EN 1484 (1997) mukaisesti. BDOC-pitoisuus määritettiin laskennallisesti ensimmäisen ja jälkimmäisen DOC-mittauksen erotuksesta. BDOC-analyyseissä DOC-pitoisuuksista vähennettiin referenssinäytteenä käytetyn milliQ-veden DOC-pitoisuus.

4.4.2 NOM:n molekyylikokojakauman selvittäminen HPSEC-menetelmällä

Vesinäytteiden NOM karakterisoitiin HPSEC-UV₂₅₄-menetelmällä samaan tapaan kuin Matilainen (2007). Vesinäytteet otettiin suolahapolla (1,2 M) pestyihin muovisiin näytteenottopulloihin, jotka säilytettiin pakastettuina analyysiin saakka (enintään 7 kuukautta). Ruiskusuodatetut (0,45 µm) HPSEC-UV₂₅₄-näytteet analysoitiin Hewlett-Packard HPLC-1100 -nestekromatografilla käyttäen TSKgel G3000SW 7,5 mm x 30 cm -kolonnia ja UV-Vis-diodirividetektoria aallonpituudella 254 nm. Eluenttina käytettiin 0,01 M natriumasetaattia virtausnopeudella 1 mL/min ja näytteen injektointitilavuus oli 30 µl. Jokaisesta näytteestä määritettiin kaksi rinnakkaista mittausta.

Standardisuora määritettiin käyttämällä seuraavan kokoisia referenssipolymeerejä (Sigma-Aldrich, PSS): 208 g/mol, 891 g/mol, 3420 g/mol, 4210 g/mol, 6430 g/mol ja 9740 g/mol. Lisäksi käytettiin asetonia, jonka molekyylikoko on 58 g/mol. Standardeista valmistettiin 100 mg/L liuoksia ja ne ajettiin yhdessä muiden näytteiden kanssa.

Kromatogrammien piikkien korkeus määritettiin käyttäen Agilent Chemstation LC-1100 -ohjelmistoa siten, että pohjaviiva määritettiin tarvittaessa manuaalisesti. Lisäksi piikit eroteltiin toisistaan tarvittaessa manuaalisesti ja ohjelmisto laski näiden piikkien korkeuden. Piikit esittävät näytteen sisältämiä eri kokoisia molekyylifraktioita. Ensimmäisenä kolonnin läpi kulkevat suuret molekyylit ja sitten pienemmät. Mitä korkeampi piikki, sitä voimakkaampi signaali eli suurempi konsentraatio kyseistä molekyylifraktiota. Piikkien summa vastaa DOC-pitoisuutta.

Lisäksi vesinäytteiden NOM:ää karakterisoitiin HPSEC-laitteistolla, johon oli yhdistetty orgaanisen hiilen detektori (LC-OCD) samaan tapaan kuin Huber et al. (2011). Tällä menetelmällä saatiin selville myös UV-valoa absorboimattoman orgaanisen hiilen määrä.

Näytteet kerättiin uusiin, kolmesti milliQ-vedellä huuhdottuihin 100 mL:n Pyrex-pulloihin, jotka lähetettiin Saksaan DOC-Labor -yritykselle analysoitavaksi. Menetelmässä näyte suodatetaan 0,45 µm suodattimen läpi, jonka jälkeen se erotellaan SEC-kolonnissa eri kokosiin molekyylifraktioihin. Kolonnin läpi kulkeneita fraktioita kutsutaan hydrofiiliseksi ja kolonniin jääneitä fraktioita hydrofobisiksi. Hydrofiiliset fraktiot jaetaan biopolymeereihin (BP), humusyhdisteisiin (HS), humusyhdisteiden hajoamistuotteisiin (BB,) sekä pienen molekyylimassan neutraaleihin yhdisteisiin (LMWN) ja happoihin (LMWA).

4.4.3 Alumiini-, fosfori-, rauta- ja mangaanipitoisuus

Uusien aktiivihiilien A ja B käyttöönottohuuhtelun jälkeen selvitettiin alumiinin, kokonaisfosforin, fosfaattifosforin, raudan ja mangaanin liukoisuutta suodattimelta lähtevään veteen. Nämä määritettiin spektrofotometrisillä menetelmillä Shimadzu UV-1800 -spektrofotometrillä standardien SFS 5736 (1992), SFS 3026 (1986), SFS 3025 (1985), SFS 3028 (1976) ja SFS 3033 (1976). Lisäksi ravistelu- ja kolonnikokeiden näytteistä analysoitiin alumiini- ja kokonaisfosforipitoisuus samalla tavalla.

Sameus mitattiin Hach 2100N IS -sameusmittarilla standardin SFS-EN ISO 7027-1 (2016) mukaan. pH-määrittäminen tehtiin menetelmällä SFS 3021 (1979) käyttäen Mettler Toledon MP320 -pH-mittaria ja InLab Science -elektrodia.

5. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Tässä luvussa esitetään kokeiden tulokset sekä niiden tarkastelu ja vertailu kirjallisuuteen. Tavoitteena oli vertailla aktiivihiihiä A ja B sekä selvittää kumpi aktiivihiihdistä sopisi paremmin Ruskon pintavesilaitoksen käyttöön. Vertailtavia seikkoja olivat aktiivihiihdistä A ja B liukenevan alumiinin ja fosforin pitoisuudet sekä aktiivihiihden adsorptiokapasiteetti, biologinen toiminta ja NOM-poistotehokkuus. Lisäksi HPSEC-UV₂₅₄-menetelmän soveltuvuutta pintavesilaitoksen käyttötarkkailuun tutkittiin. Aktiivihiihliuodatin B otettiin kahdeksan (8) vuorokautta myöhemmin käyttöön kuin aktiivihiihliuodatin A.

5.1 Alumiinin, raudan, mangaanin ja fosforin liukeneminen aktiivihiiheistä

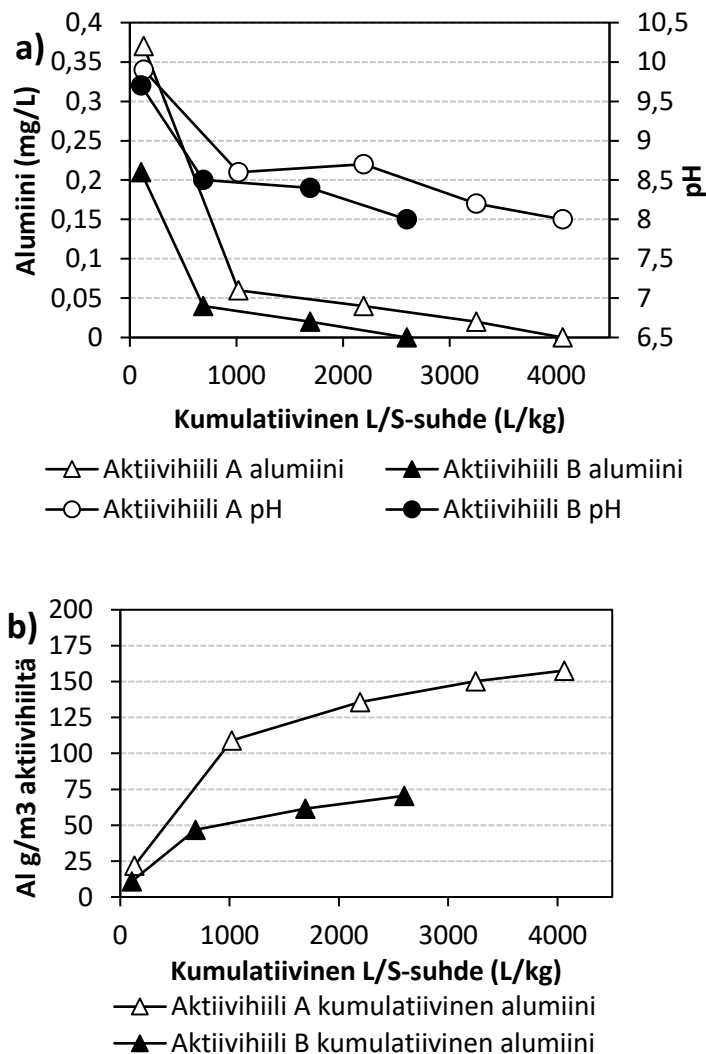
5.1.1 Täyden mittakaavan kokeet

Ruskon pintavesilaitoksella pH:ta on käytetty indikaattorina aktiivihiihliuodattimien käyttöönotossa, sillä uuden hiilen käyttöönoton jälkeen aktiivihiihliuodattimelta lähtevän veden pH on ylittänyt Talousvesiasetuksen mukaisen laatuvaatimuksen (enintään 9,5). Ruskon aikaisempien käyttötarkkailutulosten perusteella uudesta aktiivihiiheistä erityisesti alumiinin liukoisuus ylitti Talousvesiasetuksen laatuavoitteen, mutta myös raudan ja mangaanin liukeneminen haluttiin selvittää. Alumiinin ja raudan laatuavoite on alle 0,2 mg/L ja mangaanin laatuavoite on alle 0,05 mg/L. (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista annetun sosiaali- ja terveysministeriön asetuksen muuttamisesta (2017), 683/2017). Ruskon pintavesilaitoksella aktiivihiihliuodattimilta A ja B lähtevän veden rauta- ja mangaanipitoisuudet olivat alle määrittäysrajan (<0,02 Fe mg/L ja <0,010 mg Mn/L) uusien aktiivihiihlien käyttöönottohuuhtelun jälkeisenä päivänä, joten niiden seuraamista ei jatkettu.

Lähtevän veden alumiinipitoisuudet olivat käyttöönottopäivänä (L/S-suhde noin 120 L/kg) aktiivihiihliuodattimella A 0,37 mg/L ja aktiivihiihliuodattimella B 0,21 mg/L (kuva 5.1a), joten ne ylittivät laatuavoitteen ja niiden seuraamista jatkettiin. Kuitenkin L/S-suhteen kasvaessa arvoon 700–1000 L/kg eli muutaman päivän päästä lähtevän veden alumiinipitoisuudet olivat laskeneet reilusti alle tavoitepitoisuuden 0,2 mg/L (kuva 5.1a). Samalla myös lähtevän veden pH laski aktiivihiihliuodattimella A arvosta 9,9 arvoon 8,6 ja aktiivihiihliuodattimella B arvosta 9,7 arvoon 8,5 (kuva 5.1a). Kun suodattimien lähtevän veden alumiinipitoisuudet laskivat alle määrittäysrajan (<0,02 mg/L), suodattimien lähtevän veden pH:t olivat laskeneet arvoon 8,0 (kuva 5.1a). Molempien suodattimien lähtevän veden alumiinipitoisuus väheni L/S-suhteen kasvaessa kaikissa mittapisteissä. Myös molempien suodattimien lähtevän veden pH vaikutti vähenevän L/S-suhteen kasvaessa, lukuun ottamatta suodattimen A L/S-suhteen kasvaessa arvosta 1000 L/kg arvoon

2200 L/kg, jolloin suodattimen A pH nousi arvosta 8,6 arvoon 8,7. Nämä havainnot tukevat pH:n ja alumiinipitoisuuden korreloimista keskenään.

Kuvassa 5.1b on esitetty alumiinin liukoisuustulosten perusteella laskettu alumiinin kumulatiivinen liukeneminen grammoina aktiivihiilikuutiota kohden L/S-suhteen funktiona. Aktiivihiilestä A liukeni noin kaksinkertainen määrä alumiinia aktiivihiilikuutiota kohden (kuva 5.1b). Lisäksi aktiivihiilestä A alumiinia liukeni noin 15 vuorokauden ajan (L/S-suhde = 4000 L/kg), kun taas aktiivihiilestä B alumiinia liukeni noin 11 vuorokauden ajan (L/S-suhde = 2600 L/kg) määritysrajan (<0,02 mg/L) ylittävissä pitoisuuksissa (kuva 5.1).

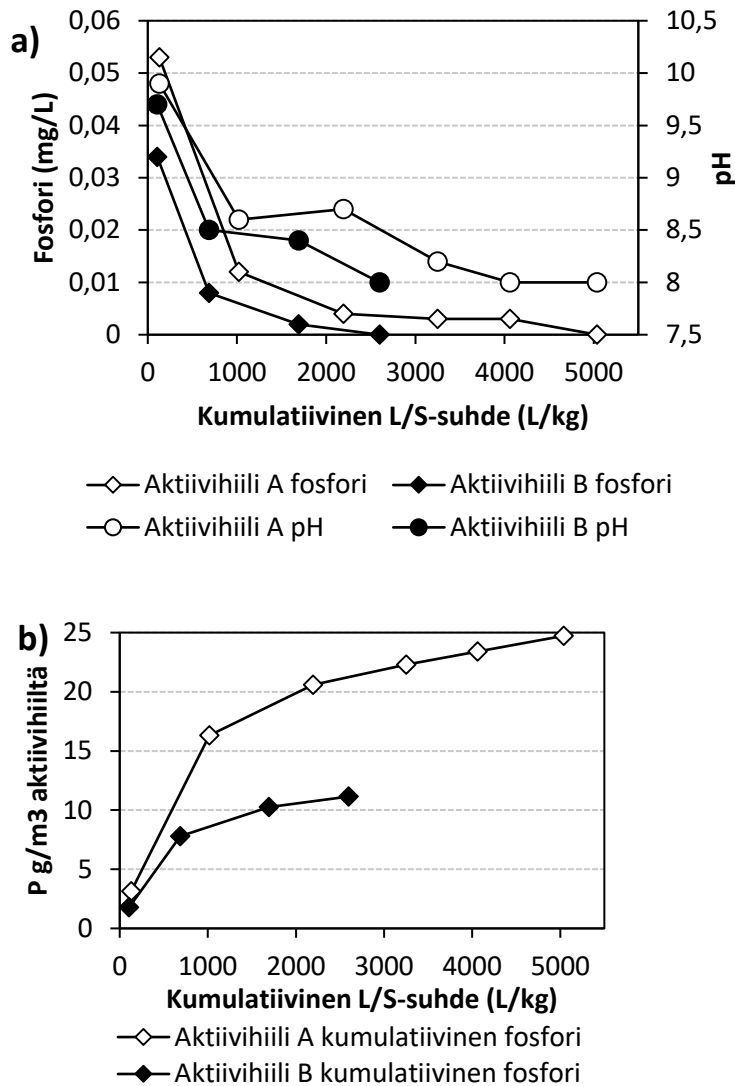


Kuva 5.1. Alumiinin liukoisuus täyden mittakaavan aktiivihiilisuodattimista, joihin vaihdettiin uudet aktiivihiilet A ja B. Aktiivihiilisuodattimilta lähtevän veden alumiinipitoisuuden muutos on esitetty aktiivihiilisuodattimien kumulatiivisen L/S-suhteen (suodatettu vesi litroina jaettuna aktiivihiilen massalla) funktiona (a). Lähtevän veden pH on esitetty oikeanpuoleisella y-akselilla (a). Aktiivihiilistä A ja B laskettiin alumiinipitoisuuksien avulla kumulatiivisesti liukenevan alumiinin määrä grammoina aktiivihiilikuutiota kohden kumulatiivisen L/S-suhteen funktiona (b).

Alumiinin lisäksi Ruskon käyttötarkkailutuloksissa fosforia oli todettu liukenevan uudesta aktiivihielestä. Suomen juomavesissä fosfori on useimmiten minimiravinne ja esimerkiksi laboratoriokokeissa juomaveden fosfaattipitoisuuden kasvaessa pitoisuudesta 0,19 µg/L pitoisuuteen 1–5 µg/L todettiin lisäävän mikrobien kasvua vedessä ja biofilmissä. Toisin sanoen jo hyvin pienetkin fosforipitoisuudet voivat aiheuttaa biofilmin muodostumista vedenjakeluverkostoihin. Verkostoihin muodostuvat biofilmit voivat aiheuttaa vesijohtoveteen haju- ja makuhaittoja sekä patogeeniset mikrobit voivat selvitä biofilmeissä jälkidesinfioinnista ja täten päätyä juomaveteen. (Lehtola et al. 2002)

Aktiivihielesuodattimen A lähtevän veden kokonaisfosforipitoisuus oli käyttöönottopäivänä (LS-suhde = 120 L/kg) 0,053 mg/L ja vastaavasti aktiivihielesuodattimen B 0,034 mg/L (kuva 5.2a). Muutaman päivän kuluttua (L/S-suhde välillä 700–1000 L/kg) kokonaisfosforipitoisuus oli laskenut suodattimilta lähtevässä vedessä noin arvoon 0,01 mg/L ja vastaavasti pH noin arvoon 8,5 (kuva 5.2a). Kuten alumiinipitoisuus, myös kokonaisfosforipitoisuuden väheneminen lähtevässä vedessä näkyy lähtevän veden pH:n laskemisena. Toisaalta esimerkiksi aktiivihielesuodattimelta A lähtevän veden pH:n laskiessa arvosta 8,7 arvoon 8,0, kokonaisfosforipitoisuus vähenee vain pitoisuudesta 0,004 mg/L pitoisuuteen 0,003 mg/L (kuva 5.2a). Vertailun vuoksi aktiivihielesuodattimelta A lähtevän veden alumiinipitoisuus laskee samalla välillä pitoisuudesta 0,04 mg/L alle määrittämissä (<0,02 mg/L) (kuva 5.1a). Toisin sanoen lähtevän veden alumiinipitoisuus ja pH näyttäisivät vaikuttavan toisiinsa enemmän kuin lähtevän veden fosforipitoisuus ja pH.

Kumulatiivinen kokonaisfosforin liukoisuus aktiivihielesuodattimelta A kohden laskettiin kokonaisfosforin liukoisuustulosten perusteella kumulatiivisen L/S-suhteen funktiona aktiivihielesuodattimelta A ja B (kuva 5.2b). Kokonaisfosforia liukeni noin kaksinkertainen määrä aktiivihielesuodattimelta A verrattuna aktiivihielesuodattimeen B. Lisäksi aktiivihielestä A liukeni fosforia vielä 19 vuorokauden kuluttua (L/S suhde = 5000 L/kg), kun taas aktiivihielesuodattimen B lähtevän veden fosforipitoisuuden määrittämissä saavutettiin 11 vuorokauden kuluttua (L/S-suhde = 2600 L/kg) eli samaan aikaan kuin kyseisen aktiivihielesuodattimen alumiinipitoisuuden määrittämissä.



Kuva 5.2. Kokonaisfosforin liukoisuus täyden mittakaavan aktiivihiiლისუodattimista, joihin vaihdettiin uudet aktiivihiiilet A ja B. Aktiivihiiლისუodattimilta lähtevän veden kokonaisfosforipitoisuuksien lasku aktiivihiiლისუodattimien kumulatiivisen L/S-suhteen (suodatettu vesi litroina jaettuna aktiivihiiლის massalla) funktiona (a). Lähtevän veden pH on esitetty oikeanpuoleisella y-akselilla (a). Kokonaisfosforin kumulatiivinen liukoisuus grammoina aktiivihiiლისუodattimien kumulaatiivisen L/S-suhteen funktiona (b).

Sameus ei juurikaan vaikuttanut korreloivan aktiivihiiლისუodattimilta A ja B lähtevän veden alumiini- ja fosforipitoisuuksien kanssa. Aktiivihiiლისუodattimen A lähtevän veden sameus vaihteli välillä 0,04–0,06 NTU, kun L/S-suhde vaihteli välillä 130–5000 L/kg. Aktiivihiiლისუodattimen B lähtevän veden sameus vaihteli välillä 0,05–0,11 NTU, kun L/S-suhde vaihteli välillä 110–7400 L/kg.

5.1.2 Laboratoriokokeet

Laboratoriossa alumiinin ja fosforin liukoisuutta aktiivihiiლისუodattimesta A tutkittiin kolonniko-keella, jolla mukailtiin pidennettyä aktiivihiiლისუodattimen käyttöönottohuuhtelua. Kuvassa 5.3a on

esitetty kolonnikokeen alumiini- ja fosforipitoisuuksien (vasemmanpuoleinen y-akseli) ja pH:n (oikeanpuoleinen y-akseli) vaihtelu kumulatiivisen L/S-suhteen funktiona. Kolonnikokeen tuloksia (kuva 5.3) verrattaessa täyden mittakaavan aktiivihiilisuodattimien tuloksiin (kuvat 5.1 ja 5.2) on huomioitava, että täyden mittakaavan aktiivihiilisuodattimia A ja B käyttöönottohuuhdeltiin yksi vuorokausi ennen ensimmäistä näytteenottoa alumiini- ja fosforianalyysiin. Toisin sanoen kolonnikokeen tulokset, joissa L/S-suhde on noin 100 L/kg ovat vertailukelpoisia ensimmäisten täyden mittakaavan aktiivihiilisuodattimilta mitattujen tulosten kanssa.

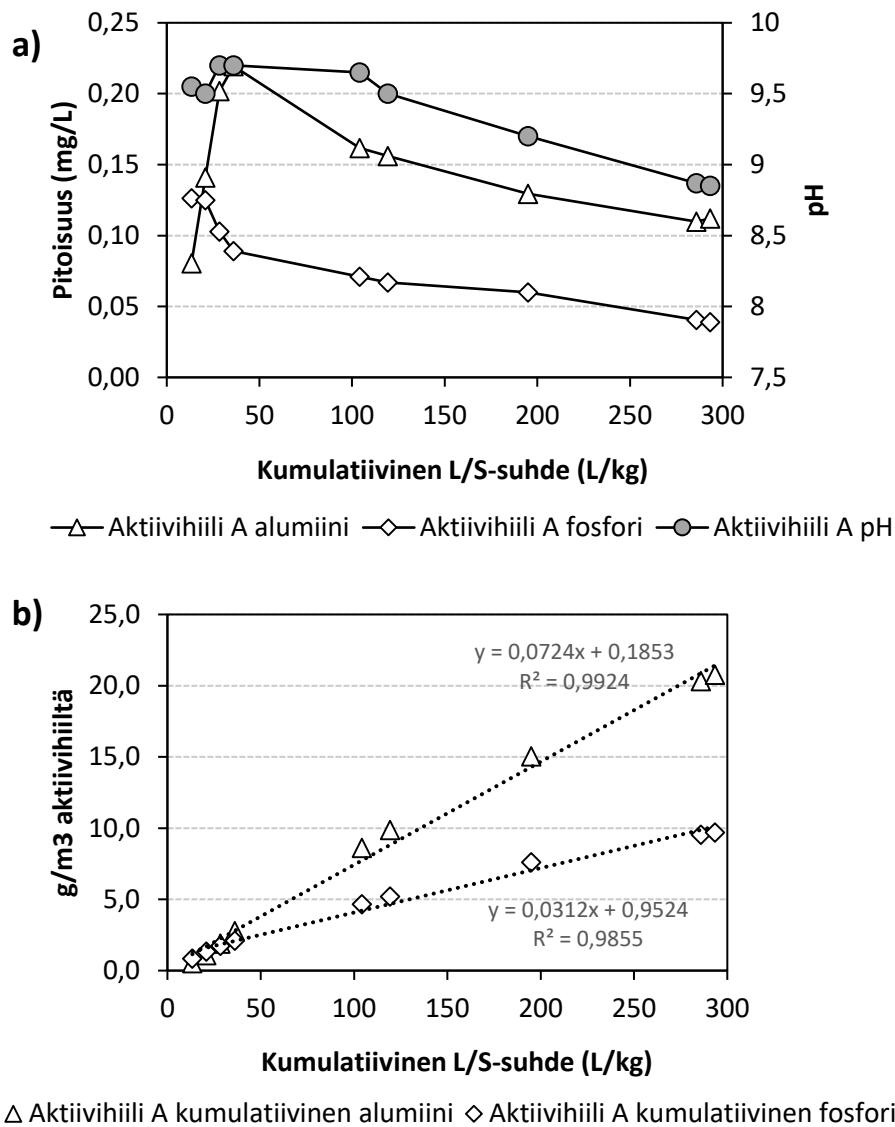
Kolonnikokeen ensimmäisen kuuden (6) tunnin aikana, mikä sisälsi neljä (4) pumppausta 560 mL:lla vettä, läpipumpatun veden alumiinipitoisuus oli ensimmäisessä näytteessä 0,08 mg/L (L/S-suhde = 13 L/kg) ja neljänteen näytteeseen mennessä alumiinipitoisuus oli noussut arvoon 0,22 mg/L (L/S-suhde = 36 L/kg) (kuva 5.3a). Ennen ensimmäistä pumppausta/näytteenottoa, veden oli annettu seistä noin 18 tuntia kolonnissa. Tästä voidaan päätellä, että veden pumppaaminen aktiivihiilipatjan läpi mahdollisesti edesauttoi alumiinin irtoamista aktiivihiilestä A. Tätä havaintoa tuki myös täyden mittakaavan aktiivihiilisuodattimelta A lähtevän veden alumiinin huomattavasti korkeampi pitoisuus (0,37 mg/L) (kuva 5.1a) verrattuna vastaavaan kolonnikokeen (L/S-suhde = 100 L/kg) alumiinipitoisuuteen (0,16 mg/L) (kuva 5.3a), sillä täyden mittakaavan aktiivihiilisuodattimissa käyttöönottohuuhtelussa yhden huuhtelusyklin virtaama oli suhteessa lähes kaksinkertainen puolet lyhyemmässä ajassa verrattuna kolonnikokeeseen.

Toisaalta ensimmäisen näytteen (L/S-suhde = 13 L/kg) fosforipitoisuus oli 0,13 mg/L, kun taas neljännen näytteen (L/S-suhde = 36 L/kg) pitoisuus oli 0,09 mg/L (kuva 5.3a). Täten fosfori vaikutti liukenevan hyvin aktiivihiilestä A ilman veden virtaamisen aiheuttamaa liikettä. Verrattuna täyden mittakaavan aktiivihiilisuodattimen A käyttöönottohuuhtelun jälkeiseen fosforipitoisuuteen 0,053 mg/L (kuva 5.2a), vastaavan kolonnikokeen (L/S-suhde = 100 L/kg) fosforipitoisuus oli 0,071 mg/L (kuva 5.3a).

Kolonnikokeessa havaittiin, että alumiinin liukeneminen näyttäisi edelleen korreloivan pH:n kanssa, mutta myös fosforin liukenemisella ja pH-arvolla vaikuttaisi olevan suurempi yhteys kuin täyden mittakaavan aktiivihiilisuodattimista mitattujen tulosten perusteella arvioitiin. Esimerkiksi ensimmäisen näytteen alumiinipitoisuus oli 0,08 mg/L ja fosforipitoisuus 0,13 mg/L, mutta pH oli 9,6 (kuva 5.3a). Neljännen näytteen alumiinipitoisuus oli 0,22 mg/L ja fosforipitoisuus oli 0,09 mg/L, kun pH oli 9,7 (kuva 5.3a). Alumiinipitoisuus siis lähes kolminkertaistui ja fosforipitoisuus väheni noin 30 %, mutta pH muuttui vain 0,1 yksikköä.

Kuvassa 5.3b on esitetty aktiivihiilestä A kolonnikokeen aikana alumiinin ja fosforin liukoisuustulosten perusteella laskettu kumulatiivisesti liukeneva alumiini ja fosfori aktiivihiilikuutiota kohden L/S-suhteen funktiona. Kumulatiivinen alumiinin ja fosforin liukeneminen tapahtui lineaarisesti ja alumiinia liukeni yli kaksinkertainen määrä fosforiin

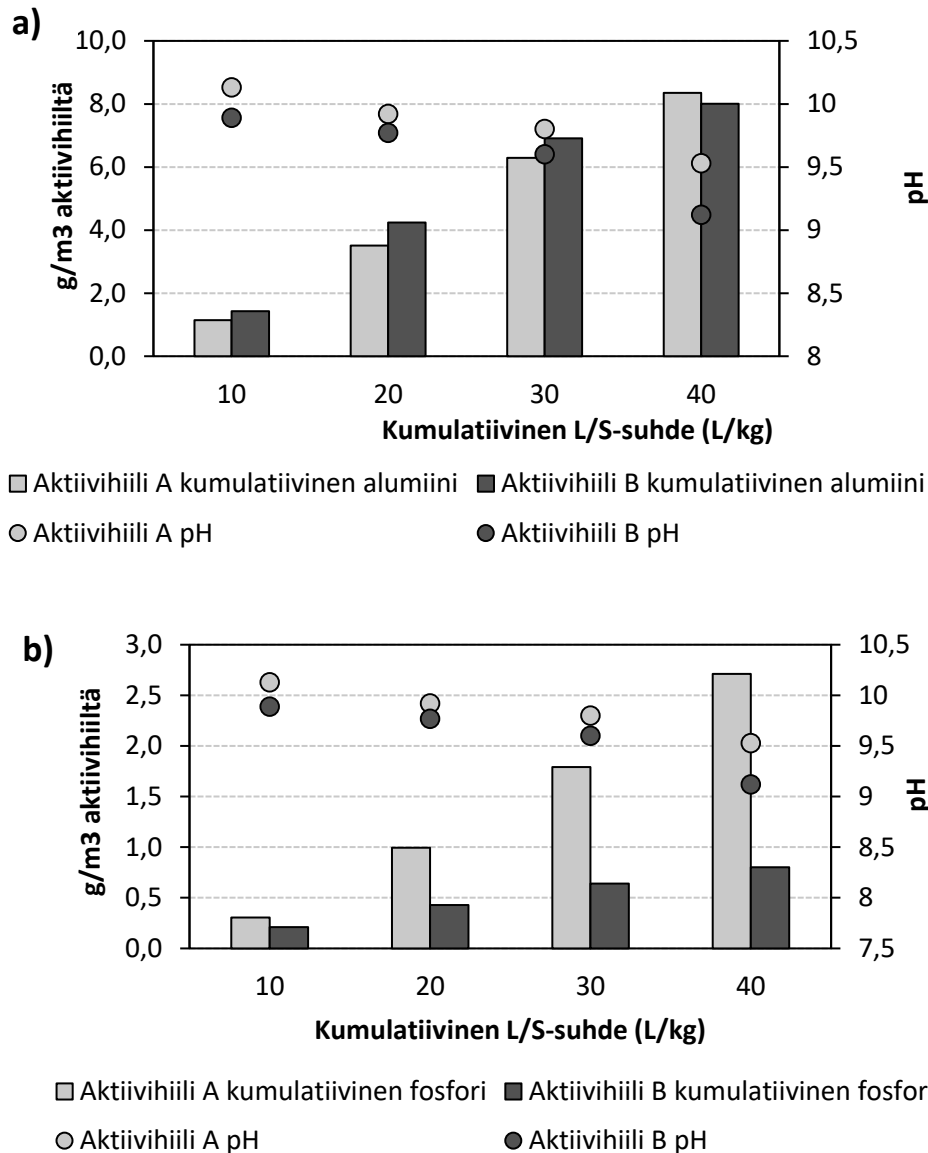
verrattuna (kuva 5.3b). Kolonnikokeen alumiini- ja fosforisuorien perusteella aktiivihii-
lestä A alumiinia liukenisi L/S-suhteella 1000 L/kg noin 73 g/m³ aktiivihiiiltä ja fosforia
32 g/m³ aktiivihiiiltä (kuva 5.3b). Vastaavasti aktiivihiiisuodattimen A lähtevän veden
(L/S-suhde = 1000 L/kg) kumulatiivinen alumiinipitoisuus oli 110 g/m³ aktiivihiiiltä ja
fosforipitoisuus 16 g/m³ aktiivihiiiltä (kuva 5.1b ja 5.2b). Tämän perusteella kolonniko-
keessa alumiini vaikutti liukenevan huomoinen aktiivihiiilestä A ja fosfori taas paremmin
verrattuna laitosmittakaavana tehtyyn seurantaan.



Kuva 5.3. Kolonnikokeen alumiinin ja kokonaisfosforin liukoisuus aktiivihiiilestä A. Alumiini- ja kokonaisfosforipitoisuuden vähenemisen vaikutus pH:n alenemiseen kumulatiivisen L/S-suhteen funktiona (suodatettu vesi jaettuna aktiivihiiilen massalla) (a). Aktiivihiiilen A liukoisuustulosten perusteella laskettiin kolonnikokeen aikana kumulatiivisesti liukeneva alumiini- ja kokonaisfosfori kumulatiivisen L/S-suhteen funktiona (b). Yhden vuorokauden L/S-suhde on noin 90 L/kg.

Alumiinin ja fosforin liukenemista selvitetiin myös neljävaiheisilla ravistelukokeilla ja näistä tuloksista laskettiin alumiinin ja fosforin kumulatiivinen liukoisuus L/S-suhteen funktiona (kuva 5.4). Ravistelukokeissa alumiinia liukeni lähes saman verran molemmista aktiivihiielistä A ja B (kuva 5.4a). Kuitenkin täyden mittakaavan aktiivihiiლისუოდattimista käyttöönottohuuhtelun jälkeen mitatuissa tuloksissa (L/S-suhde > 120 L/kg) alumiinia liukeni noin kaksi kertaa enemmän suodattimesta A kuin suodattimesta B (kuva 5.1b). Aktiivihiielistä A ja B saattoi siis liueta aluksi suunnilleen saman verran alumiinia täydessä mittakaavassakin, mutta käyttöönottohuuhtelun aikana aktiivihiileistä B liukeneva alumiinipitoisuus pieneni nopeammin kuin aktiivihiileistä A liukeneva alumiinipitoisuus. Alumiinipitoisuuksien eroa ravistelukokeissa ja täyden mittakaavan aktiivihiiლისუოდattimissa saattaa selittää myös ravistelun ja vastavirtahuuhtelun erilaisuus. Verrattuna alumiinin liukoisuuteen kolonnikokeen L/S-suhteilla 13 L/kg, 21 L/kg, 28 L/kg ja 36 L/kg, alumiinia liukeni 2–3 kertaa enemmän ravistelukokeissa lähes vastaavilla L/S-suhteilla (kuvat 5.3b ja 5.4a). Nämä havainnot tukevat hypoteesiä, että alumiini liukenee paremmin, kun aktiivihiiileen kohdistuu veden virtauksesta enemmän rasiitusta.

Kuvasta 5.4b nähdään, että ravistelukokeissa fosforia liukeni yli kolminkertainen määrä aktiivihiileistä A verrattuna aktiivihiiileen B. Täyden mittakaavan aktiivihiiლისუოდattimista A liukeni noin kaksi kertaa enemmän fosforia kuin aktiivihiiლისუოდattimista B käyttöönottohuuhtelun jälkeen (L/S-suhde > 120 L/kg) mitatuissa tuloksissa, joten mahdollisesti käyttöönottohuuhtelun alussa aktiivihiileistä liukenevan fosforin ero voi olla suurempi kuin kaksinkertainen. Fosforia liukeni aluksi L/S-suhteella 13 L/kg kolonnikokeessa 2,8 kertaa enemmän kuin ravistelukokeessa L/S-suhteella 10 L/kg, mutta muilla L/S-suhteilla suunnilleen saman verran (kuvat 5.3b ja 5.4b), mikä tukee hypoteesiä siitä, että fosfori liukenee hyvin ilman veden virtauksen aiheuttamaa rasiitustakin. Fosforia vaikutti liukenevan erityisen paljon aktiivihiileistä A alussa (L/S-suhde < 40 L/kg), sillä tällöin ravistelukokeissa fosforipitoisuudet olivat jopa nelinkertaiset ja kolonnikokeessa yli kaksinkertaiset verrattuna täyden mittakaavan aktiivihiiლისუოდattimista A käyttöönottohuuhtelun jälkeen (L/S-suhde 130 L/kg) liukenevan fosforin pitoisuuteen.



Kuva 5.4. Neljävaiheisissa ravistelukokeissa alumiinin (a) ja kokonaisfosforin (b) liukoisuuksien avulla laskettiin kumulaatiivisten liukoisuuksien vertailu L/S-suhteen (veden tilavuus litroina jaettuna aktiivihiihen massalla) funktiona aktiivihiihlistä A ja B. pH on esitetty oikeapuoleisella y-akselilla.

Ensimmäisen ravistelun jälkeen pH oli molemmissa näytteissä korkein, mutta näytteiden alumiini- ja fosforipitoisuudet eivät kuitenkaan olleet korkeimmat (kuva 5.4). Tämä johtuu todennäköisesti aktiivihiihen sisältämistä mineraaleista eli tuhkasta, jonka massaosuus voi vaihdella aktiivihiihessä jopa välillä 1–20 % sekä hapen massaosuudesta, joka voi vaihdella välillä 1–25 % (Knappe 2006). Vastaavasti de Lima et al. (2014) määrittivät eri aktiivihiihien tuhkan massaosuuden vaihtelevan välillä 2–26 % ja he havaitsivat myös korkeita rauta, nikkeli ja mangaanipitoisuuksia ja jonkin verran esimerkiksi kalsiumia hienoksi jauhetuissa aktiivihiihinäytteissä. Dobrowolski (1998) määrittivät kahden uuden eri aktiivihiihen sisältävän esimerkiksi kalsiumia (745–1250 mg/L), piitä (360–800 mg/L), rautaa (550–600 mg/L), rikkiä (220–520 mg/L), magnesiumia (125–242 mg/L), alumiinia

(135–208 mg/L), mangaania (112–153 mg/L), kaliumia (85–136 mg/L) ja fosforia (72–136 mg/L).

Nämä alkuaineet ovat todennäköisesti aktiivihielessä erilaisina mineraaleina, kuten oksideina, sulfideina, karbonaateina ja silikaatteina. Aktiivihiehiä aktivoidaan usein hapettavilla kaasuilla, kuten vesihöyryllä ja hiilidioksidilla lämpötilassa 800–900 °C (Summers et al. 2011), jolloin kyseisten alkuaineiden reagoiessa happiatomien kanssa korkeassa lämpötilassa voi muodostua esimerkiksi oksideja. Ionisidoksia sisältävät oksidit, kuten metallioksidit muodostavat liuetessaan usein emäksisiä liuoksia, kun taas kovalenttisia sidoksia sisältävät oksidit muodostavat happamia liuoksia. Erityisesti alkali- ja maa-alkalimetalleja, kuten kaliumia, magnesiumia ja kalsiumia sisältävät metallioksidit muodostavat emäksisiä liuoksia liuetessaan veteen. Tällöin niiden liuetessa aktiivihiehistä A ja B, aktiivihiehi-suodattimilta A ja B lähtevän veden pH nousisi. Toisaalta monet oksidit ovat hyvin niukkaliukoisia, kuten esimerkiksi magnesiumoksidi tai ne eivät liukene lainkaan veteen, kuten piidioksidi ja alumiinioksidi. (Zumdahl & Zumdahl 2014) Kuitenkin alumiinin osoitettiin liukenevan aktiivihiehistä A ja B, joten sen oli oltava aktiivihiehiin pinnalla ainakin osittain liukoissa muodossa. On myös mahdollista, että alumiiniyhdisteiden liukoisuus aktiivihiehistä kasvaa, kun suodattimen veden pH kasvaa aktiivihiehistä liukenevien mineraaliyhdisteiden vuoksi (Knappe 2006).

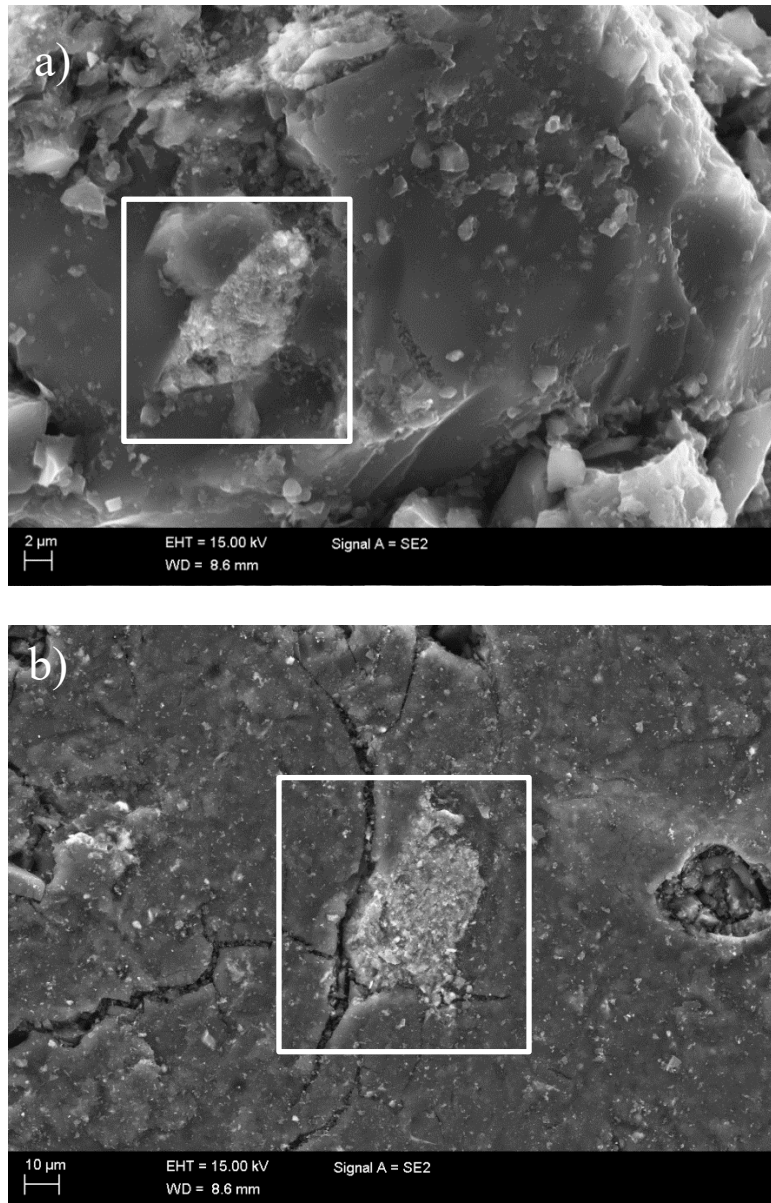
Pintavesilaitoksen uusien aktiivihiehiin käyttöönottohuuhtelussa oleellista vaikutti olevan veden virtausnopeus, mutta sen korreloiminen muun muassa alumiinin ja fosforin kanssa täytyisi varmistaa jatkotutkimuksilla. Alumiinin ja fosforin liukenemisen korreloimista veden virtauksen voimakkuuden kanssa, voisi testata esimerkiksi kolonnikokeissa, joissa aktiivihiehiä huuhdottaisiin eri virtaamilla ja ravistelukokeissa, joissa ravistelunopeus vaihtelisi näytteiden välillä. Aktiivihiehielle voitaisiin tehdä myös liukoisuuskokeita, joissa neste ei liikkuisi lainkaan, koska nyt yli 90 % käyttöönottohuuhtelun ajasta vettä seisotetaan paikallaan.

5.1.3 Aktiivihiehiin pintarakenne ja koostumus

Tässä tutkimuksessa aktiivihiehiin A ja B pintarakennetta analysoitiin SEM-EDS-menetelmällä, jolla havaittiin aktiivihiehiin pintarakenteen olevan hyvin heterogeeninen, mutta erityisesti alumiini, pii ja happi vaikuttivat olevan aktiivihiehiin pinnalla usein vaaleammilla ja poikkeuksellisen epätasaisilla alueilla (kuva 5.5). Aktiivihiehiin A ja B heterogeenisen pintarakenteen vuoksi niiden keskinäisiä eroavaisuuksia oli hyvin hankala määrittää SEM-EDS-analyysillä, joten tuloksissa on käsitelty molempien aktiivihiehiin koostumusta yhdessä.

Aktiivihiehiin A ja B pinnasta havaitut vaaleammat kohdat (kuva 5.5) sisälsivät usein erityisesti happea (0–55 m-%), kalsiumia (0–58 m-%), piitä (0–35 m-%) ja alumiinia (0–28 m-%). Myös muita alkuaineita, kuten rautaa (0–40 m-%), fosforia (0–6 m-%), rikkiä (0–

14 m-%), magnesiumia (0–9 m-%), kaliumia (0–1,5 m-%) havaittiin satunnaisesti erityisesti vaaleammilla ja epätasaisilla alueilla, kun taas tasaiset tummemmat alueet sisälsivät usein jopa 90 m-% hiiltä ja 10 m-% happea eikä juuri muita alkuaineita. Lukuun ottamatta happea ja hiiltä, muut aktiivihielestä havaitut alkuaineet ovat samoja kuin Dobrowolski (1998) havaitsemat. Nikkeliä ei havaittu aktiivihielestä lainkaan toisin kuin de Lima et al. (2014) havaitsivat kokeissaan. Hiilen massaosuus oli usein suhteellisen matala (0–65 m-%) alueilla, jotka sisälsivät vähintään 10 m-% muita alkuaineita kuin hiiltä ja happea. Tällaisilla alueilla hapen massaosuus oli usein vähintään 15–20 m-%.



Kuva 5.5. SEM-kuvat aktiivihieilien A (a, käyttöönottopesty) ja B (b, käyttämätön) pinnasta, joista havaittiin EDS-analyysillä suhteellisen korkeita alumiinipitoisuuksia. Aktiivihieilien pinnassa alumiini oli usein epätasaisena vaaleana alueena (kuvassa valkoisen laatikon sisällä).

Kuvan 5.5a valkoisen laatikon sisällä olevan epätasaisen alueen keskeltä mitattu EDS-pisteanalyysin koostumus oli 28 m-% alumiinia, 20 m-% rautaa, 18 m-% happea, 14 m-% piitä, 2 % kaliumia, < 1 % kalsiumia ja loput hiiltä. Vastaavasti kuvan 5.5b valkoisen laatikon sisällä olevan epätasaisen alueen keskeltä mitattiin koostumus: 49 m-% happea, 28 m-% piitä, 17 m-% alumiinia, 3 m-% rautaa, 2 m-% kaliumia ja < 1 % natriumia, magnesiumia, rikkiä ja titaania. Nämä tulokset viittaavat alkuaineiden olevan sitoutuneena aktiivihiileen erityisesti oksideina ja silikaatteina suhteellisen korkeiden happi- ja piimassaosuuksien vuoksi.

Alumiinia havaittiin kaikissa aktiivihiilinäytteissä, sekä käyttämättömissä aktiivihiilissä että myös 166 (aktiivihiili A) tai 158 (aktiivihiili B) vuorokautta käytössä olleista aktiivihiilistä. Käyttämättömien ja käyttöönottohuuhdeltujen aktiivihiilinäytteistä mitattujen pisteanalyysien alumiinipitoisuus vaihteli välillä 0–28 m-%, kun taas 158 ja 166 vuorokauden jälkeen alumiinipitoisuus vaihteli välillä 0–4 m-%. Aktiivihiilen alumiinipitoisuus vaikuttaa siis vähenevän pidemmällä aikavälillä myös SEM-EDS-analyysin mukaan. Kuitenkin on huomattava, että SEM-EDS-analyysin edustavuus ei ole erityisen hyvä aktiivihiilten heterogeenisen pintarakenteen ja hyvin pienten näytteiden vuoksi.

5.2 Aktiivihiilen tiheys ja adsorptiokapasiteetti

Taulukossa 5.1 on esitetty aktiivihiilien A ja B mitatut tiheydet sekä valmistajien ilmoittamia fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Uuden ja käyttöönottohuuhdellun aktiivihiilen tiheyden suuri ero voi johtua esimerkiksi aktiivihiilen lajittumisesta käyttöönottohuuhtelun aikana ja sitä seuraavasta epäedustavasta näytteenotosta. Intensiivisen vastavirtahuuhtelun jälkeen aktiivihiilialtaan pinnalla oleva aktiivihiili voi olla jopa yli 40 % vähemmän tiheää kuin aktiivihiilialtaan pohjalla oleva aktiivihiili (Frank et al. 2015). L/S-suhdetta laskettaessa päädyttiin käyttämään uudelle aktiivihiilelle mitattua tiheyttä, koska käyttöönottohuuhdellun aktiivihiilen tiheys oli jopa 41 % suurempi kuin kuivatun aktiivihiilen (taulukko 5.1).

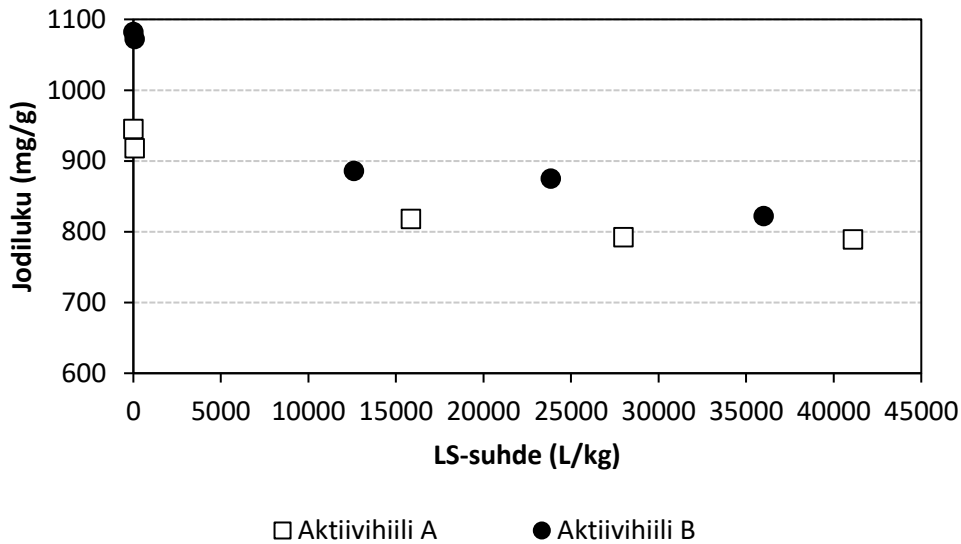
Aktiivihiilen adsorptiokapasiteettia arvioidaan tyypillisesti jodiluvulla, kuten tässä tutkimuksessa tai BET-ominaispinta-alan avulla (Iriarte-Velasco et al. 2008). Valmistajien ilmoittamat jodiluvut ja BET-ominaispinta-alat on esitetty taulukossa 5.1, minkä perusteella aktiivihiilen A adsorptiokapasiteetti vaikuttaa paremmalta kuin aktiivihiilen B korkeamman BET-ominaispinta-alan ja jodiluvun vuoksi. Jodilukua tai BET-ominaispinta-alaa käytettäessä on kuitenkin huomioitava, että jodin ja typen molekyylikoko ja kemialliset ominaisuudet eivät vastaa luonnon orgaanisen aineen (NOM) ominaisuuksia, joten näiden menetelmien tulokset ovat suuntaa antavia aktiivihiilen adsorptiokapasiteetista. (Iriarte-Velasco et al. 2008)

Taulukko 5.1. Aktiivihiilten A ja B kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Uusien ja käyttöönottohuuhdeltujen aktiivihiilien tiheydet mitattiin, muut arvot ovat valmistajien ilmoittamia.

	Aktiivihiili A	Aktiivihiili B
Tiheys (uusi hiili) (kg/m ³) (mitattu)	456	492
Tiheys (käyttöönottohuuhdeltu ja kuivattu) (kg/m ³) (mitattu)	641	634
Tiheys (vedetön) (kg/m ³)	410	450
Keskimääräinen partikkelin läpimitta (mm)	1,4	1,4
Ominaispinta-ala (BET) (m ² /g)	1120	1000
Jodiluku (mg/g)	1065	1000
Tasaisuusluku	1,7	1,4

Kuten kuvasta 5.6 nähdään, aktiivihiilien A ja B jodiluvut pienenevät L/S-suhteen kasvaessa. Jodiluku käyttämättömälle aktiivihiilelle A oli 11 % pienempi kuin valmistajan ilmoittama jodiluku (taulukko 5.1 ja kuva 5.6). Aktiivihiilen A jodiluku pieneni vain noin 3 % käyttöönottohuuhtelun aikana, mutta jo 60 käyttöpäivän (L/S-suhde = 16000 L/kg) jälkeen aktiivihiilen A jodiluku oli yhteensä pienentynyt 13 % (kuva 5.6). Lopulta 166 käyttöpäivän (L/S-suhde = 41000 L/kg) jälkeen aktiivihiilen A jodiluku oli 17 % pienempi kuin käyttämättömän aktiivihiilen A jodiluku (kuva 5.6).

Vastaavasti käyttämättömän aktiivihiilen B jodiluku oli 8 % suurempi kuin valmistajan ilmoittama jodiluku (taulukko 5.1 ja kuva 5.6). Toisaalta myös aktiivihiilen B jodiluku laski käyttöönottohuuhtelun aikana vain 1 %. Samaan tapaan kuin aktiivihiili A, myös aktiivihiilen B jodiluku eli adsorptiokapasiteetti vaikutti pienenevän nopeasti alussa, sillä jo 53 käyttöpäivän (L/S-suhde = 13000 L/kg) jälkeen aktiivihiilen B jodiluku oli pienentynyt 18 % (kuva 5.6). 158 käyttöpäivän (L/S-suhde = 36 000 L/kg) jälkeen aktiivihiilen B jodiluku oli laskenut 24 % käyttämättömän aktiivihiilen B jodiluvusta (kuva 5.6). Myös Gibert et al. (2013) havaitsivat vertaillessaan aktiivihiilien ominaisuuksia aktiivihiili-suodatuksessa, aktiivihiilien jodilukujen pienentyneen nopeasti noin 40–60 vuorokauden kuluttua suodattimien käyttöönotosta. Noin 100 vuorokauden jälkeen suodattimien käyttöönotosta jodilukujen pienentyminen tasaantui ja vertailtavien aktiivihiilien jodilukujen erot kaventuivat (Gibert et al. 2013).



Kuva 5.6. Jodiluvun muutos L/S -suhteen (suodatettu vesi litroina jaettuna aktiivihiilen massalla) funktiona aktiivihiilisuodattimille A ja B. Ensimmäisenä on käyttämättömän uuden aktiivihiilen jodiluku ja seuraavaksi käyttöönottohuuhtelun jälkeisen aktiivihiilen jodiluku. Yhden vuorokauden L/S -suhte on noin 240 L/kg.

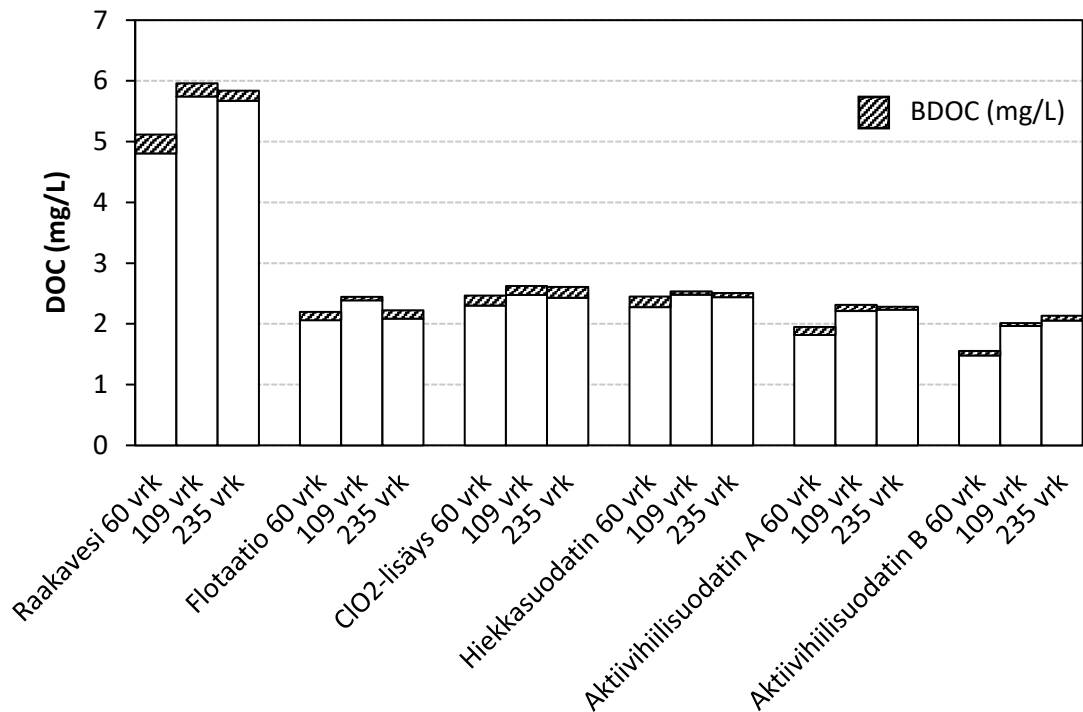
Jodiluvun mittaustulosten perusteella aktiivihiilen B adsorptiokapasiteetti vaikutti kulu-
van nopeammin kuin aktiivihiilen A, vaikka aktiivihiilen B jodiluku oli jatkuvasti 4–17
% suurempi kuin aktiivihiilen A verrattaessa saman näytteenottopäivän tuloksia (kuva
5.6). Toisin sanoen aktiivihiilen B poistotehokkuuden voisi olettaa olevan parempi kuin
aktiivihiilen A ainakin noin 60 käyttöpäivän (L/S -suhte = 13000–16000 L/kg) ajan, jonka
jälkeen aktiivihiilien A ja B poistotehokkuuden erot kaventuisivat jodiluvun perusteella.

5.3 Biologinen toiminta aktiivihiilessä ja verkostokasvupoten- tiaali

Veteen liukenevan orgaanisen hiilen (DOC) ja sen sisältämän biohajoavan orgaanisen
hiilen (BDOC) pitoisuutta mitattiin raakavedestä ja Ruskon vedenpuhdistusprosessin eri
vaiheiden jälkeen kolmena ajanhetkenä (60 vrk, 109 vrk ja 235 vrk aktiivihiilisuodattimen
A käyttöönotosta) (kuva 5.7). Tavoitteena oli selvittää BDOC:n poistumista prosessin eri
vaiheissa, sillä BDOC voi aiheuttaa mikrobien kasvua ja desinfiointin sivutuotteiden
muodostumista vesijohtoverkostoissa (Servais et al. 1989; Emelko et al. 2006). Aktiivi-
hiilen pintaan mikrobeista muodostuvan biofilmin on todettu poistavan veden sisältämää
BDOC:tä (Velten et al. 2007; Gibert et al. 2013).

BDOC-pitoisuus raakavedessä vaihteli välillä 0,13–0,34 mg/L, joka oli DOC:stä 3,4–6,8
% (kuva 5.7). Flotaatiossa DOC-pitoisuus väheni 56–63 %, ja BDOC-pitoisuus vaihteli
välillä 0,02–0,18 mg/L (1–8 % DOC:sta) (kuva 5.7). Flotaation jälkeen veteen lisättiin
klooridioksidia (0,2 mg/L), joka hapettaa NOM:n sisältämiä suuria molekyylejä pienem-

miksi biohajoaviksi molekyyleiksi (Świetlik et al. 2009). Tämän takia veden BDOC-pitoisuus kasvoi klooridioksidi-lisäyksen jälkeen, BDOC-pitoisuuden vaihdella välillä 0,14–0,19 mg/L (kuva 5.7). Hiekkasuodattimien jälkeen veden BDOC-pitoisuus vaihteli välillä 0,01–0,19 mg/L (kuva 5.7). BDOC-pitoisuuden väheneminen hiekkasuodattimissa viittaisi niiden biologiseen aktiivisuuteen, mutta tätä pidetään suhteellisen harvinaisena pikahiekkasuodattimissa (Chuang et al. 2011). Lisäksi Ruskon hiekkasuodattimia edeltävässä klooridioksidilisäyksessä syntyvät sivutuotteet, kuten klooraatti ja kloriitti todennäköisesti inhiboivat hiekkasuodattimen pinnalla olevia mikrobeita. Toisaalta hidassuodattimissa biologinen aktiivisuus on tavallista, sillä suodattimen kontaktaika (EBCT) on pidempi, eikä hidassuodattimia vastavirtahuuhdella yleensä, jolloin biofilmi säilyy hiekan pinnalla. (Chuang et al. 2011; Sorlini et al. 2014)



Kuva 5.7. Ruskon vedenpuhdistusprosessin DOC-pitoisuudet ja BDOC-pitoisuuden osuus DOC:sta määritettynä kolmena ajanhetkenä (60 vrk, 109 vrk ja 235 vrk aktiivihiihisuodattimen A käyttöönotosta).

Aktiivihiihisuodattimen on todettu olevan ideaali biofilmin kasvualusta. Aktiivihiihen pinnalle ja huokosiin mikrobeista muodostuva biofilmi hajottaa vedessä olevaa luonnon orgaanista ainesta, vaikka aktiivihiihen adsorptiokapasiteetti olisi huomattavasti heikentynyt. (Velten et al. 2007). BDOC-pitoisuus vaihteli välillä 0,04–0,17 mg/L aktiivihiihisuodattimelta A lähtevässä vedessä ja vastaavasti aktiivihiihisuodattimelta B lähtevässä vedessä välillä 0,02–0,11 mg/L (kuva 5.7). Aktiivihiihisuodatin B siis vaikuttaisi poistavan enemmän BDOC:tä kuin aktiivihiihisuodatin A. Lisäksi aktiivihiihisuodatin A poisti DOC:tä vedestä 8–21 % ja aktiivihiihisuodatin B 14–37 % (kuva 5.7). Aktiivihiihisuodatin

B otettiin 8 päivää myöhemmin käyttöön kuin aktiivihiihliosuodatin A, mutta poistotehokkuuden ero oli siitä huolimatta huomattava aktiivihiihliosuodattimen B eduksi.

Aktiivihiihlien A ja B aktiivisen biomassan pitoisuutta arvioitiin mittaamalla ATP kolmena ajanhetkenä (60 vrk, 109 vrk ja 235 vrk aktiivihiihliosuodattimen A käyttöönotosta). ATP-pitoisuus vaihteli välillä 89–230 ng/g kuivaa aktiivihiihlä aktiivihiihliosuodattimesta A otetuissa näytteissä ja välillä 61–178 ng/g kuivaa aktiivihiihlä aktiivihiihliosuodattimesta B otetuissa näytteissä. Raakaveden ja koko vedenpuhdistusprosessin lämpötila vaihteli ATP-näytteenotoissa välillä 0,4–11,1 °C, eikä sillä vaikuttanut olevan huomattavaa vaikutusta aktiivihiihlien ATP-pitoisuuteen tarkastelujaksolla.

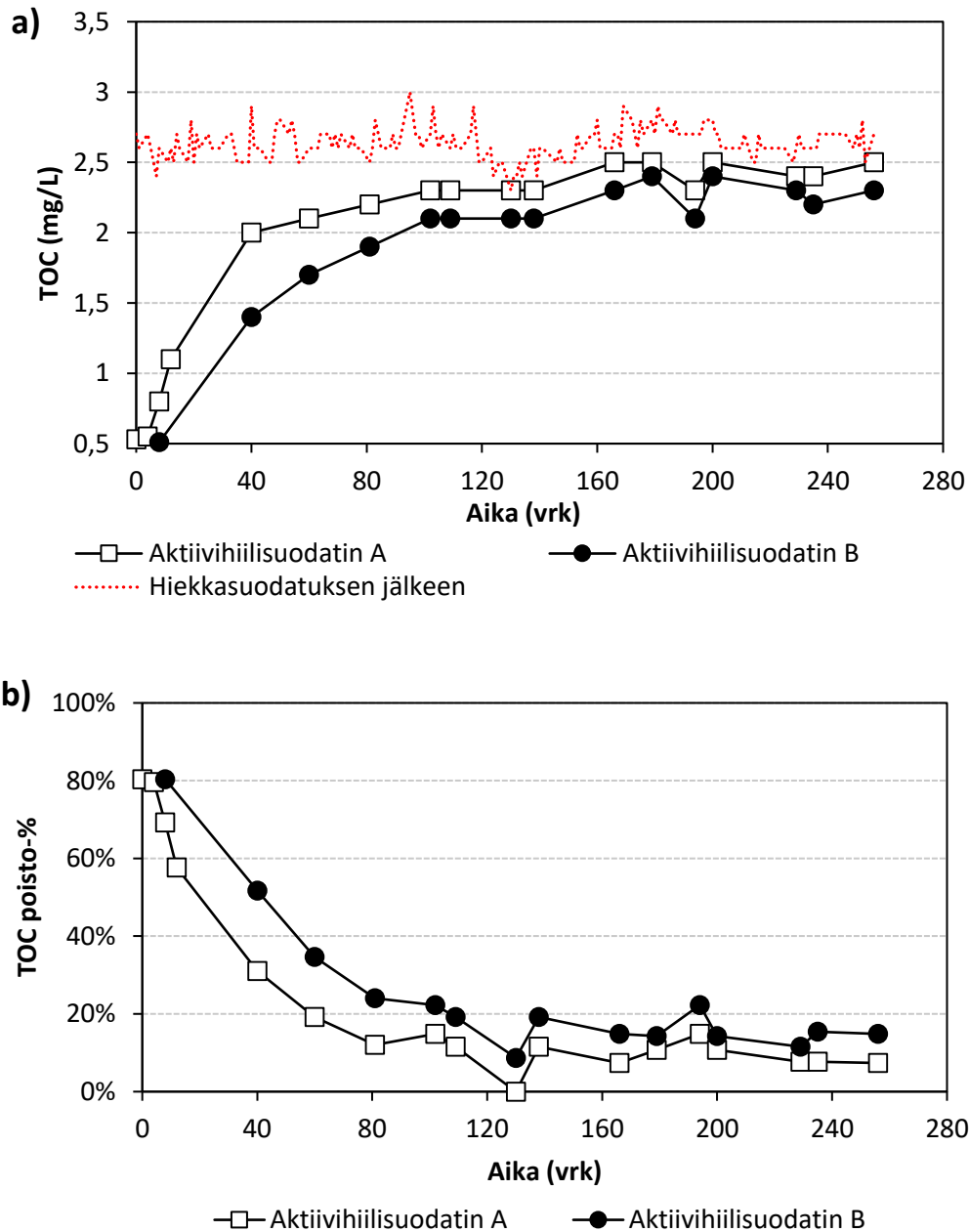
ATP-tulosten perusteella aktiivihiihliosuodattimen B pinnalla ja huokosissa ei ollut enempää aktiivista biomassaa kuin aktiivihiihliosuodattimen A, vaikka sen BDOC-poistotehokkuus vaikutti paremmalta (kuva 5.7). Kaarela et al. (2015) määrittä Vanhankaupungin pintavesilaitoksen kuuden aktiivihiihliosuodattimen ATP-pitoisuuden vaihtelevan välillä 3–190 ng/g kuivaa aktiivihiihlä. Matalimmat ATP-pitoisuudet (3–21 ng/g kuivaa aktiivihiihlä) havaittiin aktiivihiihlinäytteistä, jotka olivat olleet prosessissa ensimmäisenä kontaktissa otsonoidun veden kanssa (Kaarela et al. 2015). Velten et al. (2007) mittasi pintavesilaitoksella 20 vuotta käytössä olleen aktiivihiihlien ATP-pitoisuudeksi 548–670 ng/g kuivaa aktiivihiihlä. Samaa vettä käsitelleen pilottimittakaavan aktiivihiihliosuodattimen ATP-pitoisuudeksi mitattiin 33 vuorokauden jälkeen 2480 ng/g kuivaa aktiivihiihlä, mutta noin 75 vuorokauden kuluttua ATP-pitoisuus stabiloitui arvoon 1820 ng/g kuivaa aktiivihiihlä. Korkean ATP-pitoisuuden oletettiin johtuvan uuden aktiivihiihlien poikkeuksellisen hyvästä DOC-poistotehokkuudesta, jolloin aktiivihiihlien pinnalle muodostui nopeasti aktiivihiihlien adsorboitunutta DOC:tä hyödyntävä biofilmi. (Velten et al. 2007) Tehtyjen analyysien perusteella Ruskon pintavesilaitoksen aktiivihiihliosuodattimissa A ja B ei näytänyt olevan yhteyttä TOC/DOC-poistotehokkuuden ja ATP-pitoisuuden välillä.

Partikkelimuotoinen orgaaninen hiili (POC) sisältää mikrobisen biomassan ja siihen liittyvät suuri molekyylliset yhdisteet (>30 000 g/mol) (van der Kooij et al. 2015), joten sitä käytettiin aktiivihiihliosuodattimilta lähtevän veden verkostokasvupotentiaalin arvioimisessa. POC-pitoisuus vaihteli Ruskon aktiivihiihliosuodattimissa A ja B tammikuussa 2018 välillä 0,020–0,025 mg/L. van der Kooij et al. (2015) määrittä hollantilaisen murtovesiallas IJsselmerin vettä käsittelevän pintavesilaitoksen aktiivihiihliosuodattimilta lähtevän veden POC-pitoisuudeksi 0,041–0,125 mg/L. van der Kooij et al. (2015) mukaan veden POC-pitoisuus oli jopa yli puolet pienempi veden lämpötilan ollessa yli 15 °C verrattuna lämpötilaan 3 °C. Ruskossa raakaveden ja vedenpuhdistusprosessin lämpötila oli tammikuussa noin 0,5 °C, joten aktiivihiihliosuodattimista A ja B mitattuja POC-pitoisuuksia voisi pitää matalina van der Kooij et al. (2015) tulosten perusteella kylmästä vuodenajasta huolimatta.

5.4 Aktiivihiilen NOM:n poistotehokkuus

Ruskon pintavesilaitoksella aktiivihiilisuodattimien A ja B NOM:n poistotehokkuutta seurattiin mittaamalla aktiivihiilisuodattimeen tulevan ja lähtevän veden TOC-pitoisuutta sekä UV₂₅₄-absorbanssia. Kuvassa 5.8a on esitetty aktiivihiilisuodattimille A ja B tulevan veden TOC-pitoisuus (hiekkasuodatuksen jälkeen) ja aktiivihiilisuodattimilta A ja B lähtevän veden TOC-pitoisuus ajan funktiona. Hiekkasuodatuksen jälkeen käsiteltävän veden TOC-pitoisuus vaihteli välillä 2,3–3,0 mg/L ja kummankin aktiivihiilisuodattimen jälkeen TOC-pitoisuus vaihteli välillä 0,5–2,5 mg/L (kuva 5.8a). Ruskon pintavesilaitoksen käsitellyn veden TOC-pitoisuus vaihteli vuonna 2016 välillä 1,1–2,6 mg/L, keskiarvon ollessa 2,2 mg/L (Tampereen Vesi 2016). Valviran (2018) suositus talousveden TOC-pitoisuudesta on enintään 4,0 mg/L. Ruskon pintavesilaitoksella aktiivihiilisuodattimilta lähtevän veden TOC-pitoisuuden tavoite on alle 2,5 mg/L.

Aktiivihiilisuodattimien A ja B TOC-poistotehokkuus prosentteina on esitetty kuvassa 5.8b ajan funktiona. Ensimmäisinä päivinä TOC-poistotehokkuus oli jopa 80 %, mutta 81 vuorokauden käytön jälkeen aktiivihiilisuodattimen A poistotehokkuus oli laskenut noin 12 prosenttiyksikköön ja vastaavasti aktiivihiilisuodattimen B poistotehokkuus oli laskenut 24 prosenttiyksikköön 73 vuorokauden käytön jälkeen (kuva 5.8b). Tämän jälkeen aktiivihiilisuodattimen A poistotehokkuus vaihteli välillä 0–15 % ja aktiivihiilisuodattimen B välillä 9–22 % (kuva 5.8b). Lopulta aktiivihiilisuodattimen A poistotehokkuus vaikutti stabiloituvan noin 7–8 prosenttiin, kun taas aktiivihiilisuodattimen B poistotehokkuus vaihteli vielä tutkimuksen lopussa välillä 12–15 % (kuva 5.8b). Toisaalta verrattaessa aktiivihiilisuodattimien A ja B TOC-poistotehokkuuksia toisiinsa, aktiivihiilisuodatin B oli useimmissa mittapisteissä 25–50 % tehokkaampi kuin aktiivihiilisuodatin A (kuva 5.8b).

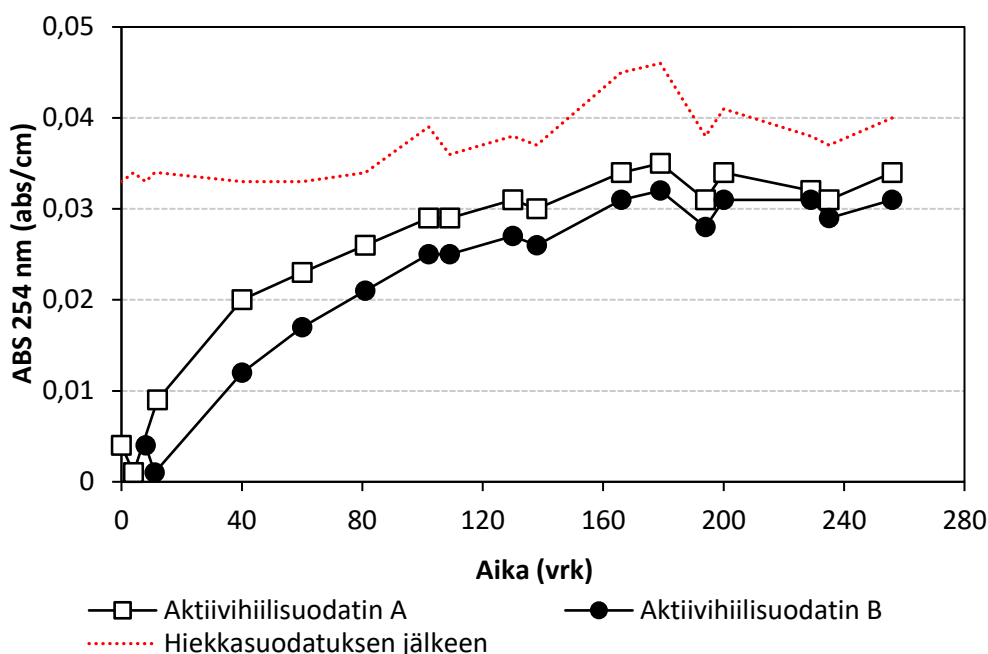


Kuva 5.8. TOC-pitoisuuden muutos aktiivihiiisuodattimissa A ja B (a) ja TOC-poistotehokkuus (b) ajan funktiona esitettyinä.

Aktiivihiiilen B jodiluku (adsorptiokapasiteetti) oli 17 % suurempi kuin aktiivihiiilen A jodiluku heti käyttöönottohuuhtelun jälkeen (kuva 5.6), mutta TOC-poistotehokkuus oli molemmissa aktiivihiiisuodattimissa A ja B 80 % heti käyttöönottohuuhtelun jälkeen (kuva 5.8b). Kuitenkin 53 käyttöpäivän (L/S-suhde 13 000 L/kg) jälkeen aktiivihiiilen B jodiluku oli vain 3 % pienempi kuin aktiivihiiilen A jodiluku heti käyttöönottohuuhtelun jälkeen (kuva 5.6), mutta 53 käyttöpäivän jälkeen aktiivihiiisuodattimen B TOC-poistotehokkuus oli 57 % heikompi kuin aktiivihiiisuodattimen A TOC-poistotehokkuus heti käyttöönottohuuhtelun jälkeen (kuva 5.8b). Aktiivihiiilen A käyttöpäivien 61 vrk (L/S-suhde 16 000 L/kg) ja 166 vrk (L/S-suhde 41 000 L/kg) välillä jodiluku laski vain 4 %

(kuva 5.6), mutta aktiivihiihluodattimen A TOC-poistotehokkuus laski vastaavalla aikavälillä 61 % (kuva 5.8b). Aktiivihiihlu B käyttöpäivien 53 vrk (L/S-suhde 13 000 L/kg) ja 158 vrk (L/S-suhde 36 000 L/kg) välillä jodiluku laski noin 7 % (kuva 5.6), mutta aktiivihiihluodattimen B TOC-poistotehokkuus väheni samalla aikavälillä 57 % (kuva 5.8b). Näiden tulosten perusteella huomataan, ettei aktiivihiihlu jodiluvun perusteella voi juurikaan arvioida aktiivihiihlu TOC-poistotehokkuutta, vaikka aktiivihiihlu B TOC-poistotehokkuus ja jodiluku olivatkin suuremmat kuin aktiivihiihlu A TOC-poistotehokkuus ja jodiluku.

UV-absorbanssin (254 nm) vaihtelu on esitetty kuvassa 5.9 hiekkasuodatetulle ja aktiivihiihluodattetulle (suodattimet A ja B) vedelle ajan funktiona. Aallonpituuden 254 nm absorbanssia pidetään potentiaalisena vaihtoehtona DOC-määritykselle, koska NOM:n sisältämät humusyhdisteet ja niiden hajoamistuotteet koostuvat aromaattisista rakenteista ja aromaattisten ryhmien on havaittu absorboivan erityisen hyvin aallonpituutta 254 nm (Matilainen et al. 2011). Vuonna 2016 Ruskon pintavesilaitoksen käsitellyn veden UV₂₅₄-absorbanssi vaihteli välillä 0,012–0,034 abs/cm, keskiarvon ollessa 0,025 abs/cm (Tampereen Vesi 2016).



Kuva 5.9. Absorbanssi (254 nm) ajan funktiona aktiivihiihluodattimissa A ja B sekä hiekkasuodatuksen jälkeen.

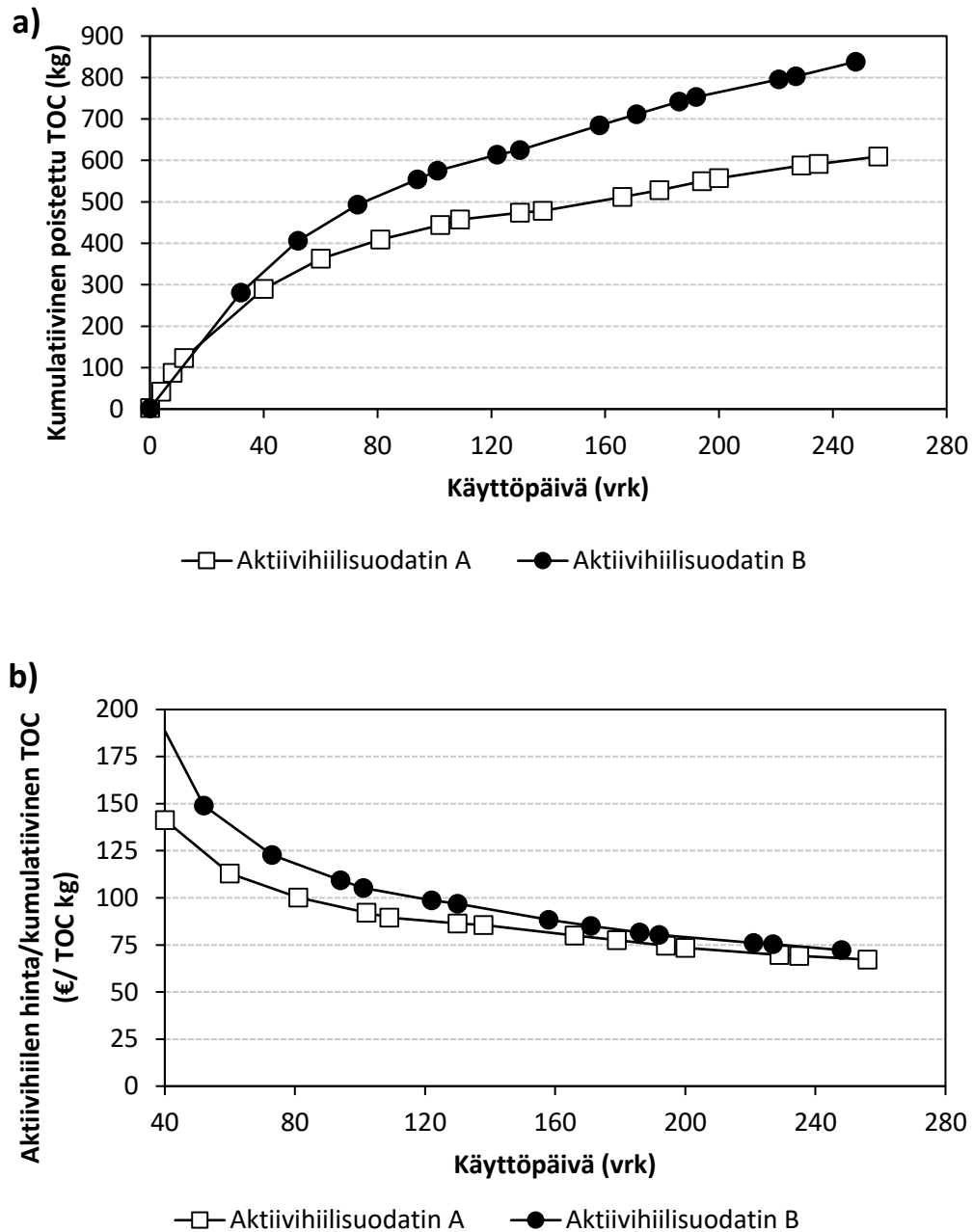
Kuten vastaavissa TOC-tuloksissa (kuva 5.8a), aktiivihiihluodatin B vaikutti poistavan paremmin luonnon orgaanista ainesta (kuva 5.9). Kuitenkin esimerkiksi ajanhetkenä 130 vrk, TOC-tulosten perusteella aktiivihiihluodatin A ei poistanut mitään (kuva 5.8), mutta absorbanssi oli pienentynyt aktiivihiihluodattimessa A arvosta 0,038 abs/cm arvoon

0,031 abs/cm (kuva 5.9). Samoina näytteenottopäivinä (40–256 vrk) aktiivihiilisuodattimelta B lähtevän veden absorbanssi oli 3–40 % (keskiarvo 14 %) pienempi kuin aktiivihiilisuodattimelta A lähtevän veden absorbanssi (kuva 5.9), joten aktiivihiili B vaikutti poistavan paremmin aromaattisista rakenteista koostuvia yhdisteitä (humusyhdisteitä).

Gibert et al. (2013) mukaan NOM-poistotehokkuuden heikentyminen nopeasti johtuu aktiivihiilen adsorptioon ja fysikaaliseen suodatukseen kykenevien pintojen ja huokosten tukkeutumisesta NOM:stä. Tätä teoriaa tukevat tässä tutkimuksessa TOC- ja UV₂₅₄-tulosten samankaltaisuus aktiivihiilen adsorptiokapasiteettia arvioivan jodiluvun tuloksien kanssa (kuva 5.6). Aktiivihiilisuodatinten NOM:n poistotehokkuutta voidaan mahdollisesti pitkittää vastavirtahuuhtelemalla niitä säännöllisesti. Lopulta aktiivihiilisuodattimet kykenevät ainoastaan biohajoavan NOM:n poistamiseen aktiivihiileen muodostuvan biofilmin mikrobien avulla. (Gibert et al. 2013) Kuitenkaan Ruskon aktiivihiilisuodattimet A ja B eivät vaikuttaneet 235 vuorokauden jälkeen saavuttaneen tällaista saturaatiopistettä, jossa adsorptiota tai fysikaalista suodatusta ei tapahdu ollenkaan, sillä aktiivihiilisuodattimien A ja B DOC-poistotehokkuus oli huomattavasti suurempi kuin pelkkä BDOC-poistotehokkuus vielä 235 vuorokauden jälkeen (kuva 5.7). Aktiivihiilisuodatinta A vastavirtahuuhdeltiin seurantajakson aikana 42 kertaa ja vastaavasti aktiivihiilisuodatinta B vastavirtahuuhdeltiin 43 kertaa. Koska aktiivihiilisuodatin B otettiin kahdeksan (8) vuorokautta myöhemmin käyttöön kuin aktiivihiilisuodatin A, käyttöpäiviin suhteutettuna aktiivihiilisuodatinta B pestiin noin 5 % tiheämmin kuin aktiivihiilisuodatinta A.

Kuvassa 5.10a on vertailtu aktiivihiilisuodattimien A ja B seurantajakson aikana kumulatiivisesti poistettua TOC:tä. Aktiivihiilisuodatin B poisti 281 kg TOC:tä ensimmäisen 32 vuorokauden aikana, mikä oli noin kolmasosa koko seurantajakson aikana poistetusta 840 kg:sta TOC:tä (kuva 5.10a). Vastaavasti aktiivihiilisuodatin A poisti 40 vuorokauden aikana 290 kg TOC:tä, joka oli noin puolet koko seurantajakson aikana poistetusta 609 kg:sta TOC:tä (kuva 5.10a). Aktiivihiilisuodatin B poisti siis yhteensä noin 38 % enemmän TOC:tä kuin aktiivihiilisuodatin A seurantajakson aikana.

Aktiivihiilen B hinta/kg oli 48 % suurempi kuin aktiivihiilen A hinta/kg. Aktiivihiilisuodattimien A ja B hiilien hinnat on jaettu kumulatiivisesti poistetulla TOC:llä ja tätä hinta/tehosuhdetta on tarkasteltu käyttöpäivien funktiona kuvassa 5.10b. Aktiivihiilisuodattimien A ja B hinta/tehosuhteet olivat melko lähellä toisiaan, esimerkiksi 130 käyttöpäivän jälkeen aktiivihiilisuodattimen A poistama TOC-kilo oli maksanut 87 € ja vastaavasti aktiivihiilisuodattimen B poistama TOC-kilo oli maksanut samana ajan hetkenä 97 €, joka oli 11,5 % enemmän kuin aktiivihiilisuodattimen A hinta/tehosuhde (kuva 5.10b).



Kuva 5.10. Aktiivihiilisuodattimien kumulatiivinen TOC-poistotehokkuus käyttöpäivien funktiona (a) ja aktiivihiilien hinta jaettuna kumulatiivisesti poistetulla TOC:llä käyttöpäivien funktiona (b).

Kuitenkin seurantajakson lopussa ero oli kaventunut: käyttöpäivänä 256 vrk aktiivihiilisuodattimen A poistama TOC-kilo maksoi 67 € ja vastaavasti käyttöpäivänä 248 vrk aktiivihiilisuodattimen B poistama TOC-kilo maksoi 72 €, joka oli noin 7,5 % kalliimpi kuin aktiivihiilisuodattimen A poistama TOC-kilo (kuva 5.10b). On huomioitava, että aktiivihiilisuodattimen B poistotehokkuus oli vielä seurantajakson lopulla (maalis-huhtikuussa) 12–15 % (kuva 5.8b), joka oli 33–50 % suurempi kuin aktiivihiilisuodattimen A

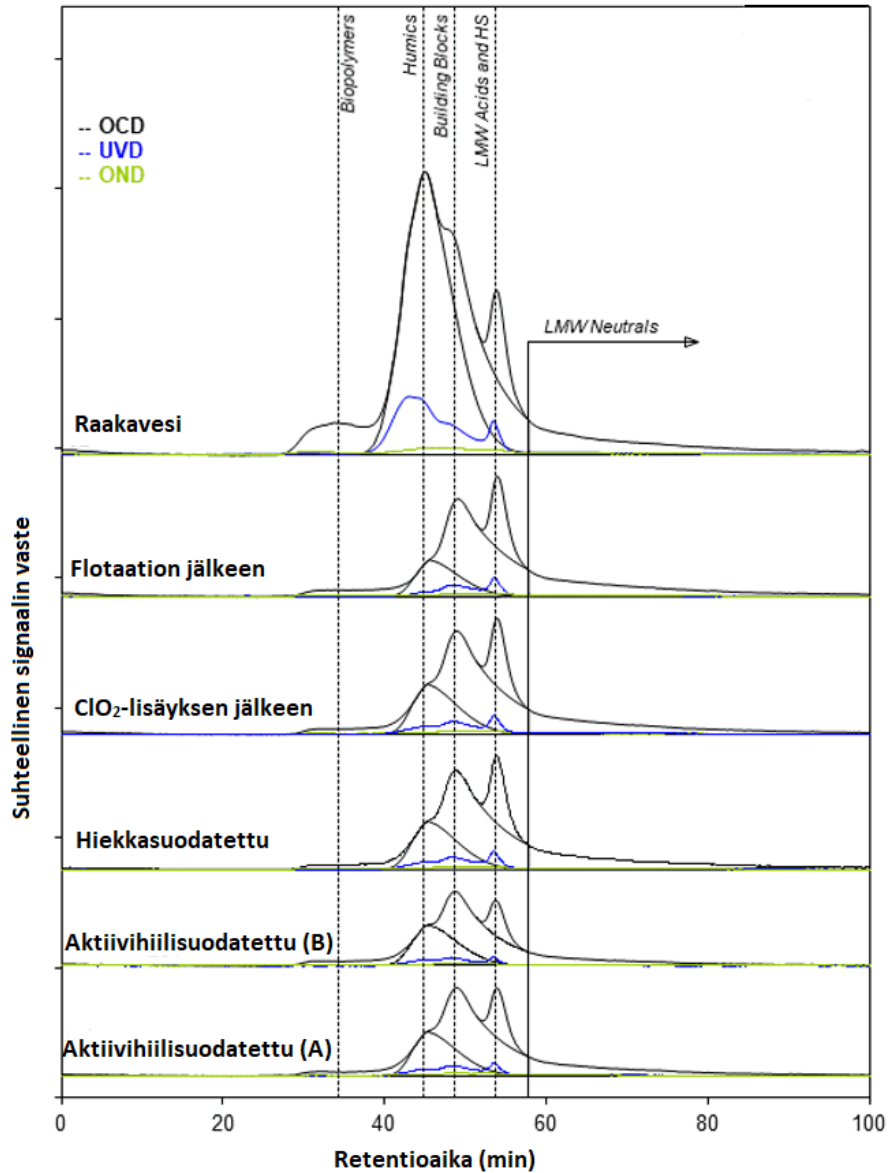
poistotehokkuus. Aktiivihieillä B aktiivihieilisuodattimilta lähtevän veden TOC-pitoisuuden tavoitteeseen (< 2,5 mg/L) voitaisiin päästä pidemmälläkin regenerointivälillä, mutta sen varmistaminen vaatisi lisätutkimuksia.

5.5 NOM:n kokojakauman selvittäminen HPSEC-menetelmällä

5.5.1 Raakaveden NOM sekä flotaation, klooridioksidilisäyksen ja hiekkasuodatuksen vaikutus siihen

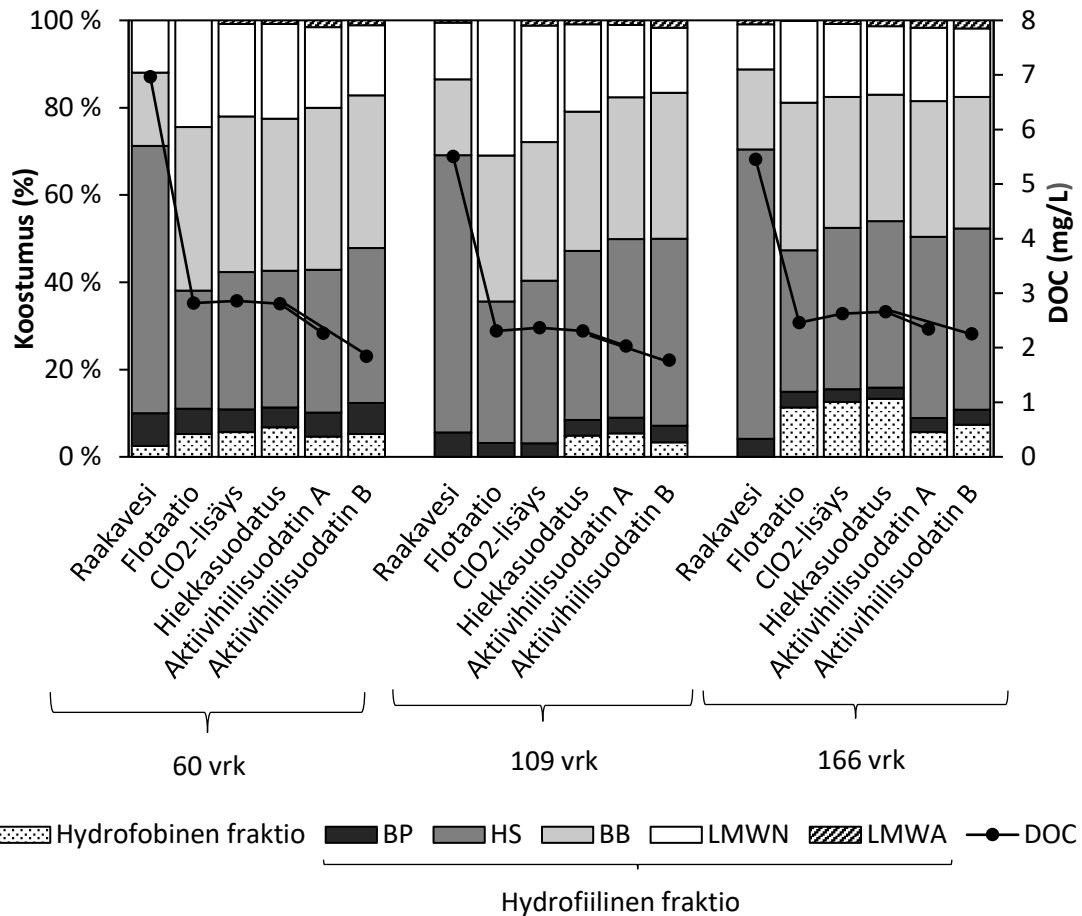
Kuvassa 5.11 on esitetty LC-OCD-menetelmän NOM:n molekyylikokojakauma raakavedestä, hiekkasuodatetusta sekä aktiivihieilisuodatetusta (A ja B) vedestä. Orgaanisen hiilen detektorille (OCD) tuleva signaali oli huomattavasti voimakkaampi verrattuna UV₂₅₄-detektorin (UVD) havaitsemaan signaaliin (kuva 5.11). Esimerkiksi raakaveden biopolymerit-fraktiota (BP, engl. *biopolymers*) (>>20 000 g/mol) ei havaittu lainkaan UV-detektorilla (kuva 5.11), kuten myös Gibert et al. (2013) tutkimuksessa. Raakaveden kromatogrammin selkeästi korkeimmat piikit olivat humusyhdisteet (HS, engl. *humics*) (~1000 g/mol), humusyhdisteiden hajoamistuotteet (BB, engl. *building blocks*) (300–500 g/mol) ja pienimolekyyylimassaiset hapot (LMWA, engl. *low molecular weight acids*) (<350 g/mol), joka sisältää myös pienimolekyyylimassaiset humusyhdisteet (kuva 5.11).

Humusyhdisteistä (HS) ja niiden hajoamistuotteista (BB) näkyi selvä vaste myös UV-detektorilla, mutta ei läheskään yhtä selkeänä kuin OC-detektorilla (kuva 5.11). Kuitenkin erityisesti pienen molekyyli­massan happojen (LMWA) signaalin vaste oli hyvä myös UV-detektorilla, kun taas pienen molekyyli­massan neutraalit yhdisteet (LMWN) havaittiin ainoastaan OC-detektorilla (kuva 5.11). Luvussa 2.2 kerrottiin, että erityisesti aallonpituuden 254 nm absorbanssi liitetään voimakkaasti aromaattisiin yhdisteisiin, kuten humusyhdisteisiin ja niiden hajoamistuotteisiin, joten nämä havainnot tukevat tätä teoriaa. LMWN-fraktion voimakas signaali voi myös johtua sen sisältämistä pienimolekyyllisistä humusyhdisteistä.



Kuva 5.11. Lokakuun (60 vrk) LC-OCD-analyysien HPSEC-kromatogrammien molekyylikokojakauma orgaanisen hiilen detektorilla (OCD), UV_{254} -detektorilla (UVD) ja orgaanisen typen detektorilla (OND) raakavedestä ja vedenpuhdistusprosessin eri vaiheiden jälkeen.

Kuvassa 5.12 on esitetty raakaveden ja vedenpuhdistusprosessin eri vaiheiden jälkeen DOC-pitoisuus (oikeanpuoleinen y-akseli) ja DOC:n molekyylikokojakauma koostumusprosentteina (vasemmanpuoleinen y-akseli) kolmena ajanhetkenä (60 vrk, 109 vrk ja 166 vrk aktiivihiilisuodattimen A käyttöönotosta) LC-OCD-menetelmällä määritettynä. Raakaveden DOC:stä (5,5–7 mg/L) oli 61–66 % humusyhdisteitä (HS), 17–18 % humusyhdisteiden hajoamistuotteita (BB), 10–13 % pienen molekyyli­massan neutraaleja yhdisteitä (LMWN), 4–8 % biopolymeerejä (BP), 0–3 % hydrofobisia yhdisteitä ja 0–1 % pienen molekyyli­massan happoja (LMWA) (kuva 5.12).



Kuva 5.12. LC-OCD-menetelmällä määritetty DOC-pitoisuus (oikeanpuoleinen y-akseli) ja DOC:n koostumus prosentteina (vasemmanpuoleinen y-akseli) esitettyinä kolmena ajanhetkenä raakavedestä ja vedenpuhdistusprosessin eri vaiheiden jälkeen.

Flotaatiossa poistui DOC:tä 55–60 %, josta biopolymeerejä (BP) oli 61–76 %, humusyhdisteitä (HS) 78–82 % ja humusyhdisteiden hajoamistuotteita (BB) 10–20 % (kuva 5.12). Desinfioinnissa syntyvien sivutuotteiden (DBP) esiasteet korreloivat useissa tutkimuksissa parhaiten biopolymeerien (BP), humusyhdisteiden (HS) ja humusyhdisteiden hajoamistuotteiden (BB) kanssa (Zheng et al. 2015; McKie et al. 2015; Hidayah et al. 2016) Täten flotaatio on erittäin tärkeässä roolissa myös Ruskon vedenpuhdistamolla, jotta flotaation jälkeisessä klooridioksidilisäyksessä (0,2 mg/L) syntyisi mahdollisimman vähän haitallisia DBP-yhdisteitä.

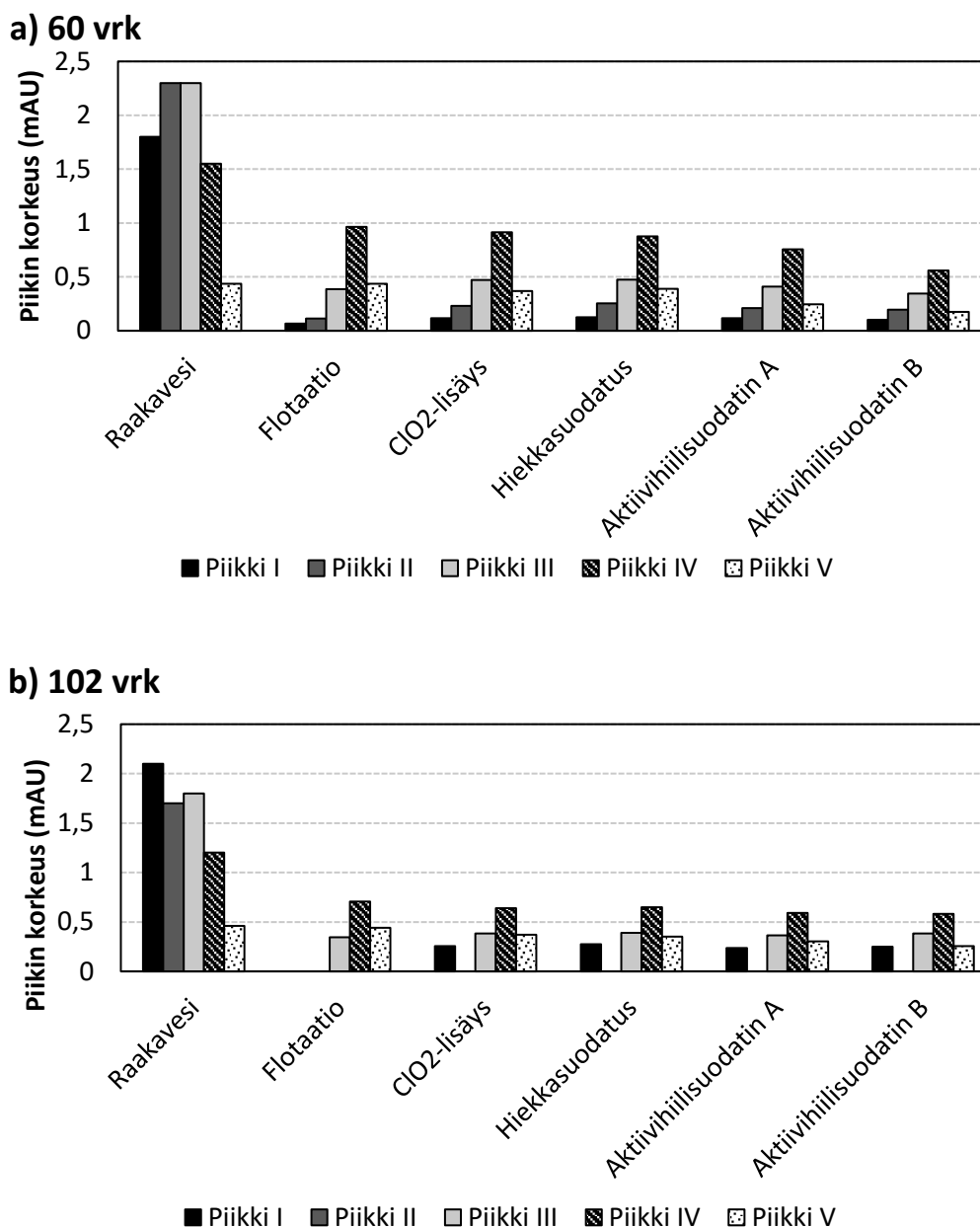
CIO₂-lisäys kasvatti humusyhdisteiden (HS) pitoisuutta 18–22 % ja vastaavasti vähensi pienimolekyylimassaisia neutraaleja yhdisteitä (LMWN) 5–12 % (kuva 5.12). HS-yhdisteiden pitoisuuden nousua voisi selittää POC-yhdisteiden hajoamisella, koska biopolymeerien ja hydrofobisten yhdisteiden hajoamista ei juuri tapahdu (kuva 5.12). Toisaalta Świetlik et al. (2009) havaitsi HPSEC-UV₂₅₄-kokeissaan klooridioksidin hapettavan lä-

hinnä 500–3500 g/mol kokoisia NOM-molekyylejä ja hapetuksessa muodostuvan sivutuotteena alle 300 g/mol kokoisia molekyylejä. Pienimolekyylimassaisia happoja ilmestyi ClO₂-lisäyksen jälkeen noin 0,021–0,028 mg/L (kuva 5.12), mikä tukee teoriaa, jossa pienimolekyylisiä yhdisteitä, kuten karboksyylihappoja ja aldehydejä muodostuu hapetettaessa NOM:ää klooridioksidilla (Świetlik et al. 2009).

Hiekkasuodatus ei muuttanut DOC:n koostumusta juuri lainkaan eikä poistanut DOC:tä, joten BDOC-määritysten perusteella havaittu hiekkasuodattimen mahdollinen biologinen aktiivisuus ei saanut tukea LC-OCD-analyseistä. Aktiivihiilisuodattimien A ja B tuloksia käsitellään myöhemmin luvussa 5.5.2.

HPSEC-UV₂₅₄-menetelmällä mitatut piikkien korkeudet raakavedestä ja vedenpuhdistusprosessin eri vaiheiden jälkeen ajanhetkinä 60 vrk ja 102 vrk aktiivihiilisuodattimen A käyttöönosta on esitetty kuvassa 5.13. Standardien mukaan piikit I–V olivat molekyylikooltaan välillä 200–900 g/mol. Toisin sanoen ne vastasivat LC-OCD-menetelmässä käytettyjä humusyhdisteitä (HS) (~1000 g/mol), humusyhdisteiden hajoamistuotteita (BB) (300–500 g/mol) ja pienen molekyylimassan neutraaleita yhdisteitä (LMWN) ja happoja (LMWA) (<350 g/mol) (Baghoth et al. 2011; Huber et al. 2011; Gibert et al. 2013). Kuten aikaisemmin todettiin, UV-detektori (254 nm) ei kykene havaitsemaan biopolymeerejä (BP) (Huber et al. 2011) ja se havaitsee pääasiassa humusyhdisteitä, jotka sisältävät voimakkaasti aromaattisia yhdisteitä (Matilainen et al. 2011).

Myös HPSEC-UV₂₅₄-menetelmän mukaan flotaatiossa poistui eniten molekyylikooltaan suurimpia molekyylejä (piikit I, II, III) (kuva 5.13). Piikki IV pienenee myös noin 40 %, mutta pienintä molekyylikokoa ei poistunut lainkaan flotaatiossa (piikki V) (kuva 5.13). Tämä tukee muun muassa Sharp et al. (2006a, 2006b) havaintoja koagulaation heikosta kyvystä poistaa pienimolekyylimassaisia NOM-yhdisteitä.



Kuva 5.13. Piikkien korkeudet HPSEC-UV₂₅₄-kromatogrammeissa raakavedestä ja vedenpuhdistusprosessin eri vaiheiden jälkeen kahtena ajanhetkenä (60 vrk ja 102 vrk aktiivihiihliosuodattimen A käyttöönotosta).

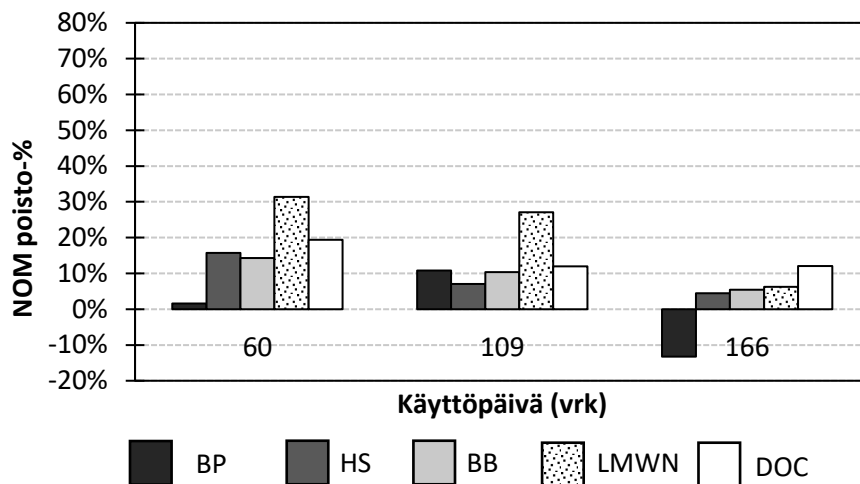
Klooridioksidilisäyksen vaikutus näkyy vastaavalla tavalla kuvassa 5.13a kuin LC-OCD-menetelmän tuloksissa: suuremman molekyylikoon piikit kasvavat (piikki I 77%, piikki II 101 % ja piikki III 22 %) ja pienintä molekyylikokoa kuvaava piikki V pienenee 15 %. Myöhemmässä näytteenotossa (kuva 5.13b) klooridioksidilisäys nostaa esiin suurimman molekyylikoon piikin I sekä piikki II kasvaa 12 % ja piikki V pienenee 16 % verrattuna piikkeihin ennen klooridioksidilisäystä (flotaatio). Hiekkasuodatuksella ei ole juuri lainkaan vaikutusta molekyylikooltaan 200–900 g/mol molekyyliihin (kuva 5.13), mikä vastaa LC-OCD-analyysin tuloksia.

5.5.2 Aktiivihiilisuodatuksen vaikutus NOM:n molekyylifraktioihin

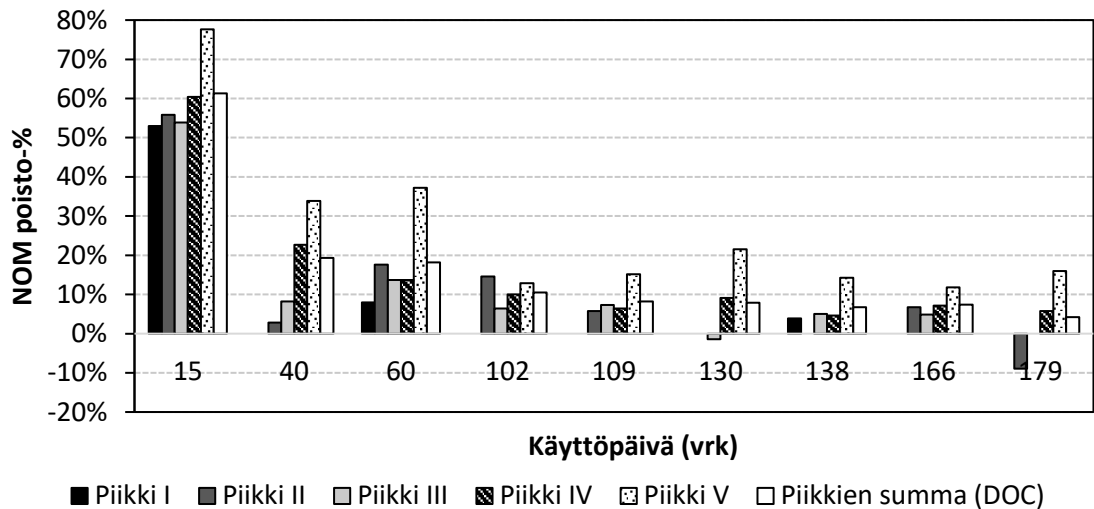
Aktiivihiilisuodattimen A poistama DOC ja sen eri kokoisten molekyylifraktioiden poistotehokkuus on esitetty sekä LC-OCD-menetelmällä että HPSEC-UV₂₅₄-menetelmällä käyttöpäivien funktiona kuvassa 5.14. Kun aktiivihiilisuodatin A oli ollut käytössä 60 vuorokautta, HPSEC-UV₂₅₄-menetelmällä mitattuna DOC:n kokonaispoistotehokkuus oli 18 %, mutta 166 vuorokauden jälkeen DOC-poistotehokkuus oli 7 % (kuva 5.14b). Vastaavasti LC-OCD-menetelmällä määritetty aktiivihiilisuodattimen A DOC-poistotehokkuus oli 60 käyttöpäivän jälkeen 19 %, mutta laski 12 %:iin 166 vuorokauden jälkeen (5.14a). Nämä havainnot tukevat luvun 5.4 TOC- ja UV₂₅₄ -tuloksia.

LC-OCD-menetelmällä 60 käyttöpäivän jälkeen suodattimessa A humusyhdisteitä (HS) poistui 16 % ja humusyhdisteiden hajoamistuotteita (BB) 14 %, mutta 109 käyttöpäivän jälkeen humusyhdisteitä (HS) poistui 7 % ja humusyhdisteiden hajoamistuotteita (BB) 10 % (kuva 5.14a). Vastaavasti HPSEC-UV₂₅₄-menetelmällä 60 vuorokauden jälkeen molekyylikooltaan suurimpien fraktioiden poistoprosentit olivat piikille I 8 %, piikille II 18 % ja piikille III 14 %, mutta 109 käyttöpäivän jälkeen piikin I poistoprosentti oli pienentynyt 0 %:iin, piikin II poistoprosentti 6 %:iin ja piikin III poistoprosentti 7 %:iin (kuva 5.14b). Aktiivihiilen A adsorptiokapasiteetti vaikutti kuluvan nopeasti näiden molekyylikooltaan suurempien fraktioiden poistamiseen, saman ilmiön havaitsivat myös Velten et al. (2011) ja Gibert et al. (2013). Piikkien I, II ja III poistoprosenteissa näkyi myös huomattavaa vaihtelua seurantajakson aikana, mitä voisi perustella aktiivihiilisuodattimen vastavirtahuuhtelun ajoittumisella suhteessa näytteenottoon, jolloin huuhtelussa on saatu hetkellisesti poistettua näitä molekyylikooltaan suurempia fraktiota. Biopolymeerien pitoisuus vaihteli hyvin paljon LC-OCD-mittauksissa (kuva 5.14a), mutta sen kokonaisuus DOC:stä oli pieni (kuva 5.12).

a) Aktiivihiilisuodatin A



b) Aktiivihiilisuodatin A

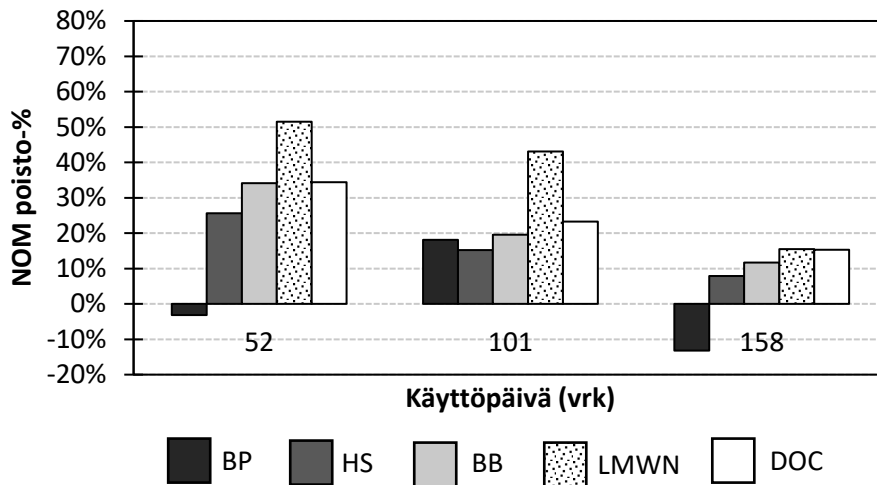


Kuva 5.14. Aktiivihiilisuodattimen A poistama DOC ja sen eri kokoisten fraktioiden poistotehokkuus (a) LC-OCD-menetelmällä ja (b) HPSEC-UV₂₅₄-menetelmällä määritettynä.

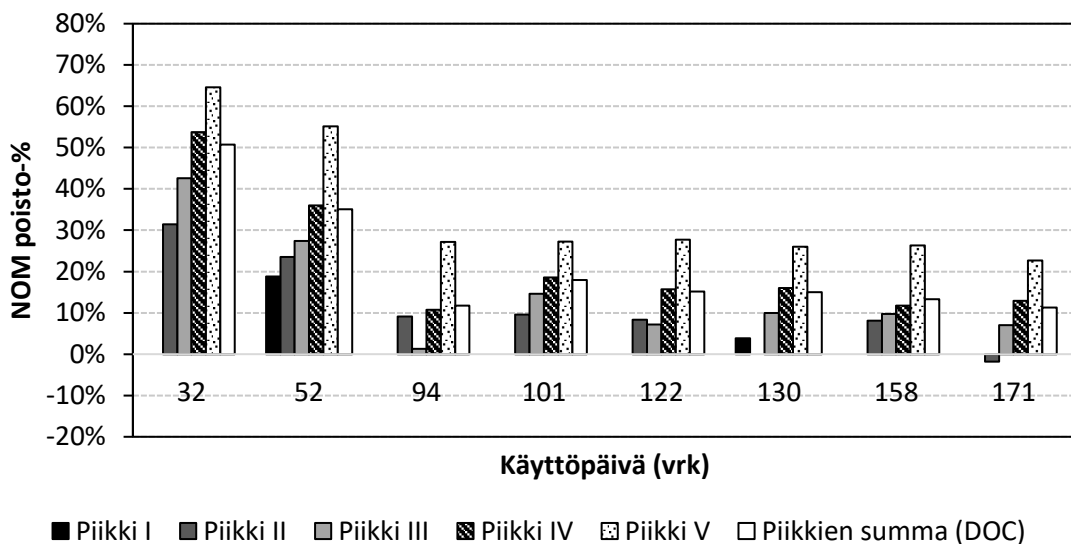
Kuitenkin erityisesti molekyylikooltaan pienimmän fraktion (piikki V) poistoprosentit säilyivät seurantajakson aikana HPSEC-UV₂₅₄-menetelmän mittauksissa välillä 11–78 % ja toiseksi pienimmän fraktion (piikki IV) välillä 5–60 % (kuva 5.14b). Vastaavasti LC-OCD-menetelmässä pienimolekyyylimassaisten neutraalien yhdisteiden (LMWN) poistotehokkuus vaihteli välillä 6–31 % (kuva 5.14a). Pienempien fraktioiden parempaa poistumista voidaan selittää sillä, että pienemmät fraktiot adsorboituvat helpommin aktiivihiilen huokosiin, joihin suuremmat fraktiot eivät välttämättä voi kokonsa takia adsorboitua (Velten et al. 2011). Toisaalta myös aktiivihiilen pienemmissä huokosissa molekyyliin vaikuttavat voimat huokosen molemmilta seiniltä, kun taas suuremmissa huokosissa samaan molekyyliin voi vaikuttaa ainoastaan yhden seinän voimat (Moore et al. 2001).

Kuvassa 5.15 on esitetty DOC:n ja sen eri kokoisten fraktioiden poistotehokkuus sekä (a) LC-OCD-menetelmällä että (b) HPSEC-UV₂₅₄-menetelmällä käyttöpäivien funktiona suodattimessa B. Samalla tavalla kuin aktiivihiilen A tapauksessa (kuva 5.14a), molekyylikooltaan suuremmat humusfraktiot vaikuttivat tukkivan aktiivihiilisuodattimen B suuret huokokset, jolloin suurempien fraktioiden poistotehokkuus romahti nopeasti. Esimerkiksi 52 vuorokauden jälkeen humusyhdisteiden (HS) poistoprosentti oli 26 % ja humusyhdisteiden hajoamistuotteiden (BB) poistoprosentti oli 34 %, mutta 101 käyttöpäivän jälkeen humusyhdisteiden (HS) poistoprosentti oli pienentynyt 15 %:iin ja humusyhdisteiden hajoamistuotteiden (BB) poistoprosentti 20 %:iin (kuva 5.15a).

a) Aktiivihiilisuodatin B



b) Aktiivihiilisuodatin B



Kuva 5.15. Aktiivihiilisuodattimen B poistama DOC ja sen eri kokoisten fraktioiden poistotehokkuus (a) LC-OCD-menetelmällä ja (b) HPSEC-UV₂₅₄-menetelmällä (b) mitattuna.

Molekyylikooltaan pienimmät yhdisteet (LMWN) poistuivat selkeästi eniten käyttöpäivinä 52 vrk ja 101 vrk (kuva 5.15a), samaan tapaan kuin suodattimessa A (kuva 5.14a). Vastaavasti HPSEC-UV₂₅₄-menetelmällä 52 vuorokauden kuluttua poistoprosentit olivat piikille I 19 %, piikille II 24 % ja piikille III 27 %, mutta 101 vuorokauden kuluttua poistoprosentti piikille I oli vähentynyt 0 %:iin, piikille II 10 %:iin, piikille III 15 %:iin (kuva 5.15b).

Gibert et al. (2013) määrittivät espanjalaisen Llobregat-joen vettä käsittelevän pintave-silaitoksen kahden regeneroidun rakeisen aktiivihiilen NOM-fraktioiden poistotehokkuutta LC-OCD-menetelmällä ja 42 käyttöpäivän jälkeen (L/S-suhde = 12 000 L/kg) Chemviron Carbon F400 -aktiivihiiltä sisältävä suodatin poisti biopolymeerejä (BP) 60 %, humusyhdisteitä (HS) lähes 80 %, humusyhdisteiden hajoamistuotteita (BB) 90 % ja LMWN-yhdisteitä yli 70 %, kun taas Norit ROW 0.8 Supra -aktiivihiiltä sisältävä suodatin poisti biopolymeerejä (BP) 50 %, humusyhdisteitä (HS) 65 %, humusyhdisteiden hajoamistuotteita (BB) 83 % ja LMWN-yhdisteitä 73 %. 203 käyttöpäivän jälkeen (L/S-suhde = 58 000 L/kg) Chemviron Carbon F400 -aktiivihiiltä sisältävässä suodattimessa poistotehokkuus oli biopolymeereille (BP) 22 %, humusyhdisteille (HS) 30 %, humusyhdisteiden hajoamistuotteille (BB) 50 % ja LMWN-yhdisteille 65 %, samaan aikaan kun Norit ROW 0.8 Supra -aktiivihiiltä sisältävän suodattimen poistotehokkuus oli biopolymeereille (BP) 32 %, humusyhdisteille (HS) 27 %, humusyhdisteiden hajoamistuotteille (BB) 40 % ja LMWN-yhdisteille 53 %. (Gibert et al. 2013)

Verrattuna Ruskon aktiivihiilisuodattimiin A (kuva 5.14a) ja B (kuva 5.15a), Chemviron Carbon F400 ja Norit ROW 0.8 Supra aktiivihiiliä sisältävät suodattimet poistivat moninkertaisesti erityisesti humusyhdisteitä (HS) ja niiden hajoamistuotteita (BB), vaikka suodattimien L/S-suhteet olivat samaa suuruusluokkaa käyttöpäivien suhteen. Suurta eroa voi selittää käsitellyn veden TOC-pitoisuudella, sillä Gibert et al. (2013) kokeissa aktiivihiilisuodattimille tulevan veden TOC-pitoisuus vaihteli tyypillisesti välillä 3,0–3,5 mg/L verrattuna Ruskon hiekkasuodatettuun veteen, jonka TOC-pitoisuus vaihteli seurantajakson aikana välillä 2,3–3,0 mg/L (kuva 5.8a). Lisäksi on huomioitava, että Chemviron Carbon F400 -aktiivihiilen keskimääräinen partikkelin läpimitta oli 1,0 mm ja Norit ROW 0.8 Supra -aktiivihiilen keskimääräinen partikkelin läpimitta oli >0,6 mm verrattuna aktiivihiilen A ja B keskimääräiseen partikkelin läpimittaan 1,4 mm (taulukko 5.1). Pienemmän partikkelikoon rakeinen aktiivihiili adsorboi tehokkaammin kuin suuremman partikkelikoon aktiivihiili ja sitä mahtuu enemmän samaan tilavuuteen kuin suuremman partikkelikoon aktiivihiiltä (Summers et al. 2011).

Biopolymeerien (BP) negatiivinen poistoprosentti (kuvat 5.14a ja 5.15b) eli biopolymeerien pitoisuuden kasvu aktiivihiilisuodattimissa A ja B saattoi johtua esimerkiksi aktiivihiilen pinnan biofilmin mikrobien erittämistä hajoamis- ja aineenvaihduntatuotteista, kuten esimerkiksi solunulkoisista polymeerisistä aineista (EPS, engl. *extracellular polymeric substances*). Solunulkoiset polymeeriset aineet koostuvat biopolymeereistä, kuten polysakkarideista, aminosokereista ja proteiineista. (Gibert et al. 2013)

Molekyylikooltaan pienempien fraktioiden (piikit IV ja V) poistoprosentit vaihtelivat välillä 11–54 % (piikki IV) ja 23–65 % (piikki V) (kuva 5.15b). Lisäksi myös piikin III poistoprosentti vaihteli välillä 7–43 % lukuun ottamatta käyttöpäivän 94 vrk poikkeuksellisen matalaa poistoprosenttia (1 %) (kuva 5.15b).

LC-OCD-menetelmän tuloksista havaitaan, että aktiivihiilisuodatin B poisti noin 3–15 prosenttiyksikköä enemmän DOC:tä samoina näytteenottopäivinä kuin aktiivihiilisuodatin A (kuvat 5.14a ja 5.15a) ja vastaavasti HPSEC-UV₂₅₄-menetelmällä mitattuna aktiivihiilisuodatin B poisti 1–32 prosenttiyksikköä enemmän DOC:tä kuin aktiivihiilisuodatin B (kuvat 5.14b ja 5.15b). Aktiivihiilen B pinnan huokokset vaikuttavat olevan pidempään kykeneviä adsorboimaan tehokkaammin kaiken kokoisia fraktioita kuin aktiivihiilisuodattimen A huokokset.

HPSEC-UV₂₅₄-menetelmän todettiin olevan käyttökelpoinen menetelmä NOM:n sisältämien aromaattisten humusaineiden molekyylikokojakauman selvittämiseen. Kuitenkin LC-OCD-menetelmä soveltuu veden laadun kokonaisvaltaisempaan tarkasteluun, sillä aromaattisten yhdisteiden lisäksi myös alifaattiset yhdisteet, kuten biopolymeerit, havaitaan. Haasteita molemmissa menetelmissä aiheuttivat humus- ja fulvohappoja vastaavien kaupallisten molekyylikokostandardien puute (McDonald et al. 2004; Huber et al. 2011) ja HPSEC-UV₂₅₄-menetelmässä vain aromaattisten DOC-yhdisteiden havaitseminen (Korshin et al. 2009).

HPSEC-UV₂₅₄-menetelmää voi suositella humuspitoisten vesien NOM-molekyylikokojakauman karakterisointiin vesilaitoksilla, mikäli vedenkäsittelyprosessia muunnellaan tai optimoidaan. Esimerkiksi klooridioksidiannoksen nostamisen vuoksi DBP-yhdisteiden ja verkostokasvua aiheuttavien pienimolekyylimassaisten yhdisteiden pitoisuus vedessä saattaa kasvaa, jolloin HPSEC-UV₂₅₄-menetelmällä voidaan arvioida niiden poistumista prosessissa. HPSEC-UV₂₅₄ ei ole kuitenkaan tarpeellinen veden laadun jatkuvassa seurannassa, sillä TOC ja UV₂₅₄-absorbanssi ovat riittäviä parametrejä osoittamaan NOM-poistotehokkuuden vedenkäsittelyprosessin eri vaiheissa. Melko satunnaisen tarpeen vuoksi monipuolisempi LC-OCD-menetelmä voi olla parempi vaihtoehto kuin HPSEC-UV₂₅₄-menetelmä NOM-molekyylijakauman selvittämiseen erityisesti jos veden humuspitoisuudesta (aromaattisuudesta) ei ole tarkkaa tietoa.

6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä diplomityössä vertailtiin Ruskon pintavedenkäsittelylaitoksen kahteen aktiivihiiisuodattimeen vaihdettuja uusia aktiivihiiiliä A ja B. Tavoitteena oli selvittää, että kumpi aktiivihiiilistä sopisi paremmin NOM-poistotehokkuutensa perusteella Ruskon pintavedenkäsittelylaitokselle. Lisäksi selvitettiin HPSEC-UV₂₅₄-menetelmän hyödyntämistä veden laadun seurannassa pintavesilaitoksella vertailemalla sitä LC-OCD-menetelmään. Aktiivihiiisuodattimien käyttöönottohuuhtelun optimointia tutkittiin ravistelu- ja kolonnikokeilla, joissa analysoitiin alumiinin ja fosforin liukenemistä käyttämättömästä aktiivihiiilestä.

Ruskon pintavesilaitoksen aktiivihiiisuodatin B poisti LC-OCD-menetelmällä mitattuna eri kokoisia NOM-fraktioita tehokkaammin kuin aktiivihiiisuodatin A: humusaineita (HS) 38–53 % tehokkaammin, humusaineiden hajoamistuotteita (BB) 38–58 % tehokkaammin ja pienimolekyylisiä neutraaleja yhdisteitä (LMWN) 37–63 % tehokkaammin. Molemmissa suodattimissa molekyylikooltaan suurempien yhdisteiden, kuten HS ja BB poistotehokkuus heikkeni nopeasti johtuen todennäköisesti suodattimien huokosten tukkeutumisesta, mutta molekyylikooltaan pienimpiä ja mahdollisesti biohajoavia LMWN-yhdisteitä poistui eniten. LC-OCD ja HPSEC-UV₂₅₄ -tuloksissa havaittiin melko paljon samankaltaisuutta todennäköisesti siitä syystä, että Roineen raakavedessä voimakkaasti aromaattisia yhdisteitä, kuten humusyhdisteitä (HS) ja niiden hajoamistuotteita (BB) oli 78–85 % DOC:stä, joten UV₂₅₄-detektori havaitsi todennäköisesti pitkälti samat molekyylit kuin OC-detektori. HPSEC-UV₂₅₄-menetelmä ei ole välttämätön pintavesilaitoksen veden laadun jatkuvassa seurannassa, mutta sen ajoittaista käyttöä voi suositella, kun vedenpuhdistusprosessiin tehdään esimerkiksi muutoksia ja optimointeja. Toisaalta LC-OCD-menetelmän käyttö tällaisissa tilanteissa voi antaa kokonaisvaltaisemman kuvan veden laadusta, koska myös alifaattiset yhdisteet havaitaan.

Aktiivihiiisuodatin B poisti seurantajakson aikana (256 vrk) suunnilleen 38 % enemmän TOC:tä kuin aktiivihiiisuodatin A. Suhteuttamalla TOC-poistotehokkuus aktiivihiiilien hintoihin havaittiin, että molempien aktiivihiiilien hinnan ja kumulatiivisen TOC-poistotehokkuuden suhde oli lähes sama. 256 käyttöpäivän jälkeen aktiivihiiisuodattimelta A lähtevän veden TOC-pitoisuus oli 2,5 mg/L ja 248 käyttöpäivän jälkeen aktiivihiiisuodattimelta B lähtevän veden TOC-pitoisuus oli 2,3 mg/L. Aktiivihiiiltä B saattaisi olla mahdollista käyttää pidempään ilman regenerointia, jolloin sitä voisi pitää kustannustehokkaampana vaihtoehtona. Tämä vaatisi kuitenkin suodattimien adsorptiokapasiteettien heikkenemisen seuraamista pidemmältä ajalta kuin tässä tutkimuksessa.

Biologinen aktiivisuus oli samankaltaista molemmissa aktiivihiiisuodattimissa (61–230 ng ATP/g kuivaa aktiivihiiiltä), vaikka aktiivihiiisuodattimelta A lähtevän veden verkostokasvupotentiaaliin liitetty BDOC-pitoisuus vaihteli välillä 0,04–0,17 mg/L, kun taas

aktiivihiiisuodattimelta B lähtevän veden BDOC-pitoisuus vaihteli välillä 0,02–0,11 mg/L. Verkostokasvupotentiaalin minimoimisen kannalta aktiivihiihi B on parempi vaihtoehto. BDOC:n osuus DOC:stä vaihteli koko vedenpuhdistusprosessin ajan välillä 2–7 %. DOC-pitoisuus ja BDOC-pitoisuus pienenevät molemmat eniten flotaatiossa verrattuna muihin vedenpuhdistusprosessin vaiheisiin (56–63 %).

Aktiivihiiisuodattimesta A alumiinia ja fosforia liukeni noin kaksikertainen määrä verrattuna aktiivihiiisuodattimeen B. Aktiivihiiisuodattimelta lähtevän veden alumiinipitoisuus oli laskenut reilusti alle laatutavoitteen ($< 0,2$ mg/L) muutaman vuorokauden kuluttua uuden aktiivihiihielen käyttöönotosta molemmissa täyden mittakaavan suodattimissa. Vedenjakeluverkostossa fosforipitoisuus jo välillä 0,001–0,005 mg/L voi aiheuttaa mikrobien verkostokasvua. Lähtevän veden fosforipitoisuuden määräysraja 0,002 mg/L, saavutettiin 19 vuorokauden kuluttua aktiivihiiisuodattimessa A ja 11 vuorokauden kuluttua aktiivihiiisuodattimessa B.

Aktiivihiihlistä A ja B liukenevat alkuaineet, kuten alumiini ja fosfori, olivat todennäköisesti aktiivihiihielen pinnalla ja huokosissa mineraaliepäpuhtauksina, kuten oksideina ja silikaatteina, koska SEM-EDS-analyysillä aktiivihiihiinäytteissä havaittiin suhteellisen korkeita happi- ja piipitoisuuksia. Täyden mittakaavan aktiivihiiisuodattimesta A alumiinia liukeni noin 2,4 kertainen pitoisuus L/S-suhteella 120 L/kg verrattuna kolonnikokeeseen ja vastaavasti ravistelukokeissa (150 RPM) L/S-suhteella alle 40 L/kg alumiinia liukeni 2–3 kertainen pitoisuus verrattuna kolonnikokeeseen, joten alumiinia vaikutti liukenevan enemmän suuremmilla virtausnopeuksilla. Fosforia liukeni aktiivihiihelestä A erityisen paljon L/S-suhteella alle 40 L/kg, sillä ravistelukokeissa fosforia liukeni enintään 0,2 mg/L ja kolonnikokeessa enintään 0,13 mg/L, mutta virtauksen nopeuden ei havaittu vaikuttavan fosforin liukenemiseen. Kuitenkin alumiinin ja fosforin liukenemisen korreloimisen vahvistaminen virtaaman suuruuden/nopeuden kanssa ja käyttöönottohuuhtelun optimointi vaatisi jatkotutkimusta.

LÄHTEET

Amirtharajah, A. (1993). Optimum Backwashing of Filters with Air Scour: A Review, *Water Science and Technology*, Vol. 27(10), pp. 195-211.

ASTM D 4607–94 (2006). Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon, ASTM International, West Conshohocken, 5s.

Baghoth, S.A., Sharma, S.K. & Amy, G.L. (2011). Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation–emission matrices and PARAFAC, *Water Research*, Vol. 45(2), pp. 797-809.

Chen, F., Peldszus, S., Elhadidy, A.M., Legge, R.L., Van Dyke, M.I. & Huck, P.M. (2016). Kinetics of natural organic matter (NOM) removal during drinking water biofiltration using different NOM characterization approaches, *Water Research*, Vol. 104 pp. 361-370.

Chuang, Y., Wang, G. & Tung, H. (2011). Chlorine residuals and haloacetic acid reduction in rapid sand filtration, *Chemosphere*, Vol. 85(7), pp. 1146-1153.

Davis, M.L. (2010). *Water and wastewater engineering: design principles and practice*, McGraw-Hill, New York.

de Lima, L.S., Quináia, S.P., Melquiades, F.L., de Biasi, Gabriel E V & Garcia, J.R. (2014). Characterization of activated carbons from different sources and the simultaneous adsorption of Cu, Cr, and Zn from metallurgic effluent, *Separation and Purification Technology*, Vol. 122 pp. 421-430

Dobrowolski, R. (1998). Application of activated carbons for the enrichment of toxic metals and their determination by atomic spectroscopy, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 120 pp. 777-805.

Dvorak, B.I. & Maher, M.K. (1999). GAC Contactor Design for NOM Removal: Implications of EBCT and Blending, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 125(2), pp. 161-165.

Edzwald, J.K. & Tobiason, J. E. (2011) 3. Chemical principles, source water composition, and watershed protection, in: Edzwald, J.K (ed.), *Water quality & treatment: a handbook on drinking water*, 6th ed., American Society of Civil Engineers, McGraw-Hill, Denver, Colo;New York.

Eikebrokk, B., Vogt, R.D. & Liltved, H. (2004). NOM increase in Northern European source waters: discussion of possible causes and impacts on coagulation/contact filtration processes, *Water Science and Technology: Water Supply*, Vol. 4(4), pp. 47-54.

Emelko, M.B., Huck, P.M., Coffey, B.M. & Smith, E.F. (2006). Effects of media, backwash, and temperature on full-scale biological filtration, *Journal (American Water Works Association)*, Vol. 98(12), pp. 61-73.

Escobar, I.C. & Randall, A.A. (2001). Assimilable organic carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC): complementary measurements, *Water Research*, Vol. 35(18), pp. 4444-4454.

Frank, J., Ruhl, A.S., Jekel, M. (2015) Impacts of backwashing on granular activated carbon filters for advanced wastewater treatment, *Water Research*, Vol. 87 pp. 166-174.

Frimmel, F.H. (1998). Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems, *Journal of contaminant hydrology*, Vol. 35(1), pp. 201-216.

Gibert, O., Lefèvre, B., Fernández, M., Bernat, X., Paraira, M. & Pons, M. (2013). Fractionation and removal of dissolved organic carbon in a full-scale granular activated carbon filter used for drinking water production, *Water Research*, Vol. 47(8), pp. 2821-2829.

Huber, S.A., Balz, A., Abert, M. & Pronk, W. (2011). Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), *Water Research*, Vol. 45(2), pp. 879-885.

Iriarte-Velasco, U., I. Álvarez-Uriarte, J., Chimeno-Alanís, N. & R. González-Velasco, J. (2008). Natural Organic Matter Adsorption onto Granular Activated Carbons: Implications in the Molecular Weight and Disinfection Byproducts Formation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47(20), pp. 7868-7876.

Jokela, P., Eskola, T., Heinonen, T., Tantt, U., Tyrväinen, J. & Artimo, A. (2017). Raw Water Quality and Pretreatment in Managed Aquifer Recharge for Drinking Water Production in Finland, *Water*, Vol. 9(2), pp. 138.

Kaarela, O.E., Härkki, H.A., Palmroth, M.R.T. & Tuhkanen, T.A. (2015). Bacterial diversity and active biomass in full-scale granular activated carbon filters operated at low water temperatures, *Environmental technology*, Vol. 36(6), pp. 681-692

Kløve, B., Hanne Margrethe Lund Kvitsand, Pitkänen, T., Gunnarsdottir, M.J., Gaut, S., Gardarsson, S.M., Rossi, P.M. & Miettinen, I. (2017). Overview of groundwater sources and water-supply systems, and associated microbial pollution, in Finland, Norway and Iceland, *Hydrogeology Journal*, Vol. 25(4), pp. 1033.

Knappe, D.R.U. (2006). Chapter 9: Surface chemistry effects in activated carbon adsorption of industrial pollutants, *Interface Science in Drinking Water Treatment*, Elsevier Science & Technology, pp. 155-177.

Korotta-Gamage, S.M. & Sathasivan, A. (2017). A review: Potential and challenges of biologically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water purification process, *Chemosphere*, Vol. 167 pp. 120-138.

- Korshin, G., Chow, C.W.K., Fabris, R. & Drikas, M. (2009). Absorbance spectroscopy-based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights, *Water Research*, Vol. 43(6), pp. 1541-1548.
- Kozyatnyk, I., Świetlik, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Dąbrowska, A., Klymenko, N., Nawrocki, J., Umeå universitet, Teknisk-naturvetenskapliga fakulteten & Kemiska institutionen (2013). Influence of oxidation on fulvic acids composition and biodegradability, *Chemosphere*, Vol. 92(10), pp. 1335-1342.
- Leenheer, J.A. & Croué, J. (2003). Characterizing aquatic dissolved organic matter, *Environmental Science and Technology*, Vol. 37(1), pp. 18A-26A.
- Lehtola, M.J., Miettinen, I.T. & Martikainen, P.J., (2002). Biofilm formation in drinking water affected by low concentrations of phosphorus, *Canadian journal of microbiology*, Vol. 48(6), pp. 494-499.
- Li, L., Quinlivan, P.A. & Knappe, D.R.U. (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon*, Vol. 40(12), pp. 2085-2100.
- Liao, X., Chen, C., Wang, Z., Wan, R., Chang, C., Zhang, X. & Xie, S. (2013). Changes of biomass and bacterial communities in biological activated carbon filters for drinking water treatment, *Process Biochemistry*, Vol. 48(2), pp. 312-316.
- Lohwacharin, J., Phetrak, A., Takizawa, S., Kanisawa, Y., Okabe, S. (2015) Bacterial growth during the start-up period of pilot-scale biological activated carbon filters: Effects of residual ozone and chlorine and backwash intervals, *Process Biochemistry*, Vol. 50(10) pp. 1640-1647.
- Matilainen, A. (2007) Removal of the Natural Organic Matter in the Different Stages of the Drinking Water Treatment Process, väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto. Julkaisu 651, Saatavilla: <http://urn.fi/URN:NBN:fi:ty-200810021027>
- Matilainen, A. & Sillanpää, M. (2010). Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, *Chemosphere*, Vol. 80(4), pp. 351-365.
- Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A. & Sillanpää, M. (2011). An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment, *Chemosphere*, Vol. 83(11), pp. 1431-1442.
- McDonald, S., Bishop, A.G., Prenzler, P.D. & Robards, K. (2004). Analytical chemistry of freshwater humic substances, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 527(2), pp. 105-124.
- McKie, M.J., Taylor-Edmonds, L., Andrews, S.A. & Andrews, R.C. (2015). Engineered biofiltration for the removal of disinfection by-product precursors and genotoxicity, *Water Research*, Vol. 81 pp. 196-207.

Moore, B.C., Cannon, F.S., Westrick, J.A., Metz, D.H., Shrive, C.A., DeMarco, J. & Hartman, D.J. (2001). Changes in GAC pore structure during full-scale water treatment at Cincinnati: a comparison between virgin and thermally reactivated GAC, *Carbon*, Vol. 39(6), pp. 789-807.

Rantakari, M. (2010). The role of lakes in carbon cycling in boreal catchments, University of Helsinki, Department of Environmental Sciences, Helsinki, 40 s. Saatavilla: <http://hdl.handle.net/10138/39330>.

Servais, P., Anzil, A. & Ventresque, C. (1989). Simple Method for Determination of Biodegradable Dissolved Organic Carbon in Water, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 55(10), pp. 2732-2734.

SFS-EN 1484 (1997). Vesianalyysi. Ohjeita orgaanisen hiilen kokonaismäärän (TOC) ja liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) määrittämiseen = Water analysis. Guidelines for the determining of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC), Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 16s.

SFS-EN 12457-3 (2002). Jätteiden karakterisointi. Liukoisuus. Rakeisten jättemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 3: Kaksivaiheinen ravistelutesti uuttoliuoksen ja kiinteän jätteen suhteessa 2 l/kg ja 8 l/kg materiaaleille, joiden kiintoaineksen osuus on suuri ja raekoko alle 4 mm (raekoon pienentäminen tarvittaessa) = Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 3: Two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg and 8 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction), Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 53s.

SFS-EN 12457-4 (2002). Jätteiden karakterisointi. Liukoisuus. Jauhemaisten tai rakeisten jättemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 4: Materiaalien yksivaiheinen ravistelutesti uuttoliuoksen ja kiinteän jätteen suhteessa 10 l/kg jätteen raekoon ollessa alle 10 mm (raekoon pienentäminen tarvittaessa) = Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction), Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 28 s.

SFS-EN 12902 (2005). Products used for treatment of water intended for human consumption. Inorganic supporting and filtering materials. Methods of test, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 37s.

SFS-EN ISO 7027-1:2016 (2016). Water quality. Determination of turbidity. Part 1: Quantitative methods (ISO 7027-1:2016), Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 15s.

SFS 3021 (1979). Veden pH-arvon määrittäminen, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 4s.

SFS 3025 (1985). Veden fosfaatin määrittäminen, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki.

SFS 3026 (1986). Veden kokonaisfosforin määrittäminen. Hajotus peroksidisulfaattilla, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 11s.

SFS 3028 (1976). Veden raudan määrittäminen. Fotometrinen menetelmä, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 4 s.

SFS 3033 (1976). Veden mangaanin määrittäminen. Fotometrinen menetelmä, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 6s.

SFS 3044 (1980). Veden, lietteen ja sedimentin metallipitoisuudet. Määrittäminen atomiabsorptiospektrometrisesti liekkimenetelmällä. Yleisiä periaatteita ja ohjeita, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 8s.

SFS 5736 (1992). Veden happoliukoisen alumiinin määrittäminen. Fotometrinen menetelmä, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 6 s.

Sharp, E.L., Jarvis, P., Parsons, S.A. & Jefferson, B. (2006a). Impact of fractional character on the coagulation of NOM, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 286(1), pp. 104-111.

Sharp, E.L., Parsons, S.A. & Jefferson, B. (2006b). Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment, Science of the Total Environment, Vol. 363(1), pp. 183-194.

Slavik, I., Jehmlich, A. & Uhl, W. (2013). Impact of backwashing procedures on deep bed filtration productivity in drinking water treatment, Water Research, Vol. 47(16), pp. 6348-6357.

Sorlini, S., Gialdini, F., Biasibetti, M. & Collivignarelli, C. (2014). Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation, Water Research, Vol. 54 pp. 44-52.

Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista annetun sosiaali- ja terveysministeriön asetuksen muuttamisesta (2017), 683/2017. Saatavissa (viitattu 21.5.2018): <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2017/20170683>

Specht, C.H. & Frimmel, F.H. (2000). Specific Interactions of Organic Substances in Size-Exclusion Chromatography, Environmental science & technology, Vol. 34(11), pp. 2361-2366.

Stevenson, F.J. (1982). Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions. John Wiley & Sons, New York, pp. 692.

Summers, R.S., Knappe, D.R.U., Snoeyink, V. L. (2011) 14. Adsorption of organic compounds by activated carbon, in: Edzwald, J.K (ed.), Water quality & treatment: a handbook on drinking water, 6th ed., American Society of Civil Engineers, McGraw-Hill, Denver, Colo;New York.

Świetlik, J., Raczyk-Stanisławiak, U. & Nawrocki, J. (2009). The influence of disinfection on aquatic biodegradable organic carbon formation, Water Research, Vol. 43(2), pp. 463-473.

Tampereen Vesi (2016). Tampereen Veden vuosikertomuksen tilastotiedot. Saatavissa (viitattu 28.6.2018): http://www.tampereenvedenvuosikertomus.fi/wp-content/uploads/2017/04/Tampereenvesi_tilastotiedot_2016.pdf

Valvira (2018). Talousvesiasetuksen soveltamisohje - Osa III Enimmäisarvojen perusteet. Saatavissa (viitattu 11.6.2018): http://www.valvira.fi/documents/14444/6739502/Talousvesiasetuksen_soveltamisohje_osa_3.pdf/b9faedd0-cd83-fd94-09e2-452e7e7ee123

van der Kooij, D., Martijn, B., Schaap, P.G., Hoogenboezem, W., Veenendaal, H.R. & van der Wielen, Paul WJJ (2015). Improved biostability assessment of drinking water with a suite of test methods at a water supply treating eutrophic lake water, *Water research*, Vol. 87 pp. 347-355.

Velten, S., Boller, M., Köster, O., Helbing, J., Weilenmann, H. & Hammes, F. (2011). Development of biomass in a drinking water granular active carbon (GAC) filter, *Water Research*, Vol. 45(19), pp. 6347-6354.

Velten, S., Hammes, F., Boller, M. & Egli, T. (2007). Rapid and direct estimation of active biomass on granular activated carbon through adenosine tri-phosphate (ATP) determination, *Water Research*, Vol. 41(9), pp. 1973-1983.

Volk, C., Bell, K., Ibrahim, E., Verges, D., Amy, G. & LeChevallier, M. (2000). Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water, *Water Research*, Vol. 34(12), pp. 3247-3257.

Zheng, D., Andrews, R.C., Andrews, S.A. & Taylor-Edmonds, L. (2015). Effects of coagulation on the removal of natural organic matter, genotoxicity, and precursors to halogenated furanones, *Water Research*, Vol. 70 pp. 118-129.

Zumdahl, S.S. & Zumdahl, S.A. (2014). *Chemistry*, 9th ed. Brooks Cole, Belmont, CA, 1200 p.