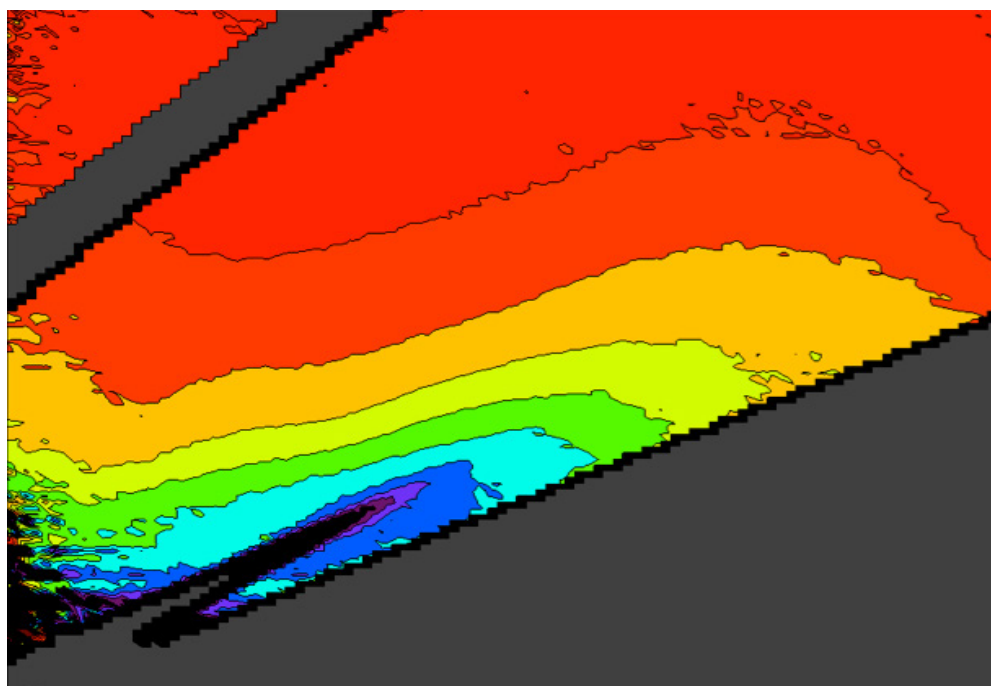


Löst organiskt kol i dricksvatten

En syntes av erfarenheter
av GenoMembranprojektet

Stephan J. Köhler
Elin Lavonen



Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten Utveckling (SVU) är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Rörsnät & Klimat
Avlopp & Miljö
Management

SVU styrs av en kommitté, som utses av styrelsen för Svenskt Vatten AB. För närvarande har kommittén följande sammansättning:

Anna Linusson, Ordförande
Daniel Hellström, Utvecklingsledare
Per Ericsson
Tove Göthner
Tage Hägerman
Stefan Johansson
Kristina Laurell
Annika Malm
Lisa Osterman
Kenneth M. Persson
Carl-Olof Zetterman

Svenskt Vatten
Svenskt Vatten
Norrsvatten
Sveriges Kommuner och Landsting
Smedjebacken
Skellefteå kommun
Formas
Kretslopp och vatten, Göteborgs Stad
Örebro kommun
Sydvatten AB
SYVAB

Författarna är ensamt ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

Svenskt Vatten Utveckling
Svenskt Vatten AB
Box 14057
167 14 Bromma
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se

Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Löst organiskt kol i dricksvatten – en syntes av erfarenheter av GenoMembranprojektet
Title of the report:	Dissolved organic matter in drinking water – a synthesis of research within the Genomembrane project
Författare:	Stephan J. Köhler och Elin Lavonen, institutionen för vatten och miljö, Sveriges lantbruksuniversitet (SLU) Uppsala
Rapportnummer:	2015-13
Antal sidor:	56
Sammandrag:	Membranfiltrering är en någorlunda ny process som kan komma till användning i vattenverk som har ökande halter organiskt kol. Resultaten visar att en kombination av olika tekniker för beskrivning av organiskt kol är framgångsrik för att förstå och kvantifiera beredningsprocesser och hur olika råvatten skiljer sig åt.
Abstract:	Membrane filtration is a fairly new process that can be used in water works that have increasing levels of organic carbon. Combining different techniques for description of organic carbon was successful to understand and quantify the processes that occur during different water treatment steps including nanofiltration and how different raw water differ.
Sökord:	Nanofiltration, natural organic matter, fluorescence, absorbance, water quality
Keywords:	Nanofiltration, humusämnen, fluorescence, absorbans, råvattenkvalité
Målgrupper:	Ansvariga för teknisk utveckling och drift samt beslutsfattare
Omslagsbild:	Differentiell EEM som visar preferentiell borttagning av fluorescerande ämnen från råvatten genom nanofiltration, Foto: Elin Lavonen
Rapport:	Finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2015
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB
Om projektet	
Projektnummer:	11-112
Projektets namn:	Membran mot brunt vatten – GenoMembran
Projektets finansiering:	Svenskt Vatten Utveckling, Sydsvatten, Vivab AB, Norrvatten, Gästrikevatten, Tekniska verken Linköping, Pentair

Förord

Författarna vill tacka följande personer för ett mycket bra samarbete under de senaste tre åren: Per Ericsson, Kristina Dahlberg, Alexander Keucken, Britt-Marie Pott, Malin Delin, Angelica Liden och Kenneth M. Persson.

Omslagsbild:

Differentiell emissions och excitations matris (EEM) som visar beräknade relativa skillnader i borttagning av fluorescerande humusämnen (FDOM) under flockning/fällning i Ringsjöverket. Den relativa borttagningen sjunker från de röd färgade områden (terrestert kol) över gul till blå och violetta områden (autoktont kol).

Innehåll

Förord.....	3
Sammanfattning.....	6
Summary.....	7
Ordlista.....	9
1 Inledning	11
2 Syfte.....	13
3 Vad är naturligt organiskt material (NOM)?	14
4 Vilka faktorer påverkar humushalter i yt- och grundvatten över korta och långa perioder?	18
4.1 Faktorer som styr fluktuationer inom året	18
4.2 Faktorer som styr mellanårsvariation och trender	19
5 Analysmetoder.....	22
5.1 Metoder som bestämmer halten kol genom kemiska eller biologiska reaktioner	22
5.2 Metoder som baseras på optiska metoder.....	22
5.3 Avancerade metoder som beskriver humuskaraktär	24
6 Resultat från membranförsöken i GenoMembran projektet	27
6.1 Tillgängliga vattenverksdata	27
6.2 Jämförelse av tidsserier av avskiljning av löst organiskt kol	30
6.3 Likheter och olikheter.....	34
6.4 Differentiella EEMS.....	37
6.5 Vätskekromatografisk analys av löst organiskt kol (LC-OCD).....	38
7 Slutsatser	40
8 Referenser.....	42
Appendix	46

Sammanfattning

Projektet Genomembran har pågått i tre år i samarbete mellan Institutionen för vatten och miljö på SLU och ett antal vattenverk, bland annat hos Norrvatten, Sydvatten och Vivab. Projektet har studerat a) skillnader i råvattenkvalitet med avseende på organiskt kol, b) hur effektiva olika beredningsprocesser är att avskilja organiskt kol, c) vilka typer av organiskt kol som avskiljs i olika beredningssteg, särskilt vid membranfiltrering, samt d) vilka olika analystyper som bör användas för att kunna följa beredningen bättre.

Under senare år har många ytvatten i Sverige blivit brunare. Färgökningen orsakas förmodligen av förändringar i markanvändning och i klimatet, samt att vattnen återhämtar sig från förurning. Ökad färg hänger i många fall ihop med höga halter organiskt kol i vattnet. Organiskt kol är en naturlig produkt från nedbrytning av växter och annat organiskt material och är inte farligt för människan. Av flera olika skäl vill man tillverka ett dricksvatten med så låg halt organiskt kol som möjligt. Ur estetisk synvinkel bör vattnet inte vara brunt. Av hälsoskäl bör kolet avlägsnas eftersom det kan användas av bakterier som näringskälla. Dessutom kan kolet äventyra reningsprocessernas funktion i vattenverket. Ökande halter av organiskt kol leder till högre produktionskostnader i vattenverket.

Nuvarande beredningsprocesser kan bara ta bort en viss typ av organiskt kol, och även av den avskiljningsbara delen finns det alltid rester kvar. Membranfiltrering är en någorlunda ny process som kan komma till användning i vattenverk för att avskilja organiskt kol. Men innan membranen kan börja användas på ett vattenverk måste pilotförsök genomföras för att avgöra hur mycket organiskt kol som blir kvar i just det aktuella vattnet.

Humus i råvattnet utgörs främst av två olika typer, en *terrester humus* som kan tas bort genom fällning och en *autokton humus* som inte kan tas bort genom fällning. Optiska metoder som mätning av absorbans och fluorescens är snabba och kostnadseffektiva verktyg för att bedöma hur beredningen påverkas av varierande råvattenkvalitet och vilka beredningssteg som är särskilt effektiva. Baserat på ett fåtal olika optiska parameter kan råvatten karakteriseras för att underlätta valet av nya beredningssteg.

Medan fällning och flockning nästan enbart tar bort terrester humus lyckas nanofiltrering ta bort ett mycket bredare spektrum av humusämnen. Nanofiltrering reducerar halten organiskt kol med upp till 90 procent, medan fällning sällan avskiljer mer än 50 procent. De stora variationer som förekom mellan optiska parametrar hos råvatten från olika vattenverk jämnas ut efter fällning. Detta gör det möjligt att använda enkla samband mellan absorbans och humushalt för att följa och bedöma beredningen från olika vattenverk. För detta krävs bra kvalitetskontroll genom hela analyskedjan samt att data korrigeras för höga halter av järn och nitrat som påverkar de optiska egenskaperna. Förändringar som sker i andra beredningssteg som exempelvis kolfilter, UV-desinfektion och kemisk desinfektion kräver mycket hög analysnoggrannhet.

Summary

In recent years many Swedish raw waters have become browner. This change in color is most probably caused by recovery from acidification, changes in land-use as well as changes in climate. The occurrence of darker waters is in many cases directly connected to higher content of natural organic matter in the raw water. Organic matter is a natural degradation product of plant material and other organic matter that is not toxic for human consumption. There are however several reasons why it is preferable to have low organic matter content in drinking water. From an esthetical viewpoint the color is not attractive, high content of organic matter in the distribution network favors the regrowth of bacteria and prevents a proper disinfection process in the finished drinking water. Rising organic matter concentrations will increase drinking water production costs. Existing treatment processes are only capable of removing one specific fraction of organic matter with more or less success. Membrane filtration is a relatively new process that may be applicable in water treatment plants that suffer from rising organic matter concentrations. Prior to their installation the performance of these types of membranes must be studied using pilot studies. It is important to quantify how much organic matter will remain in the specific studied raw water.

This report presents the most important results from the GenoMembran project that run for three years and which aimed at studying

- a) differences in raw water quality with respect to natural organic matter
- b) how effective different treatment process are in eliminating natural organic matter
- c) which types of organic matter were eliminated during the different studied treatment steps with a focus on nanofiltration
- d) which and how many different methods for characterizing organic matter are useful for a better quantification changes during different treatment processes

Humic substances in raw waters are mainly composed of two types, a *terrestrial derived* component that may be removed through flocculation and a so called *autochthonic component* that may not be removed through flocculation. Optical methods such as *absorbance* and *fluorescence* are fast and cost effective methods that allow quantifying how drinking water treatment is affected by varying raw water quality and which treatment steps are especially efficient. *Combining different analytical techniques* that characterize organic matter was successful to characterize processes during different treatment steps and to differentiate raw waters. Based on a small number of different optical parameters raw waters may be characterized and this facilitates *the selection of new treatment processes*. While coagulation and precipitation almost solely remove terrestrial derived humus, nanofiltration removes a much larger spectra of natural organic matter. Organic matter concentration decreases by as much as 90 % during nanofiltration while coagulation rarely removes more than 50 %. The large observed variations between optical parameters from different water treatment plants even out after the coagulation step. This allows *using simple relationships* between absorbance

and organic matter content to judge treatment efficiency in different water treatment plants. This requires precise methods and a *good analytical protocol* throughout the whole treatment chain and correcting for *high contents of iron* and nitrate that are known to affect optical parameters. Observing changes in other treatment steps such as active carbon filter, UV or chemical disinfection require a *very high analytical precision*.

Ordlista

Absorbans (abs): Mått på hur mycket ljus ett vattenprov släpper igenom. Ljusabsorption av lösta ämnen orsaks främst av humusämnen, samt löst järn och mangan.¹ Absorbans bestäms oftast i en 5 cm kyvett (AbsOF_420_5cm (ofiltrerat prov) och AbsF_420_5cm (filtrerat prov)) och kan bestämmas vid olika våglängder (254 nm, 410 nm, 420 nm och 436 nm etc.). Mätvärden kan sedan räknas om till absorbans per meter vatten (A_{254} , A_{410} , A_{420} , A_{436}). T.ex. $A_{420} = \text{AbsF_420_5cm} / 5 * 100$.

CIP: Kemisk tvätt av membranen som löser upp membranbeläggningar som skulle påverka membranegenskaperna och filtrationen.

COD_{Mn}: Är ett mått på kemisk syreförbrukning i ett vattenprov. Detta omfattar alla ämnen som kan oxideras (reagera med syre för att bilda koldioxid) i ett vattenprov så som humusämnen, tvåvärt järn, tvåvärt mangan och nitrit.²

Dalton: Enhet som används för att beskriver mol massa eller storlek hos en molekyl.³

DOC: Är ett mått på halten organiskt kol i ett filtrerat prov som kan oxideras under närvaro av en katalysator (oftast platina) vid hög temperatur (680° C) och då omvandlas till koldioxid.

EEM: Excitations-emissions-matris. En matris av mätvärden som anger intensitet av tillbakakastad ljuskvalitet (våglängd i nm) som funktion av ingående ljuskvalitet (våglängd i nm).

Fluorescens: Ljus som avges av molekyler eller föreningar när elektroner faller tillbaka från exciterade tillstånd till sina normala energinivåer.

Färgtal: Ett äldre mått på vattnets färg. Vattenfärg jämförs med lösningar av platina-koboltklorid i olika koncentrationer. Färgtalet kan beräknas (filtrerat prov i 5 cm kyvett vid 420 nm) enligt: Färgtal (mg Pt/l) $\approx 500 * \text{AbsF_420_5cm}$.²

Löst järn: Halten järn i ett filtrerat prov. Vid pH värden > 5 förekommer löst järn bara i form av humuskomplex när vattnet är syremättat. Humusbundet järn ökar absorbansen över hela våglängdsområdet, dock mest vid höga våglängder. Närvaro av järn påverkar därmed vattnets färg. Är vattnet anaerobt (t.ex. grundvatten) så kan även tvåvärt järn förekomma men det har mindre påverkan på absorbansen.

MWCO: Engelskt begrepp, MWCO står för molecular weight cutoff, som beskriver ett gränsvärde för storleken på molekyler som inte kan ta sig genom ett membranfilter, anges oftast i Dalton.

LC-OCD: Engelskt begrepp, LC-OCD står för liquid chromatography-organic carbon detection. Betecknar en metod för kontinuerlig analys av

¹ <http://www.slu.se/sv/institutioner/vatten-miljo/laboratorier/vattenkemiska-laboratoriet/vattenkemiska-analysmetoder/absorbans/>

² <http://www.slu.se/sv/institutioner/vatten-miljo/laboratorier/vattenkemiska-laboratoriet/vattenkemiska-analysmetoder/kemisk-syreforbrukningcodpermanganatforbrukning-tal/>

³ http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_mass_unit

löst organiskt kol efter vätskekromatografisk separation av olika ämnen. Kolet detekteras både genom kemisk oxidation och via absorbans.

Nanofilter: Membranfilter med MWCO av mellan 100–10 000 Dalton.

SUVA: Specifik absorbans av ljus vid 254 nm per mängd organiskt kol. $SUVA = A_{254}/DOC = [l\ mg^{-1}\ m^{-1}]$. Höga SUVA värden indikerar ofta lättfällda råvatten och hög andel terrestert humus. Stora variationer av SUVA tyder på olika källor av humus i området.

Suspenderat material: Halten suspenderat material bestäms gravimetriskt efter uppsamling genom sugfiltrering på ett i förväg vägt 1,2 µm glasfiberfilter.⁴

TOC: Är ett mått på halten organiskt kol i ett ofiltrerat prov. I de flesta ytvatten skiljer sig TOC och DOC inte så mycket åt. Under höga flöden eller i högproduktiva sjöar finns även partikulärt humus. Sambanden mellan färg (filtrerat prov AbsF_420_5cm) och TOC kan vara dåliga och missvisande.

FDOM: Beskrivning av den andelen humus som ger mätbara EEM matriser.

Turbiditet: Turbiditet är ett mått på hur mycket infallande ljus avviker från sin rätlinjiga bana vid passagen genom provet, vilket i ytvatten till största delen beror på reflektion i partikelytor, och utgör därför ett mått på partikelhalten i vattnet. Enheten som används här är FNU (formazine nephelometric unit), som uttrycker hur signalen förhåller sig till den som erhålls från en formazin-suspension, beredd på ett standardiserat sätt.⁵ I dricksvatten används även NTU (engelska nephelometric units) där närvaro av partiklar bestäms genom att mäta i 90 graders vinkel mot infallande ljus i våglängdsområdet mellan 400 och 600 nm. Utgående dricksvatten ska ligga under 0.5 NTU.

UV: Ljus inom våglängdsområdet under 400 nm. UV strålningen kan delas in i UV-A (315–400 nm), UVB (280–315 nm) och UVC (100–280 nm).⁶

Filtrering: Filtrering separerar den så kallade lösta vätskefasen från partiklar som finns i vattnet. Filtrering används för att bestämma halten löst organiskt kol (DOC) som den mängd organiskt kol som passerar ett 0,45 µm membranfilter. Filtreras provet genom ett 0,2 µm membranfilter använder man begreppet sterilfiltrering då den största andelen av bakterier fastnar i dessa filter. Ultrafilter ligger runt 0,1–0,1 µm och nanofilter runt 0,01–0,001 µm.

⁴ <http://www.slu.se/sv/institutioner/vatten-miljo/laboratorier/vattenkemiska-laboratoriet/vattenkemiska-analysmetoder/suspenderat-material/>

⁵ <http://www.slu.se/sv/institutioner/vatten-miljo/laboratorier/vattenkemiska-laboratoriet/vattenkemiska-analysmetoder/turbiditet/>

⁶ https://sv.wikipedia.org/wiki/Ultraviolett_strålning

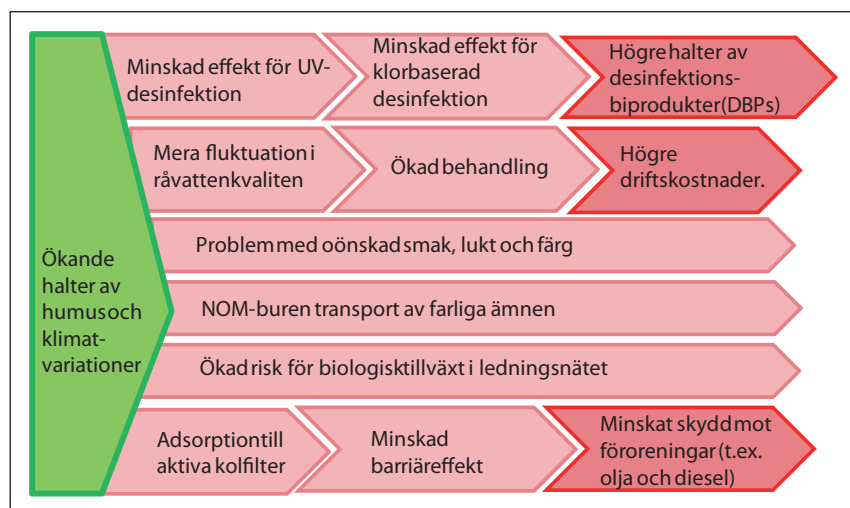
1 Inledning

Brunfärgade humösa vatten är en av de viktigaste kemiska utmaningarna vid beredning av dricksvatten från ytvattentäkter. Humösa vatten är vanliga framför allt i södra och mellersta Sverige och mera ovanliga i inlandet i norra Sverige, norr om Dalälven. Medelhalt av organiskt kol, vilket kan anses som ett bra mått på humus, i svenska sjöar ligger runt 7 mg/l men halter upp till 15 mg/l förekommer i flera delar av landet medan gränsvärdet för utgående dricksvatten ligger vid runt 4 mg/l mätt som permanganatindex i mg/l syre (COD_{Mn}). Av allt dricksvatten som produceras i Sverige bereds drygt hälften av ytvatten och en fjärdedel av infiltrerat ytvatten vid konstgjord grundvattenbildning, resten är grundvatten. Särskilt de större vattentjänstbolagen har omfattande beredning av ytvatten. Sammanlagt får minst 6 miljoner människor i Sverige sitt dricksvatten direkt eller indirekt från humusrika ytvatten.

Ytvattenfärgen, som är ett annat mått på halten organiskt kol, har under senare år blivit allt brunare. Färgen varierar också under året med de lägsta värdena under våren och de högsta under sensommaren och hösten. Dessa variationer kan vara rätt så kraftiga och drivs främst av nederbörden^(1 2 3 4). I ett längre perspektiv finns flera resultat som tyder på att färgtalen i svenska vatten ökat kraftigt, och att vattnen inte på länge varit så färgade som i rådande tid. Mätningar från 80 till 100 år tillbaka i tiden indikerar dock att nuvarande förhållanden inte är unika⁽⁵⁾. Höga färgtal eller humushalter har förekommit även historiskt, vilket styrks av paleolimnologiska mätningar av organiskt kol i sjöarnas bottensediment⁽⁶⁾. Dessa visar att ytvatten från 1800-talet och tidigare hade höga färgtal och innehöll höga halter organiskt material. Ökningen av färgtal i ytvatten beror på en kombination av klimatiska faktorer, förändrad markanvändning och återhämtning från tidigare försurning^(7 8 9 10 11). Det finns indikationer på att förändringar av färgtal och halten humus inte är synkron^(12 13 14), vilket försvårar utvärderingen av gamla tidsserier. De exakta mekanismerna bakom förändringarna är inte helt klarlagda än.

För dricksvattenproducenterna är humus och förhöjda halter naturligt organiskt material (NOM) i dricksvatten ett bekymmer (Figur 1). Organiskt material kan ge upphov till missfärgning av vatten samt lukt- och smakstörningar. Det organiska materialet kan fungera som substrat för mikrobiell efterväxt i ledningsnät, vilket kan leda till hygieniska problem. I vatten som skall desinficeras med till exempel klor eller UV-ljus kan det organiska materialet bli ett stort problem då effekten av själva desinficeringen kan försämrats kraftigt. Desinfektion av vatten som innehåller organiskt material med klor orsakar dessutom trihalometanbildning (THM)⁽¹⁵⁾, som misstänks vara carcinogena ämnen. Dessa är dock bara en del av de 600 kända ämnen⁽¹⁶⁾ som tillhör den stora gruppen av desinfektionsbiprodukter (DBP). Ju högre halt vattnet har av organiskt material, desto större risk föreligger för bildning av THM och andra desinfektionsbiprodukter. Organiskt material i vattnet kan även försämra effekten av avlägsnande av oönskade

ämnen med aktivt kol då kolets adsorptionsplatser blir blockerade. Humus-ämnenas förmåga att komplexbinda andra ämnen, speciellt metaller, ökar metalltransport⁽¹⁷⁾ eller transport av organiska spårämnen såsom persistenta föreningar (Figur 1.1). Humushalterna har inte bara ökat i olika råvattentäkter utan man har även kunnat observera större fluktuationer av humushalt under året. Dessa årstidsvariationer av humushalter i råvatten orsakar högre driftkostnader⁽¹⁸⁾.



Figur 1.1 Schema över möjliga viktiga effekter i vattenverken till resultat av förhöjda halter av organiskt kol i ingående råvatten.

2 Syfte

Utifrån dessa observationer har det bedömts att vattenverken i Sverige men även resten av Norden bör undersöka vilka andra förbättrade metoder som kan användas i framtiden som

- kan garantera en högre grad av avskiljning av organiskt kol
- leder till en jämnare vattenkvalitet
- medför förbättringar i vattenkvaliteten så att den förändrade råvattenkvaliteten inte medför nackdelar för allmänheten
- är kostnadseffektiva, driftsäkra och kan användas i vattenverk oberoende av dess storlek

I projektet *GenoMembran* undersöktes i tre olika vattenverk hur användning av olika typer av membranfilter kan användas för att säkerställa ovan nämnda fyra punkter. De tekniska aspekter av användning av membranfilter så som driftförhållanden, driftkontroll och underhåll beskrivs i rapporten ⁽¹⁹⁾.

I den föreliggande rapporten beskrivs erfarenheter av observerade förändringar i halt och sammansättning av löst organiskt material i beredningsprocesser där membran kommer till användning. Rapporten dokumenterar

- den kvantitativa borttagningen av organiskt kol under olika råvatten- och driftförhållanden samt olika kombinationer av beredningsprocesser inklusive kemisk fällning och granulerat aktivt kol
- karakteriseringsmetoder av organiskt kol som kom till användning
- observerade förändringar av organiskt kols karaktär under beredningsprocessen
- förslag på analysmetoder som vi bedömer är värdefulla för vattenverk

3 Vad är naturligt organiskt material (NOM)?

I detta kapitel ges en mycket kortfattad överblick över vad humus är och vilka egenskaper det har.

Naturligt organiskt kol är beteckning av en blandning av olika molekyler vars enda kännetecken är att de uppstår naturligt och innehåller kol, syre och väte samt i vissa fall kväve, svavel eller fosfor i varierande grad. Molekylerna kan ha bildats i organismer, i marken eller i ytvatten och de kan vara nedbrytningsprodukter av kemiska, biologiska eller fysikaliska reaktioner. De mesta av det organiska kolet har sitt ursprung i levande organismer. Växtligheten har genom fotosyntesen skapat förutsättning för att syntetisera komplexa organiska molekyler som är kemisk och biologisk instabila under naturliga förhållanden. Dessa naturliga organiska föreningar kan därför omformas till mindre enheter och i vissa fall brytas ner helt till koldioxid (mineralisering). I denna rapport görs en uppdelning i två dominanta fraktioner av humus: humus från marken (*alloktont NOM*) och humus från ytvatten (*autoktont NOM*). Humus från marken (*alloktont NOM*) kan definieras som urlakningsprodukter från terrestra miljöer så som våtmarker eller fuktiga kantzoner i skogs- eller lantbruksområden. Humus kan brytas ner med ljus men även tas upp och brytas ner av bakterier. Vissa specifika molekyler i humus bidrar till att vatten har en hög absorptions vid korta våglängder (< 350 nm). Dessa molekyler har en förmåga att binda upp metaller så som aluminium och järn. I närvaro av högre halter av aluminium och järn genomgår de selektiv utfällning. Detta händer i vattenverken men kan också ske i djupare markskikt där det kan förekomma högre halter av aluminium och järn. En liten andel av humus i marken kan härröra från utsöndringsprodukter av marklevande organismer. Dessa små organiska syror tas upp mycket snabbt av andra organismer. Innehåller råvattnet mycket humus som härrör från ytliga markskikt så ligger SUVA över 5. Värden under 4 tyder på att dessa molekyler i humus har brutits ner av solljus eller bakterier. Eftersom humus från djupare markskikt oftast har genomgått en fällning sjunker SUVA oftast under 3. Värden över 6 förorsakas av höga halter löst järn. Humus från sjöar (*autoktont NOM*) utgörs av nedbrytningsprodukter eller utsöndringsprodukter av sjölevande organismer så som alger, bakterier och växter. Dessa typer av organiskt kol har oftast lägre halter av de molekyler som absorberar vid korta våglängder. Ytvatten som innehåller mycket autoktont organiskt kol har låga SUVA värden och är mycket svårfällt.

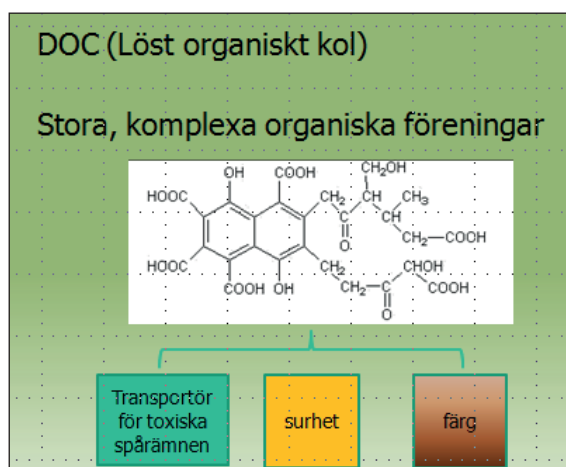
Dessa två typer av humus utgör extremerna av de två olika typer av humus som vi hittar i våra ytvatten. Eftersom nedbrytning och nybildning ständigt pågår samt att solen bryter ner alla dessa produkter finns det många glidande övergångar mellan de två huvudtyperna av humus. Vi kan inte kvantifiera exakt hur mycket av dessa två typer av humus som förekommer i vattnet. Det går dock att använda de spektroskopiska egenskaperna av vat-

tenprovet för att bestämma vilken typ av humus som dominerar. Samma spektroskopiska egenskaper kan också användas för att jämföra vilka fraktioner som tas bort i de olika vattenberedningsstegen. Detta gör det möjligt att jämföra hur effektivt olika humusfraktioner tas bort i olika råvatten och i olika vattenverk. Det bör även vara möjligt att använda spektroskopi för kvalitetskontroll och för processtyrning.

Naturligt organiskt kol har studerats i nästan 100 år ^(20 21). Det finns ett större antal böcker som sammanfattar de viktigaste rönen bland annat ^(22 23) där den intresserade läsaren kan få veta mer om struktur, reaktivitet och funktionalitet av humusämnen. Det finns också ett antal vetenskapliga artiklar som befattar sig i större detalj med humus i Norden som kan vara av intresse ^(12 7 24 25 26 27 28 3 29 30 31 32 33 34). I texten nedan ges en överblick över ett antal aspekter av humus som vi särskilt vill lyfta i denna rapport.

Det påstås att ingen NOM-molekyl är den andra lik och under senare år har man kunnat skapa ett större antal modeller om humus och dess struktur ⁽³⁵⁾. Man försöker klassificera organiskt kol enligt den kemiska strukturen, den kemiska reaktiviteten eller andra makroskopiska egenskaper så som löslighet, färg, molekyl- eller aggregatstorlek. Längre ner tas en del av dessa karaktärsmått upp.

En skiss över tre viktiga egenskaper hos det organiska materialet ges nedan. Organiskt kol kan vara transportör för toxiska ämnen så som metaller eller organiska spårämnen, den bidrar till naturlig surhet och till vattnets färg.



Figur 3.1 Tre viktiga funktioner av löst organiskt kol (DOC) nämligen transportör för toxiska ämnen, surhet och färg som alla styrs av humus.

Exempel för viktiga *makroskopiska egenskaper* som kan kopplas till antingen *reaktivitet* eller *struktur* hos humus är: löslighet i vatten (hög hydrofobicitet ökar t.ex. benägenheten att binda till aktivt kol), synlig färg (oftast orsakad av en hög halt av organiskt bundet järn och främst förekommande för ämnen som är lakade från torv- eller skogsmark), UV-absorbans (hög förmåga att absorbera UV ljus och därmed sänka den önskade effekten vid UV-desinfektion, hög SUVA innebär oftast ett mer lättfällt vatten), prekursor för trihalometaner, fällbarhet, molekylstorlek (påverkas av pH och

förekomst av järn och aluminium), laddning (ökar med pH och påverkar fallbarheten samt förmågan att binda till aktivt kol). Se Tabell 3.1 för en sammanställning.

Tabell 3.1 Några exempel av struktur, reaktivitet och makroskopiska egenskaper som används för att klassificera organiskt kol.

	Struktur	Reaktivitet	Makroskopiska egenskaper
Molekylgrupper	Karboxylgrupper	Binding av olika typer av metaller (Pb, Cu, Fe, Al) och protoner	Buffrar pH, förmåga att binda till en anjonbytare
Molekylgrupper	Aminogrunder	Kan särskilt binda kopparjoner	Hög halter av kväve (N) utgör en bra näringskälla för mikroorganismer i ledningsnätet
Molekylgrupper			Löslighet i vattnet Benägenhet att binda till aktivt kol
Molekylgrupper			Hög förmåga att absorbera UV ljus

Storleken av humusämnen anges i Dalton.⁷ Denna enhet beskriver storlek av molekyler i enheter som kan motsvarar den ungefär molekylvikten av ämnet. Några exempel för molekylstorlekar är 60 Dalton för mjölksyra 120 för socker, 1 000 för klorofyll, 60 000 för hemoglobin. Ett 0,45 µm filter som används för att skilja mellan löst (DOC) och partikulärt kol (POC) motsvarar 450 000 Dalton. Tidigare så trodde man att humus molekyler varierade i storlek från 300 till över 100 000 Dalton. Idag vet man att det finns övergångszoner mellan lösta humusföreningar med en molekylstorlek av 500–1 500, kolloider som är sammanslagningar av metallhydroxider och humus med en molekylstorlek av mellan 5 000 och 20 000 samt större partiklar som innehåller både metallhydroxider, lerpartiklar och humus och kan vara så stora som 500 000 Dalton.

Som det nämndes ovan så härrör den största andelen av organiskt kol i ytvatten från urlakningen av skogs- och torvmarker. Denna typ av organiskt kol kallas oftast terrestert eller alloktont NOM. En mindre del har bildats i sjöar och benämns som autoktont NOM. Dessa beteckningar är exempel på hur man försöker urskilja egenskaper hos det organiska materialet. I skogs- och torvmarker finns det stora mängder fast organiskt kol som har bildats under århundraden till årtusenden. Även detta material kan brytas ner över tid under gynnsamma förhållanden, t.ex. tillgång till syre, låg fuktighet i marken, tillgång till andra näringsämnen och hög temperatur. Under kalla och fuktiga förhållanden anrikas dock kol i markerna. En del av det organiska kolet kan lösas i markvattnet beroende på pH, strukturen hos det organiska kolet och närvaro av joner som binder upp humus till markpartiklarna (Ca, Al, Fe). Om det organiska materialet har många syre-innehållande grupper (Figur 3.1) så kan det lätt lösa sig i vatten. Man betecknar dessa ämnen som hydrofila till skillnad till de hydrofoba som lätt fastnar på ytor och inte löses ut från marken lika lätt. Alla reaktioner som leder till att syre byggs in i strukturen kommer således leda till en potentiellt förhöjd löslighet. Syregrupper kan dock binda upp protoner (Figur 3.1) eller katjoner. Molekylgrupper som annars är negativt laddade blir på så sätt laddnings-neutraliserade och mindre benägna att lösa sig i vatten.

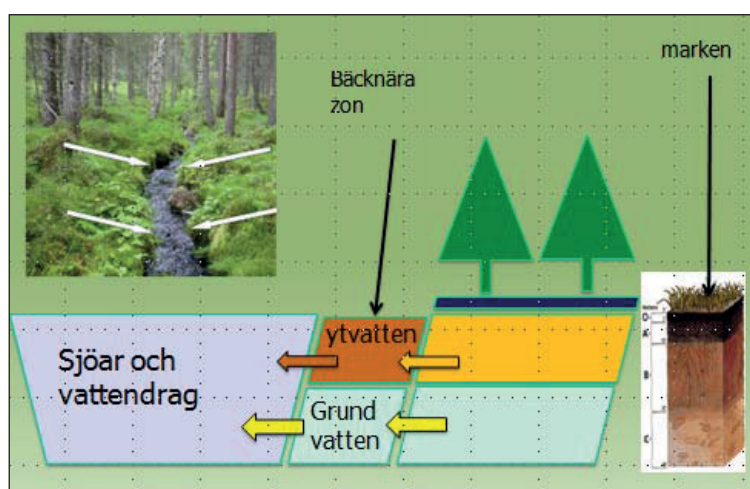
⁷ Dalton används i biokemiskt litteratur som ett mått på molekylstorlek och kan liknas en molekylvikt som i g/mol. Eftersom det är framtaget för proteiner kan värdet oftast inte direkt översättas när andra typer av molekyler betraktas.

Eftersom marken oftast innehåller höga halter av aluminium och järn kan mycket av de organiska ämnen som bildats högre upp i profilen fällas ut. Marken fungerar som ett litet vattenverk där humus fälls och bara en liten del av det organiska materialet släpps igenom. De intensivt färgade, större molekylerna tas selektivt bort i denna process på samma sätt som man kan observera borttagning av färg i vattenverken under fällningsprocessen. Vid enbart vertikala (neråtriktade) flödesförhållanden uppstår grundvatten med låg färg och låg halt organiskt kol. I områden där det finns ett stort inslag av horisontala flöden kan däremot mera organiskt kol transporteras till ytvattnet. Ytliga horisontella flöden i marken ger alltså ett brunt vatten och djupare flöden ger ett mer ofärgat grundvatten. Detta fenomen är speciellt tydligt i de områden som ligger närmast en bäck eller ett dike, den så kallade bäcknära zonen. Ett högt vattenflöde vid kraftigare regn kan göra att vattnet inte hinner tränga ner genom de ytliga jordlagren, speciellt i den bäcknära zonen där jorden redan kan vara mättad av grundvatten som är på väg mot vattendraget. Det horisontella flödet med det allra brunaste vattnet rinner då direkt ut i vattendraget (Figur 4.1).

4 Vilka faktorer påverkar humushalter i yt- och grundvatten över korta och långa perioder?

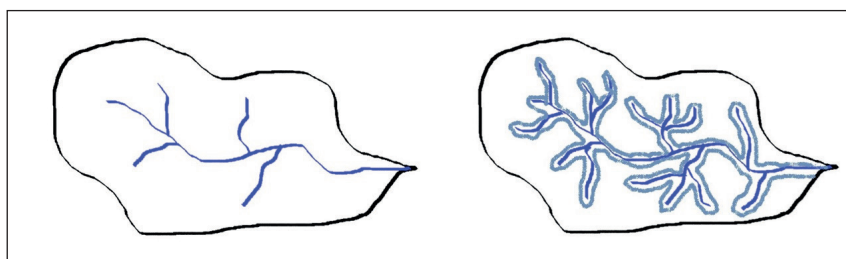
I detta avsnitt försöker vi besvara frågor som varför humuskaraktären varierar, vilka effekter landskapet har och vilka effekter som styrs av flödesvägar. Transport av organiskt kol till ytvatten styrs av klimatfaktorer så som nederbördsintensitet, i vilken form nederbörd förekommer samt markstrukturen som styr hur vattnet kan röra sig.

4.1 Faktorer som styr fluktuationer inom året



Figur 4.1 Konceptuell bild av hur humus tillförs ytvatten. Högre halter (brun) av humus förekommer i de övre markskikten och ännu högre halter föreligger i den bäcknära zonen.

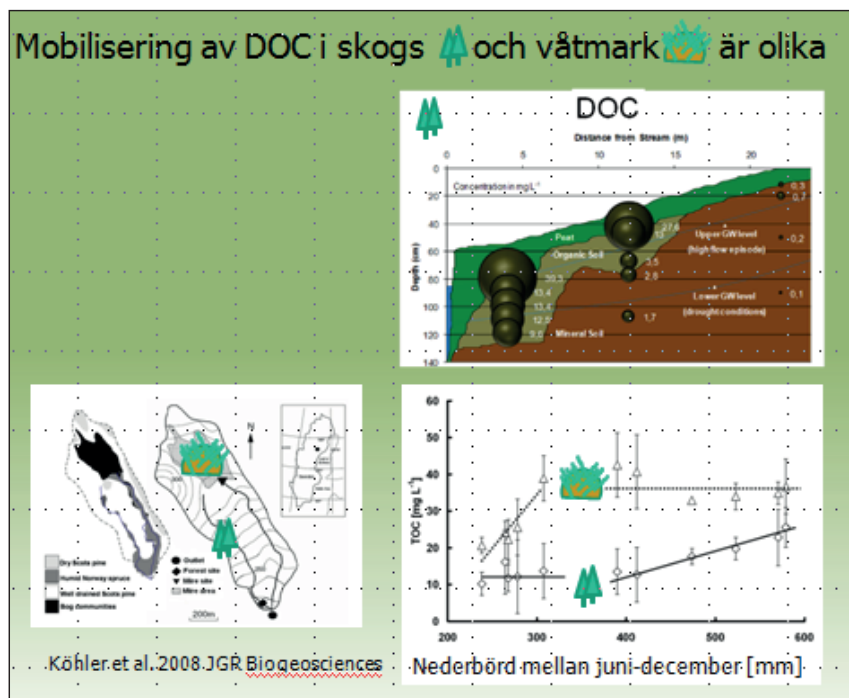
I normala fall är markens fuktighet viktig för den bäcknära zonens bidrag till färgen. I torrare områden blir direktavvattningen till vattendraget litet, medan det mera brunfärgat vatten hinner avvattnas snabbare i fuktigare områden (Figur 4.2).



Figur 4.2 Konceptuell bild av områden som avvattnar marken under relativt torra (till vänster) och fuktigare (till höger) betingelser. Under fuktiga förhållanden bidrar den bäcknära zonen med mycket mer humus.

4.2 Faktorer som styr mellanårsvariation och trender

Typen av växtlighet påverkar också hur snabbt och lätt det ytliga vattnet blir brunare vid nederbörd. Myrmarker som redan är fuktiga påverkas snabbt så det krävs inte speciellt mycket regn innan det vattnet blir kraftigt färgat. Skogsmarker som ofta är torrare kräver däremot mycket mera nederbörd innan vattnet blir brunt (Figur 4.3).



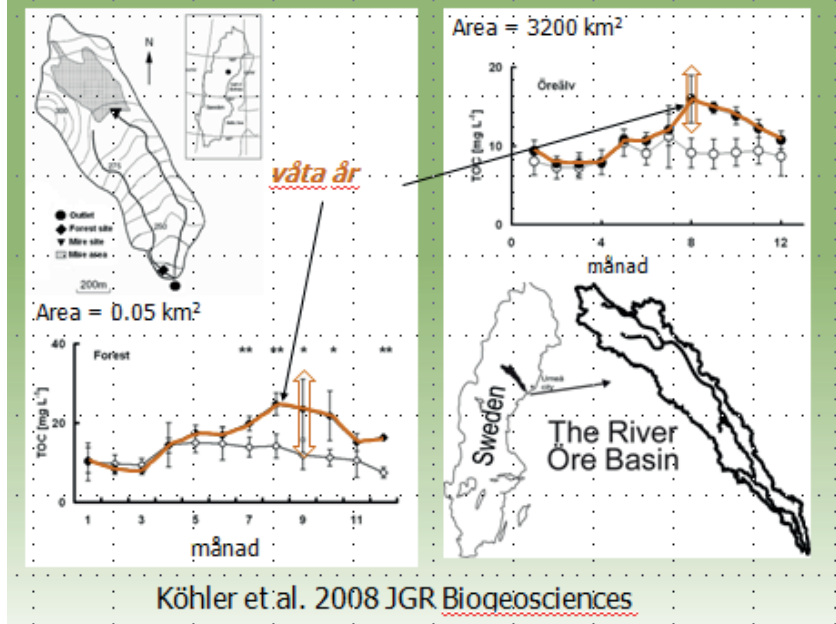
Figur 4.3 Mobilisering av DOC i skogs och våtmarker är olika under torra och våta år. Överst ökande halter av DOC i den bäcknära zonen och nederst karta av två avrinningsområden som domineras av skog (trädsymbol) eller myrmark (busksymbol). Medelhalter av DOC under olika år (y-axel) ökar som funktion av nederbörd (x-axel i [mm]) i figur till höger. Små regnmängder leder direkt till höga halter av DOC från myrmarken medan höga halter av DOC från skogsmark kräver mycket mera nederbörd ⁽³⁶⁾.

Skillnaden mellan år som har lite respektive mycket nederbörd visas i Figur 4.4. För både små och stora avrinningsområden leder t.ex. nederbördsrika höstar till en tydlig färgökning i vattnet.

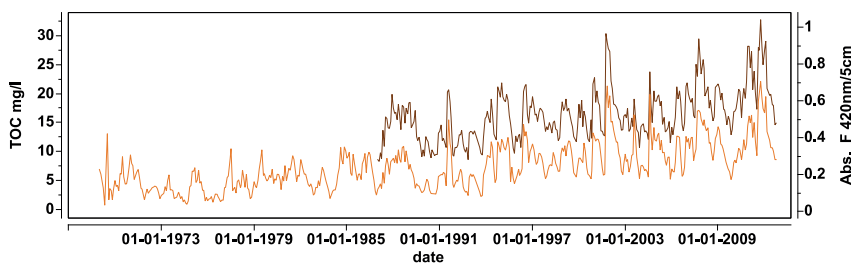
I många ytvatten i Sverige och i Norden ser man ökande halter organiskt kol i ytvatten. Från Lyckebyån i södra Sverige finns långa dataserier och där har färgen ökat med en faktor tre under de senaste 40 åren (Figur 4.5). Man kan även se att variabiliteten ökar under senare år. Detta kan vara en tillfällighet men är möjligen kopplad till de pågående klimatförändringarna och återhämtningen från försurningen.

Humushalten kan inte kopplas till TOC eftersom både järnhalt och andel autoktont humus varierar under året. Detta redovisas för mätvärden från Mälarens utlopp (Figur 4.6). De ökande halterna TOC korrelerar inte med variationerna i absorbans (A_{420}). Under de nederbördsrika åren 2000–2001 tillförs relativt mera färg än TOC, förmodligen både via löst järn och högre

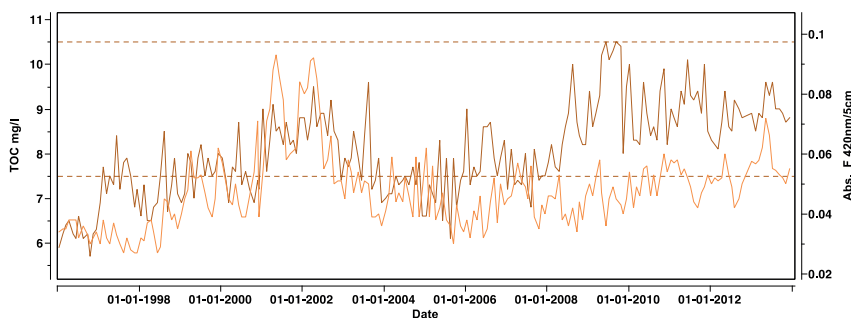
Torra och våta år



Figur 4.4 Effekt av nederbördsrika höstperioder för DOC halter i små och stora avrinningsområden. Jämförelse mellan ett litet skogstäckt område i Vindeln med Öreälven. Våta år (i brun) leder till mycket högre DOC halter under sensommaren och hösten ⁽³⁶⁾.



Figur 4.5 Ökande absorbans ($A_{420-5cm}$; ljusbrun) och totalt organiskt kol (TOC, mörkbrun) i Lyckebyån under perioden 1965 till 2012.



Figur 4.6 Jämförelse mellan halten TOC (mörkbrun) och absorbans mätt vid 420nm (ljusbrun) i utloppet av Mälaren (Stockholm Järnbron, Institutionen för vatten och miljö).

andel autoktont humus. A_{420} är således inget bra mått på varken humus eller TOC för sjöar med långa uppehållstider. Under senare år (2011) har institutionen för vatten och miljö övergått till att mäta absorbans även vid ett antal andra våglängder i de flesta av proverna i miljöövervakningen.

5 Analysmetoder

I detta avsnitt beskrivs vilka kemiska metoder som kan användas för att kvantifiera förekomst av humus samt hur humus kan karakteriseras. I en tabell ges rekommenderade faktorer som kan användas för att räkna om mellan olika mått på humus

Humushalten har historiskt kvantifierats med olika mått på färg eller via bestämning av kemisk oxidation med kalium-permanganat. Under senare år (1995 och framåt) bestäms organiskt kol genom förbränning vid 680° C och därefter bestäms halten producerad koldioxid.

5.1 Metoder som bestämmer halten kol genom kemiska eller biologiska reaktioner

De två metoder som fortfarande används, nämligen COD (kemiskt syreförbrukning) och TOC (totalt organiskt kol), är beskrivna på Institutionen för vatten och miljö hemsida.⁸ Eftersom organiskt kol kan vara ett näringsämne för bakterier så försöker man även att bestämma mängd kol som kan brytas ner biologiskt. Det finns ett stort antal olika metoder (BDOC = biologiskt nedbrytbar DOC, AOC = assimilerbart OC). En överblick erhåller man i Page och Dillon.⁹ Bestämningar av nedbrytbart kol har inte ingått i GenoMembran projektet.

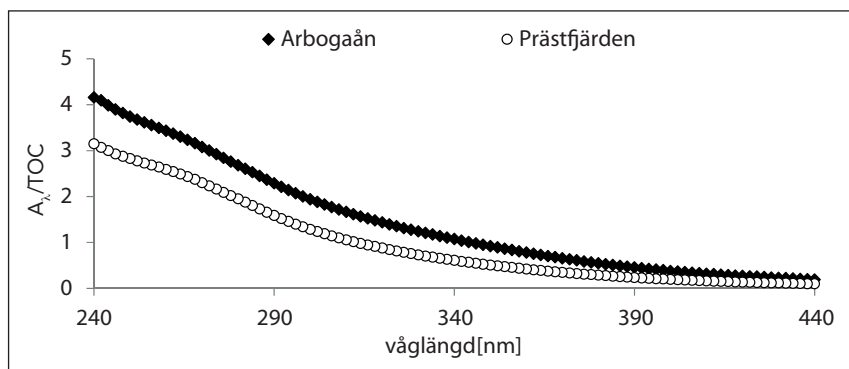
5.2 Metoder som baseras på optiska metoder

Eftersom den humus som lakas ut från marken varierar i sina optiska egenskaper så går det inte att överföra ett mått på färg till ett mått på oxidation eller till halten organiskt kol. Olika mått på kol i långa tidsserier kan ej heller jämföras eftersom mängden antropogena (människoskapade) källor av kol till ytvatten, från t.ex. pappersmassaindustrin och avloppsvatten, har varierat kraftigt över tiden. Under de senaste åren har dessa bidrag dock sjunkit i förhållandet till flöden av naturligt organiskt material. I Johannssen et al.⁽³⁷⁾ har man jämfört olika mått på kol från långa tidsserier i Mälaren.

Mätresultat med avseende på hur olika vatten absorberar olika våglängder (prov från Arbogaån och Prästfjärden i Mälaren) presenteras i Figur 5.1. Dessa två prover skiljer sig både med avseendet på andelen alloktont humus och halten löst järn. Provet från Arbogaån innehåller mycket högre andel alloktont humus och har ett SUVA värde på 3,6 (efter korrigering för halten av 540 ppb löst järn sjunker SUVA till 3,2) medan provet från Prästfjärden har ett SUVA värde på 2,7. Bidragen till färg från järn är större vid 420 nm. A_{420} i Arbogaån bestämdes till 0,27 och efter korrektion för järn sjunker A_{420} till runt 0,1 vilket är mycket nära värdet för Prästfjärden som bara har för-

⁸ <http://www.slu.se/vatten-miljo/vattenanalyser>

⁹ http://www.clw.csiro.au/publications/waterforahealthycountry/2007/wfhc_MeasurementBiodegradableFractionDissolvedOrganicMatter.pdf



Figur 5.1 Jämförelse mellan två absorbanskurvor för ett vattendrag som domineras av autoktont humus (Arbogaån) och ett sjövattnenprov från Mälaren (Prästfjärden). A_{λ}/TOC är absorbans per organiskt kol.

sumbara mängder löst järn (< 15 ppb). Dessa beräkningar förtydligar varför A_{254} är bättre för bestämning av humushalt än A_{420} . Har råvattnet halter av löst järn över 200 ppb bör man korrigera absorbansvärdena enligt⁽³⁸⁾ innan man beräknar SUVA. $A_{254} - 0,01 \cdot \text{Fe} = A_{254}^*$ och sedan $\text{SUVA} = A_{254}^* / \text{DOC}$ där halten järn (Fe) anges i mikrogram per liter (ppb). Värdena för A_{420} är så känsliga för halten löst järn att vi avråder från att använda A_{420} som ett mått på humus om halten löst järn överstiger 50 ppb (det systematiska mätfelet blir större än 5 %). För att underlätta jämförelsen mellan de olika vattenverken och uppmätta TOC-värden har dock en liten översikt sammanställts som visar hur man kan skatta halterna organiskt kol via de olika andra måtten på färg eller oxidation (Tabell 5.1). I många vattenverk bestäms halten totalt organiskt kol (TOC) medan man väljer att filtrera vattenprover med ett $0,45 \mu\text{m}$ membranfilter i forskningssammanhang som ger halten löst organiskt kol (DOC). Filtreringen avskiljer en del partikulärt kol som inte kommer från marken utan som oftast kan vara rester av döda vattenlevande organismer eller i vatten med höga halter av Al och Fe även oorganiska kolloider som har bundet organiskt material. Utifrån DOC kan den specifika absorbansen, d.v.s. färgen eller UV-absorbansen per gram kol

Tabell 5.1 Översikt över ett antal mått på humus och möjliga samband eller omräkningsfaktorer.

Parameter	Permanganattal	COD_{Mn} [mg/l]	Färgtal [mgPt/L]	A_{420} [5cm ⁻¹]	TOC [mg/l]	A_{254} [cm ⁻¹]
Permanganattal	1					
COD_{Mn}	3,95 ^A	1				
Färgtal			1	500 ^C		
Abs 420				1		
TOC		0,85 ^D		^B	1	23,8 ^F
Abs 254					0,042 ^F	1

Tabellen läses enligt följande princip t.ex. så motsvarar Färgtal $\approx 500 \times A_{420}$ (5 cm⁻¹).

^A <http://www.slu.se/sv/fakulteter/nl-fakulteten/om-fakulteten/institutioner/institutionen-for-vatten-och-miljo/laboratorier/vattenkemiska-laboratoriet/vattenkemiska-analysmetoder/kemisk-syreforbrukningcodpermanganatforbrukning-tal/>

^B Det finns inga bra samband mellan dessa två variabler.

^C <http://www.slu.se/sv/fakulteter/nl-fakulteten/om-fakulteten/institutioner/institutionen-for-vatten-och-miljo/laboratorier/vattenkemiska-laboratoriet/vattenkemiska-analysmetoder/absorbans/>

^D 37 för Mälarenvatten. Detta gäller förmodligen inte för andra vatten.

^E 41

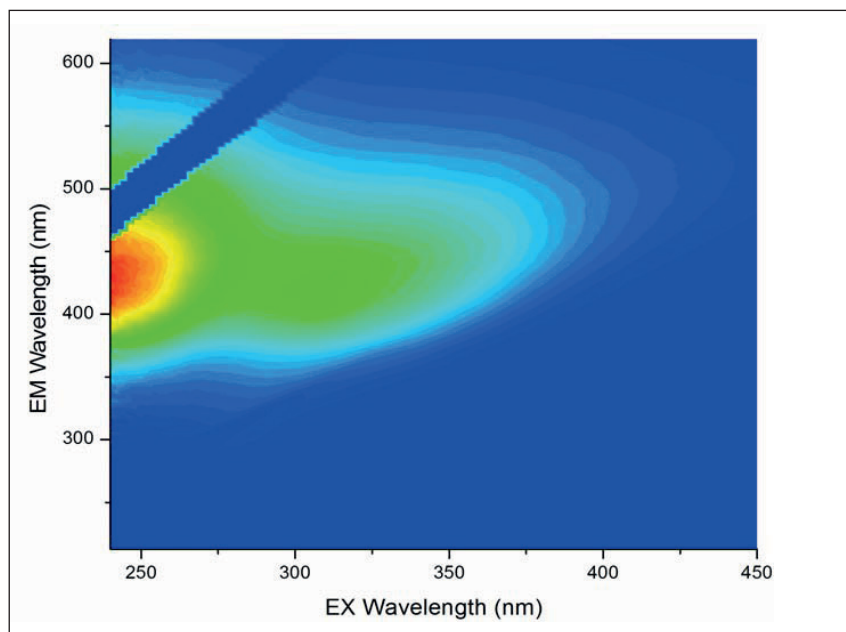
^F 42

beräknas. Detta värde ger ett bra mått på humuskaraktär och har används flitigt i samband med vattenberedningen för att skatta hur enkelt organiskt material kan avskiljas genom fällning.⁽³⁹⁾ Värden för SUVA varierar mellan 0,5 och 5,0 och med värden över 4 är det oftast enkelt att avskilja stora delar av humusen från vattnet genom fällning.⁽⁴⁰⁾ Den specifika färgen kan även beräknas för flera våglängder och kan således användas för att urskilja olika typer av humus.⁽⁴¹⁾ Dessa forskare har visat att halten TOC i sjöar kan beräknas om man har tillgång till A_{250} och A_{364} en felmarginal av runt 2 mg/l. ($\text{TOC} = 0,492 * A_{250} - 1,23 * A_{364} + 1,83$; $r^2 = 0,95$ $n = 0,976$).

5.3 Avancerade metoder som beskriver humuskaraktär

Fluorescens

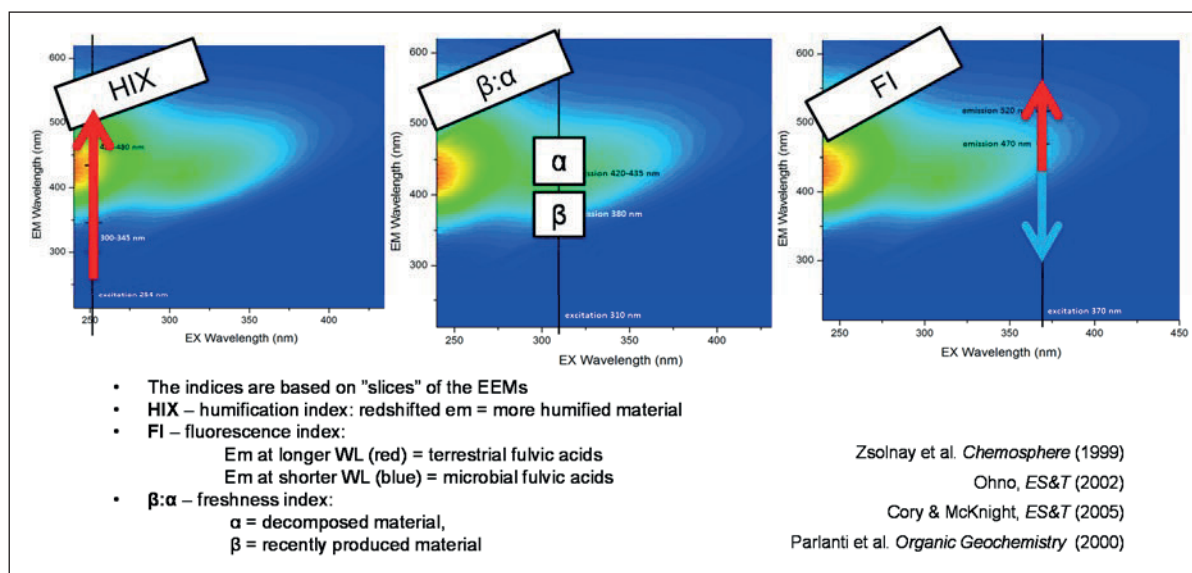
Precis som för absorbans-mätningar måste vattenprover alltid filtreras innan en fluorescensmätning kan genomföras, annars kan partiklar i provet bidra till ett felaktigt värde. Till skillnad från vanliga absorbans-mätningar, där man bara registrerar hur olika våglängder som provet utsätts för absorberas av ett vattenprov, registrerar man under fluorescensmätningen även intensiteten av våglängdsspektret av det ljuset som kastas tillbaka. Detta leder till en 3-D information där intensiteten uttrycks i form av färg och infallande (excitation = EX våglängd = wavelength) samt utgående (emission = EM våglängd = wavelength) våglängd ritas upp på x- och y-axel. Ljus av olika våglängder bär med sig olika mycket energi och kan därför excitera elektroner i de olika molekyलगrupperna hos NOM till högre energistillstånd. Fallor elektronerna tillbaka till sin ursprungliga konfiguration så frigörs ljus som



Figur 5.2 Exempel på ett fluorescencsspektrum (EEM-spektrum) där intensiteten av det tillbakakastade ljus (y-axel) som funktion av det infallande ljuset (x-axel) för ett typiskt ytvattenprov. Det blå området i övre delen av diagrammet är borttaget eftersom vattenmolekylerna stör signalen.

motsvarar energiskillnaden mellan den exiterande och den ursprungliga konfigurationen. Man räknar med att bara ett fåtal procent av alla molekylgrupper som absorberar det infallande ljus bidrar till fluorescensen. På grund av den höga precisionen av dagens optiska instrument räcker denna lilla andel dock för att kunna karakterisera NOM i vattenprover. Fluorescens påverkas av en rad olika faktorer så som temperatur, pH, halten av lösta metaller (järn, mangan, koppar och aluminium). Eftersom alla förekommande molekylära interaktioner inte är kända bör så många förhållanden som möjligt hållas konstanta när man jämför olika prover. Bestämningar som utförs i vattenverk där stora förändringar av järnhalt eller pH förekommer är således svåra att jämföra med varandra. Nedan redovisas ett diagram (Figur 5.2), vilket betecknas som EEM-spektra framöver, som visar ett typiskt spektrum för ett humusrikt ytvatten.

Under de senaste åren har man kunnat jämföra och identifiera olika regioner i diagrammen. Informationen som redovisas i Figur 5.3 sammanfattar de viktigaste parametrarna (HIX, $\beta:\alpha$ och FI) som används för att urskilja olika egenskaper hos proverna.

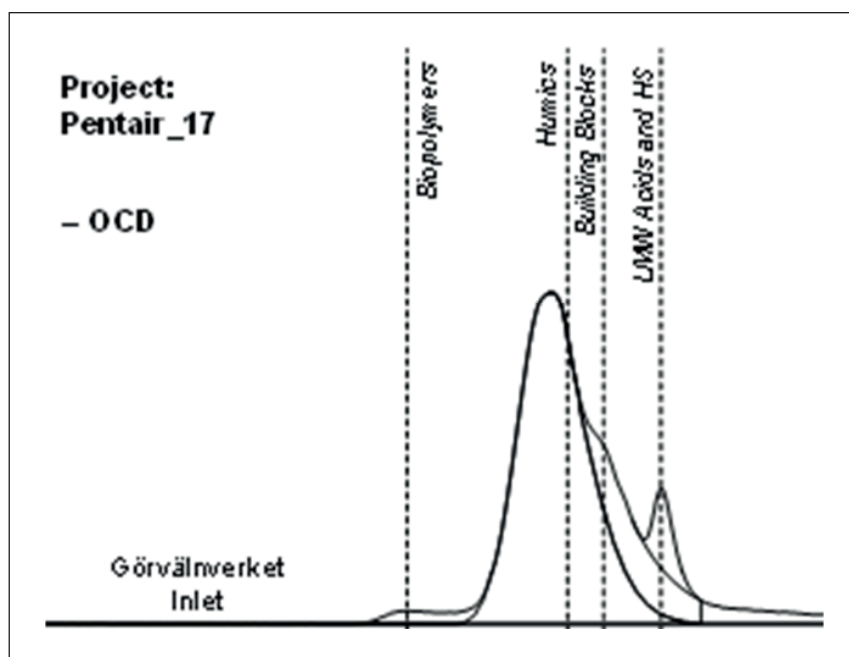


Figur 5.3 Förklaring i vilka områden de tre här använda fluorescensindex (HIX, $\beta:\alpha$ och FI) ligger i EEM-spektrat. Detaljerna är förklarade i de olika referenserna.

I projektet GenoMembran används alla tre parametrarna. Framöver kommer parametern β betecknas med FR (Freshness). Elin Lavonen har under sitt doktorandarbete på SLU tagit fram flera nya sätt att utvärdera EEM spektra. Detaljerna kan läsas i Elins Lavonens avhandling. Analystekniken tillämpades på ett stort antal prover. För ett mindre antal prover jämfördes även absoluta och relativa skillnaderna i EEM spektra. Denna sistnämnda mycket värdefulla teknik tillåter att olika vatten klassificeras enligt deras förmåga att flockas eller även renas med långsamsandfilter eller aktivkolfiter.

Vätskekromatografi av organiskt kväve och kol

Som nämnts ovan så har humusmolekylerna olika storlek och olika molekylgrupper knutna till sig. Detta kan användas för att separera ut olika fraktioner genom en avancerad kromatografisk teknik, LC-OCD ⁽⁴³⁾. Denna analys är mycket krävande och dyr men ger en värdefull bild av fördelning av olika typer av fraktioner inom vattenprovet. För denna rapport är biopolymerer ("biopolymers" = nedbrytningsprodukter av organismer), humus ("humics" = humic substances), humusfragment ("building blocks") och lågmolekylära syror ("LMW acids and HS") av intresse. De olika fraktionerna separeras med hjälp av vätskekromatografi över tid, i Figur 5.4 visas ett kromatogram. Den första fraktionen som har störst molekylvikt, är mest hydrofob ("biopolymeres"), därefter kommer humusämnena, följt till sist av de små organiska syrorna. Under GenoMembranprojektet var detta den enda metoden som kunde kvantifiera hur membranfiltrering, flockning samt fällning påverkade sammansättningen i det organiska materialets molekylstorlek.



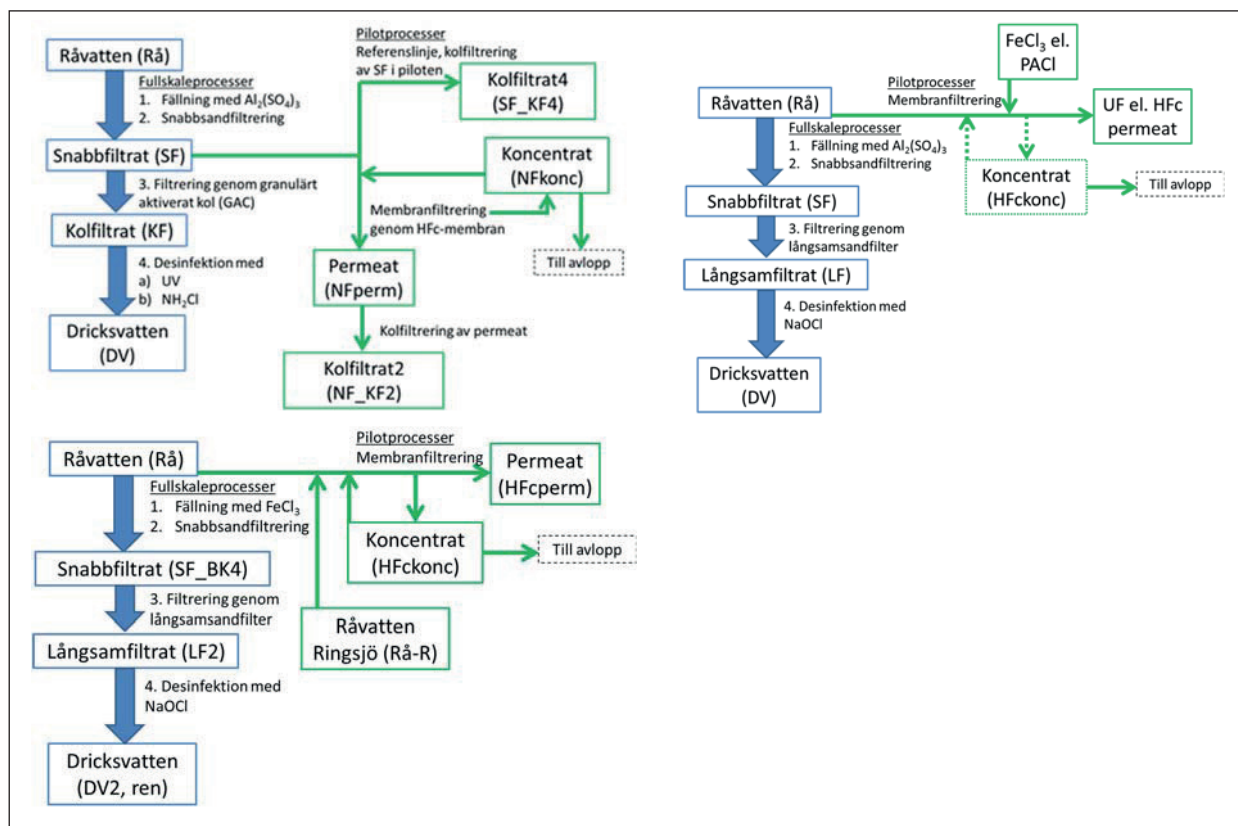
Figur 5.4 Exempel på ett LC-OCD resultat för ett råvatten från Görvälverket. Mängd löst kol läses av på y-axeln som funktion av elutionstid på kolonnen på x-axeln. Olika långa elutionstider orsakas av olika egenskaper, bland annat storlek.

6 Resultat från membranförsöken i GenoMembran projektet

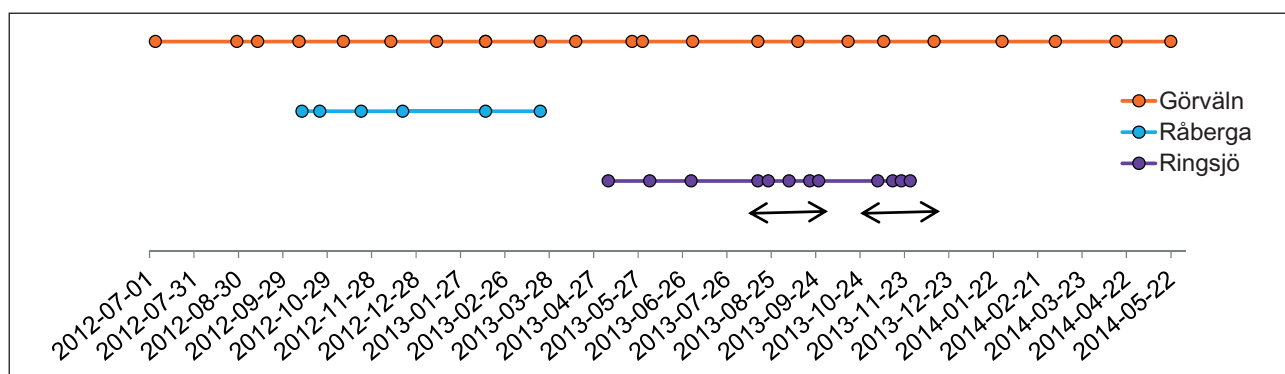
I detta kapitel ges en överblick över de viktigaste resultaten från GenoMembran projektet

I följande text kommer resultat från olika försök rapporteras. Som det beskrivs ovan så skiljer sig råvatten åt i olika ytvatten och vattenverk. Resultaten från ett vattenverk kan således inte generaliseras så att det gäller alla vattenverk. För att kunna jämföra organiskt material från olika vattenverk så jämför vi olika mått på humuskaraktär (se Tabell 6.2). Först presenteras en översikt de olika processer och försöksdelarna för de vattenverk som ingår i projektet i Figur 6.1. Därefter presenteras provtagningstillfällena för den undersökta perioden i Figur 6.2. I Figur 6.2 framgår att provtagningen och försöksperioden vid Görvålnverket har varit mer kontinuerlig och pågått längre sammanhängande tid än för Ringsjöverket och Råberga. Anledningen är att de olika försöksanläggningarna har varit olika tillgängliga i projektet.

6.1 Tillgängliga vattenverksdata

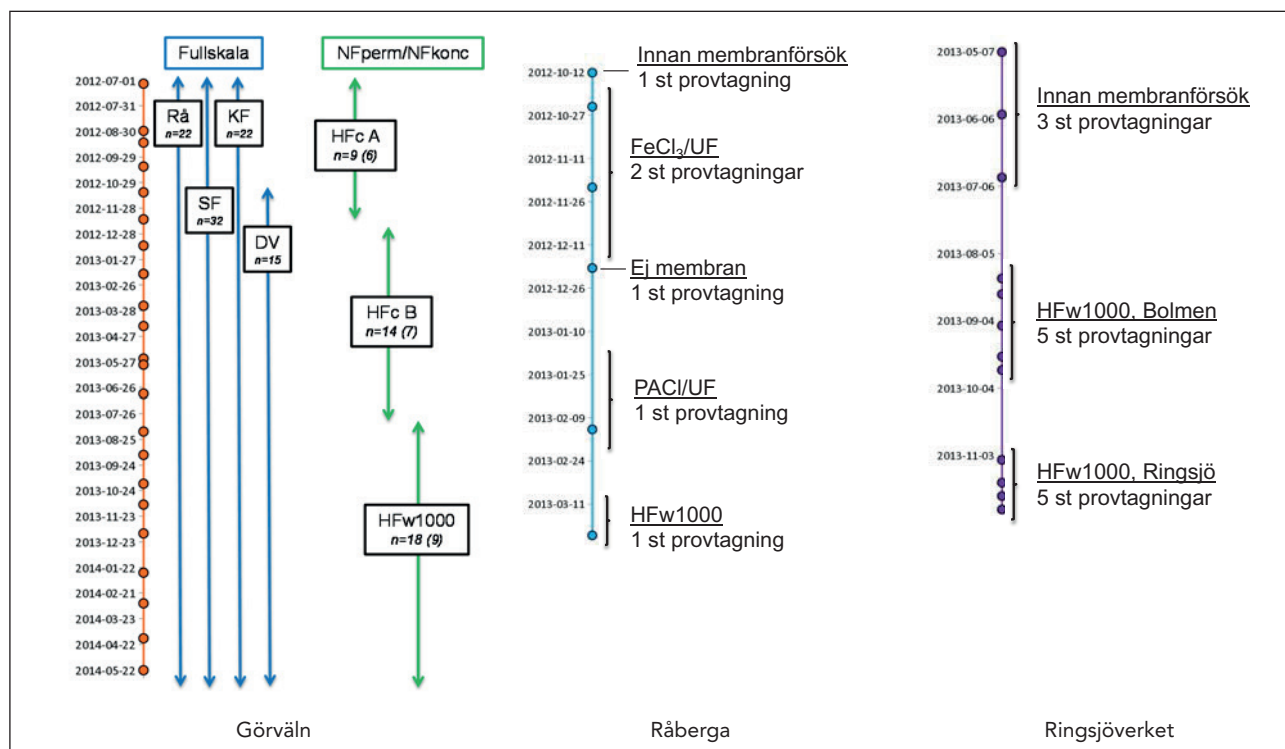


Figur 6.1 En översikt av vattenverk som ingick i GenoMembranprojektet och vilka processteg som prov togs under projektets gång. Överst till vänster Görvålnverket, nederst Ringsjöverket och till höger Råberga. Inkommande vatten till Görvålnverket togs från Snabbfiltrat i Fullskalan.



Figur 6.2 Översikt över provtagningar inom projektet på de tre vattenverken Görväln, Råberga och Ringsjöverket. Pilarna nederst markerar försökstider av HF-C membran vid Ringsjöverket med vatten från den ordinarie vattentäkten Bolmen respektive reservvattentäkten Ringsjön.

Under projektets gång har olika typer av membran testats vid olika tidpunkter vilket presenteras mer utförligt i Figur 6.3. Resultaten från försöken med de två första membrantyperna som testades i Görvälverket redovisas inte i denna rapport, för dessa resultat hänvisas till ⁽¹⁹⁾.



Figur 6.3 Tidsskala för de olika försöken, typen av membran i de olika vattenverken. Membranerna HFc A, HFc B och HFW1000 är olika versioner av samma typ av membran. HFW1000 är den slutgiltiga kommersiella versionen som visade bäst resultat. Samma membran kom till användning i Bolmen och Ringsjön.

Membran (HFc A, HFc B och HFW1000) användes i olika beredningssteg i de olika vattenverken. Både ultra- så väl som nanofilter testades (Tabell 3). Resultaten från HFc-A och HFc-B antyder att dessa två membrantyper inte levererade den önskade effekten. I texten kommer de olika resultaten kopplas till vattenverk genom respektive kod. Resultaten från Görvälverket kommer således kodas med Gö, Råberga med Rå. För Ringsjöverket

så används beteckningen RiB för den ordinarie vattentäkten Bolmen som använts i fullskala och pilotskala under projektets gång. För Ringsjöverkets reservvattentäkt Ringsjön, som i projektet endast testats i membranpilotanläggningen, används beteckningen RiR. En sammanställning av de olika vattentyperna, membrantyp och syftet med dem samt koder visas i Tabell 6.1.

Tabell 6.1 Översikt över syften och användning av olika membrantekniker i de olika vattenverken. Barriär står för önskad barriärfunktion i Stångån där det tidvis kan förekommer förhöjd biologisk aktivitet i råvatten. Humus står för önskad borttagning av humusämnen.

Vattenverk	Vattentyp	Typ	Beteckning	Syfte	Koder
Råberga i Linköping	Ytvatten från en å (Stångån)	UF	Aquaflex	Barriär	Råb
Görvälverket i norra Stockholm	Ytvatten från en sjö (Mälaren)	NF	HFW1000	Humus	Gö
Ringsjöverket utanför Lund	Ytvatten från Bolmen	NF	HFW1000	Humus	RiB
	Ytvatten från Ringsjön	NF	HFW1000	Humus	RiR

I Tabell 6.2 visas en sammanställning av de olika råvattnens humuskaraktär. Medianvärden för halten löst organiskt kol, absorbans mätt vid 254 nm, SUVA och de tre beräknade fluorescensindikatorerna (HIX, $FR = \beta/\alpha$ och FI) i de olika vattenverken och alla undersökta process-steg är införda i appendix. Vattnet från Bolmen är mest alloktont (högst SUVA och lägst FI och FR). Det finns inga signifikanta skillnader mellan löst (DOC) och totalt organiskt kol (TOC) under mätperioden.

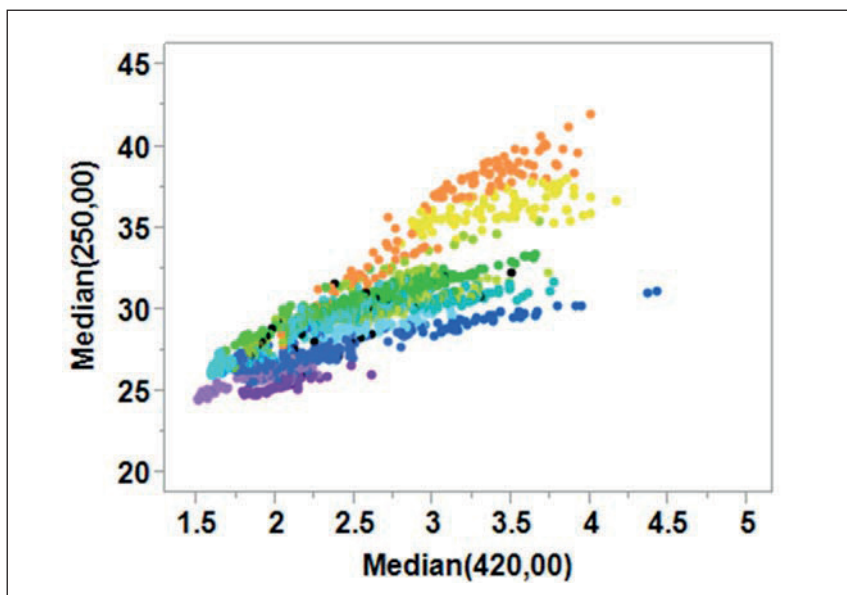
Tabell 6.2 Antal prov och genomsnittliga mått (medianvärde) på humuskaraktär i råvattnen av de olika vattenverken.

Provbeteckning	Antal	DOC	TOC	SUVA	HIX	FR	FI
Råb-rå	7	9,3	9,5	2,8	0,92	0,62	1,47
RiB-rå	8	9,6	10,0	4,0	0,93	0,51	1,39
RiR-rå	4	11,5	11,3	3,7	0,92	0,50	1,41
Gö-rå	23	9,5	9,4	2,9	0,92	0,61	1,48

Absorbansdata av online dataloggern i Görvälverket

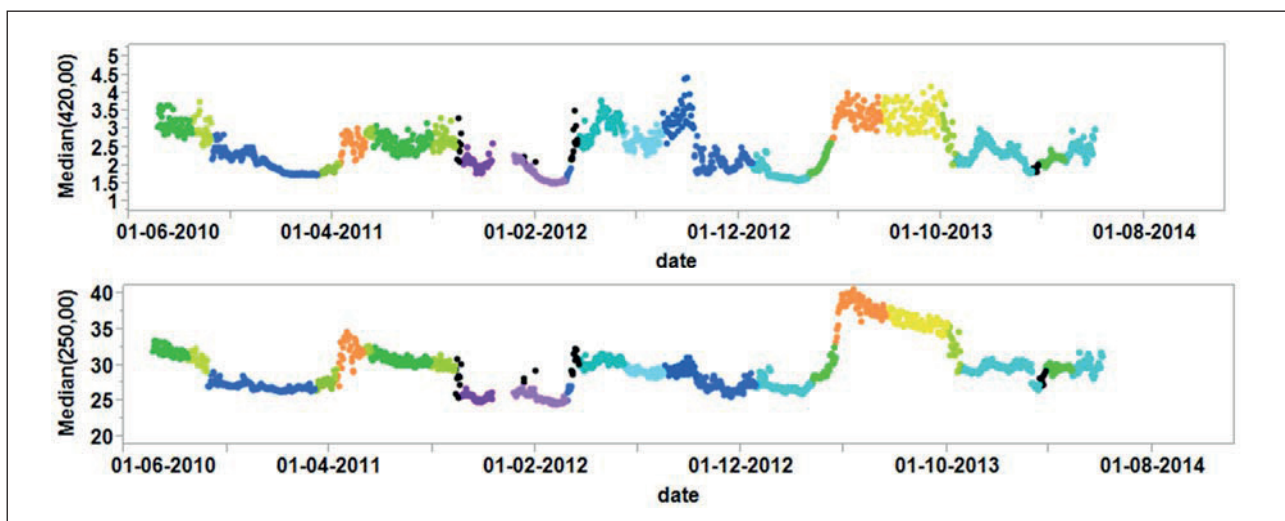
I Görvälverket installerades en online absorbansspektrometer (S:can) som analyserade absorbans mellan 230 och 650 nm i inkommande råvatten i en 4 cm flödeskyvett. Till skillnad från tidigare perioder då man använde sig av utgående turbiditet efter sandfilter (SF) användes absorbansdata för att optimera doseringen i fällningsteget.

Hela tidsseriern av absorbansdata kan grovt delas upp i två grupper. Råvatten med relativt låg absorbans i UV (A_{254}) och råvatten med mycket högre A_{254} (se Figur 6.4 och 6.5). Dessa två typer av vatten återspeglar förmodligen DOC med mera alloktont karaktär (gul till orange) med högre absorbans respektive DOC med mera autoktont karaktär (färglagd från violet till ljusgrön) med lägre absorbans. Det alloktont lättfällbara vatten är typiskt för vårperioden när isen bryter upp och mera alloktont vatten transporteras från både Ekoln och den västra delen av Mälaren. Variationer i absorbans vid dessa två våglängder över tiden kan således användas för att skatta fällbarheten av vattnet under olika årstider. Färgläggning av



Figur 6.4 Samband mellan absorbans vid två olika våglängder (420 nm på x-axeln) mot absorbans vid 250 nm (y-axeln) för råvatten i Görvälnverket.

punkterna i båda figurer baseras inte på statistiska skillnader utan ska bara åskådliggöra hur man möjligen kan urskilja olika typer av vatten genom att jämföra sambanden mellan A_{254} och A_{420} . Kvantitativa bedömningar kräver en utvärdering som kopplar skillnader i färg till fällning.

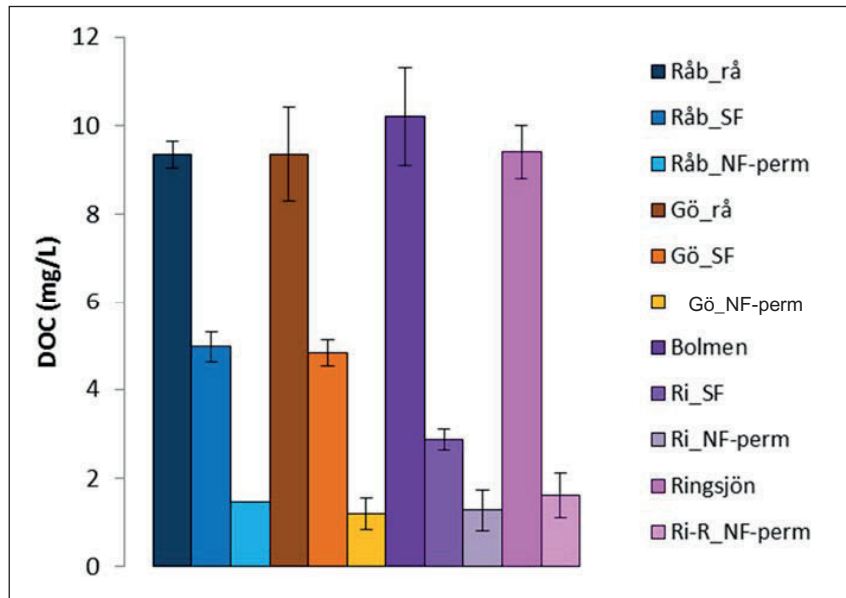


Figur 6.5 Tidsserier av absorbans för två olika våglängder (420nm överst och 250nm nederst) som funktion av tid. De olika färgerna symboliserar ungefär samma samband mellan dessa två absorbansmått (samma ursprungsdata som i Figur 6.4).

6.2 Jämförelse av tidsserier av avskiljning av löst organiskt kol

Löst organiskt kol (DOC) mättes i rå- och processvatten i de olika vattenverken. En översikt över erhållna medelvärden ger en överblick över de olika förhållandena både i rå och utgående vatten. Medan ingående DOC vär-

den är jämförbara mellan vattenverken så urskiljer sig DOC efter de olika processtegen. DOC efter snabbfiltrering (SF) är högst i Görvålverket och lägst i Bolmen i enlighet med SUVA och FR. Det ska läggas till att Ringsjöverket använder järn för fällning som är mera effektiv än aluminium vilket används i Görvålverket. Egna labbskaleförsök ⁽⁴⁴⁾ tyder på att Bolmen även fällt bättre än övriga råvatten med aluminium.



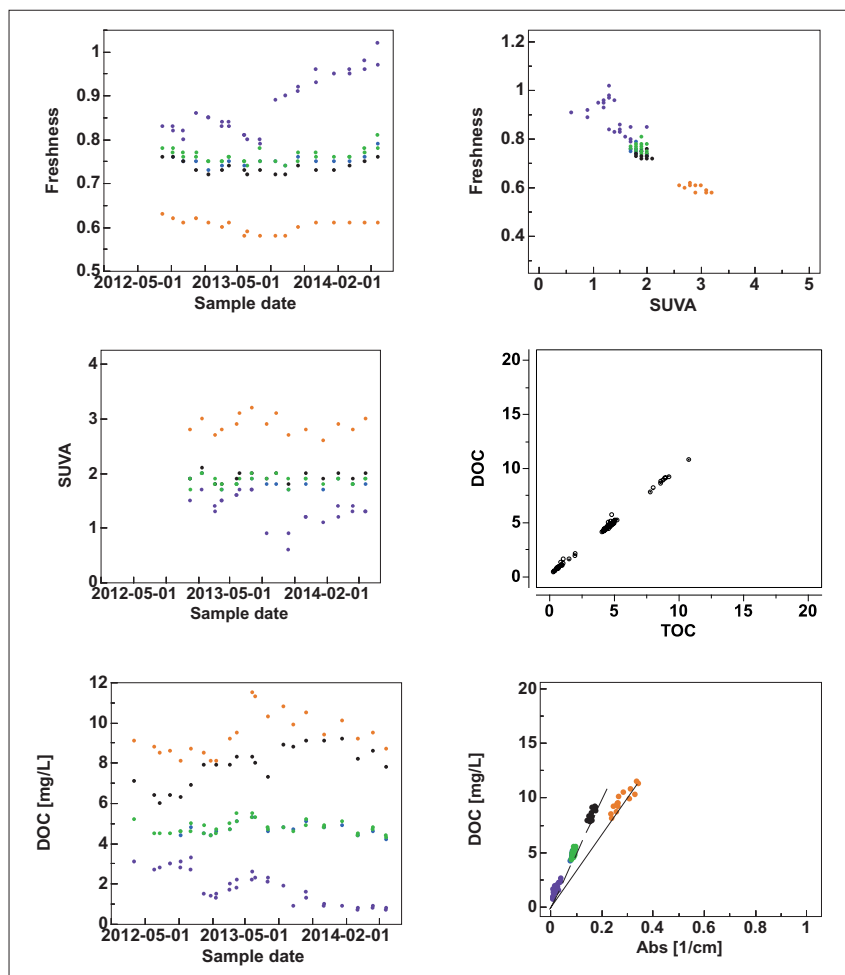
Figur 6.6 Översikt över förändringar av DOC i de olika vattenverken och de olika processtegen. Skillnader i borttagning av DOC genom fällning är tydlig medan permeatkonzentration varierar mindre

För alla testade vatten (Stångån, Mälaren, Bolmen och Ringsjön) erhöles med HFW1000 värden under 2 mg/l DOC (se Figur 6.6). Resultaten från membranförsöken tyder på att den relativa borttagningen av humus med nanofiltrering är mer lik mellan vattenverken än vad fällningen är. Nanofiltrering är mindre selektiv mot alloktont material och leder till en effektiv borttagning av ett större spektra av föreningar. Till skillnad mot fällning, där nästan bara humusämnen och biopolymerer tas bort, så ser man en tydlig minskning av humusfragment i permeatet från Görvålverket. För Ringsjön och Bolmen är avskiljningen av DOC med HFW1000 mindre stabilt över tiden (mellan 78–90 % av råvattnets DOC tas bort) än i Görvålverket (80–85 %) där inte råvatten utan fullskala sandfilter användes som matarvatten. Under försöksperioden hade Ringsjön hade även en något lägre (83 %) avskiljning än Bolmen (90 %).

I följande textavsnitt användes en färgkodning för de olika processtegen: Råvatten (orange) Sandfilter (grön) och färdigt dricksvatten (blå), membranfiltrat (violet) alla andra processteg (svart). Resultaten för Görvålverket visas i Figur 6.7, Råberga i Figur 6.8 och Ringsjöverket i Figur 6.9.

Görvälnverket

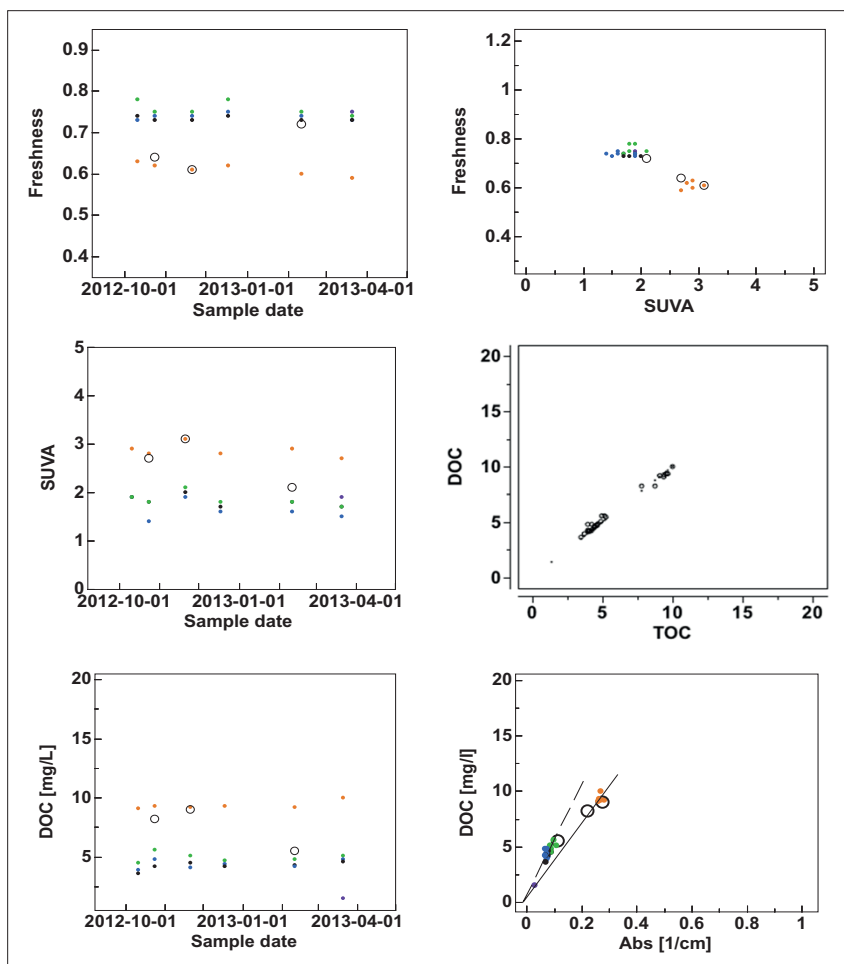
I Figur 6.7 presenteras ett antal parametrar som mätts för olika behandlingar av Mälarens vatten. I de flesta figurerna syns det tydligt att råvattnet är annorlunda jämfört med efter de olika behandlingarna. Det framgår även att variationer i råvattnet under provtagningsperioden leder till motsvarande variationer efter beredningen, t.ex. freshness och DOC. Detta gäller dock inte för alla mätparametrar då SUVA blir mer konstant efter beredningen i vattenverket även om råvattnet varierar.



Figur 6.7 Syntesfigurer av mätvärden från Görvälnverket. Freshness (FR), SUVA och DOC som funktion av tid (till vänster) och samband mellan SUVA, och freshness (FR), DOC och TOC samt A_{254} och DOC (till höger).

Försök i Råberga

I figur 6.8 finns ett antal parametrar från Råberga vattenverk sammanställda. Även här syns att råvattnet avviker tydligt i flera mätparametrar i jämförelse med inkommande råvatten. För detta vatten finns det betydligt färre mätpunkter än från Görvälnverket vilket gör det svårare att säga något om hur variationen i råvattnet påverkar resultatet från beredningsprocesserna. Eventuellt kan det dock vara så att råvattnets variation i SUVA syns även efter behandlingen vilket det inte gjorde på Görvälnverket. Försöken med UF är vitmarkerade cirklar.

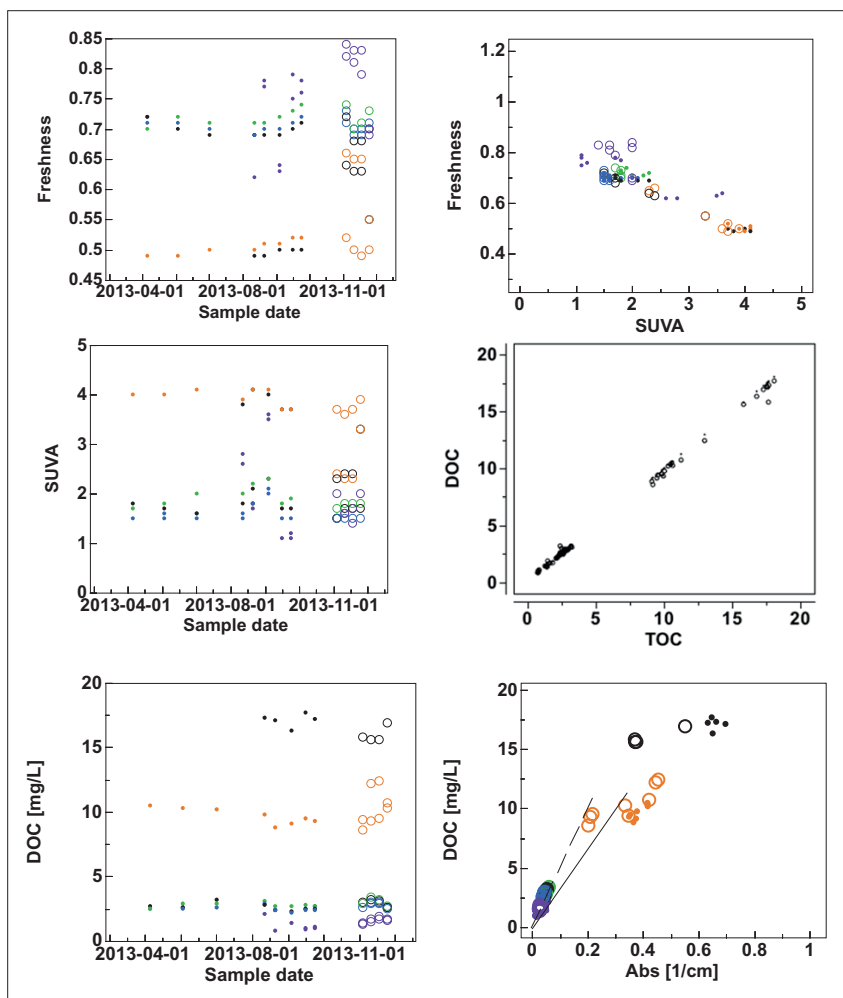


Figur 6.8 Syntesfigurer av mätvärden från Råberga vattenverk. Freshness (FR), SUVA och DOC som funktion av tid (till vänster) och samband mellan SUVA, och freshness (FR), DOC och TOC samt A_{254} och DOC (till höger).

Försök i Ringsjöverket

Motsvarande sammanställning av grafiska presentationer som för de övriga vattenverken presenteras för Ringsjöverket i Figur 6.9.

Värt att notera är att råvattnet i normalfallet hämtas i sjön Bolmen och leds i en åtta mil lång tunnel från Småland till Skåne. Därför är det värden från Bolmenvatten som redovisas i graferna. På samma sätt som för övriga vattenverk är skillnaden mellan råvatten och berett vatten tydlig. För Ringsjöverkets del verkar det dock som om vissa förändringar i råvattnet slår igenom även efter beredning medan andra inte gör det.



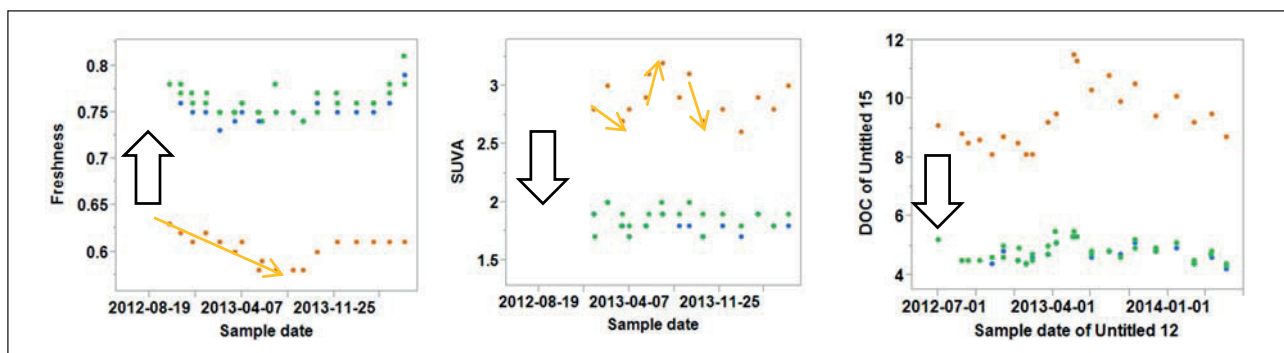
Figur 6.9 Syntesfigurer av mätvärden från Ringsjöverket. Freshness (FR), SUVA och DOC som funktion av tid (till vänster) och samband mellan SUVA, och freshness (FR), DOC och TOC samt A254 och DOC (till höger). Försöken med UF är vitmarkerade cirklar.

6.3 Likheter och olikheter

Som nämnts tidigare så kan DOC och TOC inte urskiljas i de olika vattenverken. Ingående vatten har således redan låga halter av partikulärt kol. Detta resultat var oväntat. Skulle detta även gälla för längre observationsperioder så kan ett urval av två eller tre absorbansvärden användas för att skatta TOC i ingående vatten. Resultaten från online-doseringen i Görvälnverket styrker detta då styrning via spektrofotometriska analyser blir svårare om partiklar stör mätningen.

De olika parametrarna freshness (FR), SUVA och DOC för Görvälnverket presenteras i Figur 6.10. I råvattnet uppvisar parametern freshness en tydlig tidstrend vilket inte syns i parametern SUVA som hoppar betydligt mer upp och ner. Parametern DOC är inte lika spretig som SUVA men visar heller inte lika tydlig tidstrend som FR.

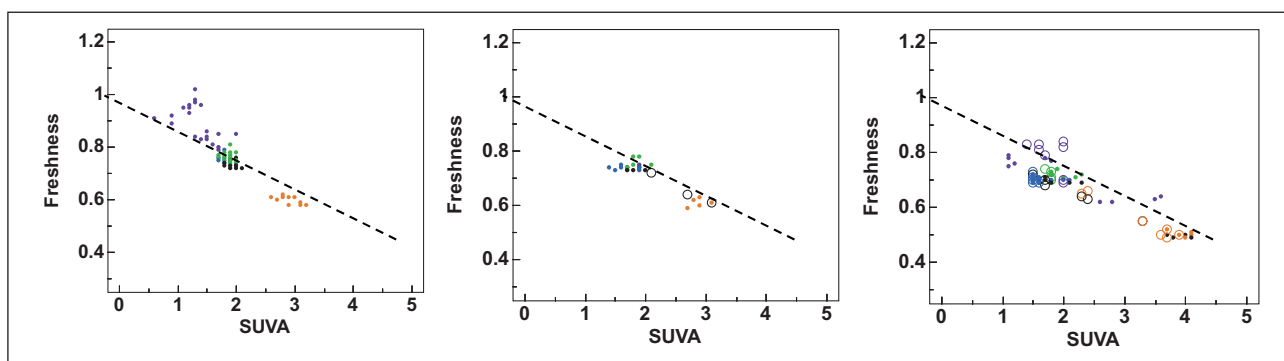
Sambanden mellan FR och SUVA (Figur 6.11) verka vara systematiska då det är stora likheter mellan de tre vattenverkens ordinarie råvatten vilket tyder på att andel alloktont DOC hänger ihop med parametern freshness (FR). I samtliga fall är Råvattnet mer alloktont än det behandlade vattnet



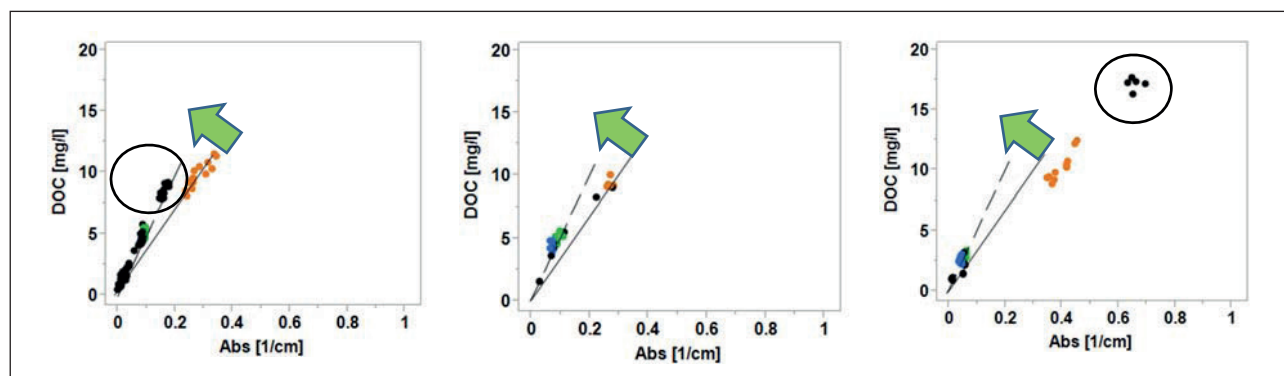
Figur 6.10 Tidsserier av Freshness (FR), SUVA och DOC i Görvälnverket. De svarta pilarna indikerar hur parametrarna ändras från råvatten (brun) till sandfilter (grön) och dricksvatten (blå). Den gula pilen visar att freshness (FR) har en tydlig tidstrend medan SUVA varierar upp och ner under samma period.

och under behandlingen ökar värdet för freshness. Spridningen av data i Görvälnverket orsakas delvis av de låga DOC halterna efter NF. Detta diskuteras även lite senare i texten.

I de andra vattenverken verkar ungefär samma samband som för Görvälnverket gälla, se Figur 6.12 ($\text{TOC} = 0,5 \pm 0,1 + 49 \pm 0,6 \cdot A_{254}$, $R^2 = 0,98$ n)



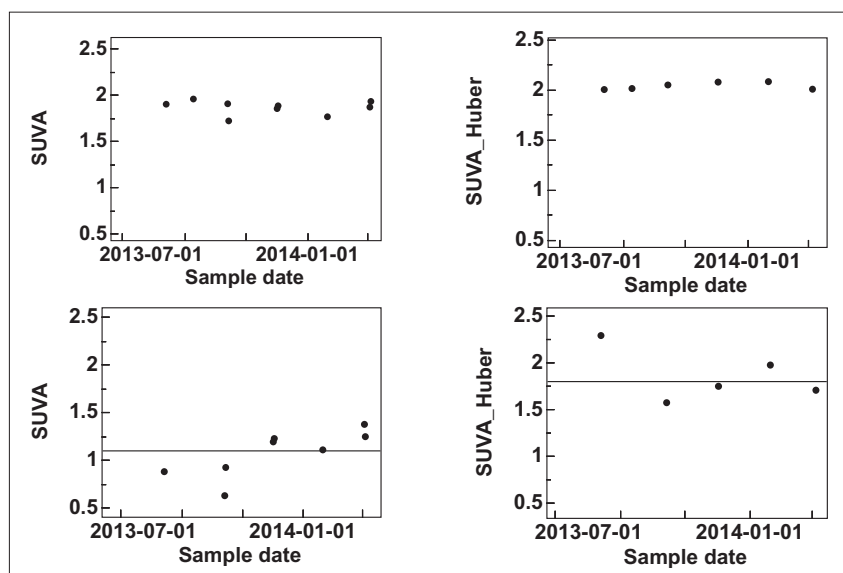
Figur 6.11 Samband mellan freshness (FR) och SUVA i de tre vattenverken (Görvälnverket, Råberga och Ringsjöverket från vänster till höger). Den streckade linjen sträcker sig ungefär mellan två kända extremvärden (alloktont humus höga SUVA = 5 och låg freshness (FR) = 0,4 samt autoktont humus med låg SUVA = 1 och freshness (FR) = 0,9).



Figur 6.12 Samband mellan absorbans vid 254nm (x-axel) och DOC i de tre olika vattenverken (Görvälnverket, Råberga och Ringsjöverket från vänster till höger). (Den genomgående linjen visar sambanden mellan A_{254} och DOC i råvatten för Görvälnverket medan den streckade linjen visar sambanden efter fällningen för samma vattenverk. Den gröna pilen visar lutningsförändringen från råvattenlinjen till linjen för behandlat vatten. Punkterna i cirkelarna representerar membranretentat (I Görvälnverket ligger membranretentat punkter nedanför Råvattnet eftersom NF användes efter fullskale sandfilter).

= 98, RMSE = 0,3 ppm). Sambanden antyder att fällda vatten har SUVA värden mellan 1,8 och 2,2 i enlighet med Figur 6.7, Figur 6.8 och Figur 6.9. Proverna som ligger i de svarta cirkelarna är prover från membranretentat. Retentatets mätvärden för DOC ligger på samma DOC-absorbans (A_{254}) kurva som ingående vatten. Detta och andra resultat tyder på att nanofiltrering är mycket mindre selektiv än fällning när det gäller borttagning av färg.

Absorbansvärden i ovanstående figur är inte korregerat för järn. I Görvälnverket ligger järnhalt dock alltid under 30 ppb. Den höga absorbansen i Ring-sjöverket kan möjligen bero på att järnhalten ligger över 300 ppb. Vid fällning sker en selektiv borttagning av absorbans (A_{254}) som leder till ett förändrat samband mellan A_{254} och DOC efter fällningen (grön pil). Den efterföljande nanofiltreringen förändrar inte sambanden nämnvärt. Det sker ingen vidare selektiv borttagning av färg. För att kunna konstatera detta använde vi oss av de högupplösande data från LC-OCD. Nedan redovisas beräknad SUVA via DOC och absorbans samt SUVA via LC-OCD och absorbans. De översta två graferna i Figur 6.13 visar SUVA i vattnet utgående från sandfilter och de två därunder SUVA i utgående NF permeat. Inga skillnader i SUVA syns efter SF men SUVA värden efter NF skiljer sig signifikant.



Figur 6.13 SUVA som funktion av tid för både koagulation (SF överst) och nanofiltrering (NF nederst) baserad på DOC värden från SLU (SUVA) och DOC värden bestämd med LC-OCD (SUVA-Huber) från Görvälnverket.

Orsaken till de observerade skillnaderna i SUVA är den stora effekten på SUVA-värdet som små skillnader i DOC kan orsaka. Medan LC-OCD bestämde DOC efter NF till i genomsnitt 0,62 ppm så ger den vanliga DOC mätningen värden på 0,86 ppm och en genomsnittlig absorbans på 0,011 (SUVA-DOC = 1,3 resp. SUVA-Huber = 1,8). Detta förklarar även en del av den observerade spridningen i Figur 6.11.

Beräkningar av SUVA för prover med DOC under 2 mg/l är inte pålitliga (rel. fel > 15 %) om precisionen av DOC ligger runt 0,3 mg/l. Precision i LC-OCD ligger under 0,05 mg/l medan precisionen för en vanlig DOC mätning ligger mellan 0,2–0,4 mg/l). Detta förklarar skillnaderna i resultat

och är anledningen till att SUVA beräknat utifrån LC-OCD resultatet ger mindre spridning och därmed tydligare samband.

Under beredningen avskiljs specifika molekylgrupper som påverkar de spektroskopiska egenskaperna absorptions och fluorescens. En stor förändring av vattnets fluorescens under beredningens gång indikerar att råvattnet är heterogent. Olika beredningssteg är olika selektiva i sin avskiljning och med ett heterogent vatten från början så förändras sammansättningen på de organiska materialet mer under behandlingen. Förändringen i sammansättning blir extra stor om avskiljningen dessutom är mer selektiv. Om vattnet å andra sidan domineras kraftigt av en viss typ av molekyler, dvs. är mer homogent, och att just dessa avskiljs effektivt i beredningen så blir förändringen betydligt mindre. Fluorescensindikatorerna FI och Freshness (FR) samvarierar och båda ökar under beredningen medan HIX oftast sjunker under beredningen (Figur 6.14). FR är den mest känsliga parameter av de tre indikatorerna som beräknats då den visar en tydlig variation mellan olika beredningssteg. Noterbart är att HIX ändras mycket lite vid nanofiltrering av Ringsjövatten.

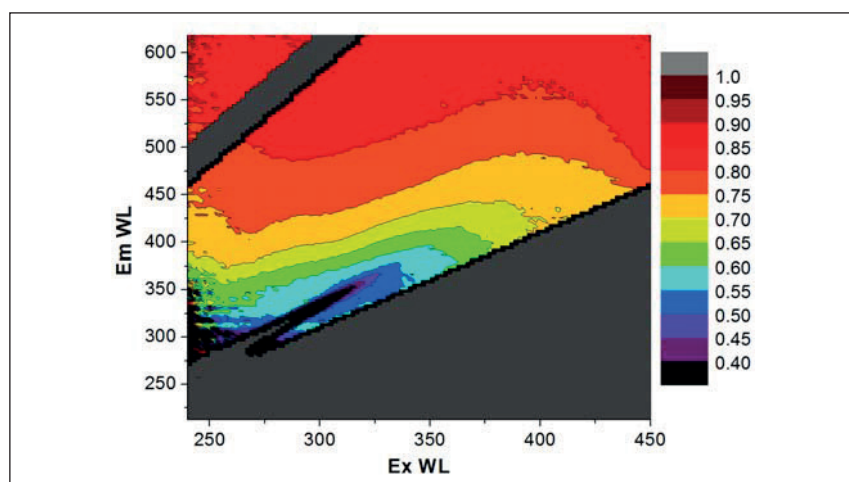
De största relativa förändringarna uppträder i Görvälnverket vilket tyder på att Mälarens vatten är mest heterogent av de fyra testade vattnen.

I alla vattenverk så ser man att koagulation (fällning) är selektiv mot alloktont material (FR stiger) medan autoktont DOC anrikas. Nanofiltrering lyckas ta bort mer alloktont DOC än vad fällningen gör. Resultaten från en serie av mätningar där fiberbrott upptäcktes visar att borttagningen av det alloktont materialet är mindre selektiv än när membranet är intakt. Detta kan möjligen användas för att upptäcka fiberbrott.

6.4 Differentiella EEMS

Fluorescensdata kan utvärderas på ett mera detaljerat sätt genom att analysera skillnader i hela spektrat istället för bara i vissa områden.

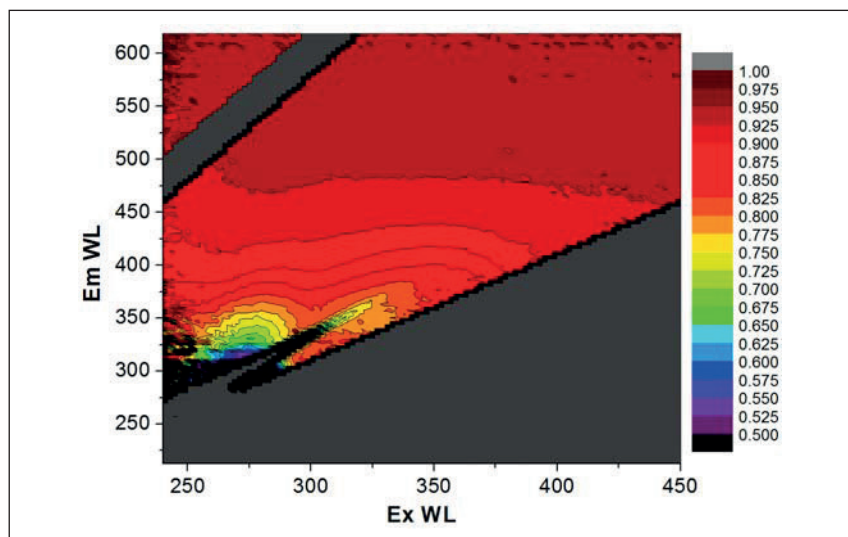
Skillnader i spektrat kan analyseras så att det blir tydligare i vilka absorptionsområden de största skillnaderna uppträder efter ett visst beredningssteg. I Figur 6.15 redovisas vilken andel av fluorescerande ämnen som tas bort under fällningen av Bolmenvatten i Ringsjöverket. Röda färger tyder



Figur 6.14 Andel (%) borttagen FDOM under flockning/fällning i Ringsjöverket (provdatum 2013-09-16).

på en effektiv borttagning medan blåa färger tyder på en mindre effektiv borttagning. Den mindre effektiva borttagningen i vänstra nedre hörnet tyder på att autoktont kol tas bort sämre än alloktont kol (övre röda delen).

Samma typ av analyser kan genomföras för nanofiltrering och resultaten visar då att NF är mycket mindre selektiv än fällning. Detta visas då membranen tar bort mer alloktont kol än fällningen vilket visas med större röda områden med hög borttagning för NF i Figur 6.15 än för SF i Figur 6.14. Små mängder autoktont kol avskiljs sämre än alloktont material. Det styrks av de högre freshness värden efter nanofiltrering i både Görvålnverket och Ringsjöverket.

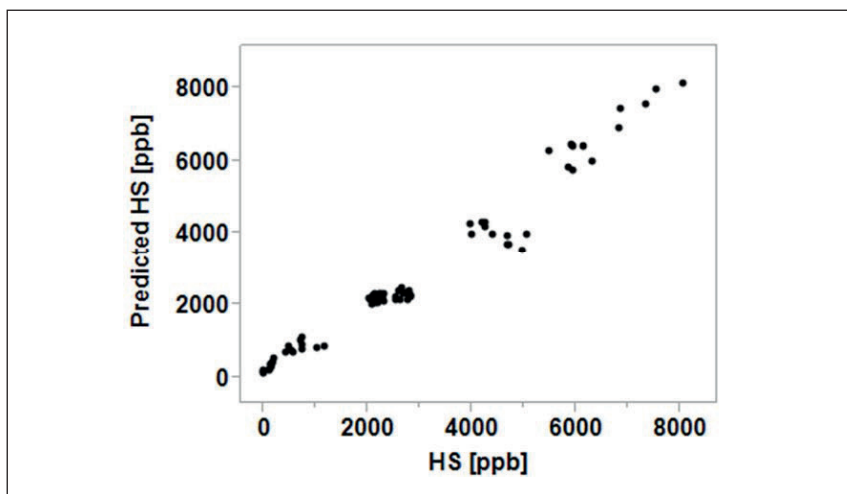


Figur 6.15 Andel (%) borttagen FDOM vid nanofiltrering med HFW1000 membran i Ringsjöverket (provdatum 2013-09-16 precis efter CIP som är en kemisk rengöring av membranen)

I framtiden skulle det vara mycket intressant att vidareutveckla denna teknik för att kunna jämföra olika vattenverk och olika årsvariationer med avseendet på borttagning av alloktont respektive autoktont kol.

6.5 Vätskekromatografisk analys av löst organiskt kol (LC-OCD)

Nedan beskrivs några få utvalda resultat från LC-OCD analysen som gjordes i Görvålnverket. Ett större antal prover analyserades med LC-OCD. Fler detaljerade resultat kommer att presenteras i vetenskapliga arbeten framöver. Ett mycket intressant resultat tyder på att A_{254} och mängden humussubstanser är linjärt korrelerade under hela beredningen (Figur 6.16). Istället för att utföra många LC-OCD analyser kan vattenverksspecifika samband mellan A_{254} och humussubstanser etableras och därefter behöver endast A_{254} mätas. Detta görs redan i en del vattenverk i Sverige men sambandet ovan gör att fler vattenverk sannolikt skulle ha stor nytta av regelbunden kontroll av A_{254} .



Figur 6.16 Samband and mellan uppmätta halter humus-substanser (HS) [ppb] enligt LC-OCD och via A_{254} modellberäknade humussubstanser (predicted HS) [ppb] för alla prover från Görvälnverket.

7 Slutsatser

- Absorbans har använts sedan länge för att få ett mått på humushalten i vatten. I enlighet med tidigare studier fastslås att mätvärden vid enbart en våglängd (t.ex. $Pt_{färg}$, 436 nm etc.) inte ger ett bra mått på totalhalten organiskt kol. Särskilt halten löst järn påverkar A_{254} och kan även leda till missvisande resultat för A_{420} . Absorbansmätningar vid minst två, helst tre, olika våglängder (254, 335 och 420 nm) ger en bra skattning av halten organiskt kol vid konstanta järnhalter. Däröver tillförs värdefull information om både flockbarheten och förändring av karaktären hos humus.
- Utöver den relativa fördelningen av humus (autoktont och alloktont) så påverkas absorbansen även av pH, höga halter av nitrat och halten järn.
- Användning av absorbansspektra som täcker hela våglängdsområdet (230–500 nm) ger den bästa möjliga informationen om både fluktuationer av organiskt kol och turbiditet. Det finns en stor potential för optimering av processtyrning genom online mätningar både i stora och små vattenverk med hjälp av sådana absorbansmätningar. Kunskapen om hur detta ska göras bör dock samlas ihop och systematiseras.
- Skillnader mellan löst organiskt kol (DOC) och totalt organiskt kol (TOC) är försumbara i de undersökta vattenverken. Detta möjliggör att använda sig av vattenverksspecifika kalibreringar för att skatta både DOC och TOC via absorbans från minst två olika våglängder, helst 254 nm och 420 nm under förutsättning att järnhalten är låg, har en liten variation eller är känd.
- I enlighet med tidigare resultat så indikerar höga ($> 3,5$) SUVA-värden lättfällbara vatten.
- Stora skillnader i specifik absorbans (absorbans per DOC) förekommer mellan olika råvatten. Dessa orsakas av olika andel alloktont humus i råvattnet.
- Fällning och flockning tar selektivt bort den humusfraktion som har högst SUVA och högst färg vid 420 nm. Den borttagna fraktionen karakteriseras av hög FI och låg FR.
- Fällda vatten är mycket mera homogena än råvatten. SUVA ligger runt 2 och A_{254} kan användas för att skatta DOC med en och samma kalibrering i alla undersökta vattenverk
- I Görvålnverket tar fällningen bort biopolymerer som annars kan leda till tillväxt i ledningsnätet.
- Nanofiltrering tar bort humusämnen som inte kunde fällas och reducerar även andelen humusfragment. DOC halten i permeatet från membranen ligger för alla vattenverk under 2 ppm. Används nanofiltrering efter fällning så sänks DOC i utgående vatten till 0,7 ppm.
- Nanofiltrering är mindre selektiv i borttagningen av humus än flockning.
- Större humusämnen tas bort väldigt effektivt ($> 90\%$) efter nanofiltrering (MWCO 450 Dalton) medan små organiska syror inte avskiljs lika bra. Den möjliga effekten på biologisk tillväxt i ledningsnätet bör under-

sökas vidare då en ökad andel av dessa ämnen förändrar livsvillkoren för biofilmen.

- Kompletterande fluorescensmätningar efter olika beredningssteg ger värdefull information om hur effektivt beredningen fungera och hur beredningen möjligen skulle kunna optimeras.
- Differentiella EEMs kan användas för att jämföra fällbarheten i olika vattenverk och under olika årstider.
- Ett begränsat antal karakteriseringar som rör storleksfördelningen av humus (LC-OCD) anses tillföra värdefull information om humuskarakteristik och sammansättning då den oftast kan kalibreras mot analysdata för organiskt kolhalt och färgspektra från vattenverksdata. T.ex. så bekräftade LC-OCD mätningar sambanden mellan DOC och A_{254} efter fällning.
- Under projektets gång framkom även ett stort behov av en systematisk kvalitetskontroll för analysparametrar som rör organiskt kol och färg. Stora avvikelser kan förekomma även vid ackrediterade och avancerade analysmetoder. Provtagningsprotokollen och provhantering måste systematiseras samt att det måste ingå regelbundna kontrollprover i analysprogrammet. Vid avvikelse som är större än 1,5 mg/l eller 25 % bör orsaken undersökas vidare.

8 Referenser

1. Jardine, P. M.; Wilson, G. V.; McCarthy, J. F.; Luxmoore, R. J.; Taylor, D. L.; Zelazny, L. W., Hydrogeochemical processes controlling the transport of dissolved organic carbon through a forested hillslope. *Journal of Contaminant Hydrology* 1990, 6, (1), 3–19.
2. Hornberger, G. M.; Bencala, K. E.; McKnight, D. M., Hydrological Controls on Dissolved Organic-Carbon During Snowmelt in the Snake River near Montezuma, Colorado. *Biogeochemistry* 1994, 25, (3), 147–165.
3. Buffam, I.; Laudon, H.; Temnerud, J.; Mörtz, C.-M.; Bishop, K., Landscape-scale variability of acidity and dissolved organic carbon during spring flood in a boreal stream network. *J. Geophys. Res.* 2007, 112, (G1), G01022.
4. Köhler, S. J.; Buffam, I.; Seibert, J.; Bishop, K. H.; Laudon, H., Dynamics of stream water TOC concentrations in a boreal headwater catchment: Controlling factors and implications for climate scenarios. *Journal of Hydrology* 2009, 373, (1–2), 44–56.
5. Valinia, S.; Futter, M. N.; Cosby, B. J.; Rosén, P.; Fölster, J., Simple models to estimate historical and recent changes of total organic carbon concentrations in lakes. *Environmental science & technology* 2015.
6. Cunningham, L.; Bishop, K.; Mettävainio, E.; Rosén, P., Paleoecological evidence of major declines in total organic carbon concentrations since the nineteenth century in four nemoboreal lakes. *Journal of Paleolimnology* 2011, 45, (4), 507–518.
7. Algesten, G.; Sobek, S.; Bergstrom, A. K.; Agren, A.; Tranvik, L. J.; Jansson, M., Role of lakes for organic carbon cycling in the boreal zone. *Global Change Biology* 2004, 10, (1), 141–147.
8. Evans, C. D.; Monteith, D. T.; Cooper, D. M., Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental Pollution* 2005, 137, (1), 55–71.
9. Ekstrom, S. M.; Kritzberg, E. S.; Kleja, D. B.; Larsson, N.; Nilsson, P. A.; Graneli, W.; Bergkvist, B., Effect of Acid Deposition on Quantity and Quality of Dissolved Organic Matter in Soil-Water. *Environmental Science & Technology* 2011, 45, (11), 4733–4739.
10. Dillon, P. J.; Molot, L. A., Long-term trends in catchment export and lake retention of dissolved organic carbon, dissolved organic nitrogen, total iron, and total phosphorus: The Dorset, Ontario, study, 1978–1998. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 2005, 110, (G1).
11. Monteith, D. T.; Stoddard, J. L.; Evans, C. D.; de Wit, H. A.; Forsius, M.; Hogasen, T.; Wilander, A.; Skjelkvale, B. L.; Jeffries, D. S.; Vuorenmaa, J.; Keller, B.; Kopacek, J.; Vesely, J., Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. *Nature* 2007, 450, 537–U9.

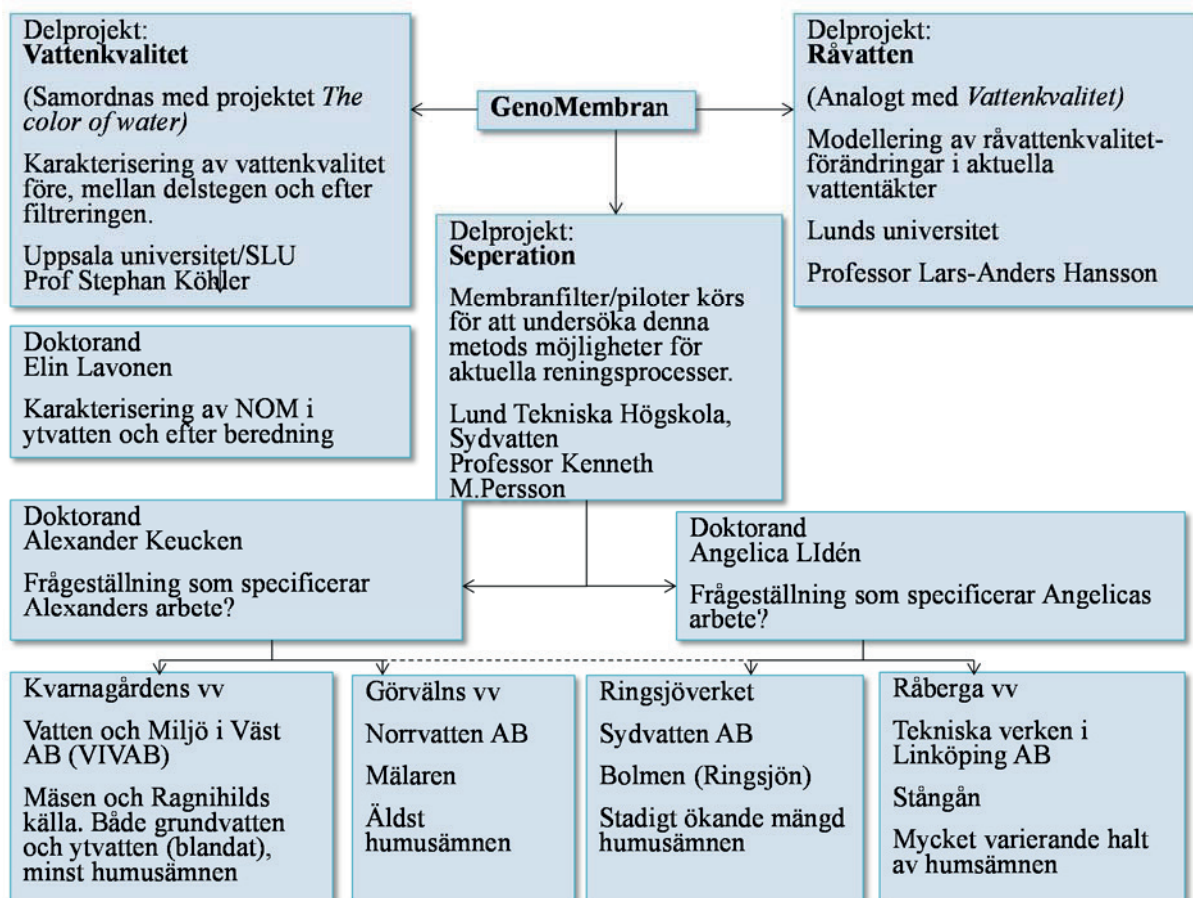
12. Meili, M., Sources, concentrations and characteristics of organic-matter in softwater lakes and streams of the Swedish forest region. *Hydrobiologia* 1992, 229, 23–41.
13. Löfgren, S.; Gustafsson, J. P.; Bringmark, L., Decreasing DOC trends in soil solution along the hillslopes at two IM sites in southern Sweden – Geochemical modeling of organic matter solubility during acidification recovery. *Science of the Total Environment* 2010, 409, (1), 201–210.
14. Haaland, S.; Hongve, D.; Laudon, H.; Riise, G.; Vogt, R. D., Quantifying the Drivers of the Increasing Colored Organic Matter in Boreal Surface Waters. *Environmental Science & Technology* 2010, 44, (8), 2975–2980.
15. Chow, A. T.; Tanji, K. K.; Gao, S. D., Production of dissolved organic carbon (DOC) and trihalomethane (THM) precursor from peat soils. *Water Research* 2003, 37, (18), 4475–4485.
16. Richardson, S. D.; Plewa, M. J.; Wagner, E. D.; Schoeny, R.; DeMarini, D. M., Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research-Reviews in Mutation Research* 2007, 636, (1–3), 178–242.
17. Tipping, E., WHAM - a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by Humic substances. *Computers & Geosciences* 1994, 20, (6), 973–1023.
18. Eikebrokk, B.; Vogt, R. D.; Liltved, H., NOM increase in Northern European Source Waters: Impacts on coagulation/contact filtration processes. *Water Science and Technology* 2004, 4, (4), 47–54.
19. Lidén, A.; Alexander Keucken, A.; Persson, K. M. *GenoMembran Slutrapport från projekt 2012–2015* Stockholm, 2015.
20. Hesselmann, H., Studier över barrskogens humus täcke, dess egenskaper och beroende av skogsvården. *Medd. Statens Skogsf.* 1926, 22, 169–552.
21. Eriksson, J. V., *Den kemiska denudationen i Sverige* (The chemical denudation of Sweden). Swedish Meteorological and Hydrological Institute: Stockholm, 1929; Vol. Report Band 5 p95.
22. Thurman, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*. Kluwer Academic Publisher: Dordrecht, 1985.
23. Perdue, E. M., Chemical Composition, Structure and Metal Binding Properties. In *Aquatic Humic Substances*, Hessen, D.; Tranvik, L., Eds. Springer: Berlin, 1998; Vol. 133, pp 41–61.
24. Tranvik, L. J.; Downing, J. A.; Cotner, J. B.; Loiselle, S. A.; Striegl, R. G.; Ballatore, T. J.; Dillon, P.; Finlay, K.; Fortino, K.; Knoll, L. B.; Kortelainen, P. L.; Kutser, T.; Larsen, S.; Laurion, I.; Leech, D. M.; McCallister, S. L.; McKnight, D. M.; Melack, J. M.; Overholt, E.; Porter, J. A.; Prairie, Y.; Renwick, W. H.; Roland, F.; Sherman, B. S.; Schindler, D. W.; Sobek, S.; Tremblay, A.; Vanni, M. J.; Verschoor, A. M.; von Wachenfeldt, E.; Weyhenmeyer, G. A., Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography* 2009, 54, (6), 2298–2314.

25. Jonsson, A.; Algesten, G.; Bergstrom, A. K.; Bishop, K.; Sobek, S.; Tranvik, L. J.; Jansson, M., Integrating aquatic carbon fluxes in a boreal catchment carbon budget. *Journal of Hydrology* 2007, 334, (1–2), 141–150.
26. Köhler, S. J.; Kothawala, D.; Futter, M. N.; Liungman, O.; Tranvik, L., In-Lake Processes Offset Increased Terrestrial Inputs of Dissolved Organic Carbon and Color to Lakes. *Plos One* 2013, 8, (8).
27. Weyhenmeyer, G. A.; Prairie, Y. T.; Tranvik, L. J., Browning of Boreal Freshwaters Coupled to Carbon-Iron Interactions along the Aquatic Continuum. *Plos One* 2014, 9, (2).
28. Berggren, M.; Laudon, H.; Jansson, M., Landscape regulation of bacterial growth efficiency in boreal freshwaters. *Global Biogeochemical Cycles* 2007, 21, (4).
29. Erlandsson, M.; Buffam, I.; Folster, J.; Laudon, H.; Temnerud, J.; Weyhenmeyer, G. A.; Bishop, K., Thirty-five years of synchrony in the organic matter concentrations of Swedish rivers explained by variation in flow and sulphate. *Global Change Biology* 2008, 14, (5), 1191–1198.
30. Sobek, S.; Algesten, G.; Bergström, A. K.; Jansson, M.; Tranvik, L. J., The catchment and climate regulation of pCO₂ in boreal lakes. *Global Change Biology* 2003, 9, 630–641.
31. Futter, M. N.; Lofgren, S.; Kohler, S. J.; Lundin, L.; Moldan, F.; Bringmark, L., Simulating Dissolved Organic Carbon Dynamics at the Swedish Integrated Monitoring Sites with the Integrated Catchments Model for Carbon, INCA-C. *Ambio* 2011, 40, (8), 906–919.
32. Ledesma, J. L. J.; Kohler, S. J.; Futter, M. N., Long-term dynamics of dissolved organic carbon: Implications for drinking water supply. *Science of the Total Environment* 2012, 432, 1–11.
33. Kritzberg, E. S.; Ekstrom, S. M., Increasing iron concentrations in surface waters – a factor behind brownification? *Biogeosciences* 2012, 9, (4), 1465–1478.
34. Laudon, H.; Berggren, M.; Agren, A.; Buffam, I.; Bishop, K.; Grabs, T.; Jansson, M.; Köhler, S., Patterns and Dynamics of Dissolved Organic Carbon (DOC) in Boreal Streams: The Role of Processes, Connectivity, and Scaling. *Ecosystems* 2011, 14, (6), 880–893.
35. Orsi, M., Molecular dynamics simulation of humic substances. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture* 2014, 1, (1), 10.
36. Köhler, S. J.; Buffam, I.; Laudon, H.; Bishop, K., Climate's control of intra-annual and interannual variability of total organic carbon concentration and flux in two contrasting boreal landscape elements. *J. Geophys. Res.* 2008, 113, , G03012.
37. Johansson, L.; Temnerud, J.; Abrahamsson, J.; Kleja, D. B., Variation in organic matter and water color in Lake Mälaren during the past 70 years. *Ambio* 2010, 39, (2), 116–125.
38. Weishaar, J. L.; Aiken, G. R.; Bergamaschi, B. A.; Fram, M. S.; Fujii, R.; Mopper, K., Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology* 2003, 37, (20), 4702–4708.

39. Chow, C. W. K.; van Leeuwen, J. A.; Fabris, R.; Drikas, M., Optimised coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon. *Desalination* 2009, 245, (1–3), 120–134.
40. Matilainen, A.; Vepsäläinen, M.; Sillanpää, M., Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 2010, 159, (2), 189–197.
41. Erlandsson, M.; Futter, M.; Kothawala, D. N.; Köhler, S. J., Variability in absorbance spectral metrics of boreal lake waters. *Environmental Monitoring and Assessment* 2012, accepted.
42. Laudon, H.; Kohler, S.; Buffam, I., Seasonal TOC export from seven boreal catchments in northern Sweden. *Aquatic Sciences* 2004, 66, (2), 223–230.
43. Huber, S. A.; Balz, A.; Abert, M., New method for urea analysis in surface and tap waters with LC-OCD-OND (liquid chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection). *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 2011, 60, (3), 159–166.
44. Nilsson, S.; Wängdahl, S. Reducering av DOC beroende av karaktär med fyra dricksvattenberedningstekniker: Jämförelse mellan fällning (FeCl_3 och $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), membranfiltrering och jonbyte med MIEX. Maeterr thesis, Swedish University of agricultural sciences and Uppsala University, Uppsala, 2014.

Appendix

Projektkarta

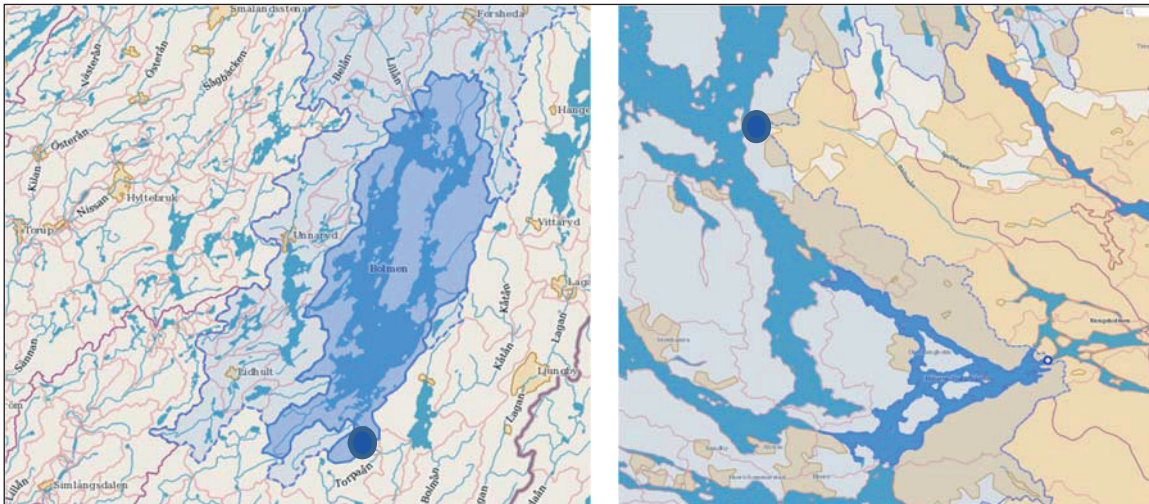


Figur 1 Projektkarta för GenoMembran-projektet

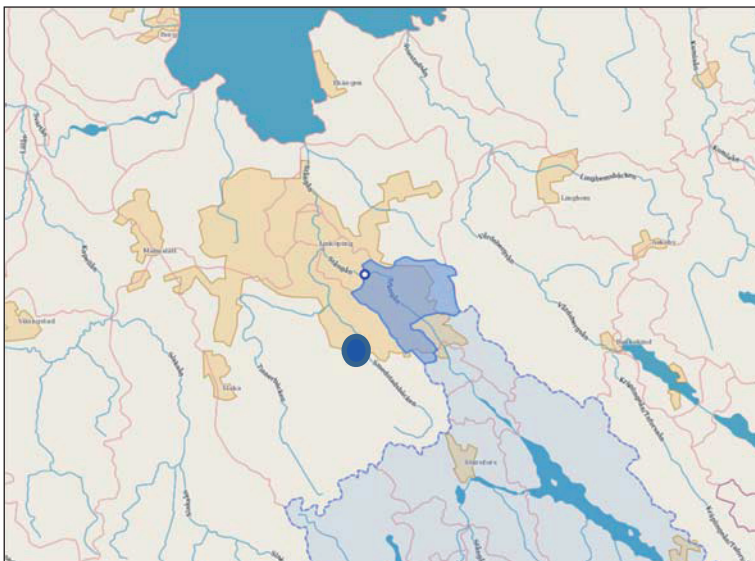
Tabell 1 Antal och medianvärden för mätparametrarna DOC, TOC, SUVA, HIX, FR och FI för de tre undersökta vattenverken och de olika undersökta processtegen.

Provbeteckning	Antal	DOC	TOC	SUVA	HIX	FR	FI
Råb-NF-perm	2	1,5	1,4	1,9	0,87	0,75	1,61
Råb-UF/FeCl3	4	8,2	7,8	2,7	0,92	0,64	1,48
Råb-DV	7	4,4	4,1	1,6	0,91	0,74	1,68
Råb-LF	7	4,2	4,1	1,8	0,89	0,73	1,66
Råb-Rå	7	9,3	9,5	2,8	0,92	0,62	1,47
Råb-SF	7	5,1	4,8	1,8	0,88	0,75	1,66
RiB-DV2	12	2,6	2,5	1,5	0,90	0,71	1,73
RiB-DV-ut	11	2,5	2,5	1,5	0,89	0,71	1,73
RiB-HFc-konc	5	17,2	17,6	3,8	0,93	0,50	1,39
RiB-HFc-perm_eCIP	5	1,1	0,9	1,7	0,87	0,75	1,67
RiB-HFc-perm_fCIP	5	1,0	0,8	1,8	0,85	0,77	1,70
RiB-LF2	12	2,7	2,5	1,7	0,88	0,70	1,69
RiR-HFc-konc	4	15,7	17,3	2,4	0,89	0,63	1,47
RiR-HFc-perm_eCIP	4	1,7	1,7	1,9	0,86	0,80	1,70
RiR-HFc-perm_fCIP	4	1,6	1,5	1,8	0,85	0,83	1,69
RiR-rå	4	9,4	9,8	2,4	0,88	0,65	1,49
RiB-rå	12	10,0	10,0	3,9	0,93	0,50	1,40
RiB-SF_BK4	12	2,9	2,8	1,8	0,88	0,72	1,71
Gö_DV	17	4,7	4,7	1,8	0,88	0,75	1,67
Gö_KF	22	4,7	4,7	1,9	0,88	0,75	1,68
Gö_NF_KF1+2	10	1,0	1,1	1,1	0,92	0,75	1,61
Gö_NF_KF2	13	0,7	0,7	1,0	0,82	0,78	1,70
Gö_NF-konc	22	8,2	7,9	1,9	0,89	0,73	1,66
Gö_NF-perm	35	1,5	1,5	1,4	0,85	0,85	1,79
Gö_rå	23	9,5	9,4	2,9	0,92	0,61	1,48
Gö_SF	36	4,8	4,7	1,9	0,88	0,76	1,68
Gö_SF_KF3+4	10	4,1	4,1	1,8	0,90	0,71	1,63
Gö_SF_KF4	12	4,4	4,3	1,9	0,88	0,71	1,66

Tillrinningsområden

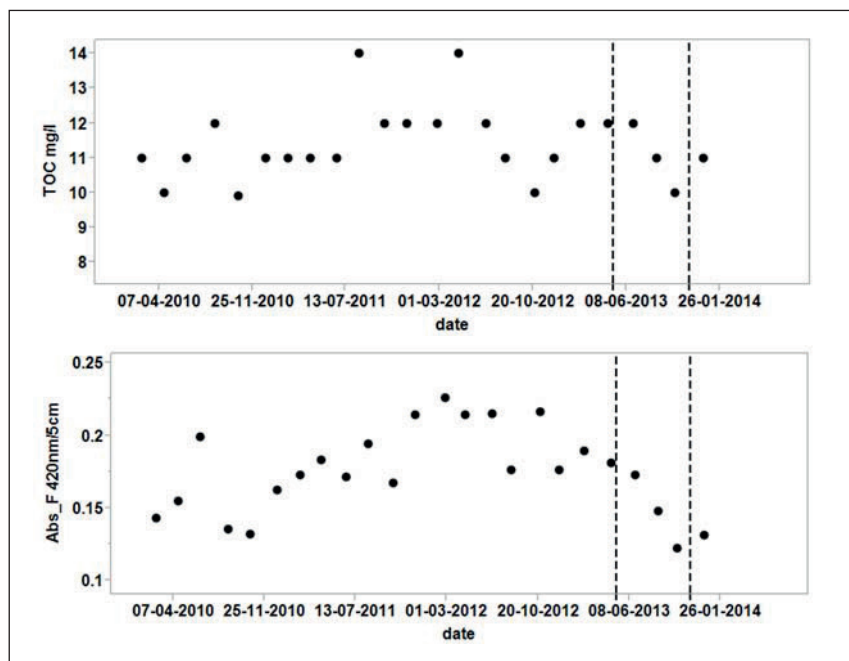


Figur 2 Avrinningsområden för Bolmen enligt SMHI och provplatsen för miljöövervakningsprover tagna i Sken markerat med blå punkt (kartan till vänster) och urklipp av Mälarens avrinningsområde med Görvålverket markerat med (kartan till höger).

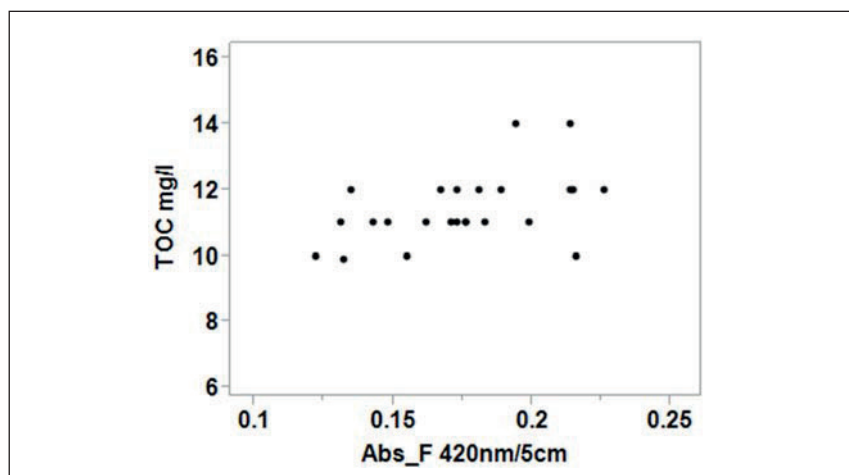


Figur 3 Provplats Stångån Nykvarn markerat med blå punkt samt del av Stångåns avrinningsområde enligt SMHI

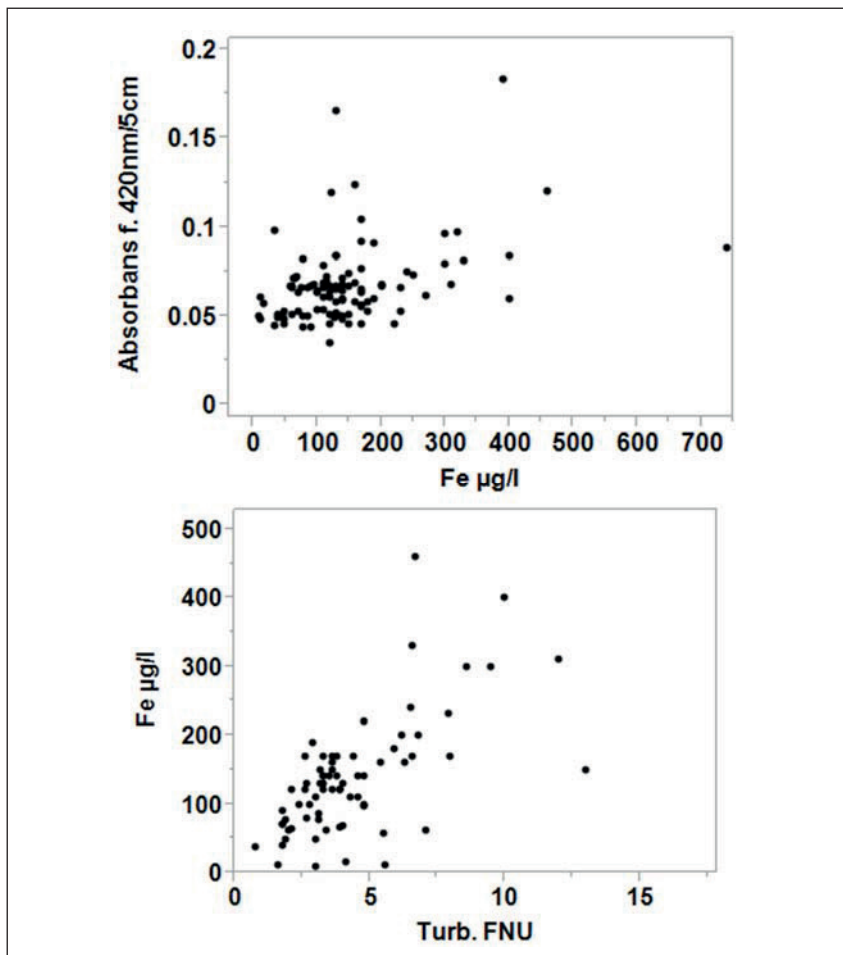
Tillgänglig miljöövervakningsdata (Bolmen och Stångån)



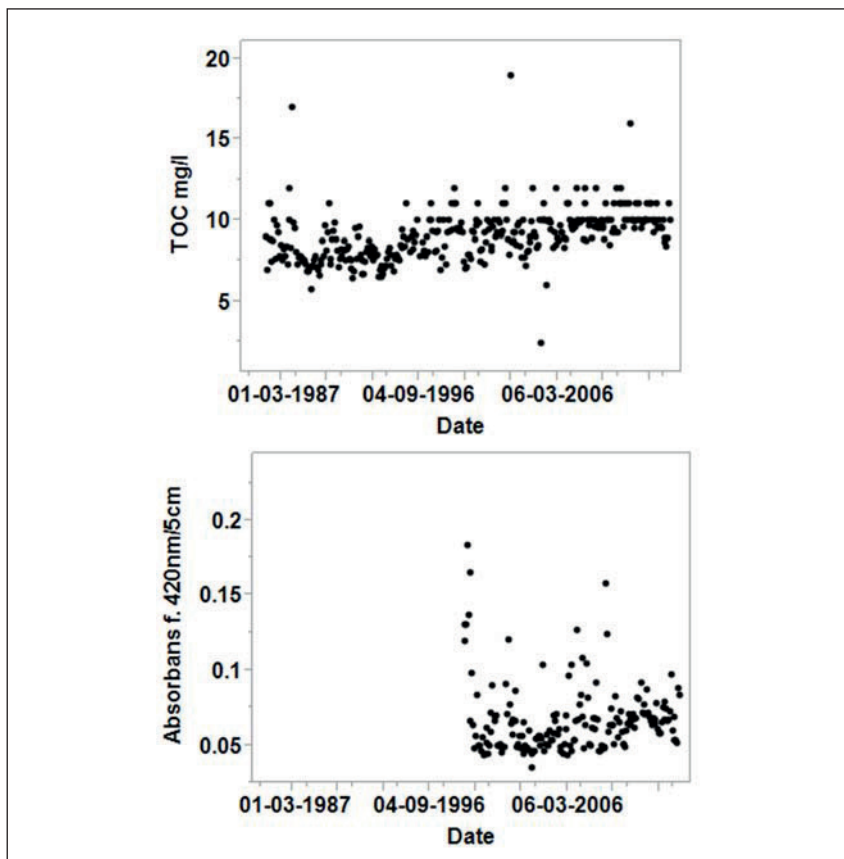
Figur 4 Data från Bolmens utlopp vid Skeen (SRK data, källa Institutionen för vatten och miljö). De streckade linjerna anger tidsintervall för provtagning i GenoMembran-projektet. Mätvärden antyder att TOC halterna var representativa medan färgen låg under det normala (mera svårfällt TOC).



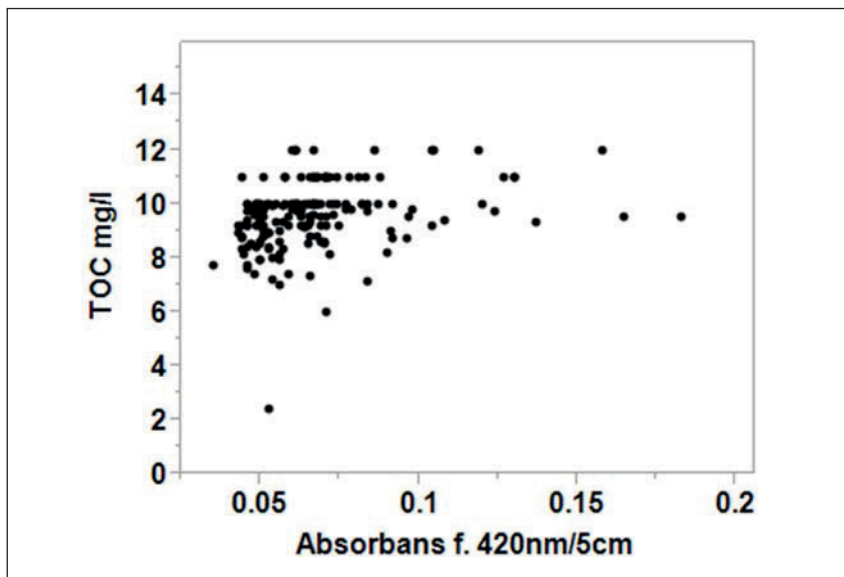
Figur 5 Data från Bolmens utlopp vid Skeen (SRK data, källa Institutionen för vatten och miljö). Samband mellan TOC och A_{420} är mycket svag. För detta mätprogram finns inga värden för A_{254} nm.



Figur 6 Data från Stångån. Samband mellan A_{420} och totalhalt järn samt samband mellan totalhalt järn och turbiditet (FNU). Den nedre figuren visar att sambandet mellan järn och turbiditet är starkare än vad sambandet mellan absorbans och järn är (i den övre figuren). En stor andel av järnet är antagligen i partikulär form och påverkar därför inte A_{420} i just detta vattendrag.



Figur 7 Tidserier för TOC och A_{420} för Stångån.



Figur 8 Data från Stångån. Det finns inget samband mellan TOC och A_{420} . För detta mätprogram finns inga värden för A_{254} nm.

Uppehållstider i sjösystem

Bolmen 1,65 år

Mälaren 2,8 år



Box 14057 • 167 14 Bromma
Tfn 08 506 002 00
Fax 08 506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se