

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Būvniecības fakultāte

Siltuma, gāzes un ūdens tehnoloģijas institūts

Kristīna Tihomirova

Doktora studiju programmas „Siltuma, gāzes un ūdens inženiersistēmas”

doktorante

ŪDENS ATTĪRĪŠANA NO DABISKĀM ORGANISKĀM VIELĀM UN TO IETEKME UZ DZERAMĀ ŪDENS KVALITĀTI TĪKLĀ

Promocijas darba kopsavilkums

NATURAL ORGANIC MATTER REMOVAL FROM WATER AND ITS INFLUENCE ON THE WATER QUALITY IN DISTRIBUTION NETWORK

Summary of Ph.D. thesis

Zinātniskais vadītājs/ Supervisor

Dr. Sc. Ing., profesors

T. Juhna

RTU Izdevniecība

Rīga 2011

UDK 628.161(043.2)

Ti 263 ū/n

Tihomirova K. Ūdens attīrīšana no dabiskām organiskām vielām un to ietekme uz dzeramā ūdens kvalitāti tīklā/ Natural organic matter removal from water and its influence on the water quality in distribution network

Promocijas darba kopsavikums. R.:RTU, 2011.-43 lpp.

Iespiests sakaņā ar SGŪT institūta 2011.

gada 11. marta lēmumu, protokols Nr. 20.300-5



Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai».

This work has been supported by the European Social Fund within the project «Support for the implementation of doctoral studies at Riga Technical University».

ISBN 978-9934-10-155-7

PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA
IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2011. gada 30. jūnijā Rīgas Tehniskās universitātes Būvniecības fakultātē, Āzenes ielā 16, sēžu zālē.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Daniels Turlajs *Dr. habil. sc. ing.* RTU

Māris Kļaviņš *Dr.habil.ķīm., Prof.* LVU

Ilkka Miettinen *Dr., National Institute for Health and welfare, Prof.* Kuopio University

Apstiprinājums

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Kristīna Tihomirova(paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts angļu valodā un satur: kopējo ievadu, 4 nodaļas, vispārējās diskusijas un secinājumus, literatūras sarakstu, 6 pielikumus, 40 zīmējumus un ilustrācijas, 8 tabulas, kopā 169 lappuses. Literatūras sarakstā ir 240 nosaukumi.

Satura rādītājs/Table of contents

| | |
|---|----|
| DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS | 5 |
| Tēmas aktualitāte..... | 5 |
| Darba mērķis un uzdevumi | 5 |
| Darba zinātniskā novitāte un praktiskais pielietojums | 6 |
| Darba struktūra un apjoms | 7 |
| LITERATŪRAS APSKATS | 8 |
| DARBĀ IZMANTOTĀS METODES | 10 |
| REZULTĀTI UN DISKUSIJA | 11 |
| Dabiskās organiskās vielas ūdenī un to izdalīšana dzeramā ūdens sagatavošanas stacijā pielietojot tradicionālās metodes..... | 11 |
| Uzlabota koagulācija NOM izdalīšanai no humīnvielām bagāta ūdens..... | 12 |
| NOM bioloģiskā degradēšana dažādos augstu humīnvielu koncentrāciju saturošos ūdens paraugos | 14 |
| Ūdens kvalitāte sadales tīklā, kas tiek apgādāts ar ūdeni, ņemtu no ūdens avota, kas satur humīnvielas augstās koncentrācijās..... | 18 |
| SECINĀJUMI | 19 |
| GENERAL DESCRIPTION | 21 |
| State of the art | 21 |
| The objective of research and tasks..... | 21 |
| Scientific novelty and application | 22 |
| Scope of work..... | 23 |
| BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW | 24 |
| METHODS | 26 |
| RESULTS AND DISCUSSION | 27 |
| Natural organic matter in water and its removal during conventional water treatment..... | 27 |
| Enhanced coagulation for NOM removal from humic rich water | 28 |
| Biodegradation of NOM treating humic rich water | 30 |
| Water quality in distribution network supplied from sources with high level of natural organic matter | 33 |
| CONCLUSIONS | 35 |
| PUBLIKĀCIJU SARAKSTS/LIST OF PUBLICATION | 37 |
| SIMBOLU SARAKSTS/LIST OF SYMBOLS | 39 |
| Literatūras saraksts/References | 41 |

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Pēdējo 20 gadu laikā, visā pasaulē ir novērojams organisko vielu koncentrācijas pieaugums virszemes ūdens avotos [12]. Pastāv hipotēze [24], ka tas ir saistīts ar klimata izmaiņām: augsnes skābums samazinās, tādējādi palielinot oglekļa savienojumu šķīdību, kā rezultātā organiskie savienojumi (organic matter, OM) nonāk virszemes ūdeņos.

Tradicionālais ūdens attīrīšanas process ietver ozonēšanu, koagulāciju, ātro filtrāciju un bioloģisko filtrāciju. Ja šie procesi ir optimizēti atbilstoši konkrētā ūdens sastāvam, dzeramā ūdens kvalitāte būs atbilstoša dzeramā ūdens kvalitātes prasībām [7]. Boreālā klimata reģionos, kuros virszemes avotu ūdens satur augstas humīnvielu (humic substances, HS) koncentrācijas, dabisko organisko vielu (natural organic matter, NOM) izdalīšana ar tradicionālām ūdens attīrīšanas metodēm nav efektīva, it īpaši, ja ūdens attīrīšanas process ir optimizēts duļķainības samazināšanai. Augstas NOM koncentrācijas var izraisīt nepatīkamu garšu, smaržu un krāsu dzeramajā ūdenī. Reaģējot ar dezinfekcijas līdzekļiem, kurus izmanto ūdens attīrīšanai, veidojas kancerogēnie savienojumi vai dezinfekcijas blakusprodukti (desinfection by-products, DBPs). NOM ietekmē ūdens bioloģisko stabilitāti un kalpo kā barības vielas baktērijām ūdensapgādes tīklā.

NOM izdalīšanas mehānismi no ūdens ar augstu HS koncentrāciju un to ietekme uz ūdens kvalitāti sadales tīklā, ir nepietiekami izpētītas.

Darba mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis: izpētīt NOM izdalīšanas mehānismu no humīnvielām bagātā ūdens un to ietekmi uz dzeramā ūdens kvalitāti sadales tīklā. Lai sasniegtu mērķi bija jāizpilda sekojoši uzdevumi:

1. Jāizvērtē NOM izdalīšanas efektivitāti tradicionālajā ķīmiskās koagulācijas – nostādināšanas procesā dzeramā ūdens attīrīšanas stacijā, kurā dzeramā ūdens ražošanai izmanto ar HS bagātu virszemes ūdens avotu;
2. Jānoskaidro vai koagulācijas procesā ir iespējams palielināt NOM izdalīšanas efektivitāti no ūdens ar augstu HS koncentrāciju;
3. Jānosaka NOM bioloģiskās noardīšanas ātrums dažāda tipa ūdens paraugiem, iegūtiem no HS bagātiem ūdens avotiem;
4. Jānosaka NOM ietekme uz dzeramā ūdens kvalitāti tīklā.

Darba zinātniskā novitāte un praktiskais pielietojums

Boreālajā reģionā klimats ir salīdzinoši auksts un tam raksturīga ar organiskiem oglekļa savienojumiem bagāta augsne. Rezultātā NOM koncentrācijas virszemes ūdens avotos ir augstas [20], kas, savukārt, padara sarežģītāku ūdens attīrīšanas procesu. Pirmie pētījumi par NOM izdalīšanu parādījās jau vairāk kā pirms 20 gadiem. Tomēr, šo 20 gadu laikā nav atrasts risinājums NOM efektīvai izdalīšanai ķīmiskas koagulācijas procesā – nostādināšanas procesā dzeramā ūdens attīrīšanas stacijās, kur dzeramā ūdens ražošanai izmanto tradicionālo ūdens attīrīšanas metodi virszemes ūdenim ar augstu HS saturu.

Darbā konstatēts, ka iespējams ātri novērtēt NOM izdalīšanas efektivitāti, pielietojot lētas ķīmiskās metodes. Metodes balstās uz specifisko organisko savienojumu grupu izdalīšanas efektivitātes noteikšanu katrā ūdens attīrīšanas posmā. Izvērtējot patlaban izmantoto ūdens attīrīšanas procesu, ir noteiktas korekcijas, kas ir nepieciešamas koagulācijas procesa optimizācijai. Darba ietvaros noteikti OM bioloģiskās noārdīšanas ātrumi dažādos ūdeņos un šo ātrumu ietekmējošie faktori. Pētījuma rezultāti pierāda, ka NOM būtiski ietekmē dzeramā ūdens kvalitāti ūdens sadales tīklā. Tajā pat laikā notiek NOM uzkrāšanās ūdensvada nogulumos. Bioloģisko filtru neefektīvas darbības rezultātā bioloģiskās degradācijas procesi turpinās tīklā.

Pētījuma rezultāti var tikt praktiski pielietoti jebkurā reģionā un ūdens apgādes sistēmā, kur ūdens avoti satur augstas humīnvielu koncentrācijas.

Promocijas darba rezultāti ziņoti un apspriesti 9 starptautiskās konferencēs:

1. Cīrihē, Šveicē, 2008.g. 1.-4. jūnijā, „5th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies”;
2. Bath, Lielbritānijā, 2008.g. 2.-4. septembrī, „NOM Research from Source to Tap”;
3. Minskā, Baltkrievijā, 2009.g. 21.-22. maijā, „IWA 1st Eastern European Regional Young Water Professionals Conference”;
4. Rīgā, Latvijā, 2009.g. 14.-15. oktobrī, 50. Starptautiskā zinātniskā konferencē;
5. Maskavā, Krievijā, 2010.g. 2.-4. jūnijā, „Water and wastewater treatment plants in towns and communities of the XXI century: technologies, design & operation”;
6. Maskavā, Krievijā, 2010.g. 1. jūnijā, „Young Water Professionals workshop at ecwatech 2010”.
7. Rīgā, Latvijā, 2009.g. 14.-15. oktobrī, 51. Starptautiskā zinātniskā konferencē;

8. Karsruhē, Vācijā, 2010.g. 24.-25. novembrī, „Integrated Water Resources Management Karlsruhe 2010”.

9. Viļņā, Lietuvā, 2011.g. 19.-20. maijā, 8. Starptautiskā zinātniskā konferencē „Environmental Engineering”.

Gavēnie rezultāti atspoguļoti 14 publikācijās.

Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs satur kopējo ievadu, 4 nodaļas, vispārējās diskusijas un secinājumus, 6 pielikumus, 240 literatūras atsaucis, 40 attēlus, 8 tabulas, kopā 169 lappuses.

Pirmā nodaļā „Dabiskas organiskas vielas ūdenī un to izdalīšana tradicionālajā dzeramā ūdens sagatavošanas procesā” ir raksturots virszemes ūdens avots, noteikta NOM izdalīšanas efektivitāte tradicionālajā ķīmiskās koagulācijas – nostādināšanas procesā vietējā dzeramā ūdens sagatavošanas stacijā. Šajā nodaļā tika noteiktas problēmas pašreizējā ūdens attīrīšanas procesā un definēti mērķi un uzdevumi turpmākam darbam.

Otrā nodaļā „Uzlabotā koagulācijas metode NOM izdalīšanai no humīnvielām bagāta ūdens” apskatīta iespēja optimizēt koagulācijas procesu augstu HS koncentrāciju saturošam ūdenim. Galvenie uzdevumi šajā nodaļā bija: (i) noteikt optimālus apstākļus maksimālai NOM izdalīšanai no ūdens, kas satur augstu HS koncentrāciju, (ii) noteikt optimālas koagulantu devas, pH līmeni, saglabājot attīrītā ūdens kvalitāti attiecībā uz duļķainību un paliekošā alumīnija (Al) koncentrāciju un (iii) novērtēt ozonēšanas procesa ietekmi uz NOM izdalīšanu koagulācijas procesā.

Trešajā nodaļā „NOM bioloģiskā noārdīšana ūdenī, kas satur augstu HS koncentrāciju” ir noteikts bioloģiskās noārdīšanas ātrums dažādos ūdens paraugos ar augstu HS saturu, ir noteikta biomasas adaptācijas (pielāgošanās jauniem apstākļiem) ietekme uz NOM biodegradācijas efektivitāti, kā arī piedāvāta jauna metode organisko vielu bioloģiskās noārdīšanas procesu veicināšanai biofiltrās.

Ceturtnā nodaļā „Ūdens kvalitāte sadales tīklā, apgādāta ar dzeramo ūdeni, saņemtu no virszemes avota ar augstu NOM koncentrāciju” skaidro NOM potenciālu uzkrāties ūdensvada nogulumos, kā arī NOM ietekmi uz dzeramā ūdens bioloģisko stabilitāti tīklā.

LITERATŪRAS APSKATS

Organiskas vielas dzeramajā ūdenī rada organoleptiskas problēmas, tās veido kancerogēnus DBPs pēc ūdens hlorēšanas (piem. trihalogēnmetānus, THM), mazina ūdens bioloģisko stabilitāti un veicina baktēriju augšanu ūdens sadales tīklā [28]. Reģionos, kuros ūdens attīrīšanas stacijas (ŪAS) sākotnēji tika konstruētas lai novērstu dzeramā ūdens duļķainību, ūdens avoti satur daudz HS un ūdenī izšķīdušā organiskā oglekļa (dissolved organic carbon, DOC) koncentrācija ir lielāka par 5 mg/l [12], NOM izdalīšana nav efektīva.

Boreālajā reģionā, kur augsnes ir bagātas ar OM, virszemes ūdens avoti satur lielas HS koncentrācijas – hidrofobas lielmolekulāras vielas. Samazinoties organisko savienojumu molekulārai masai, samazinās arī krāsas intensitāte (no melnas uz dzeltenu), polimerizācijas pakāpe, oglekļa saturs, kā arī palielinās skābekļa saturs un šķīdības pakāpe, kā rezultātā hidrofobās īpašības mainās uz hidrofilām. NOM ir ļoti nozīmīgs parametrs attiecībā uz toksisku organisko, neorganisko ķīmisko vielu un bioloģiska piesārņojuma transportēšanā ūdenī [5, 14].

Lai veiktu izmaiņas jebkurā dzeramā ūdens sagatavošanas stacijā attiecībā uz NOM izdalīšanu un noskaidrotu NOM izdalīšanas mehānismu no ūdens, kas satur daudz HS ir nepieciešams raksturot gan ūdens avotu, gan ūdens attīrīšanas procesu.

Ir zināms, ka vieni no svarīgākajiem parametriem, kas ietekmē HS izdalīšanas efektivitāti ir organisko vielu koncentrācija un ūdens sārmainība. Piemēram, palielinoties ūdens sārmainībai organisko vielu izdalīšanas efektivitāte var samazināties pat līdz 30 % [8]. NOM izdalīšanas efektivitāti iespējams uzlabot mainot dažādus tehnoloģiskos parametrus (pH, koagulants, koagulanta deva). Rezultātā koagulācijas procesā var tikt izdalītas līdz pat 90 % no HS [10]. Bieži, pirms koagulācijas procesa pielieto ūdens dezinfekciju ar ozonu (pirmējā ozonēšana), lai izdalītu no ūdens vienšūņus un aļģes, kā arī, oksidēšanas reakcijas rezultātā, lielmolekulārie organiskie savienojumi tiek sadalīti savienojumos ar mazāku molekulāro masu. Ozonēšanas ietekme uz koagulācijas procesu var būt gan pozitīva, gan negatīva. No vienas puses, pēc ozonēšanas nepieciešamas zemākas koagulanta devas, tiek aizkavēta lielu pārslu veidošana, līdz ar to palielinās filtru kalpošanas laiks [21]. No otras puses, ozonēšana mazina NOM molekulu adsorpciju uz alumīnija (Al) hidroksīda pārslām un palēnina pārslu veidošanas procesu [2, 9].

Pamatojoties uz literatūras izpēti tika definēti pētījuma uzdevumi otrai sadaļai: noteikt optimālos apstākļus maksimālai NOM izdalīšanai no ūdens ar augstu HS

koncentrāciju un izvērtēt ozonēšanas procesa ietekmi uz NOM izdalīšanu koagulācijas procesā.

Visizplatītākā metode bioloģiski degradējamā izšķīdušā organiskā oglekļa (biodegradable dissolved organic carbon, BDOC) izdalīšanai ir bioloģiskā filtrēšana [11]. Filtrēšanas procesa rezultātā tiek iegūts bioloģiski stabils ūdens. Ūdens uzturēšanas laiks biofiltrā ir apmēram 30 minūtes, lai saražotu nepieciešamu dzeramā ūdens daudzumu konkrētajam reģionam. Biofiltrācijas procesā var izdalīt līdz 30 % no DOC [34]. Neattīrītais ūdens (ar augstu NOM koncentrāciju) lielākoties satur lēni degradējamus komponentus (ar zemu bioloģiskās degradācijas ātrumu), un to izdalīšana biofiltrā nav efektīva. Biofiltrācijas procesa efektivitāti ietekmē filtra materiāls un skalošanas biežums, bet NOM biodegradēšanas ātrumu ietekmē pH, temperatūra, skābekļa daudzums, barības vielu daudzums, kas nepieciešams mikroorganismiem jeb biomasai biofiltrā, ka arī oksidantu pielietojums un to deva ūdens attīrīšanas procesā (ozons, hlors), substrāta tips un NOM koncentrācija [4, 27] kā arī vairāki citi faktori. Svarīgi ir atzīmēt, ka biomasas biofiltrā ir jutīga pret ārējo faktoru izmaiņām [30], tāpēc mainot kādu no darbību ietekmējošiem faktoriem, sistēmai ir nepieciešams noteikts laiks lai pielāgoties jauniem apstākļiem (adaptācijas periods).

Literatūras izpētes rezultātā tika definēti darba trešās sadaļas mērķi: noteikt biodegradēšanas ātrumu dažādos ūdens paraugos ar augstu HS saturu; noteikt biomasas adaptācijas laiku un izveidot metodi biodegradēšanas procesa stimulācijai.

Lai izvairītos no bakteriju augšanas sadales tīklā visbiežāk, kā pēdējo dzeramā ūdens sagatavošanas posmu, izmanto ūdens dezinfekciju ar hloru. Ūdens sadales tīkls parasti sastāv no dažādiem materiāliem (polietilēns, PE; polivinilhlorīds, PVC; un čuguns, CI). Ūdens uzturēšanas laiks (water residence time, WRT) tīklā ir atkarīgs no konstantiem parametriem kā cauruļu diametrs un garums un mainīgiem faktoriem – ūdens patēriņa. Jebkurš dzeramā ūdens sadales tīkls satur dažāda sastāva nogulumus (loose deposits, LD) un bioplēvi, un to daudzums atkarīgs no ūdens tīkla vecuma un ūdens kvalitātes [15]. Sadales tīkls varētu tikt pielīdzināts ķīmiskajam un bioloģiskajam reaktoram [15]. Ir zināms, ka nogulumi satur dažādas koncentrācijas NOM [3], ka arī tīklā notiek baktēriju augšana [17]. Literatūras izpētes rezultātā tika definēts pēdējas nodaļas galvenais virziens – kā NOM ietekmē dzeramā ūdens kvalitāti sadales tīklā.

DARBĀ IZMANTOTĀS METODEDES

Lai noskaidrotu NOM izdalīšanas mehānismu no ūdens, kas satur augstu HS koncentrāciju, ir nepieciešams raksturot gan ūdens avotu, gan ūdens attīrīšanas procesu. Zinātniskā darba pamatā ir dažāda mēroga eksperimenti (laboratorijas eksperimenti, eksperimentālās iekārtās un lauku eksperimenti), tāpēc katrā nodaļā ir aprakstītas pētījumu metodes.

Parastas metodes, piemēram, kopējā organiskā oglekļa (total organic carbon, TOC) noteikšanu, ķīmiska skābekļa patēriņa (chemical oxygen demand, COD) noteikšanu vai permanganāta indeksu izmanto kā kvantitatīvās analīzes kopējai OM koncentrācijai. Tomēr tās sniedz tikai vispārīgu informāciju par daudzumu un nesniedz informāciju par NOM izdalīšanas mehānismiem un attīrīšanas procesu efektivitāti. NOM raksturošana ir iespējama tikai izmantojot dažādas frakcionēšanas metodes, kas sniedz informāciju ne tikai par organisko vielu koncentrāciju, bet arī par organisko vielu molekulu izmēriem un funkcionālajām grupām [32 un vairākas citas atsauksmes].

Paraugu raksturošanai tika izmantotas vairākas standarta (LVS ISO) metodes (pH, elektrovadītspējas noteikšana, duļķainības noteikšana utt.) .

Laboratorijas apstākļos tika pielietotas vairākas augstas precizitātes instrumentālas metodes un jaunas eksperimentālas metodes. Kopējā un izšķīdušā organiskā oglekļa savienojumu koncentrācijas noteikšanai ūdensgūtnes un attīrītā ūdens paraugos tika veiktas TOC un DOC analīzes. Pārējo ūdens ķīmisko īpašību noteikšanai tika izmantotas sekojošas metodes: BDOC analīze [26] ūdens bioloģiskās stabilitātes raksturošanai, ātras NOM frakcionēšanas (rapid fractionation, RF) metode [6] NOM fizikālo īpašību neattīrītā un attīrītā ūdens paraugos raksturojumam, Furjē Transformācijas–Infrasarkanā spektroskopija (FT–IR) kvalitatīvai NOM raksturošanai (funkcionālu grupu noteikšanai) un šķidrums hromatogrāfija (LC-OCD) NOM molekulu izmēru un to precīzu koncentrāciju noteikšanai. Pētījums ir pierādījis modificētas bioreaktoru sistēmas, izstrādātas ES projekta TECHNEAU ietvaros [11], pielietošanas iespējas ne tikai kopējā BDOC noteikšanai, bet arī bioloģiskās degradēšanās ātruma noteikšanai dažādos ūdens paraugos (ar augstu un zemu NOM koncentrāciju).

Lai novērtētu kancerogēno hlororganisko savienojumu veidošanās risku tika veikta trihalogēnmetānu veidošanas potenciāla analīze (THMFP), kas parāda cik bīstamu cilvēka organismam savienojumu var veidoties konkrētajā ūdenī pēc reakcijas ar dezinfekcijas

līdzekļiem, respektīvi, sliktākais scenārijs. THM koncentrācija un galvenie komponenti tika noteikti izmantojot gāzes hromatogrāfiju ar masas spektrometrisko detektoru.

Lai optimizētu koagulācijas procesu un noteiktu optimālos parametrus maksimālai NOM izdalīšanai no dažāda tipa ūdens, laboratorijas apstākļos tika veikts standarta koagulācijas tests (Standard Jar test) izmantojot modernu iekārtu Phipps & Bird PB-700 Six Paddle.

Lai noteiktu NOM koncentrāciju sadales tīkla nogulumos, tika izmantota jauna eksperimentālā NOM izolācijas metode [1].

REZULTĀTI UN DISKUSIJA

Dabiskās organiskās vielas ūdenī un to izdalīšana dzeramā ūdens sagatavošanas stacijā pielietojot tradicionālās metodes

Pirmajā nodaļā raksturots virszemes ūdens avots, kā arī noteikta NOM izdalīšanas efektivitāte tradicionālajā ķīmiskās koagulācijas–nostādināšanas procesā reālajā dzeramā ūdens sagatavošanas stacijā.

Lauku eksperimenti notika dzeramā ūdens sagatavošanas stacijā (ŪAS „Daugava”) Rīgas pilsētā, kura izmanto humīnvielām bagātu Daugavas virszemes ūdeni. HS koncentrācija Latvijas virszemes ūdens avotos ir augstāka nekā citās Eiropas un Skandināvijas valstīs, jo Latvijā ir relatīvi auksts klimats un ar organiskām vielām bagātas aunes [20]. ŪAS „Daugava” ir lielākā stacija Latvijas teritorijā un apgādā ar dzeramo ūdeni 50 % no Rīgas iedzīvotājiem (ražība 100000 m³/diennaktī). Daugava plūst caur Krievijas, Baltkrievijas un Latvijas teritoriju un tajā tiek novadīti notekūdeņi. Lai mazinātu piesārņojuma risku, 2001. gadā dzeramā ūdens attīrīšanas process tika modernizēts ar diviem ozonēšanas posmiem. Rezultātā, ūdens attīrīšanas process ŪAS „Daugava” sastāv no pirmējas ozonēšanas (1–3 mg/l), ķīmiskas koagulācijas ar alumīniju, ātrās filtrēšanas, otrās ozonēšanas (2–8 mg/l), bioloģiski aktīvās ogles (BAC) filtrēšanas un hlorēšanas.

Lai noteiktu, kā dažādi ūdens attīrīšanas procesi ietekmē organisku vielu izdalīšanu, NOM tika raksturots pirms un pēc katra ūdens attīrīšanas posma. Monitoringa periodā (no 2006. līdz 2008. gadam) Daugavas upes ūdenī kopējā organiskā oglekļa savienojumu daudzums pieauga no 12.4±4.7 mg/l līdz pat 18.7±2.2 mg/l. Rezultāti parādīja, ka NOM izdalīšana stacijā ir nepietiekoši efektīva, salīdzinot ar citiem šāda veida pētījumiem [36]. Ap 60 % NOM tiek izdalīti ķīmiskas koagulācijas–nostādināšanas

procesā, bet tikai 7 % - BAC filtros. Rezultātā vidējā TOC koncentrācija dzeramajā ūdenī ir $4,66 \pm 1,11$ mg/l, kas ir pārāk augsta [25] un līdz ar to pastāv THM veidošanas risks. Pētījuma rezultāti parādīja, ka THM veidošanas potenciāls ūdenī ar šādu TOC koncentrāciju var sasniegt 3550 μ g/l, kas ir nepieļaujami augsta [7].

HS bagātos ūdeņos lielmolekulārie savienojumi, koagulācijas un filtrācijas procesos netiek izdalīti tik efektīvi kā ūdeņos ar zemām HS koncentrācijām. Procesu iespējams optimizēt, nosakot hidroforu organisko savienojumu izdalīšanas efektivitāti ar RF tehniku [6].

Bioloģiskās filtrācijas rezultātā no organisko savienojumu neitrālās frakcijas izdalās BDOC daļa un vienlaicīgi notiek savienojumu transformācija uz hidrofilajiem savienojumiem. Šo procesu ietekmē gan temperatūra, gan lēnais organisko vielu bioloģiskās degradēšanas ātrums filtros.

Pētījums apstiprināja Yavich et al. [37] un Hedricks [18] iepriekš konstatētu faktu, ka ķīmiskās koagulācijas–nostādināšanas procesā iespējams izdalīt lielmolekulāras organiskās vielas (bioloģiski stabilas), bet BAC filtrācijas procesā – savienojumus ar zemāku molekulāro masu.

Izvērtējot rezultātus ir secināts, ka RF eksperimentālā metode [6], ir ātra un vienkārša ūdens attīrīšanas efektivitātes noteikšanai katrā attīrīšanas posmā. Metode ļauj noteikt NOM frakcijas, kam ir augsts molekulārais svars (stipri hidroforas skābes, vidēji hidroforas skābes – VHA un SHA frakcijas) un savienojumus ar zemāku molekulāro svaru (hidrofilas skābes un neitrālie savienojumi – CHA, NEU). Tādējādi, lai optimizētu koagulācijas un biofiltrācijas procesus ir nepieciešams izvērtēt ne tikai kopējā organiskā oglekļa izdalīšanu, bet arī specifisko frakciju izdalīšanas efektivitāti katrā ūdens attīrīšanas procesā.

Uzlabota koagulācija NOM izdalīšanai no humīnvielām bagāta ūdens

Otrajā nodaļā tiek aplūkota iespēja optimizēt koagulācijas procesu ūdens paraugiem ar augstu NOM koncentrāciju. Ka minēts iepriekš, koagulācijas procesā HS var būt līdz 90 % izdalītas [10], bet dažādu faktoru iedarbības rezultātā organisko vielu izdalīšanas efektivitāte var samazināties pat līdz 30 % [8].

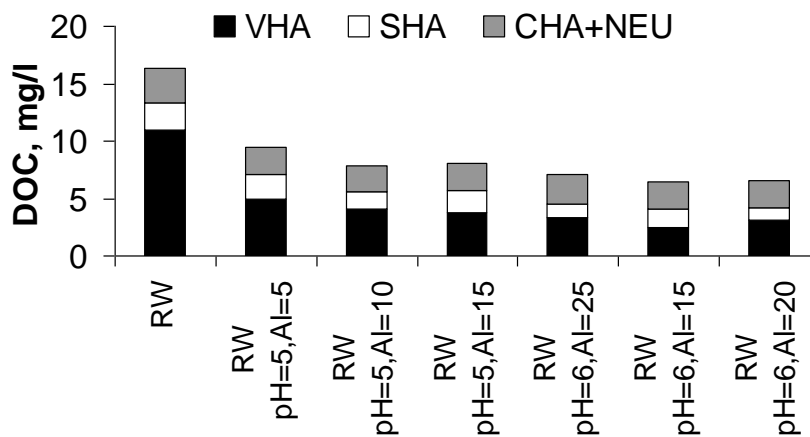
Iespēja uzlabot koagulācijas procesu, t.i. paaugstināt lielmolekulāro organisko vielu izdalīšanas efektivitāti no virszemes ūdens ar augstu HS koncentrāciju, tika pārbaudīta laboratorijas apstākļos, izmantojot standarta koagulācijas (Jar) testu. Tika

mainītas koagulanta devas un pH līmenis, kā arī tika pielietota RF metode. Lai novērtētu ozonēšanas ietekmi un koagulācijas procesu, tika veikti eksperimenti ar divu veidu ūdens paraugiem (neattīrīta ūdens paraugi un paraugi pēc pirmējas ozonēšanas).

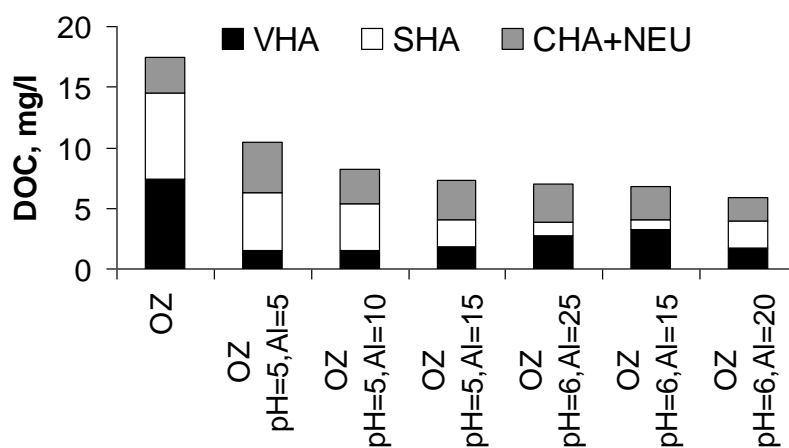
Rezultāti parādīja (Attēli 1a un 1b), ka maksimālais DOC koncentrācijas samazinājums (70 %) neapstrādātā ūdens paraugos tika sasniegts pie pH 6 un 15 mg Al/l koagulanta devas, bet paraugiem pēc pirmās ozonēšanas 67 % samazinājums tika sasniegts pie pH 6 un 20 mg Al/l koagulanta devas. Tātad, novērotā NOM izdalīšanas efektivitāte bija par 10–7 % augstāka kā esošajā ūdens attīrīšanas procesā. RF ļāva noteikt, ka šajos apstākļos VHA frakcijas izdalīšana neapstrādātā ūdenī sastāda 78 %, - 80 % (pēdējais pie 5 mg Al/l un pH 5 ūdenī pēc pirmējas ozonēšanas), jāatzīmē, ka NEU un CHA frakcijām koncentrāciju izmaiņas netiek novērotās.

Iegūtie rezultāti parādīja kā tradicionāli, pirms koagulācijas, izmantotais ozonēšanas process neietekmē NOM izdalīšanas efektivitāti. Pateicoties ozona oksidējošām īpašībām, būtiski samazinās ūdens duļķainība, bet turpmāka duļķainības samazināšanās koagulācijas procesā nenotiek. Ozonēšanas rezultātā samazinās organisko vielu molekulārais svars [9], kā rezultātā samazinās NOM izdalīšana. OM savienojumu izdalīšana ir efektīvāka pie zemākām pH vērtībām, taču tad ir novērojama nepieļaujami augsta paliekošā koagulanta (Al) koncentrācija ūdenī, it īpaši ūdens paraugos pēc ozonēšanas. Ir zināms ozona divējāda efekts uz koagulācijas procesu [21, 2, 9]. Šī pētījuma rezultāti pierāda, ka HS bagāta ūdenī ozonēšanai ir pozitīva ietekme tikai uz duļķainības samazināšanu. Jāatzīmē, ka paliekošā alumīnija koncentrācija pēc koagulācijas ozonētā ūdenī ir augstāka, ka neozonētā ūdenī.

Tika iegūta stipra sakarība starp nogulšņu daudzumu, kas veidojas koagulācijas procesā un specifiskās gaismas absorbcijas (SUVA) lielumu ($P=-0.94$ neattīrītam ūdenim un $P=-0.96$ ūdenim pēc ozonēšanas). kā arī starp TOC koncentrācijas samazināšanu un nogulšņu daudzumu ($P=0.94$ neattīrītam ūdenim un $P=0.93$ ūdenim pēc ozonēšanas). Tas nozīmē, ka koagulācijas procesā izveidoto NOM-Al pārslu daudzums ir tieši proporcionāls nogulšņu daudzumam un, zinot NOM koncentrāciju ūdenī, ir iespējams prognozēt nogulšņu daudzumu, kas izveidosies koagulācijas procesā. Kā atzīmējuši Faust un Aly [13], maksimālā NOM-Al kompleksu izgulsnēšana tiek novērota pH reģionā 5–6 alumīnija koagulantam, un 4.5–5.5 - dzelzs koagulantam.



a



b

1. attēls. DOC un frakciju izmaiņas pirms un pēc koagulācijas procesa optimizācijas.

Apzīmējumi: (a) RW, neapstrādāts ūdens; (b) OZ, ūdens pēc primāras ozonēšanas. Attēlā parādīti VHA, SHA, CHA un NEU frakciju koncentrāciju izmaiņu vidējie rezultāti (n=3).

NOM bioloģiskā degradēšana dažādos augstu humīnvielu koncentrāciju saturošos ūdens paraugos

Trešajā nodaļa apkopoti rezultāti no: (i) eksperimentālās iekārtas, kurā tika noteikts temperatūras un ozonēšanas efekts uz biofiltriem, (ii) laboratorijas un lauku eksperimentiem, kur tika noteikts bioloģiskās degradēšanas ātrums dažādos ūdens paraugos ar augstu HS saturu un (iii) laboratorijas eksperimentiem, kur tika noteikts bioloģiskos filtros esošās biomasas adoptācijas laiks jaunajiem apstākļiem, kā arī tiek piedāvāta jauna metode, lai veicinātu organisko vielu bioloģiskās noārdīšanas procesu biofiltros.

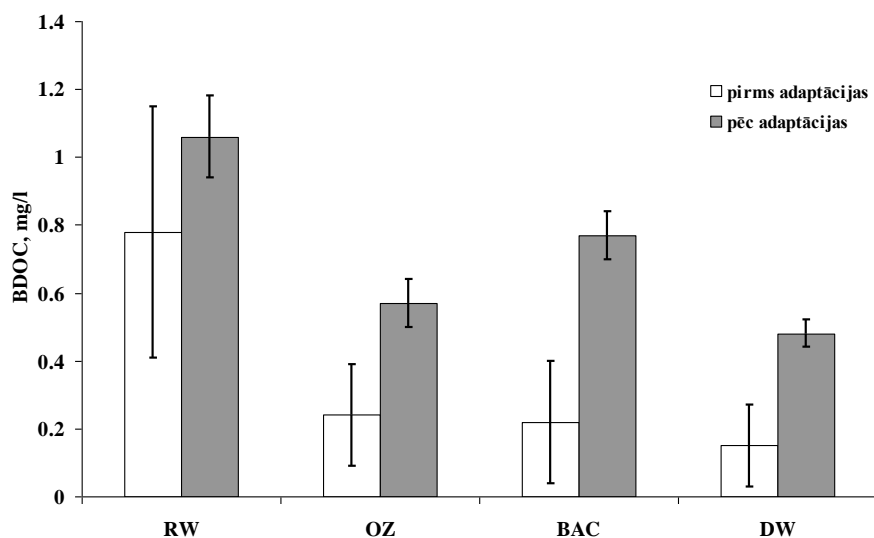
Eksperimentālā iekārta ir reālā ūdens attīrīšanas procesa sastāvdaļa un atrodas ŪAS. Tā ir novietota pēc otrās ozonēšanas posma. Iegūtie rezultāti parādīja, ka DOC un BDOC koncentrāciju samazināšanās eksperimentālajos biofiltrās nenotiek. Biomasas daudzums tika novērtēts kā adenoīna trifosfāta (ATP) koncentrācija uz filtra materiāla. Biomasas daudzums ir stingri saistīts ($R^2=0.75$) ar ūdens temperatūru, kas ziemā nepārsniedz $+5^{\circ}\text{C}$ un pieaug līdz pat $+20^{\circ}\text{C}$ vasaras mēnešos. Palielinoties paliekošā ozona koncentrācijai biomasas koncentrācija samazinās ($R^2=0.76$). Ozona negatīvo ietekmi uz NOM sorbcijas īpašībām biofiltrās savos pētījumos iepriekš konstatēja citi zinātnieki [19, 23], kuri, savos darbos saista to ar organisko vielu molekulāras masas samazināšanos. Skābekļa daudzums - bioloģiskās aktivitātes indikators [29, 31], eksperimentālajos biofiltrās, monitoringa periodā, nemainījās. NOM frakcionēšanas rezultāti eksperimentālas iekārtas paraugos parādīja, ka filtrās notiek tikai SHA/CHA frakciju transformācija, bet VHA un NEU frakciju koncentrācijas nemainās. Līdz ar to var secināt, ka bioloģiskās noārdīšanās process eksperimentālajā iekārtā nenotiek. Iepriekš iegūtie rezultāti (šī darba 1. nodaļa) parādīja, ka biodegradēšanas rezultātā biomasas, pat līdz 75 %, patērē NEU frakcijas komponentus.

Kā minēts iepriekš, mainoties ārējiem faktoriem [30] biomasai biofiltrās ir nepieciešams laiks, lai pielāgotos jauniem apstākļiem. Pētījuma rezultāti parādīja, ka, svarīgs ir arī tāds parametrs kā substrāta tips (NOM kompozīcija un koncentrācija). Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem, lai korekti veiktu BDOC koncentrācijas noteikšanu, ir vajadzīgs 6 līdz 24 h ilgs laiks sistēmas adaptācijai, atkarībā no organisko vielu koncentrācijas. Adaptācijas rezultātā pieaug BDOC koncentrācija paraugā, analīzes atkarotamība un mērījumu precizitāte (Attēls 2).

Bioloģiskās degradēšanas ātrums dažādos ūdens paraugos ar augstu HS saturu tika noteikts izmantojot bioreaktoru sistēmu (izstrādāta TECHNEAU projekta ietvaros [11]), kura ļāva noteikt gan kopējo BDOC lielumu, gan DOC samazinājumu pēc īsa parauga kontaklaika ar biomasu (minimālais izmantotais kontaklaiks bija 8 minūtes). Rezultātā tika iegūta substrāta patēriņa kinētikas līkne.

Izmantojot šo metodi tika noteiktas bioloģiskās noārdīšanas ātruma konstantes ūdens paraugiem no ūdens attīrīšanas stacijas Latvijā (ŪAS „Daugava”) un Norvēģijā (ŪAS „Kørelen”) un sadales tīkliem abās valstīs. Konstatēts, ka bioloģiskās degradēšanas ātrumu var aprakstīt ar pirmās kārtas vienādojumu. Noteikts, ka HS bagātos ūdeņos biodegradēšanas ātrums ir lēns [33] un tas būtiski pieaug pēc dezinfektantu (ozons un

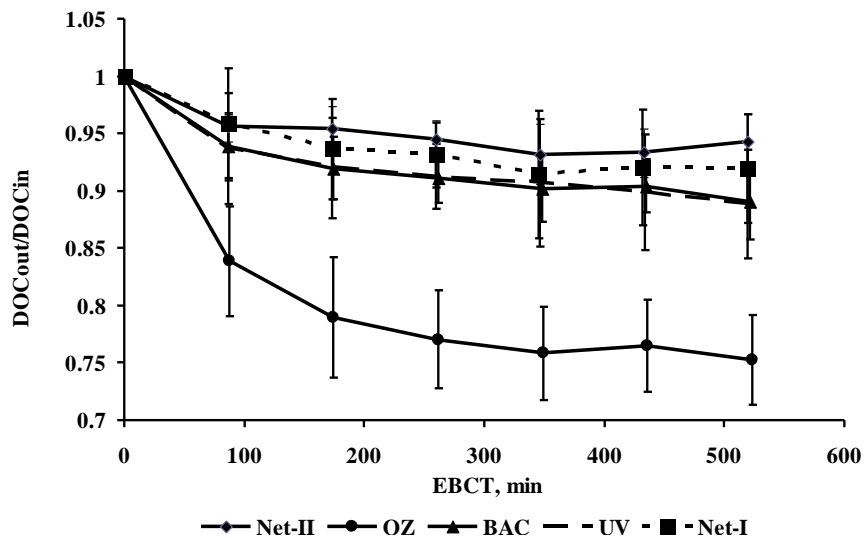
hlors) un biostimulantu (labīlu organisko oglekļa savienojumu jeb LOC) pievienošanas (Attēls 3 un 4).



Attēls 2. BDOC koncentrācijas (n=3) reālos ūdens paraugos ar dažādām DOC koncentrācijām pirms un pēc BDOC sistēmas 24 h adaptācijas perioda.

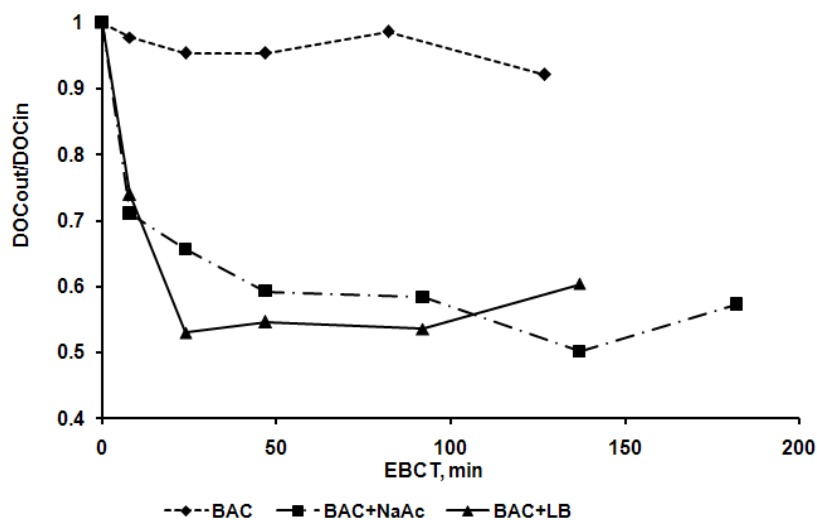
Apzīmējumi: RW – neattīrīts ūdens (DOC was 10.82 ± 0.65 mg/l), OZ – ūdens pēc ozonēšanas (6.75 ± 0.07 mg/l), BAC – ūdens pēc biofiltriem (5.97 ± 0.03 mg/l), DW – dzeramais ūdens pēc hlorēšanas (4.61 ± 0.14 mg/l).

Rezultāti pierāda, ka, pievienojot ūdens paraugam biostimulantu vai LOC, palielinās DOC koncentrācija un pieaug substrāta biodegradēšanās ātrums, kā rezultāta substrāts kopā ar LOC tiek patērēts īsā laika periodā (24 minūtēs). Veikto eksperimentu rezultāti parāda stipru pozitīvu sakarību starp BDOC koncentrāciju un biodegradēšanas ātruma konstanti ($R^2=0.68$). Iegūti rezultāti pierāda, ka izmantojot biostimulācijas metodi ir iespējams NOM izdalīšanas efektivitāti palielināt līdz pat 29 %, kas ir tuvu teorētiski iespējamajam (30 % kā DOC [34]).



Attēls 3. Vidējās DOC izmaiņas paraugos atkarībā no kontakta laika (EBCT).

Apzīmējumi: ūdens paraugi no ūdens attīrīšanas stacijas Kørelen (Norvēģija) pēc ozonēšanas (OZ), biofiltrācijas (BAC), UV dezinfekcijas (UV) un sadales tīklā I (Net-I un Net-II), n=3).



Attēls 4. DOC izmaiņas atkarībā no EBCT paraugiem bez un ar biostimulantiem.

Apzīmējumi: ūdens paraugs pēc biofiltriem ŪAS Daugava (BAC), ūdens paraugs pēc biofiltriem ŪAS Daugava ar nātrija acetāta (NaAc) un Luria Bertrani (LB) barotnes biostimulantiem (BAC+NaAc un BAC+LB)

Ūdens kvalitāte sadales tīklā, kas tiek apgādāts ar ūdeni, ņemtu no ūdens avota, kas satur humīnvielas augstās koncentrācijās

Ceturtnā nodaļa apraksta NOM ietekmi uz dzeramā ūdens kvalitāti tīklā, ņemot vērā ūdens uzturēšanas laiku (WRT) sadales tīklā, ūdens bioloģiskās stabilitātes izmaiņas, kā arī NOM koncentrācijas izmaiņas gan dzeramajā ūdenī, gan ūdensvada nogulumos.

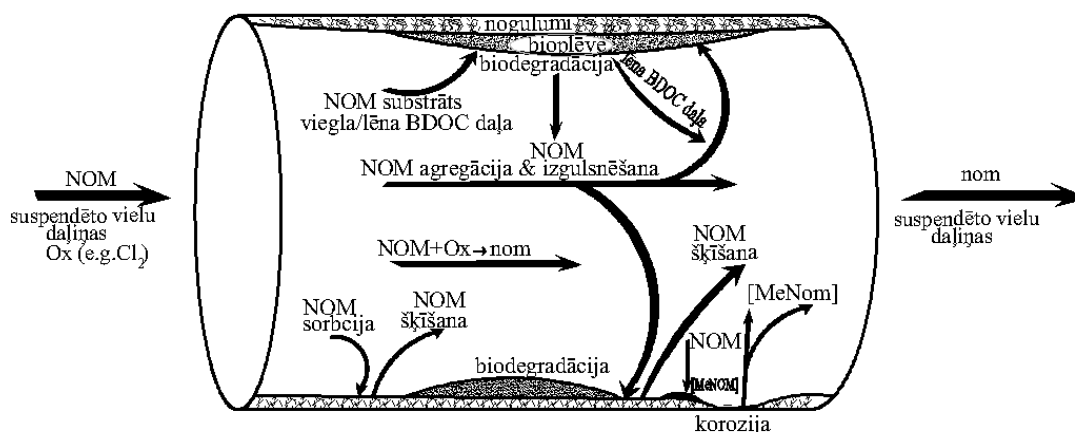
Iegūtie rezultāti parādīja, ka, palielinoties WRT sadales tīklā, palielinās TOC koncentrācija ūdenī un samazinās dzeramā ūdens bioloģiskā stabilitāte. Rezultāti pilnīgi izskaidro sadales tīklā baktēriju koncentrācijas pieaugumu, ko savā pētījumā konstatēja Hammes et al. [17].

Izmantojot BDOC koncentrācijas izmaiņu statistisko datu apstrādi un hidraulisko modeli tika noteikts, ka WRT sadales tīklā var sadalīt trīs posmos: 2,82-13,72 h ($r = -0,72$, $n=8$); 14,27-17,62 h ($r = -0,74$, $n=6$); un $> 18,03$ h ($n=11$), kad korelācija starp BDOC koncentrāciju un WRT nepastāv. Tas ļauj modelēt dzeramā ūdens bioloģiskās stabilitātes izmaiņas sadales tīklā.

Iegūtie rezultāti, kā arī iepriekš publicētie dati [16] parāda, ka nogulumi no sadales tīkla satur augstas organisko vielu koncentrācijas, kas ir atkarīgas no cauruļu materiāla. FT-IR spektroskopijas rezultāti apstiprināja, ka nogulumi no dažāda materiāla caurulēm satur dažādus organiskus un neorganiskus komponentus. TOC pieaugums dzeramā ūdens paraugos no sadales tīkla, kā arī FT-IR analīžu rezultāti norāda uz to, ka NOM nonāk ūdenī gan no nogulumiem, gan no cauruļu materiāla. Augstas NOM koncentrācijas dzeramā ūdens paraugos veido traucējošo fonu FT-IR analīzei, ar kuru, citādos apstākļos, būtu iespējams ātri noteikt un identificēt bioloģisko piesārņojumu dzeramajā ūdenī.

Apkopojot iegūtos un literatūras [14, 15, 28, 35] datus NOM bilanci dzeramā ūdens sadales tīklā iespējams attēlot grafiski (Attēls 5).

Ūdensvada caurules satur nogulumus un bioplēvi [15], NOM savienojumi samazina dezinfektantu efektivitāti, veicina korozijas procesos (veido kompleksus savienojumus ar metāliem) [14]), NOM spēj uzkrāties ūdensvada nogulumos un kalpo kā substrāts tajos esošajām baktērijām (tāpat piedalās biodegradēšanās procesos). Mainoties hidrauliskajiem apstākļiem, nogulumu sedimentācija tiek traucēta [22]. Kopā ar nogulumiem izskalojas arī NOM savienojumi, radot estētiskās problēmas patērētājam.



Attēls 5. NOM balanss dzeramā ūdens sadales tīklā.

Rezultāti parādīja, ka izšķīdušās dabiskās organiskās vielas ir svarīgs parametrs un to var izmantot kā indikatoru, lai novērtētu dzeramā ūdens kvalitāti, atkarībā no WRT sadales tīklā.

SECINĀJUMI

1. Lai optimizētu ķīmiskās koagulācijas un bioloģiskas filtrācijas procesus ir svarīgi noteikt kopējā organiskā oglekļa izdalīšanas efektivitāti un specifiskās NOM frakcijas katram ūdens attīrīšanas posmam.

2. Lai optimizētu ķīmiskās koagulācijas procesu maksimālai NOM izdalīšanai no ūdens ar augstu HS saturu ir svarīgi noteikt optimālos apstākļus specifisko NOM frakciju (VHA un SHA) izdalīšanai. Mainot koagulanta dozu un pH un pielietojot ātras fracionēšanas (RF) metodi, ir iespējams izdalīt līdz pat 80 % no VHA frakcijas uzlabotas ķīmiskās koagulācijas rezultātā, kaut arī dēļ augsta citu frakciju satura (CHA un NEU), NOM kopējā izdalīšana pieaug tikai nedaudz (7-10 %).

3. Pirmējā ozonēšana neietekmē NOM izdalīšanu ķīmiskās koagulācijas procesā no ūdens ar augstu HS koncentrāciju.

4. Ja ķīmiskās koagulācijas process, humīnvielām bagātos ūdeņos, ir optimizēts attiecībā uz NOM koncentrāciju, ir iespējams noteikt dūņu daudzumu, kas veidojas šī ūdens attīrīšanas procesa rezultātā.

5. Bioloģiskās filtrācijas rezultātā izdalās BDOC – daļa no organisku savienojumu neitrālās frakcijas, kā arī vienlaicīgi notiek savienojumu transformācija par hidrofīlo grupu savienojumiem. Šo procesu ietekmē gan temperatūra, gan lēnais organisko vielu bioloģiskās degradēšanas ātrums filtros.

6. Bioloģiskās degradēšanas ātrumu var aprakstīt ar pirmās kārtas vienādojumu.
7. Lai korekti veiktu BDOC analīzes, ir vajadzīgs 6–24 h laiks sistēmas adaptācijai, kas ir atkarīgs no organisko vielu koncentrācijas. Rezultātā pieaug analīzes atkārtojamība un mērījumu precizitāte.
8. Biodegradēšanas ātrums humīnvielām bagātos ūdeņos ir lielāks pēc oksidantu (ozonēšana, hlorēšana) pielietošanas, kā arī to var palielināt līdz pat 29 %, izmantojot biostimulantus.
9. Iegūtie rezultāti parādīja, ka sadales tīkla nogulumi satur augstas organisko vielu koncentrācijas un to daudzums ir atkarīgs no cauruļu materiāla.
10. TOC koncentrācija sadales tīklā pieaug saskaņā ar WRT, kas norāda uz NOM šķīšanu no nogulumiem un cauruļu sienām. BDOC koncentrācija ievērojami samazinājās, pieaugot WTR norādot, ka bakterijas tīklā patērē substrātu.
11. Augstas NOM koncentrācijas dzeramā ūdens paraugos rada traucējošu fonu FT-IR spektroskopijas metodei, ar kuras palīdzību savādākos apstākļos būtu iespējams ātri noteikt bioloģisko piesārņojumu dzeramajā ūdenī.

GENERAL DESCRIPTION

State of the art

Over the past 20 years, increases of organic carbon concentration in surface waters throughout the world have been observed [12]. One of hypotheses [24] is that this is due to the climate changes, contributing the decrease of acidity of the soil and increasing the solubility of the carbon, which leads to leaks into surface waters and makes water treatment process more difficult.

Conventional water treatment plants (WTP) usually employ ozonation, coagulation, rapid sand filtration and biofiltration. If these processes are optimized according to water type, drinking water quality will be high and the water will be safe, according to quality requirements [7]. In Boreal climate regions where raw waters contain high concentrations of humic substances (HS) the removal of natural organic matter (NOM) by conventional treatment is not always effective, especially when water treatment process is optimized with respect to the removal of the turbidity. The high concentration of NOM can be responsible for taste, odor, and color in drinking water, the formation of the carcinogenic disinfection by-products (DBPs) after reacting with disinfectants used in water treatment and it affects biological stability and biological regrowth in distribution systems.

The removal mechanisms of NOM during a humic rich raw water treatment and its influence on water quality in the distribution network have not been well understood and described.

The objective of research and tasks

The overall aim of this thesis was to investigate the removal mechanisms of NOM by water treatment processes used to treat humic rich water and its influence on water quality in distribution network.

Following tasks were defined to achieve the goal:

1. To characterize the NOM removal efficacy at the existing humic rich water conventional treatment process.
2. To examine the possibility to optimize the coagulation process for humic rich raw water.
3. To determine the degradation rate of BDOC in different types of water produced from humic rich raw waters.
4. To evaluate the influence of NOM on water quality in distribution network.

Scientific novelty and application

Due to relatively cold climate and an abundance of soils rich in organic carbon [20], the concentration of NOM in raw water of Boreal region is high and its removal during conventional water treatment is complicated. The first studies of natural organic substance removal appeared more than 20 years ago. However, during this 20 year period the methods for effective NOM removal during chemical coagulation-precipitation process at drinking WTP, where conventional water treatment methods for drinking water production using a water source containing high HS content is used have not been well described.

This thesis show possibility to determine the NOM removal efficacy during humic rich raw water treatment using inexpensive chemical methods, which allow detection of specific organic compounds removal efficiency during each water treatment stage. During monitoring of the water treatment process the correction necessary to optimize the coagulation process of humic rich water was determined. In this research the degradation rate of biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) in different type of water produced from humic rich raw waters was determined and factors affecting biodegradation rate were evaluated. Results indicate that NOM significantly affects water quality in water distribution network, where the NOM accumulation in loose deposits (LD) of water supply system and biological degradation processes as a result of inefficient operation of biological filter takes place.

The research results may be applied in any region with humic rich water sources, and water supply systems.

The results shown in this thesis has been reported and discussed in 9 international meetings:

1. „5th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies” in Zürich, Switzerland, June 1-4, 2008;
2. „NOM Research from Source to Tap” in Bath, United Kingdom, September 2-4, 2008;
3. „IWA 1st Eastern European Regional Young Water Professionals Conference” in Minsk, Belarussia, May 21-22, 2009;
4. 50th RTU International Scientific Conference, Riga, Latvia, October 14 -15, 2009;

5. „Water and wastewater treatment plants in towns and communities of the XXI century: technologies, design & operation” in Moscow, Russia, June 2-4, 2010;
6. „Young Water Professionals workshop at ecwatech 2010" in Moscow, Russia, June 2-4, 2010.
7. 51th RTU International Scientific Conference, Riga, Latvia, October 14 -15, 2010;
8. „Integrated Water Resources Management Karlsruhe 2010” in Karlsruhe, Germany, November 24-25, 2010.
9. 8th International Conference on “Environmental Engineering” in Vilnius, Lithuania, May 19-20, 2011.

Scope of work

The Thesis consists of: General introduction, 4 chapters, General discussion and conclusions, 6 appendixes, 240 references, 40 figures, 8 tables, together 169 pages.

In Chapter 1 “Natural organic matter in water and its removal during conventional water treatment” of this thesis data of monitoring of water source, determined NOM removal efficacy were presented and the problem at the existing conventional water treatment process where field experiments were performed was defined.

Chapter 2 “Enhanced coagulation for NOM removal from humic rich water” examined the possibility to optimize the coagulation process for humic rich and high alkalinity level raw water. The main tasks were (i) to determine optimal conditions for removal of NOM from humic rich waters in respect to coagulation dose, pH, turbidity and residual aluminum (Al) concentration and (ii) to evaluate effect of pre-ozonation on removal of NOM from humic rich waters during coagulation.

In Chapter 3 “Biodegradation of NOM treating humic rich water” of this Thesis the degradation rate of BDOC in different type of water produced from humic rich raw waters was estimated, the effect of adaptation of biomass in biofilter to biodegradation efficacy was evaluated and the opportunities to stimulate organic matter biodegradation process in the biofilter were described.

In Chapter 4 “Water quality in distribution network supplied from sources with high level of NOM” of this Thesis the NOM ability to accumulate in LD in different point of distribution network and its influence on water quality in distribution network was evaluated.

BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW

The high concentration of organic matter (OM) can be responsible for taste, odor, and color in drinking water, the formation of the carcinogenic disinfection by-products (DBPs) after reacting with disinfectants used in water treatment, affects biological stability and biological regrowth in distribution systems [28]. In regions, where the water treatment plant was originally designed to remove the turbidity from water and the raw water sources contain high concentrations of HS (>5 mg/l as dissolved organic carbon (DOC) [12]), NOM removal is not effective.

The soil contains high concentrations of HS, which are high molecular mass organic substances (10^3 to 10^5 g/mol) and can be characterized as being yellow to black in color, intensive ultraviolet (UV) absorbance, polydispersity and polyfunctionality. Decreased intensity of color, degree of polymerization, carbon content, increased oxygen content and degree of solubility are the characteristics of decreasing molecular weight (MW) which lead to the change in hydrophilic properties. These compounds play important roles in the interaction and transport of many toxic organic or inorganic chemicals [4, 14].

It is important to characterize the water sources and water treatment process in order to optimize the NOM removal and to investigate the removal mechanisms of NOM by water treatment used humic rich water.

Approximately 90 % of HS or high MW organics can be removed by coagulation [10]. NOM removal efficiency can be changed (enhanced coagulation) after the change of technological conditions (pH, coagulant type and dose). It depends on the parameters such as water alkalinity and OM concentration. For example, the removal efficiency decreases significantly with increased alkalinity level and may be reduced up to 30 % [8]. Traditionally, prior to coagulation process the addition disinfection with ozone (pre-ozonation) is used to remove protozoa and algae from raw water. At the same time during oxidation the high MW organic compounds are divided into low MW compounds. Effect of ozonation on coagulation is quite complicated and the influence of this process on the coagulation of the humic rich water is not conclusive. Preozonation can be used to decrease coagulant dosage, destabilizing the aggregation of particles and increasing the length of filter life [21]. In some case preozonation can have a negative effect on the adsorption of non-humic NOM on aluminum hydroxide flocks and reduce flocks formation process [2, 9].

Based on previously published data the main tasks of Chapter 2, namely, (i) to determine optimal conditions for removal of NOM from humic rich waters and (ii) to evaluate effect of pre-ozonation on coagulation efficacy were defined.

Ozonation in combination with biological filters (BAC) is a frequently used water treatment method for removal of BDOC [11]. The result of this process is production of biologically stable water. Water residence time (WRT) in biofilters is short (about 30 min) to produce necessary drinking water quantity to a region. With biofiltration about 30 % of DOC is normally removed [34]. Raw water containing high concentrations of NOM is mostly composed of biologically recalcitrant HS (substances with slow biodegradation rate), thus their removal in biofilters is not always effective. The factors affecting performance of BAC filters are filter media type, backwashing strategy and the type, the rate of biodegradation is dependent of many parameters including pH, temperature, concentration of oxygen, inorganic nutrients, concentration of microorganisms or biomass, applied oxidant (ozone, chlorine) dose, chemical structure and concentration of the organic substance in water samples [4, 27; etc.). It is important to note that bacteria in biofilters are attached to the filter material and are sensitive to changes in environmental factors [30]. Therefore biological systems need time to adapt to new conditions (including OM composition). The main items in Chapter 3 were (i) to estimate the degradation rate of BDOC in different type of water produced from humic rich raw waters, (ii) to evaluate the effect of adaptation of biomass in biofilter to biodegradation efficacy and (iii) to find opportunities to stimulate organic matter biodegradation process in the biofilter.

To prevent bacterial regrowth into the water distribution network disinfection with chlorine is used as final step of the treatment train. Drinking water distribution network consists of different material pipes (polyethylene - PE, polyvinylchloride - PVC, cast iron - CI) where water residence time depends on constant factors as pipe length and diameter, and also a variable factor – the water consumption. Any network contains different types of LD and biofilm depending on the age of water supply system and water quality; therefore, it can be defined as chemical and biological systems [15]. It is known that LD in network also contains different concentrations of NOM [3], where bacterial regrowth in the distribution network takes place [17]. Therefore, items of Chapter 4 of this thesis was (i) to evaluate NOM ability to accumulate in LD in different points of distribution network and its influence on water quality in distribution network; (ii) to evaluate the NOM influence on water quality in distribution network.

METHODS

To investigate the removal mechanism of NOM by humic rich water treatment it is necessary to characterize both water sources and water treatment processes. This Thesis is based on experiments in laboratory, pilot plant and field experiments; therefore each chapter describes the methods used.

Conventional determination methods such as TOC, chemical oxygen demand (COD) or permanganate index are used for quantification of organic matter however they supply general information only and no information about the NOM removal mechanisms and the efficacy of the removal. NOM characterization is only possible through various fractionation and measurement techniques that give partial information on organic matter levels, and chemical functions or molecules, depending on the methodology used [32; etc].

To characterize water samples were used instrumental analysis (pH, electroconductivity, turbidity, etc.) according Latvian Standard (LVS ISO).

To achieve the goal several high precision methods and new experimental methods were used in this theses: (i) TOC and DOC analysis for the quantification of organic carbon in raw and treated water samples; (ii) BDOC determination [26] for characterization of biological stability of raw and treated water; (iii) rapid fractionation (RF) technique [6] for characterization of NOM physical properties; (iv) FT-IR analysis for qualitative (functionality) characterization of NOM and (v) LC-OCD analysis for size characterization of NOM. This study has demonstrated the applicability of a modified BDOC columns-in-series analysis developed within the EU-project TECHNEAU [11] to yields rapid information not only on final BDOC-levels but also on the degradation kinetics for different water samples (with high and low NOM concentrations).

To determine risk of DBPs formation trihalomethane (THM) analyses and THM formation potential (THMFP) determination test for random choice of drinking water samples produced from surface and groundwater water treatment plants were performed. The tests results show concentrations of DBP which can be created at “worst case” conditions in water samples, and which are carcinogenic compounds for humans. To determine the concentration and main compounds of THM gas chromatography method with mass spectrometer was used.

Standard Jar tests (Phipps & Bird PB-900 Six Paddle) were used to investigate the removal of the organic matter during coagulation process of different types of samples.

NOM isolation from loose deposits was performed by Akkanen et al., [1] method and are based on NOM desorption mechanisms.

RESULTS AND DISSCUSION

Natural organic matter in water and its removal during conventional water treatment

In Chapter 1 of this Thesis the water sources and the NOM removal efficacy were described and the problem at the existing conventional water treatment process was defined. The field experiments described in this Theses were performed at Daugava WTP which is the largest plant in Latvia supplying about 100 000 m³ of drinking water daily which is 50 % of the drinking water for Riga city.

The concentration of HS in Latvia is higher than in many European and Scandinavian countries [20]. Upstream of the intake, several villages and cities are located (in Russia, Belarus and Latvia); therefore the raw water is influenced by the wastewater discharges. To reduce the pollution risk of the drinking water in 2001 the treatment process was upgraded with two stage ozonation. Consequently, Daugava WTP uses pre-ozonation (1 – 3 mg/l), chemical coagulation with alum (average doze of 7–10 mg Al/l, pH 6.7–7.2, no pH adjustment before coagulation), rapid filtration, main ozonation (2–8 mg/l), biologically active carbon (BAC) filtration and the final chlorination.

To determine how different processes influence NOM removal, its composition and concentration was determined before and after each treatment step. Average TOC measured in river Daugava was 12.4±4.7 mg/l in 2006 and reached 18.7±2.2 mg/l in 2008 during monitoring period. Today NOM removal is moderately effective in the surface water treatment plant (WTP) Daugava of Riga city (Latvia) compared to those reported in other studies [36].

The removal of NOM during coagulation at the plant has previously been determined as by 60 %. Total organic matter removal was 7 % in BAC filters only. As a result, the final concentration of TOC in drinking water was 4.46±1.11 mg/l, which is still too high [25]. The tests results showed that drinking water obtained from the water source with high levels of HS at “worst case” conditions can create large concentrations of DBP in concentrations reaching up to 3550 µg/l.

Obtained results showed that high molecular organic compound, mainly HS, are not effectively removed from humic rich water compared with low organic water. Thus,

to optimize coagulation it is necessary to find optimal conditions for removal of specific hydrophobic NOM fraction. Further optimization of the coagulation process is possible, for example by performing an enhanced coagulation (adjustment of coagulant dose and pH) in combination with rapid NOM fractionation method [6].

The results showed that BDOC is a portion of the NEU fraction (the easily degradable organic carbon) which can be utilized by microorganisms at the same time producing the hydrophilic fractions. This process is influenced by temperature and slow degradation rates in the biofilters. The study confirmed previously established facts [18, 37], that the fraction of VHA, as high molecular weight compounds is not biodegradable and can be removed by coagulation and filtration processes and the lower molecular weight fractions are biodegradable and can be removed during biofiltration process..

Obtained results showed that, the experimental NOM fractionation method [6] used in this research (Chapter 1), allows determining four specific fractions of NOM as high molecular weight (VHA, SHA) and lower molecular weight (CHA and NEU) and was fast and easy to evaluate efficiency of each stage of water treatment. Thus, to optimize coagulation and biofiltration processes it is not enough to know the total organic carbon removal efficiency and specific fraction removal during each water treatment train should be controlled.

Enhanced coagulation for NOM removal from humic rich water

In Chapter 2 the possibility to optimize the coagulation process of humic rich water was described. As mentioned above approximately 90 % of HS or high molecular weight (MW) organic can be removed by coagulation [10], but removal efficiency depending on the different parameters can decrease down to to 30% [8].

Experiments in Jar test were conducted to evaluate optimal conditions for removal of NOM from humic rich waters in respect to coagulation dose, pH, turbidity, residual Al concentration and effect of pre-ozonation on coagulation efficacy. The NOM removal efficacy during coagulation in lab scale study was evaluated by measurement of the NOM very hydrophobic acids (VHA) and slightly hydrophobic acids (SHA) fraction removal in two types of water samples - (raw water (RW) and water after pre-ozonation (OZ)).

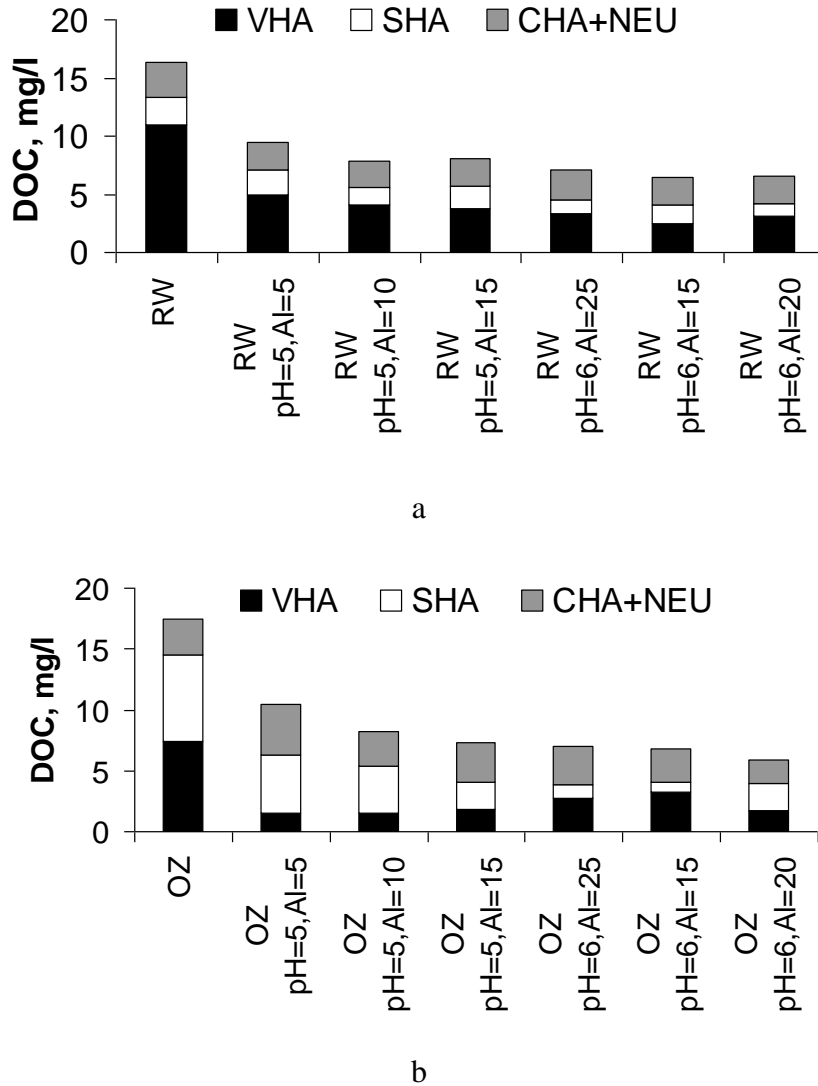


Figure 1. Changes of fractionated DOC during optimization of coagulation process.

Legend: (a) RW, raw water; (b) OZ, mixing chamber after first ozonation. The average results (n=3) of VHA, SHA, CHA and NEU fractions after Jar test are shown.

RF results (Figure 1a and 1b) showed that the most efficient DOC removal was observed at pH 6 in both types of sample whereas the alum dosages were slightly different. Alum dosage of 15 mg and 20 mg Al/l removed about 70 % and 67 % of NOM in the raw water and in the water after first ozonation respectively, i.e. the efficacy of NOM removal was by 10 – 7 % higher than usually achieved after preozonation at the WTP.

VHA removal increased from 67 % to 78 % at alum dose 15 mg Al/l and pH 6 in raw water and 80 % at alum dose 5 mg Al/l and pH 5 in the water after first ozonation, whereas no decrease in neutral (NEU) and charged hydrophilic acids (CHA) fractions was

detected. The results are in agreement with previous studies [8], which showed that during coagulation high molecular, hydrophobic compounds are removed.

Results showed the preozonation is not efficient with respect to NOM removal during the coagulation process using water with high concentration of HS. The coagulation tests showed that pre-ozonation of humic rich water had effect only regarding turbidity removal during oxidation, and a low effect regarding turbidity removal during the following coagulation stage. Removal of low MW organic compounds was higher at lower pH level, thereby it leads to increase in coagulant residual, especially in water samples after ozonation. Ozonation has a dual effect on coagulation process [2, 9, 21]. Results of this Thesis demonstrate that pre-ozonation of humic rich water had effect only on turbidity removal during oxidation. The residual Al concentration in the treated ozonated water samples are higher comparing with raw water without ozonation.

There was a strong negative correlation ($P=-0.94$ for RW and $P=-0.96$ for OZ) between sludge weight and SUVA value and a strong positive correlation between TOC removal and sludge weight ($P=0.94$ for RW and $P=0.93$ for OZ). Results of this Thesis showed that if the coagulation process of humic rich water is optimized by the NOM level it is possible to determine the quantity of sludge after the raw water coagulation process (*i.e.* precipitated flocks of NOM-Al are directly proportional with sludge quantity). The hydrophobic NOM fraction forms polymers with Al and Fe and followed by maximal precipitation of these complexes between pH 5 – 6 –for alum and pH 4.5-5.5 – for iron [13].

Biodegradation of NOM treating humic rich water

The Chapter 3 contains results from the (i) pilot experiments, where the effects of temperature and main ozonation on biofilters were determined; (ii) lab scale and field experiments, where the degradation rate of BDOC in water samples from humic rich raw waters was estimated; (iii) lab scale experiments where the effect of adaptation of biomass in biofilter to biodegradation efficacy was evaluated and the opportunities to stimulate OM biodegradation process in the biofilter was described.

The pilot encompasses a part of a real water treatment process, specifically the stage after the second ozonation. Results showed that removal of DOC and BDOC were very low. The amount of biomass was determined as adenosine tri-phosphate (ATP) concentration on the filter material. A strong correlation between amount of biomass and

water temperature ($R^2=0.75$) that in the cold season is maximum 5 °C and then gradually increases up to 20 °C during the summer months was found. The biomass concentration decreased with the increase in the residual ozone concentration ($R^2=0.76$) in water. Negative effects of ozone on NOM sorption properties on the filter material described previously [23, 19], have been related to the MW reduction of organic material. Oxygen level, an indicator of biological activity [31, 29], during biofiltration in the pilot was unchanged. NOM fractionation results showed that VHA/NEU fractions did not change during BAC filtration process in inflow and outflow water samples at pilot BAC of Daugava WTP. The mutual transformation of SHA/CHA fraction took place in pilot BAC filters. Comparing these results with data from laboratory experiments, which showed that during biodegradation NEU fraction was consumed up to 75 % (the 1st Chapter of this Thesis), it can be concluded that the biological process does not happen in pilot system.

As mentioned previously [30] after the change of environmental factors, the biological system is not able to adapt quickly. Results of this Chapter suggest that to correctly perform the measurement of BDOC the biomass in experimental column system should be adapted to new substrate. Adaptation period ranged from 6 to 24 h depending on concentration of substrate and type of water samples. During the adaptation period an increased reproducibility and decreased error of measurements of BDOC or standard deviation were observed (Figure 2).

Biodegradation rate determination was performed using continuous bioreactor BDOC set-up developed within the EU- project TECHNEAU [11], which yields information not only on final BDOC-levels but also on the degradation kinetics. Minimal empty bed contact time in this system was 8 minutes.

This study demonstrated the applicability of a modified BDOC analysis for the assessment of ozonation-biofiltration treatment performance assessments on waters with high and low NOM concentrations (Daugava and Norway WTPs), respectively. First order kinetic equation was applicable ($R^2>0.8$) to the observed BDOC removal rates in this study. The study demonstrated that biodegradation rates in humic rich waters increased after the application of oxidants (ozonation, chlorination) and could be further enhanced by adding biostimulants (labile organic carbon, LOC) (Figure 3 and 4).

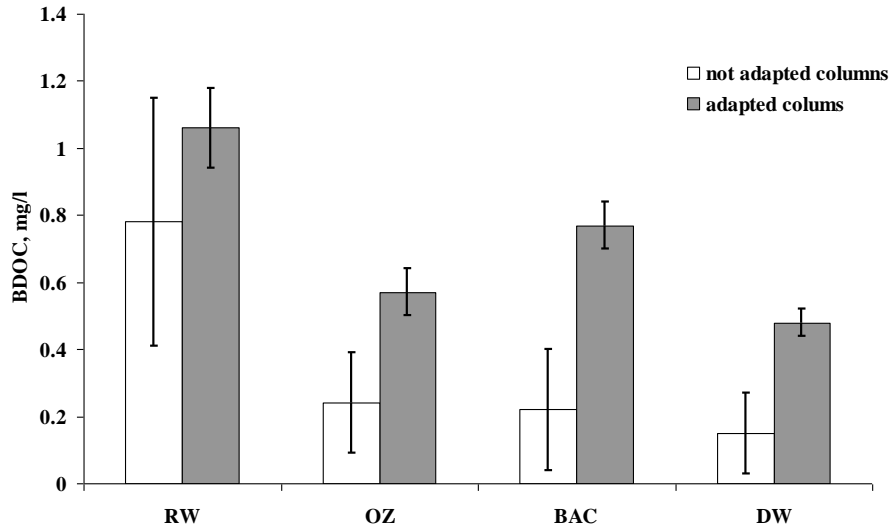


Figure 3. The concentration of BDOC (n=3) in the natural water samples containing different initial DOC concentrations

Legends: RW - raw water (DOC was 10.82 ± 0.65 mg/l), OZ - water after second ozonation (6.75 ± 0.07 mg/l), BAC - water after biofilter (5.97 ± 0.03 mg/l), DW - drinking water from Daugava WTP (4.61 ± 0.14 mg/l).

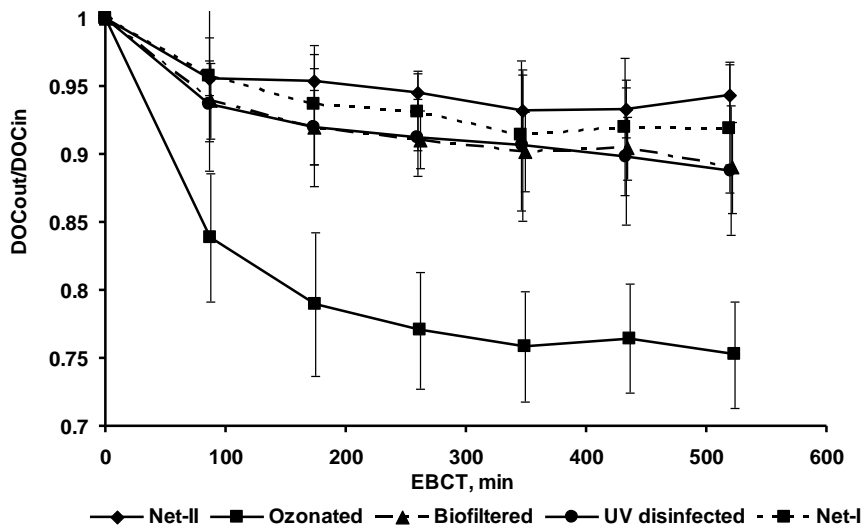


Figure 4. Average DOC changes versus EBCT..

Legends: water samples from Kõrelen WTP after ozonation (OZ), biofiltration (BAC), UV disinfection (UV) and from network (Net-I and Net-II), (n=3).

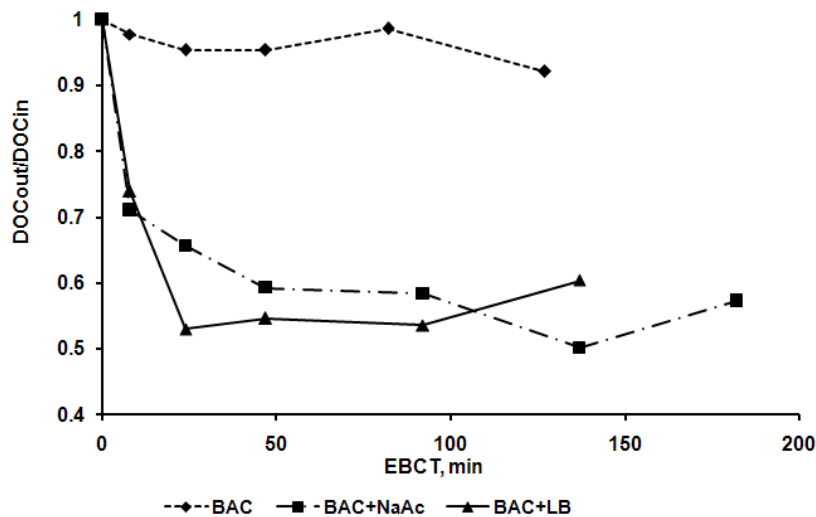


Figure 4. Average DOC changes versus EBCT in samples with and without biostimulants.

Legends: water sample after biofilters from Daugava WTP (BAC), water sample after biofilters from Daugava WTP with biostimulant sodium acetate and LB broth (BAC+NaAc and BAC+LB, respectively)

The addition of LOC was related with increase of total DOC. At the same time BDOC concentration increased significantly (up to 7 and 5 times higher with sodium acetate (NaAc) and Luria Bertani medium (LB) biostimulant, respectively) and was utilized after 24 minutes contact time due to biostimulation comparing with sample without biostimulant. Results showed the strong correlation between BDOC value and the biodegradation rate constants ($r=0.81$; $P=0.82$). Previously published data [33] showed that biofiltration process in biofilters is not effective due to slow degradation rates. Results obtained in this Theses show that the efficacy of the biodegradation of humic rich water can be enhanced by biostimulation and can be increased up to 29 %, which is very close to the theoretical – 30 % as DOC [34].

Water quality in distribution network supplied from sources with high level of natural organic matter

Influence of high concentration of NOM on the drinking water quality in the distribution network was examined in Chapter 4 where the WRT in supply system was taken into account determined using hydraulic model, changes of biological stability of water, NOM concentration changes in network and in LD of the drinking water pipelines. TOC concentration increased while BDOC concentration decreased in distribution network with increased WRT. These results explain previously published results [17],

where cell concentration increased with increased water residence time in the distribution network in Riga.

Using statistical data processing it was determined that WRT calculated by using hydraulic model can be divided in three phases, where a strong negative correlation with concentration of BDOC in distribution network for periods 2.82–13.72 h and 14.27–17.62 h ($r=-0.72$, $n=8$ and -0.74 , $n=6$ respectively) and no correlation between BDOC values and $WRT > 18.03$ h ($n=11$) was observed. This allows future modeling of biological stability of drinking water changes the distribution network.

Measurements of NOM concentration in the LD (also published in [16]) showed that it varies significantly, and its level depends on pipe material (e.g. PVC, PE or CI) in water distribution network. TOC concentration in distribution network increased with WRT indicating on NOM dissolution, deterioration from the loose deposits and leaching process from the pipe walls.

The NOM balance in drinking water distribution network is described in Figure 4.5, based on results presented in this Thesis and published earlier [14, 15, 28, 35].

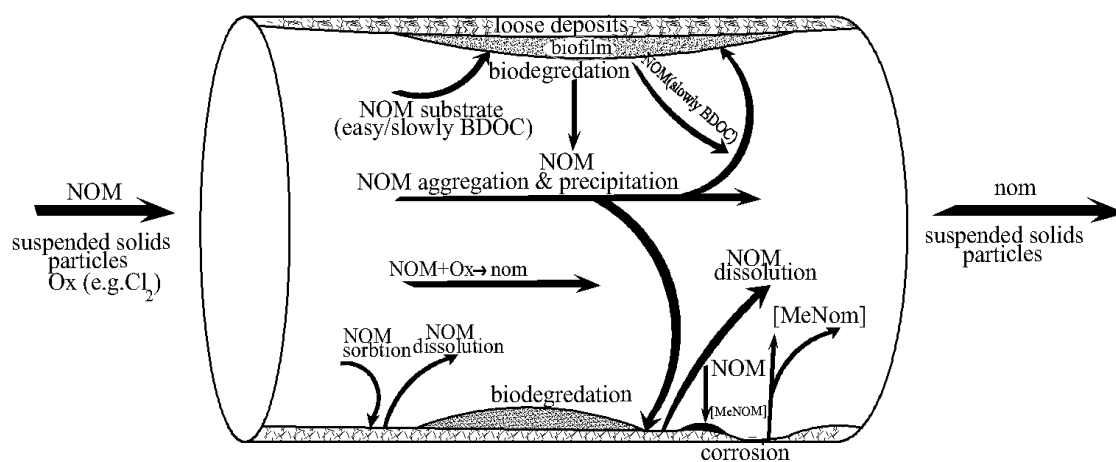


Figure 5. NOM balance in drinking water distribution network

The network is the reactor where biological and chemical processes take place. Pipes are covered with LD and biofilm in distribution network, therefore, it can be defined as a chemical and biological system [15]. NOM molecules which are involved in oxidation reactions (with disinfectant used in water treatment), corrosion processes (form complexes with metals) and can be used as substrate for microorganisms (biodegradation) can be transported through the network. Results showed that the TOC concentration in distribution network increased with increased WRT (indicated on NOM dissolution,

deterioration from the LD and leaching process from the pipe walls) and BDOC concentration decreased with increased WRT (consumption of substrate by bacteria). As result of changes in hydraulic conditions or pressure shocks [22], NOM together with LD may be sloughed off in the drinking water leading to aesthetic complains of consumers.

FT-IR analysis showed that LD from different material pipes contain different amount of organic and inorganic components. However, the high concentration of NOM in surface and drinking water create a disturbing background in FT-IR spectra recording when applied for the detection of microbial contaminants in the samples after concentration with ultrafiltration method.

CONCLUSIONS

The following general conclusions can be drawn in this thesis:

1. Conventional water treatment method in regions where raw water with high concentration of HS is used for drinking water production is moderately effective. To optimize coagulation and biofiltration processes it is not enough to know the total organic carbon removal efficiency. The experimental NOM fractionation method is fast and easy to determine specific fractions of NOM and to evaluate and control the efficiency of each stage of water treatment.

2. To optimize process of chemical coagulation for removal of total NOM from humic rich waters it is necessary to find optimal conditions for removal of specific NOM fractions (VHA and SHA). Up to 80 % of VHA fraction can be removed with enhanced coagulation (adjustment of coagulant dose and pH) in combination with rapid NOM fractionation method, however due to high content of other fractions (CHA and NEU) the total removal of NOM increased only slightly (7-10 %).

3. Pre-ozonation of humic rich water had effect only on the turbidity removal during oxidation, and a low effect on the turbidity removal during following coagulation stage. Pre-ozonation had no effect to NOM removal during the coagulation treatment of humic-rich water.

4. If the coagulation process of humic rich water is optimized by the NOM level it is possible to determine the quantity of sludge after the raw water coagulation process.

5. High concentrations of compounds resistant to biodegradation interfere with the efficient removal of NEU organic matter fraction in biofilter. Results showed that BDOC is a portion of the NEU fraction ($R^2=0.88$; $P=0.94$) which can be utilized by microorganisms. Bacteria within BDOC column system utilize the easily degradable

organic carbon measured as the NEU fraction at the same time producing the CHA or low molecular acids (LMA) fractions. In colder period of the year the CHA were transformed into NEU within BAC filters rather than removed indicating that biological degradation is not efficient. In warm season of the year a portion of NEU fraction was slightly removed within BAC.

6. First order kinetic equation was applicable ($R^2 > 0.8$) to the observed BDOC removal rates.

7. To correctly perform the measurement of BDOC first of all the experimental column system should be passed through with water sample to adapt the biomass to new substrate. Adaptation period ranged from 6 to 24 h depending from concentration of easy biodegradable substrate and the type of water samples. During the adaptation period an increased reproducibility and decreased error of measurements or standard deviation were observed.

8. The Thesis demonstrates that biodegradation rates in humic rich waters can be increased by using oxidants (ozonation, chlorination) and biostimulants. The addition of LOC was related to increase of the total DOC. At the same time BDOC concentration increased significantly (up to 29 % with NaAc and LB biostimulant respectively) and was utilized after 24 min contact time due to biostimulation comparing with sample without biostimulant.

9. NOM molecules are not simply transported through the network. The concentration of OC in the LD varies significantly, and its level depends on pipe material (e.g. PVC, PE or CI) in water distribution network.

10. TOC concentration in the distribution network increased with WRT indicating on NOM dissolution, deterioration from the loose deposits and leaching process from the pipe walls. The BDOC concentration decreased with increased WTR indicating consumption of substrate by bacteria.

11. High concentrations of DOC in water samples create disturbing background for detection of microbial contaminants with FT-IR spectroscopy (a rapid method).

PUBLIKĀCIJU SARAKSTS/LIST OF PUBLICATION

Full papers in Scientific Journals:

1. Tihomirova K., Rubulis J., and Juhna T. Determination of Biodegradable Dissolved Organic Carbon in Waters: Comparison of Suspended and Attached Biomass Methods// Scientific Journal of RTU. 2. series., Būvzinātne. – 2008. – Vol. 9. – pp. 115–123.
2. Tihomirova K., Rubulis J., and Juhna T. Changes of NOM Fractions during Conventional Drinking Water Treatment Process in Riga, Latvia// Water Science and Technology: Water Supply. – 2010. – Vol. 10(2). – pp. 157–163. (Journal Impact Factor: 1.24)
3. Tihomirova K., Neilands K., Rubulis J., Mežinskis G., Pavlovska I., Juhna T. Оптимизация процесса коагуляции для удаления ПОВ из воды богатой гумином в Риге (Латвия)// Водочистка, Водоподготовка, Водоснабжение. –2010. – Vol. 8. –pp. 18–24.

Full papers in Conference Proceedings:

4. Rubulis J., Lukjaņeca I., Tihomirova K., Koliškins A., Nazarovs S., Vital M., Hammes F., Juhna T. Simulation of Bacterial Regrowth in Water Networks by Modelling of Pseudomonas fluorescens Growth in a lab Biofilm Reactor// CCWI2007 and SUWM2007 Conference, Water Management Challenges in Global Change. – Leicester: Taylor&Francis Group, 2007. – pp. 229–236.
5. Tihomirova K., Juhna T. Changes of NOM Fractions during Optimization of Coagulation process on the Drinking Water Treatment Process in Riga, Latvia // Conference Proceedings, Natural Organic Matter: from Source to Tap. – Bath: Cranfield University, 2008. – pp. 603–610.
6. Rubulis J., Tihomirova K., Henning L., Juhna T. Optimization of NOM removal during conventional drinking water by NOM-fractionation and LC-OCD analyses at Daugava WTP in Riga, Latvia // Conference Proceedings, Natural Organic Matter: from Source to Tap. – Bath: Cranfield University, 2008. – pp. 575-584.
7. Gruškeviča K., Tihomirova K., Østerhus S., and Juhna T. Influence of water velocity and NOM composition on corrosion of iron pipes// Programme and abstracts

book, cost action 637 METEAU materials and related substances in drinking water. – Lisbona: COST, 2008. – pp. 24–25.

8. Tihomirova K., Rubulis J., and Juhna T. Monitoring of NOM fractions in raw water and in the Water Treatment Plant in Riga, Latvia// In Proceedings: IWA 1st Eastern European Regional Young Water Professionals Conference. – Minsk: Belarusian National Technical University, 2009. – pp. 323–332.

9. Briedis A., Tihomirova K., Rubulis J., and Juhna T. Measurements of BDOC kinetics in humic-rich drinking water// In Proceedings: IWA 1st Eastern European Regional Young Water Professionals Conference. – Minsk: Belarusian National Technical University, 2009. –pp. 332-338.

10. Gruškeviča K., Tihomirova K., Rubulis J., and Juhna T. Organic Matter Isolation from Loose Deposits in Drinking Water Distribution System// In Proceedings: 1st IWA East European Regional Young Water Professionals Conference. – Minsk: Belarusian National Technical University, 2009. – pp. 278–284.

11. Tihomirova K., Neilands K., Rubulis J., Mežinskis G., Pavlovska I., Juhna T. Optimization of coagulation process for removal on NOM in humic rich water of Riga (Latvia)// Conference proseedings, Water and wastewater treatment plants in towns and communities of the XXI century: technologies, design & operation, 2010. – Moskow: Iwa publishing. – CD.

12. Тихомирова К., Грушкевича К., Нейландс Р., Юхна Т. Системы очистки сточных вод и подготовки питьевой воды в Латвии: проблемы и перспективы// YWP workshop at ecwatech 2010. – Moscow: Belarusian National Technical University, 2010. – CD.

13. Gruškeviča K., Tihomirova K., and Juhna T. Comparison of methods for isolation of natural organic matter (NOM) from loose deposits of drinking water distribution systems// In Proseedings: Integrated Water Resources Management. – Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2010. – pp. 249–255.

14. Tihomirova K., Gavare M., Mežule L., Grube M., Juhna T. Application of FT-IR for characterization of biomass isolated from drinking water// In Proseedings: 8th International Conference on “Environmental Engineering”. – Vilnius: Vilnius Gediminas Technical University Press „Technika”, 2011. – pp. 672–678.

SIMBOLU SARAKSTS/LIST OF SYMBOLS

| | | |
|---|---|--------|
| adenozīna trifosfāts | adenosine tri phosphate | ATP |
| alumīnijs | aluminum | Al |
| ātras frakcionācijas tehnika | rapid fractionation technique | RF |
| bioloģiski aktīvās ogles filtrs | biological activated carbon | BAC |
| bioloģiski degradējams | biodegradable dissolved | BDOC |
| izšķīdušais organiskais ogleklis | organic carbon | |
| dabiskās organiskās vielas | natural organic matter | NOM |
| dezinfekcijas blakusprodukti | disinfection by-products | DBPs |
| Furjē Transformācijas–Infrasarkanā spektroskopija | Fourier Transform – Infrared spectroscopy | FT-IR |
| hidrofilas skābes | charged hydrophilic acids | CHA |
| čuguns | cast iron | CI |
| humīnvielas | humic substances | HS |
| izšķīdušais organiskā ogleklis | dissolved organic carbon | DOC |
| kontakta laiks | empty bed contact time | EBCT |
| kopējais organiskais ogleklis | total organic carbon | TOC |
| ķīmiska skābekļa patēriņš | chemical oxygen demand | COD |
| labīlie organiska oglekļa savienojumi | labile organic carbon | LOC |
| Luria Bertrani barotne | Luria Bertrani medium | LB |
| molekulārā masa | molecular weight | MW |
| nātrija acetāts | sodium acetate | NaAc |
| neapstrādāts ūdens | raw water | RW |
| neitrālie organiska oglekļa savienojumi | neutral organic compounds | NEU |
| nogulumi | loose deposits | LD |
| organiskie savienojumi | organic matter | OM |
| polietilēns | polyethylene | PE |
| polivinilhlorīds | polyvinylchloride | PVC |
| specifiskās gaismas absorbcija | specific UV absorbance | SUVA |
| stipri hidrofobas skābes | very hydrophobic acids | VHA |
| šķidrums hromatogrāfija | Liquid Chromatography – | LC-OCD |

| | | |
|--|------------------------------------|------------|
| ar organiskā oglekļa detektoru | Organic Carbon Detection | |
| trihalogēnmetāni | trihalomethanes | THM |
| trihalogēnmetānu veidošanas potenciāls | trihalomethane formation potential | THMFP |
| ūdens attīrīšanas stacija | water treatment plant | ŪAS or WTP |
| ūdens pēc ozonēšanas | ozonated water | OZ |
| ūdens uzturēšanas laiks | water residence time | WRT |
| vidēji hidrofobas skābes | slightly hydrophobic acids | SHA |
| zemmolekulāras skābes | low molecular acids | LMA |

Literatūras saraksts/References

1. Akkanen J., Lyytikäinen M., Tuikka A., and Kukkonen J.V.K. Dissolved organic matter in pore water of freshwater sediments: effects of separation procedure on quantity, quality and functionality// *Chemosphere*. – 2005. – Vol. 60(11). – pp. 1608–1615.
2. Bose P., Reckhow D.A. The effect of ozonation on natural matter removal by alum coagulation// *Water Research*. – 2007. – Vol. 41(7). – pp. 1516–1524.
3. Camper A.K. Involvement of humic substances in regrowth// *International Journal of Food Microbiology*. – 2004. – Vol. 92(3). – pp. 355–364.
4. Carlson G., Silverstein J. Effect of molecular size and charge on biofilm sorption of organic matter// *Water Research*. – 1998. – Vol. 32(5). – pp. 1580–1592.
5. Chen J., LeBoeuf E. J., Dai S., Gu B. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions// *Chemosphere*. – 2003. – Vol. 50(5). – pp. 639–647.
6. Chow C.W.K., Fabris R., and Drikas M. A rapid fractionation technique to characterize natural organic matter for the optimization of water treatment processes// *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*. – 2004. – Vol. 53(2). – pp. 85–92.
7. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption and Republic of Latvia Cabinet Regulation No. 235 “Mandatory harmless and quality requirements for drinking water, and the procedures for monitoring and control thereof” (adopted 29 April 2003). <http://www.likumi.lv/doc.php?id=75442>
8. Crozes G., White P., and Marshall M. Enhanced coagulation: its effect on NOM removal and chemical costs// *Journal of the American Water Works Association (AWWA)*. – 1995. – Vol. 87(1). – pp. 78–89.
9. Edwards M., Benjamin M.M. Effect of preozonation on coagulant_NOM interactions// *Journal of the American Water Works Association (AWWA)*. – 1992. – Vol. 84(8). – pp. 63–72.
10. Edzwald J.K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants// *Water Science and Technology*. – 1993. – Vol. 27(11). – pp. 21–25.
11. Eikebrokk B., Juhna T., Melin E., and Osterhus S.W. Deliverable 5.3.2a. Water Treatment by Enhanced Coagulation and Ozonation-Biofiltration. Intermediate report on operation optimization procedures and trials// Report of Integrated Project TECHNEAU Funded by the European Commission under the Sustainable Development, Global Change and Ecosystems Thematic Priority Area. –2007. <http://www.techneau.org/index.php?id=120>. Accessed 12 August 2009
12. Evans C.D., Monteith D.T., and Cooper D.M. Long – term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts// *Environmental Pollution*. – 2005. – Vol. 137(1). – pp. 55–71.
13. Faust S.D., Aly O.M. Chemistry of water treatment. 2nd edition. – Boston: CRC Press, 1998. – 600 p.

14. Frimmel F.H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems// *Journal of Contaminant Hydrology*. – 1998. – Vol. 35(1–3). – pp. 201–216.
15. Gauthier V., Gerard B., Portal J.M., Block J.C. and Gatel D. Organic matter in a drinking water distribution system// *Water Research*. – 1999. – Vol. 33(4). – pp. 1014–1026.
16. Gruškeviča K., Tihomirova K., Rubulis J., and Juhna T. Organic Matter Isolation from Loose Deposits in Drinking Water Distribution System// In Proceedings: 1st IWA East European Regional Young Water Professionals Conference. – Minsk: Belarusian National Technical University, 2009. – pp. 278–284.
17. Hammes F., Vital M., Briedis A., Rubulis J., and Juhna T. Tracking bacterial growth in a full scale drinking water distribution network with a flow cytometry, ATP analysis and hydraulic modelling// In Proceedings: The water research conference, Lisbon: COST, 2010.
18. Hendricks D.W. *Water treatment unit processes: physical and chemical*. London: Taylor and Francis, 2006. – 1266 p.
19. Kim H.C., Yu M.J. Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water// *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – Vol. 143(1–2). – pp. 486–493.
20. Klavins M. Immobilization of aquatic humic matter// *Latvian Journal of Chemistry*. –1993. –Vol. 1. – pp. 91–103.
21. Li T., Yan X., Wang D., and Wang F. Impact of preozonation on performance of coagulated flocs// *Chemosphere*. – 2009. – Vol. 75(2). – pp. 187–192.
22. Mustonen S., M., Tissari S., Huiko L., Kolehmainen M., Lethola M.J., and Hirvonen A. Evaluating online data of water quality changes in a pilot drinking water distribution system with multiivariate data exploration methods// *Water Research*. – 2008. – Vol. 42(10-11). – pp. 2421–2430.
23. Nishijima W., Speitel G.E.Jr. Fate of biodegradable dissolved organic carbon produced by ozonation on biological activated carbon// *Chemosphere*. – 2004. – Vol. 56(2). – pp. 113–119.
24. Parson S., Jarvis P., and Jefferson B. *Natural organic matter: tap to catchment*// IWA yearbook. London: Alliance House, 2008. – pp. 43–45.
25. Pontius F.W., Information Collection Rule to Gather Critical Data// *Journal of the American Water Works Association (AWWA)*. – 1993. – Vol. 85(10), – 16 p.
26. Ribas F., Frias J. and Lucena F. A new dynamic method for the rapid determination of the biodegradable dissolved organic carbon in drinking water// *Journal of Applied Microbiology*. – 1991. – Vol. 71(4). – pp. 371–378.
27. Rubulis J., Juhna T. The full-scale study on phosphorus addition to biologically activated carbon filters// *Scientific Journal of RTU. 2. series., Būvzinātne*. – 2005. – Vol. 6., – pp. 203–209.
28. Servais, P., Billen G., and Hoscoet M.C. Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters// *Water Research*. – 1987. – Vol. 21. – pp. 445–450.

29. Simpson D.R. Biofilm process in biologically active carbon water purification// Water research. – 2008. – Vol. 42. – pp. 2839–2848.
30. Somova L.A., Pechurkin N.S. and Pisman T.I. Principles of biological adaptation of organisms in artificial ecosystems to change of environmental factors// Advances in Space Research. – 2005. – Vol. 35(9). – pp. 1512–1515.
31. Thiel P., Zappia L., Franzmann P., Warton B., Alessandrino M., Heitz A., Nolan P., Scott D., Hiller B., and Masters D. Activated carbon vsanthracite as primary dual media filters – a pilot plant study// In Proceedings: 69th Annual water industry engineers and operators' conference. – Bendigo: Curtin Water Quality Research Centre, 2006. – pp.8–15.
32. Thurman E.M. Organic geochemistry of natural waters. – Dordrecht: Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, 1985. – 497 p.
33. Tihomirova K., Rubulis J., and Juhna T. Changes of NOM Fractions during Conventional Drinking Water Treatment Process in Riga, Latvia// Water Science and Technology: Water Supply. – 2010. – Vol. 10(2). – pp. 157–163.
34. Volk C., Wood L., Johnson B., Robinson J. and Kaplan L. Monitoring dissolved organic carbon in surface and drinking water// Journal of Environmental Monitoring. – 2002. – Vol. 4(1). – pp. 43–47.
35. Vreeburg J.H.G. Discolouration in drinking water systems: a particular approach. Ph.D. thesis report, 2007.
36. Wang D.S., Tang H.X., and Gregory J. Relative importance of charge neutralization and precipitation on coagulation of kaolin with PACl: Effects of sulphate ion// Environmental Science and Technology. – 2002. – Vol. 36(8). – pp. 1815–1820.
37. Yavich A.A., Lee K.H., Chen K.C., Pape L. and Masten S.J. Evaluation of biodegradability of NOM after ozonation// Water Research. – 2004. – Vol. 38. – pp. 2839–2846.