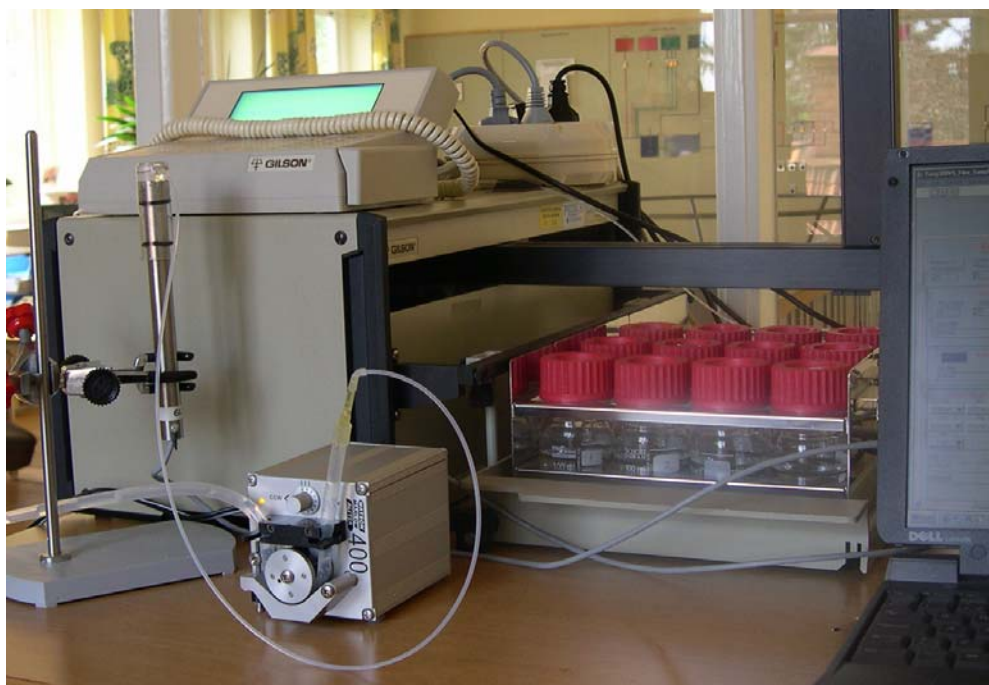


Användning av en elektronisk tunga för övervakning av dricksvattenproduktion

Robert Bjorklund



VA-Forsk

VA-Forsk är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna, vilket är unikt på så sätt att statliga medel tidigare alltid använts för denna typ av verksamhet. FoU-avgiften är för närvarande 1,05 kronor per kommuninnevånare och år. Avgiften är frivillig. Nästan alla kommuner är med i programmet, vilket innebär att budgeten årligen omfattar drygt åtta miljoner kronor.

VA-Forsk initierades gemensamt av Kommunförbundet och Svenskt Vatten. Verksamheten påbörjades år 1990. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Ledningsnät
Avloppsvattenrening
Ekonomi och organisation
Utbildning och information

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

Ola Burström, ordförande

Olof Bergstedt

Roger Bergström

Stefan Marklund

Mikael Medelberg

Peter Stahre

Jan Söderström

Göran Tägtström

Agneta Åkerberg

Skellefteå

Göteborgs VA-verk

Svenskt Vatten AB

Luleå

Roslagsvatten AB

VA-verket Malmö

Sv kommunförbundet

Borlänge

Falkenberg

Steinar Nybruken, adjungerad

Thomas Hellström, sekreterare

NORVAR, Norge

Svenskt Vatten AB

Författaren är ensam ansvarig för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

VA-Forsk
Svenskt Vatten AB
Box 47607
117 94 Stockholm
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
E-post svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se

Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Användning av en elektronisk tunga för övervakning av dricksvattenproduktion
Title of the report:	Use of an electronic tongue for monitoring drinking water production
Rapportens beteckning	
Nr i VA-Forsk-serien:	2003-46
ISSN-nummer:	1102-5638
ISBN-nummer:	91-85159-12-3
Författare:	Robert Bjorklund, S-SENCE, Linköpings universitet
VA-Forsk projekt nr:	99-113
Projektets namn:	Ny metod för kontinuerlig övervakning av kvaliteten vid dricksvattenberedning
Projektets finansiering:	VA-Forsk, Tekniska Verken i Linköping AB, Vinnova
Rapportens omfattning	
Sidantal:	29
Format:	A4
Sökord:	Vattenverk, vattenkvalitet, sensor, långsamfiltrering
Keywords:	Water treatment plants, water quality, sensor, slow sand filtration
Sammandrag:	Syftet med projektet har varit att studera användbarheten av en elektronisk tunga för övervakning av dricksvattenproduktion. Tungans uppgift har inte varit att specifikt mäta ett undersökt ämne utan att registrera och jämföra signalmönster från olika delar i processen. Informationen om vattenkvaliteten erhöles från mätsignalen med multivariat dataanalys.
Abstract:	The purpose of the project has been to evaluate the use of an electronic tongue for monitoring drinking water production. The tongue has not measured any specific components in the water but has generated a signal pattern to compare different parts of the process. Information on the water quality was obtained from the patterns by multivariate analysis.
Målgrupper:	Kommunala VA-förvaltningar, vattenverkspersonal, konsulter
Omslagsbild:	Mätinstrument vid Råberga vattenverk, Foto: Robert Bjorklund
Rapporten beställs från:	Finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2003
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB

Förord

Vid Linköpings universitet utvecklades för flera år sedan den ”elektroniska näsan” som är baserad på ett antal olika gassensorer och som kunde urskilja olika ämnen i luft. På senare år har denna fått sällskap av en motsvarande sensor för vätskor, den ”elektroniska tungan”.

Principen för den ”elektroniska tungan” är att ett antal elektroder förs ner i vätskan. När en spänning läggs på över elektroderna får man ett utslag som varierar beroende på vätskans innehåll av elektrokemiskt aktiva ämnen och/eller laddade partiklar. Tanken är att sensorerna ska kunna användas bland annat för att kontrollera kvaliteten vid tillverkning av flytande produkter. Sensorn utvecklas inom S-SENCE, Kompetenscentrum för bio- och kemisk sensorvetenskap och teknologi som stöds av Vinnova och näringsliv.

Ett examensarbete hos Tekniska Verken i Linköping AB hade visat att tungan kunde klassificera vattenprov från olika delar av dricksvattenproduktionen. Resultaten bedömdes som så intressanta att Tekniska Verken gick med som industripartner i S-SENCE 2001. Avsikten var att hitta möjligheter till bättre styrning och övervakning av dricksvattenproduktion och utveckling av kunskap om deras vatten som knappast hade varit möjligt på något annat sätt. Deltagare i projektet inom S-SENCE har varit Tina Krantz-Rülcker, Fredrik Winquist, Ingemar Grahn, Carina Högberg, Björn Widén, samt undertecknad. Allan Hansson och Jan Wennberg har varit kontaktpersoner hos Tekniska Verken.

Ett särskild tack till personalen vid vattenverken för deras gästvänlighet.

Robert Bjorklund

S-SENCE

Innehållsförteckning

Förord	3
Sammanfattning	7
Summary	8
Inledning	9
Beredning av dricksvatten vid Råberga vattenverk.....	9
Provtagning vid vattenverk	10
Elektroniska tungan för vattenanalys.....	11
Arbetsplan	12
Laboratoriemätningar	13
Processmätningar.....	23
Slutsatser.....	27
Fortsättning på projektet.....	27
Referenser.....	29

Sammanfattning

Projektet har bedrivits i samarbete mellan S-SENCE (Kompetenscentrum för bio- och kemiska sensorer) vid Linköpings universitet och Tekniska Verken i Linköping. Syftet har varit att studera användbarheten av en elektronisk tunga för övervakning av dricksvattenproduktion. Tungans uppgift har inte varit att specifikt mäta ett undersökt ämne utan att registrera och jämföra signalmönster från olika delar i processen. Informationen om vattenkvaliteten erhöles från mätsignalen med multivariat dataanalys.

Metodutveckling i början av projektet visade att en sluten mätcell med provväxling via pump gav den bästa noggrannheten. Ett referensprov har tagits med i varje mätomgång för att fastställa tungans stabilitet. Den delen av processen som har fått mest uppmärksamhet är de åtta långsamfilter som utför en biologisk rening på vattnet. Under sommarhalvåret 2001 och 2002 har stickprov av vattnet från fyra av åtta filter i Råberga vattenverk följts med jämförelse sinsemellan och med snabbfiltratet. Utökade bakterieanalyser har gjorts av Tekniska Verkens vattenlab i samband med provtagningen. Vattenkvaliteten har varierat en del speciellt efter rening av filtren. Den 30 juli 2002 registrerade tungan den bästa och mest jämna vattenkvaliteten från långsamfiltren 1–4. Fram till mitten av september visade filtren ett stabilt tillstånd för att sedan bli sämre under sista delen av månaden. Utöver stickprovs analyser i labbet installerades tre tungor i verket för att mäta kontinuerlig på processflödet vid råvattenintaget och långsamfiltren 1 och 3. Dessa tungor drev en hel del p.g.a. förändringar i vattentemperatur och konduktivitet. Det var svårt att dra några slutsatser om deras prestanda.

Fortsättningen av projektet under 2003 har haft för avsikt att utnyttja tungans konkurrensfördelar, att kunna göra analyser på plats utan komplicerad laboratorieutrustning. En automatisk uppställning med provväxlare har installerats i verket. Denna har möjlighet att utföra analyser dagligen på alla åtta långsamfiltren. Analystiden är ett par timmar och provtagning, igångsättning och utvärdering av resultat tar 30–45 minuter. Dessutom pågår en omfattande analys av snabb- och långsamfiltraten för att bestämma hur tungans signal korrelerar med vad som finns i vattnet. En anställd hos Tekniska Verken analyserar vattnet för lättflyktiga föreningar, karboxylsyror, och smakämnen (metylisoborneol, trikloranisol, geosmin) m h a GC-MS i samband med varje mätomgång med tungan.

Summary

The project has been a cooperation between S-SENCE (the competence center for bio- and chemical sensors) at Linköping University and the utility company Tekniska Verken. The goal has been to evaluate the usefulness of employing an electronic tongue to control drinking water production. The tongue doesn't analyze for specific compounds but instead records a signal pattern for water samples which makes comparisons and classifications possible. Information about the water quality is obtained by multivariate analysis of the signal.

The development of the method at the beginning of the project showed that a closed measurement cell with sample changing by pumping gave the most accurate measurements. A reference sample was included in every measurement sequence to ensure the stability of the tongue signal. The slow filter step, which involves a biological purification of the water, has received the most attention. During the summers of 2001 and 2002 samples from four of the eight slow filters at the Råberga water works have been followed by comparing their signal patterns with each other and with water from the fast filter. Increased bacteria analyses have been done on the water by Tekniska Verken's water laboratory as a comparative method. The water quality has varied somewhat especially in connection with cleaning of the filter beds. The most even and best water quality for the filters was recorded on 30 July of 2002. The quality was stable to the middle of September but increased bacteria growth occurred towards the end of that month. In addition to laboratory analysis of the samples from the filters three tongues were installed in the process flows to continuously monitor the raw water inlet and two of the slow filters. The signal from these tongues drifted with temperature and conductivity changes in the water and it was difficult to draw any conclusions about their operation.

Continued activities on the project during 2003 has utilized the tongue's competitive edge with respect to being able to analyze water samples on-site with no requirement of supporting laboratory equipment. An automatic prototype has been installed in the water works. This has the ability to conduct daily analysis of all eight slow filter effluent. The analysis time is a few hours and the labor input for sample collection, start-up, and data processing is 30–45 minutes. In addition an extensive analysis is underway to determine the composition of the effluent from the fast and slow filters and how the composition is correlated to the tongues signal. An employee with Tekniska Verken has worked full-time in determining volatile compounds, carboxylic acids, and off-taste species (methylisoborneol, trichloroanisole, geosmin) by GC-MS in connection with every measurement session for the tongue.

Inledning

Det finns drygt 2 000 kommunala vattenverk i Sverige som tillsammans producerar dricksvatten till närmare 8 miljoner människor. Ungefär hälften av allt vatten som lämnar vattenverken kommer från ytvatten (sjö eller vattendrag) och knappt 200 ytvattenverk står för den andelen. Drygt 1700 vattenverk som använder grundvatten producerar en fjärdedel av allt vatten från kommunala vattenverk. De återstående cirka 100 vattenverken använder ytvatten som får bilda så kallat konstgjort grundvatten i naturliga formationer, till exempel grusåsar, som ett led i behandlingsprocessen. Cirka en miljon permanentboende för sitt dricksvatten från egen brunn eller annan enskild vattentäkt.

Beredning av dricksvatten vid Råberga vattenverk

Linköpings första vattenverk byggdes 1875 nedanför fallen i Tannefors vid Stångån. 1910 byggdes Linköpings första vattentorn på Kanberget. Tornet står fortfarande kvar men byggdes på 1980-talet om till bostäder.

Vattenförbrukningen ökade i staden och vattenverket blev med tiden för litet. 1915 började Råberga vattenverk byggas. Det är fortfarande i drift och tar även nu sitt vatten från Stångån. För att klara Linköpings snabba expansion på 1960–1970 talen behövdes ytterligare vattentillförsel. 1968 togs vattenverket Berggårdens i drift med vattentäkt vid Ljung i Motala ström.

Råberga vattenverk har den mer omfattande reningsprocess av dessa två med kemisk fällning (Hernebring, 2003), och verket producerar dricksvatten endast under vardagar. Från Berggårdens och Råbergas vattenverk pumpas varje dygn ut cirka 40.000 m³ vatten till innevånarna i Linköping och närliggande orter.



Vattnet från Stångån har oftast höga värden på färg, humus, grumlighet och bakterier. Föroreningar som alger tas bort i mikrosilar vid insläppet och vattnet sedan pumpas till bassänger för behandling med aluminiumsulfat. Flockarna som bildas separeras genom sedimentering och ett avslutande filtersteg. Snabbfiltratet är fri från partiklar men har oftast hög bakteriehalt och innehåller relativt höga halter av lukt och smak ämne.

Långsamfiltrering utgör det sista reningssteget i processen. Vattnet delas upp i åtta parallella flöden och förs till filterbassängerna. Normalt uppnås en mycket god reningseffekt avseende bakterier, virus, parasiter, alger och andra mikroorganismer i långsamfiltren. Underhåll är efter en löpande schema med båda yt- och djupskumning.

Provtagning vid vattenverk

Kvalitetskontrollen i svenskt vattenverk regleras av bilaga 3 till 16 § i dricksvattenföreskriften (SLVFS 1989:30 med senast ändring 1993:35) om hur många undersökningar av råvatten och dricksvatten vid som skall genomföras i egentillsynen av allmänt dricksvatten. Detta antal varierar i förhållande till antal anslutna personer, typ av vattentäkt och undersökningens omfattning (Livsmedelverket, 2001). Miniminivån är minst två mikrobiologiska och minst en kemisk undersökning per år. Efter bedömning av vattentäktens status samt dricksvattenkvaliteten kan ytterligare provtagningar bli aktuella. Utöver egentillsyn skall offentlig tillsyn bedrivas i allmänna och förordnade anläggningar och skall anpassas till den egentillsyn som utförs av huvudmannen. Tillsynen kan inriktas mot stickprov vid klagomål från konsumenter. För denna tillsyn ges alltså inga föreskrifter om antal undersökningar.

Efterföljer man reglerna? Rapporteringen för år 2001 visar att medelvärdena för hela landet i allmänhet var i nivå med vad dricksvattenföreskriften föreskriver. Variationerna var dock stora även när man ser till medelvärden för varje enskild kommun. Det förekom uppgifter om att man inte gjorde en enda undersökning till att betydligt fler prov togs än vad som anges i föreskrifterna eller i allmänna råden. Några kommuner slog samman all provtagning, från samma vattentyp och storlek, och redovisade summan under "prov tagna på vattenverket i egentillsynen". I dessa kommuner var egentillsynen på vattenverket i allmänhet väl tilltagen medan inga prov var tagna på distributionsanläggningen eller i offentlig tillsyn.

Den offentliga tillsynen hade låg omfattning. Sex kommuner redovisade enbart offentlig tillsyn, inga prov togs i egentillsynen. Andelen kommuner som inte tog prov i offentlig tillsyn har varierat mellan 80 till 110 under åren. Under år 2001 var det 93 kommuner som inte tog några offentliga prov.

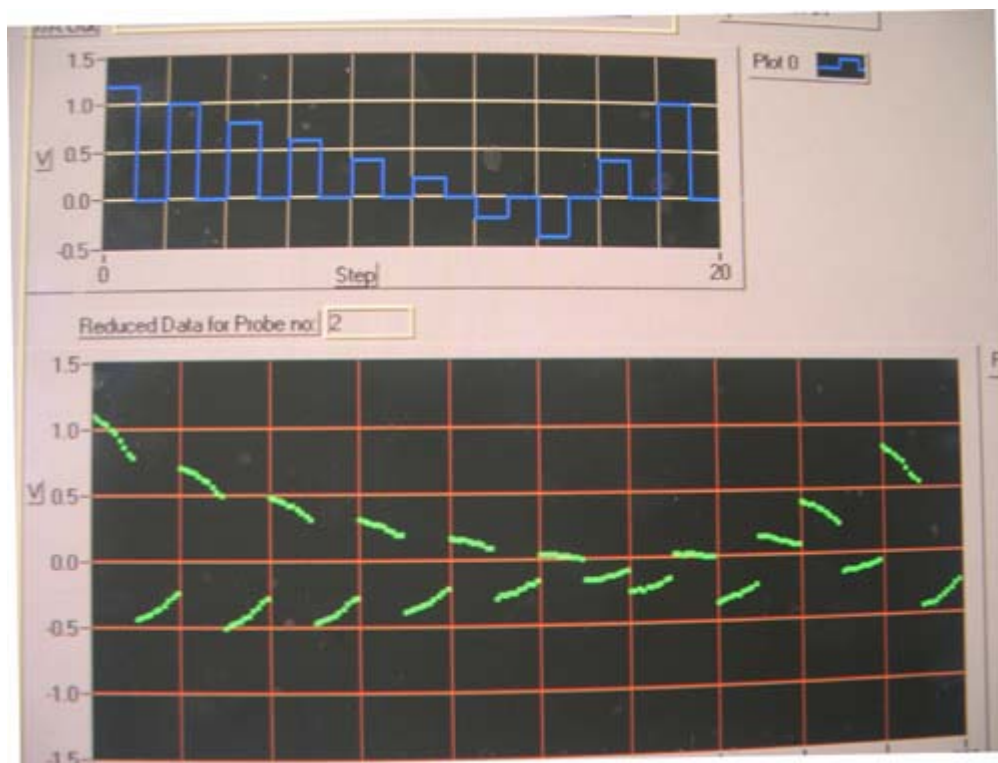
Antalet prov som tas är en kostnads- och tidsfråga. Även om man har eget ackrediterade laboratorium kostar varje prov arbetstid för båda analys och provtagning. Prov måste transporteras till analysenheten och vissa biologiska analyser tar flera dagar innan svaret är framme. Dessutom är det inte alltid känt vad man vill analysera för. Målet är att producera dricksvatten med bra kvalitet och det kan finnas flera anledningar till varför kvaliteten är för tillfälligt försämrad.

Utgångspunkten för utveckling av den elektroniska tungan som ett komplement till dagens analysrutiner har varit att skapa ett analysinstrument med förmåga att ge ett svar inom några timmar på plats i vattenverket. Målsättningen var att provtagningen och igångkörning av apparaten skulle kunna skötas av verkets personal. Jämförelse av vatten från långsamfiltren bedömdes som den bästa delen

av processen att följa eftersom det är svårt att övervaka alla filter med dagens analysmetoder och beslut måste fattas sommartid om när vissa filter skall tas med/bort från produktionen.

Elektroniska tungan för vattenanalys

Den elektroniska tunga som har använts är utvecklad av S-SENCE vid Linköpings universitet (Winquist, Wide och Lundström, 1997). Sensordelen består av en elektrodarray med fyra arbetselektroder (1 mm diameter) och en motelektrod. Arbetselektroderna var tillverkade i materialen guld, iridium, platina och rodium medan motelektroden bestod av rostfritt stål. Arbetselektroderna var ingjutna i ett tandplastmaterial Filtek Z250. Mätprincipen är baserad på pulsvoltammetri och pulsförfarandet som användes gick ut på att först hålla elektrodpotentialen vid en baspotential (0V) under en bestämd tid och därefter lägga på olika potentialer i en stigande eller fallande serie relativt baspotentialen. Storleken och utseendet på de resulterande strömpulserna är beroende av diffusionskoefficienterna och koncentrationerna av laddade och redoxaktiva komponenter i provet (fig. 1).



Figur 1. Pulståg (överst) och strömrespons under mätning

Tungans uppgift är inte att specifikt mäta ett undersökt ämne utan att registrera och jämföra signalmönster. För att extrahera informationen används multivariat dataanalys, vilket är en teknik som medför att information kan erhållas från stora och komplexa datamängder. I de mätningar som utförts inom projektet har

Principal-Komponent-Analys (eng. PCA) utnyttjats (Sirius, 1998). Denna teknik är ett matematiskt verktyg som beskriver variansen i experimentella data. Matrisen består av ett antal observationer (t.ex. olika vattenprov), där varje observation består av ett stort antal variabler (t.ex. utvalda strömamplituder). Varje observation kan beskrivas av en punkt i ett rum där antalet koordinater är lika stort som antalet variabler. Den första principalkomponenten (PC1) beskriver datarummets största varians, och den andra principalkomponenten (PC2) den största variansen i rät vinkel mot PC1. PC1 och PC2 beskriver ett plan på vilket samtliga observationer projiceras. En s.k. score plot beskriver relationen mellan observationerna, och ev. grupperingar kan användas vid klassificeringar (t.ex. att jämföra vattenprov från olika delar av produktionen).

Arbetsplan

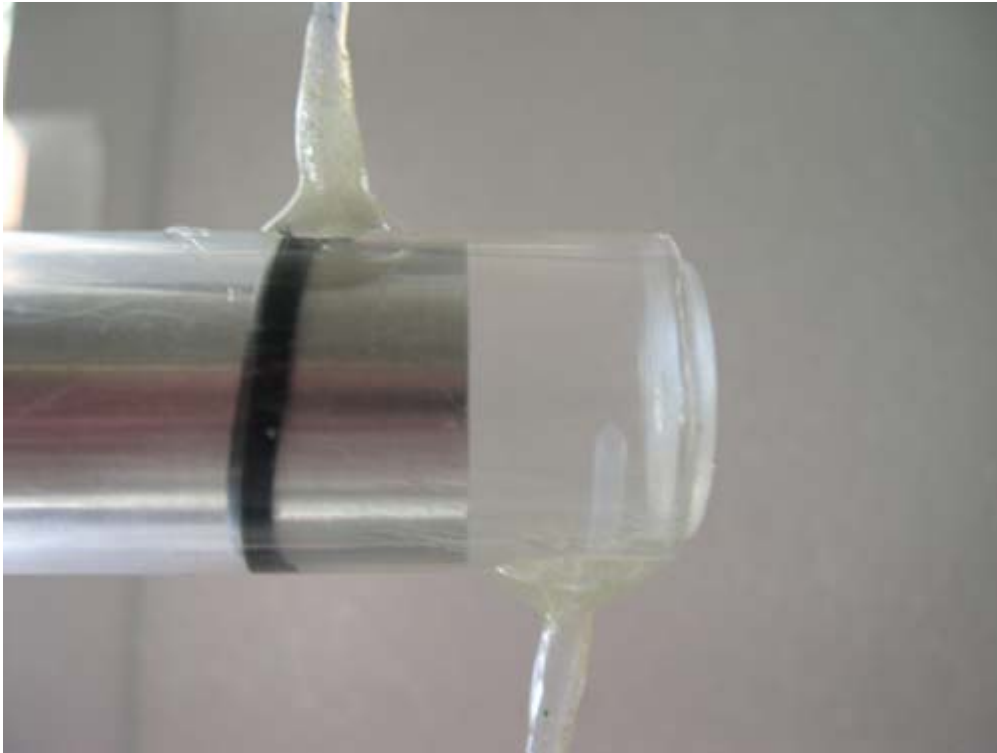
Ett tidigare examensarbete (Stenberg, 1999) hade visat att tungan kunde klassificera vattenprov från olika delar av dricksvattenproduktionen. Nu var det intressant att undersöka tungans förmåga att skilja mellan vattenprov från olika långsamfilter. Biofilmen på sanden i dessa filter kan ändra sig snabbt från att bryta ned oönskade föreningar i vattnet till att producera lukt och smak ämnen som resulterar i dålig kvalitet på renvattnet (Jabur och Mårtensson, 2003). Tungan skulle kunna vara en ny möjlighet att övervaka långsamfiltrenas utveckling under sommarhalvåret. Därför blev arbetsplanen att veckovis mäta på vattenprov från Råberga Vattenverk (råvatten, snabbfiltrat, och 3–4 långsamfiltrat) sommaren 2001 och 2002. Dessutom installerades tre tungor i verket (vid råvattenintaget och vid långsamfilter 1 och 3) under sommaren 2002 för att kontinuerligt kunna följa förändringar i vattnet. Under denna period gjorde vattenlabbet hos Tekniska Verken extra mätningar av COD och halten av coliforma bakterier för de utvalda långsamfiltren som referensmätningar för tungan.

Även om tungan inte mäter ett enskilt ämne finns det en del kunskap om vad som påverkar signalmönstret. Tungans känslighet för laddade komponenter gav en stor skillnad mellan råvattnet och de övriga proven eftersom konduktiviteten stiger efter utfällningen med alun delvis p.g.a. den ökade sulfathalten (råvatten 13–14 mS/m, snabbfiltrat 17–18 mS/m). Däremot finns det bara små skillnader i konduktivitet mellan vatten från snabbfiltret och långsamfiltren och klassificeringen av dessa troligen sker m h a redox egenskaperna.

Drift i mätsignalen är ett problem för det flesta givare i livsmedelsindustrin och tungan är inget undantag. Eftersom man misstänker att driften huvudsakligen beror på förändringar på elektroderna har vi använt oss av åtgärder som t.ex. elektrokemisk rening inför varje mätning. Detta för att försöka hålla elektrodytorna rena under mätperioden. Kravet på stabiliteten var högt ställt eftersom olika vattenprov skulle jämföras under ett halvår. Dessutom var förhållanden olika. Tungan som används i labbet kördes några timmar en gång i veckan. Tungorna på vattenverket var i drift dygnet runt under hela perioden.

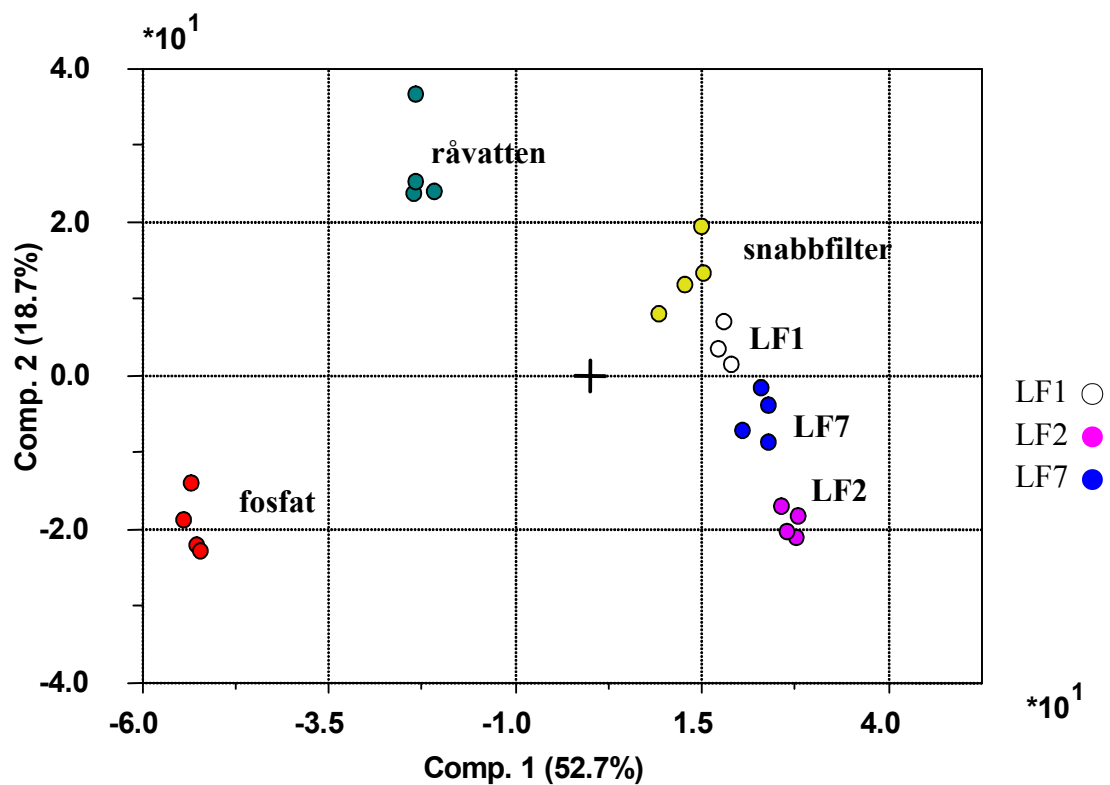
Labororiemätningar

En halv liter vatten togs hem till labbet för varje prov en gång i veckan. Flaskorna sattes i ett vattenbad vid 10 grader och pumpades i tur och ordning in i tungans mätcell (fig. 2). Efter ett antal inkörnings-mätningar kördes proverna i slumpvis ordning minst fyra gånger. Varje mätning bestod av fyra cykler och vanligtvis användes den fjärde vid utvärderingen.

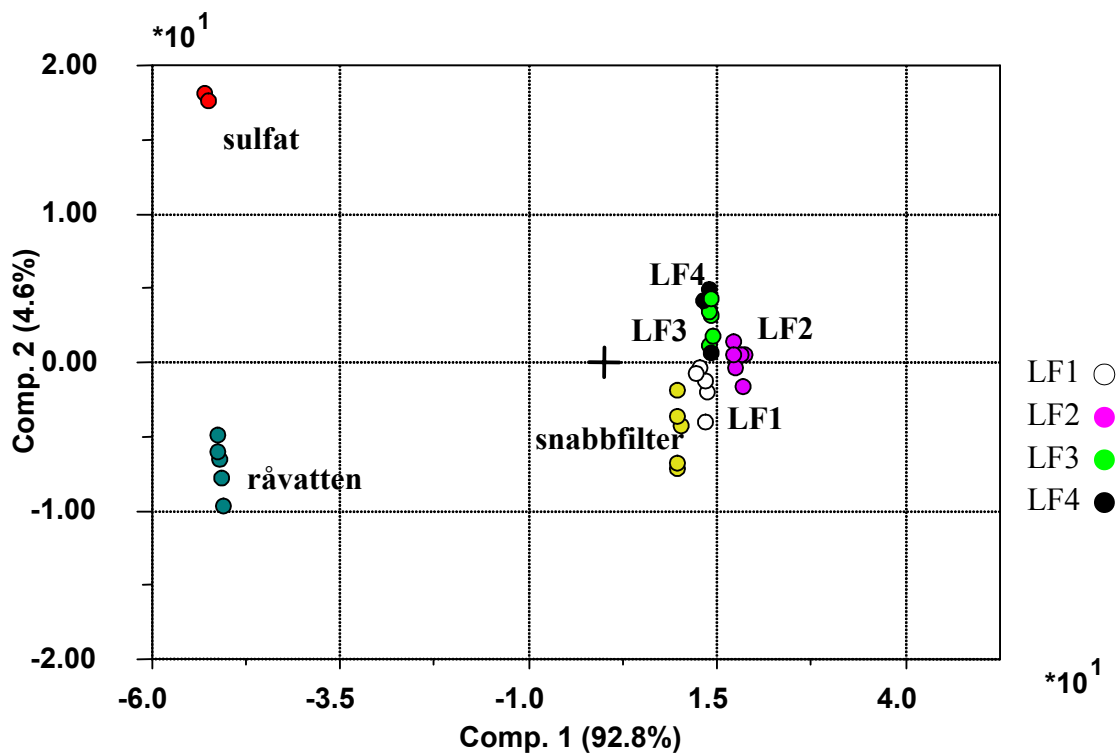


Figur 2. Mätcellen ansluten till tungan

Referensprovet under 2001 var en fosfatbuffert (pH 7,4) som hade konduktiviteten 14 mS/m. Mätningarna som började i maj gav en bra klassificering av proverna, som visas i fig. 3. Grafen är en score plot som visar grupperingar av mätvärdena från ett antal vattenprover. Comp. 1 (huvudsakligen relaterad till konduktiviteten) förklarade 53 % av skillnaderna mellan värdena och förklaringsgraden på Comp. 2 var 19 %.



Figur 3. Score plot för vattenprov från 2001

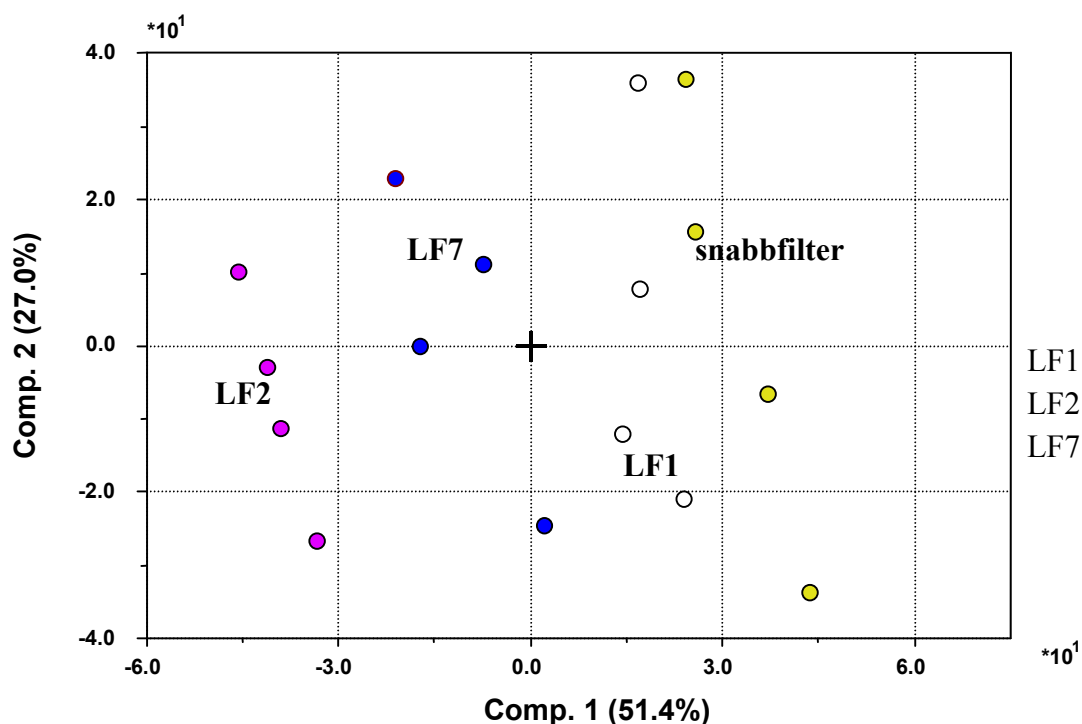


Figur 4. Score plot för vattenprov från 2002

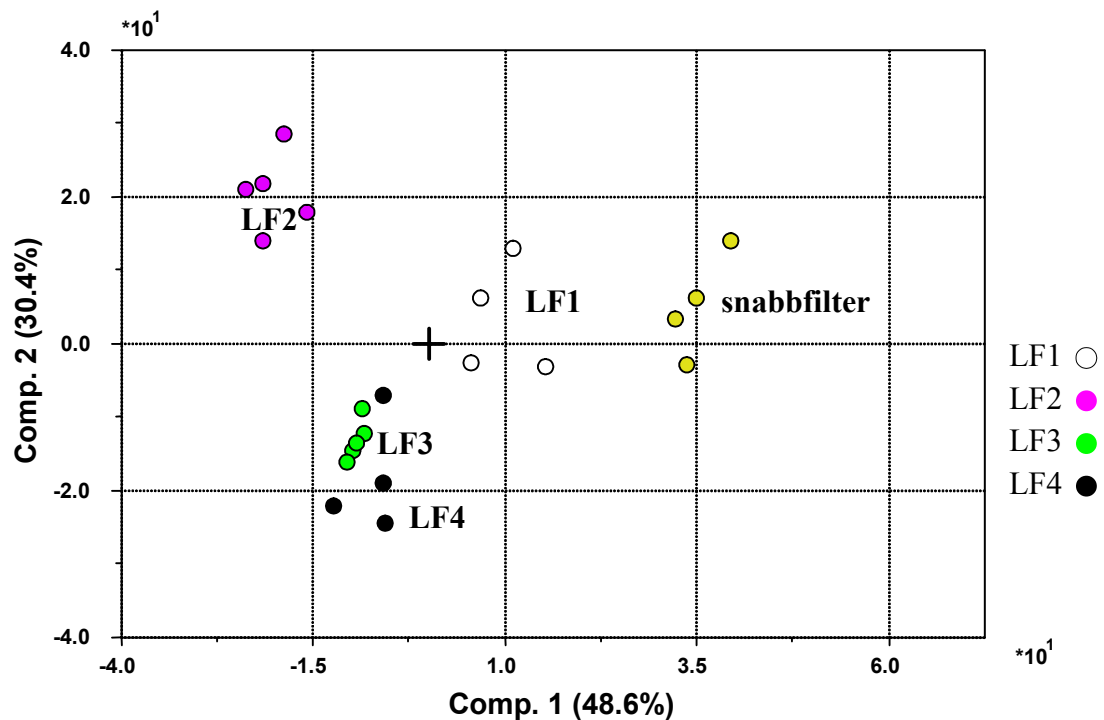
Driftstörningar till och från försvårade tolkningen av mätningarna under en stor del av sommaren. Eftersom orsaken till driften inte gick att hitta, fattades beslutet att ändra på flera parametrar inför sommarsäsongen 2002:

	2001	2002
referens	natrium/kaliumfosfat	natriumsulfat
pulstid	500ms	25ms
inkörning	1h	300 mätningar
elektrokemisk rening	+1V, -1V, 0V	+0,5V, -1V, 0V

Ett typiskt resultat från 2002 visas i fig. 4. Vid första ögonkastet verkar det vara mycket sämre resultat jämfört med resultat från 2001. Upplösningen av proverna är mindre p.g.a. det låga värdet på Comp. 2. Detta kan delvis bero på skillnaden i egenskaperna mellan fosfat och sulfat (konduktiviteten 13,5 mS/m) men är huvudsakligen orsakad av den större driften i mätvärdena under 2001. Om man tittar enbart på snabb- och långsamfiltren så bidrog driften betydligt mer till Comp. 2 under 2001 än under 2002 (fig. 5, 6). Eftersom flera av mätparametrarna ändrades är det svårt att säga vad som har orsakat minskningen i driften, det kan vara slumpen. Huvudsaken är att man fick bättre ordning på mätningarna under 2002.

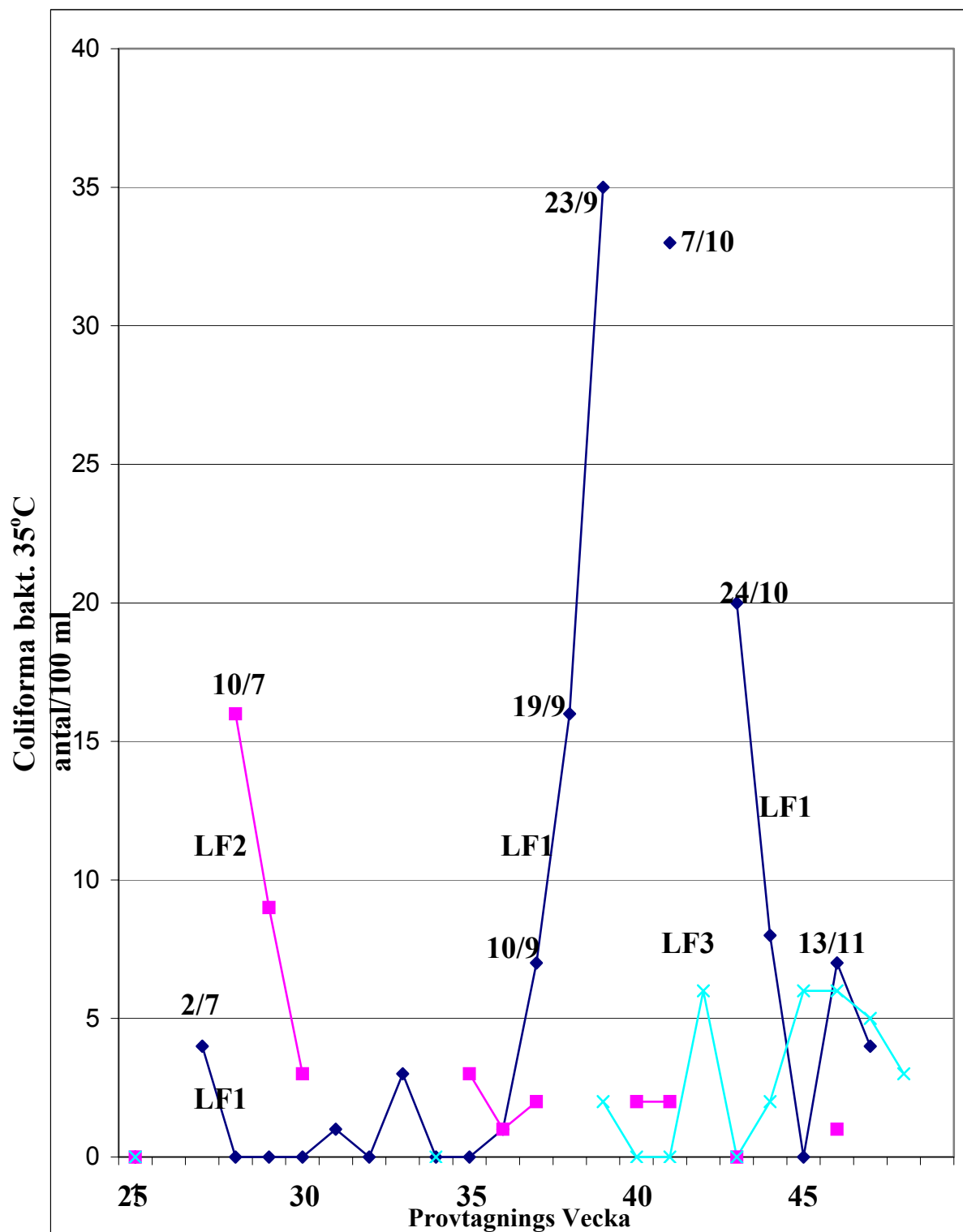


Figur 5. Score plot för vattenprov från 2001

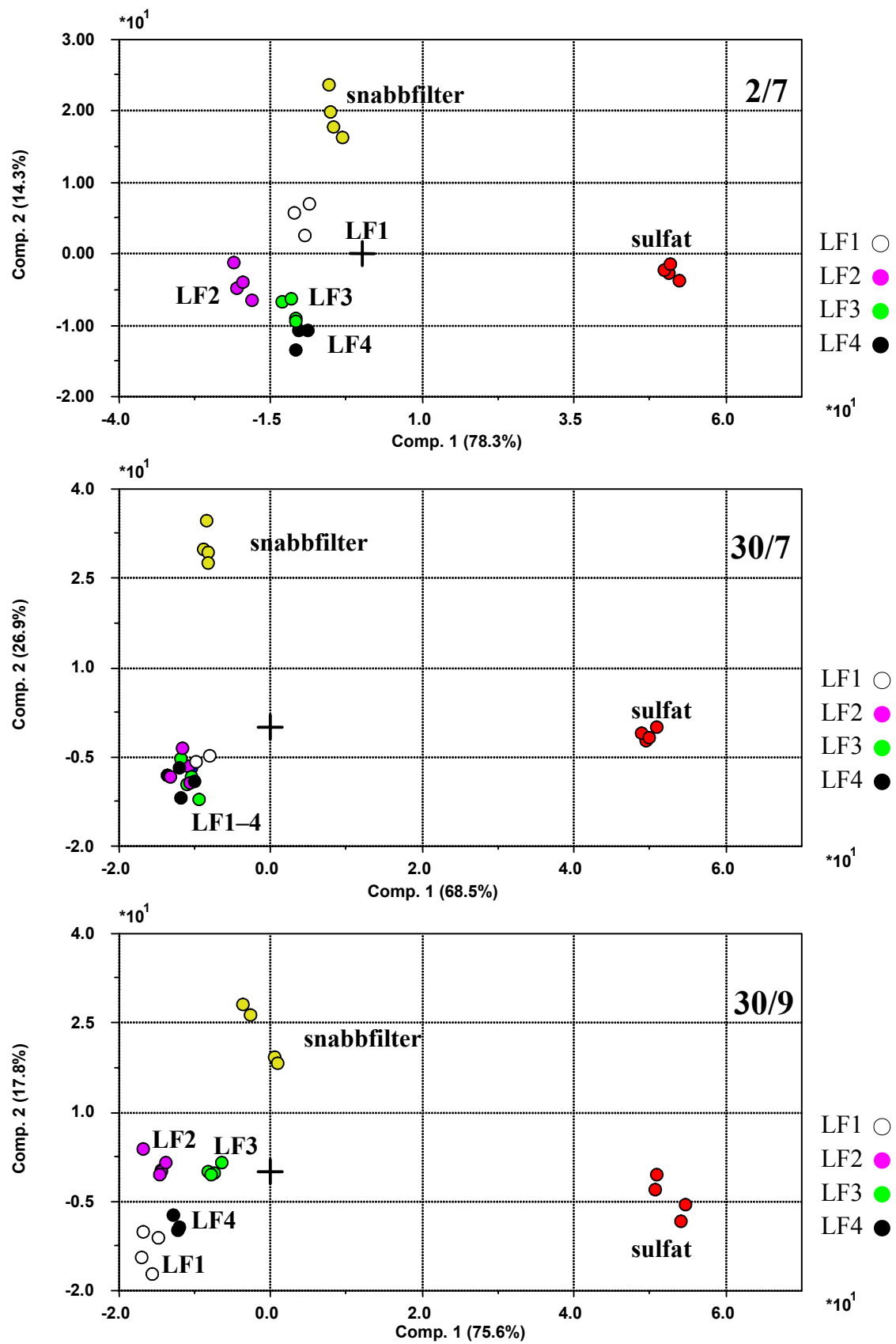


Figur 6. Score plot för vattenprov från 2002

Långsamfiltren 1–4 valdes ut för provtagning och mätningar började i slutet av maj. Av särskilt intresse var LF1 som man hade låtit bli att underhålla i syfte att kunna följa ett filter som skulle köras i botten. Vattenlabbet gjorde extra provtagningar när det bedömdes att förändringar var på gång hos filtren. Halten av coliforma bakterier togs som en lämplig parameter för att följa utvecklingen i sandbäddarna (fig. 7). I början av sommaren var det LF1 och 2 som visade förändringar. Under juni djupskummades LF2 och det togs i drift (till avloppet) i början av juli. Score plotten från provtagning 2/7 visas i fig. 8. Långsamfiltren hamnade en bit ifrån snabbfiltret och placeringen av LF1 och LF2 relativt till LF3 och LF4 samvarierade med halten av coliforma bakterier för respektive filter. LF1 hade vid provtagningstillfället en halt av coliforma bakterier på 4 st./100 ml och LF2 hade 16st/100 ml vid första provtagningen efter skumningen veckan därpå, som syns i fig. 7. Förväntningen var att LF1s vattenkvalitet skulle bli sämre framöver samtidigt som LF2s växande biohud skulle leda till bättre kvalitet. Under resten av juli flyttade LF1, 3, och 4 på samma sätt medan LF2 var avvikande. Vid provtagningen 30/7 låg alla fyra ihop i plotten (fig. 8). LF2 hade tagits i produktion några dagar tidigare då halten av coliforma bakterier var 0 st./100 ml och LF1 visade, tvärtemot vad som förväntades, också en halt av coliforma bakterier på 0 st./100 ml vid provtagningen. Från att ha haft mycket jämn vattenkvalitet som visas för 30/7 i fig. 8 började filtren flytta ifrån varandra i score plottarna under augusti och september. Vid provtagningen 30/9 var läget återigen mycket likt det vid 2/7. LF2 hade då varit föremål för ytterliggare en skumning och var på väg att återskapa sin biohud. Skillnaden var att LF1 äntligen hade visat den förväntade försämringen av vattenkvalitet och hade haft stigande halter av coliforma bakterier under hela september (fig. 7).

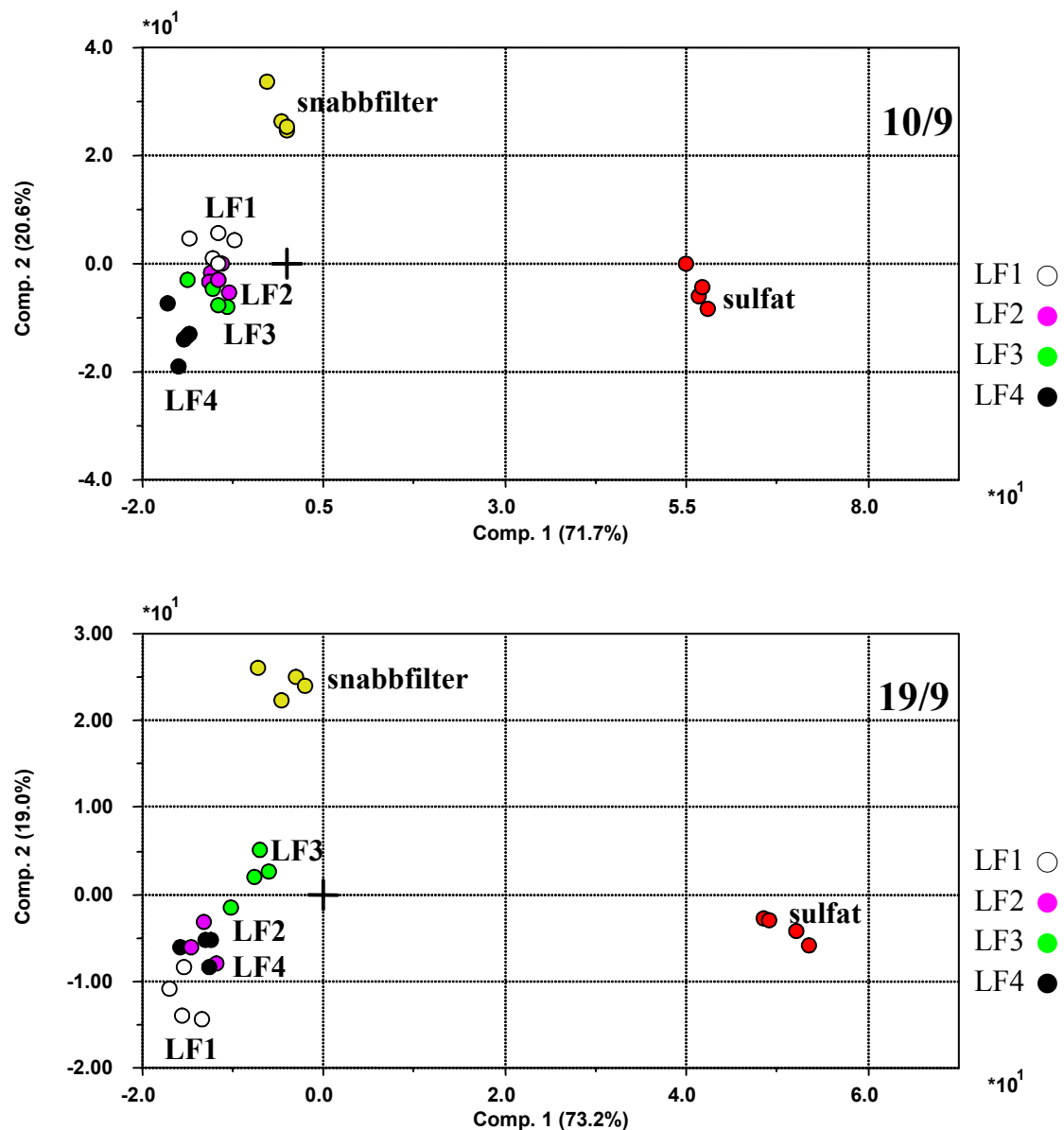


Figur 7. Bakteriehalt för LF 1-3 under mätperioden

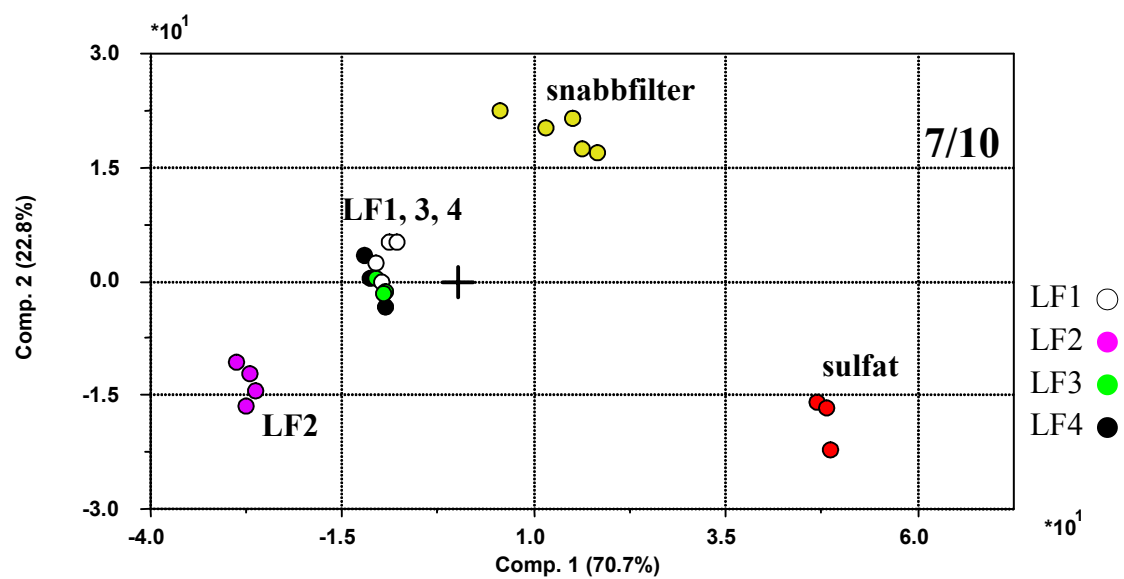
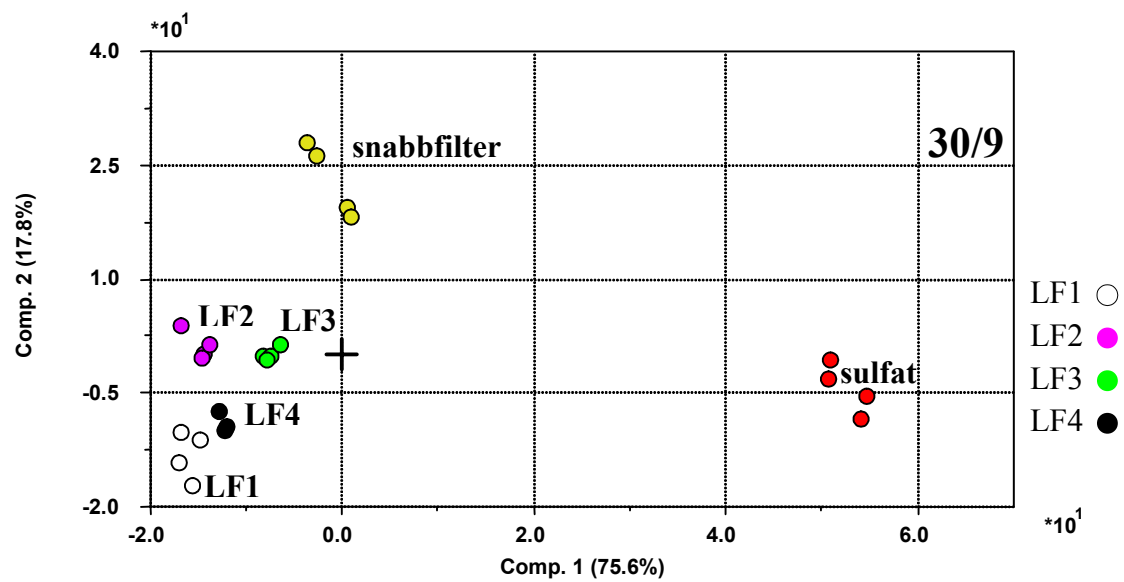
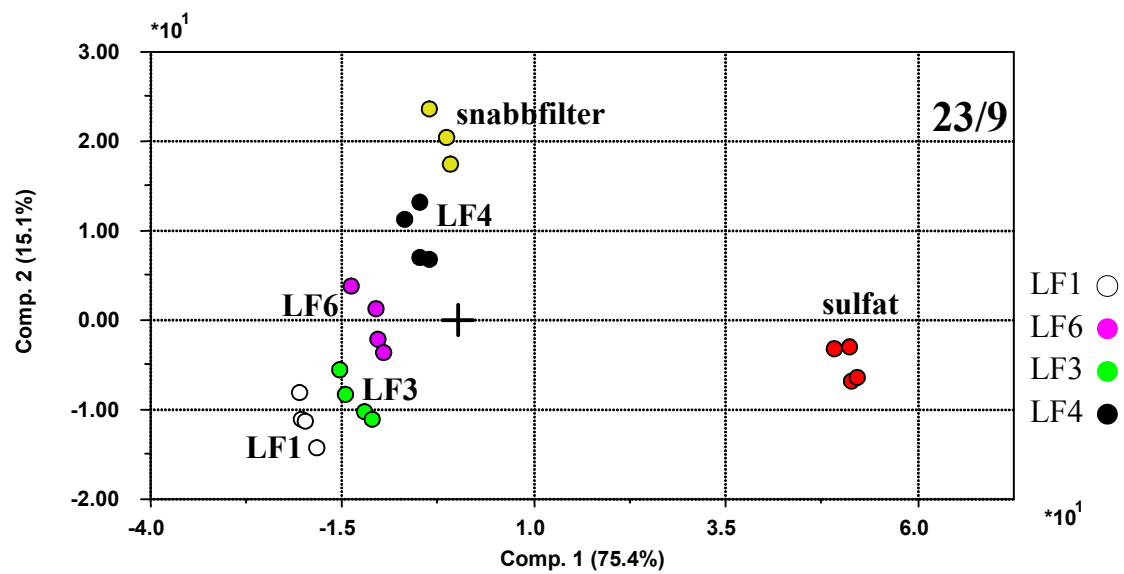


Figur 8. Score plottar för vattenprov från 2/7, 30/7 och 30/9.

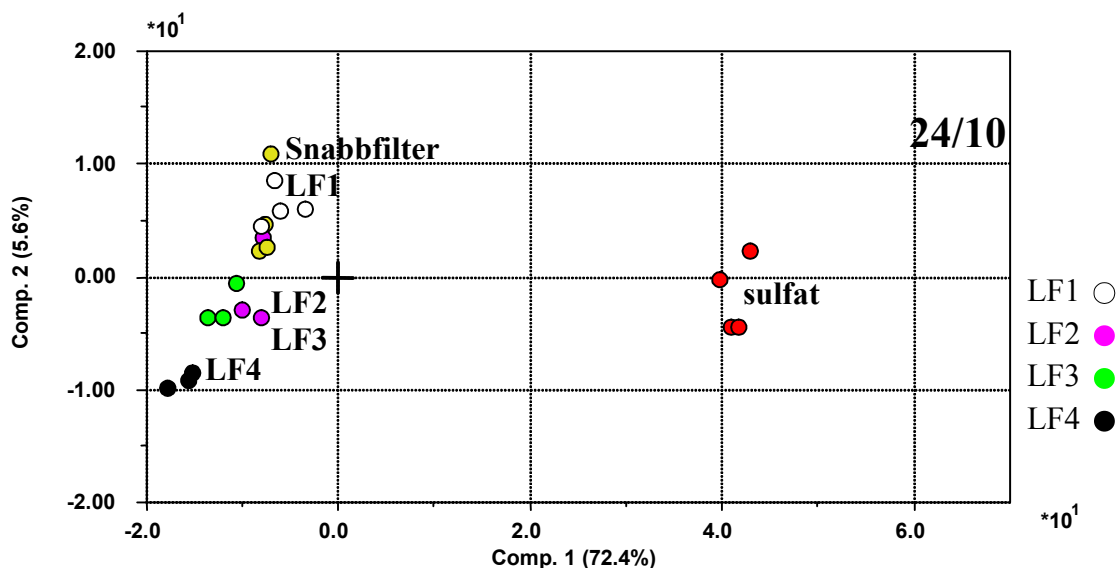
Under augustimånaden var långsamfiltren ganska stabila i score plottarna. Den stora förändringen när LF1 till slut kördes i botten kom i mitten av september. Det visade sig vid provtagningen 19/9 när LF1 tog ett ordentligt kliv ifrån snabbfiltret i score plotten (fig. 9, LF6 som ersättare för LF2) i jämförelse med provtagningen 10/9. Veckan därpå var det fortfarande mycket rörelse bland filtren (fig. 10) innan de åter började samlas den 30/9. Som syns i fig. 10 var LF2 avvikande på samma sätt som efter den tidigare skumningen (fig. 8). LF1 tömdes efter provtagningen 10/7 och vid första provtagning efter skumningen, 24/10 visade det sig att halten av coliforma bakterier var 20 st./100 ml som resulterade i en placering bredvid snabbfiltret i PCA plotten (fig. 11).



Figur 9. Score plottar före (10/9) och efter försämringen (19/9) av vattenkvaliteten i LF1



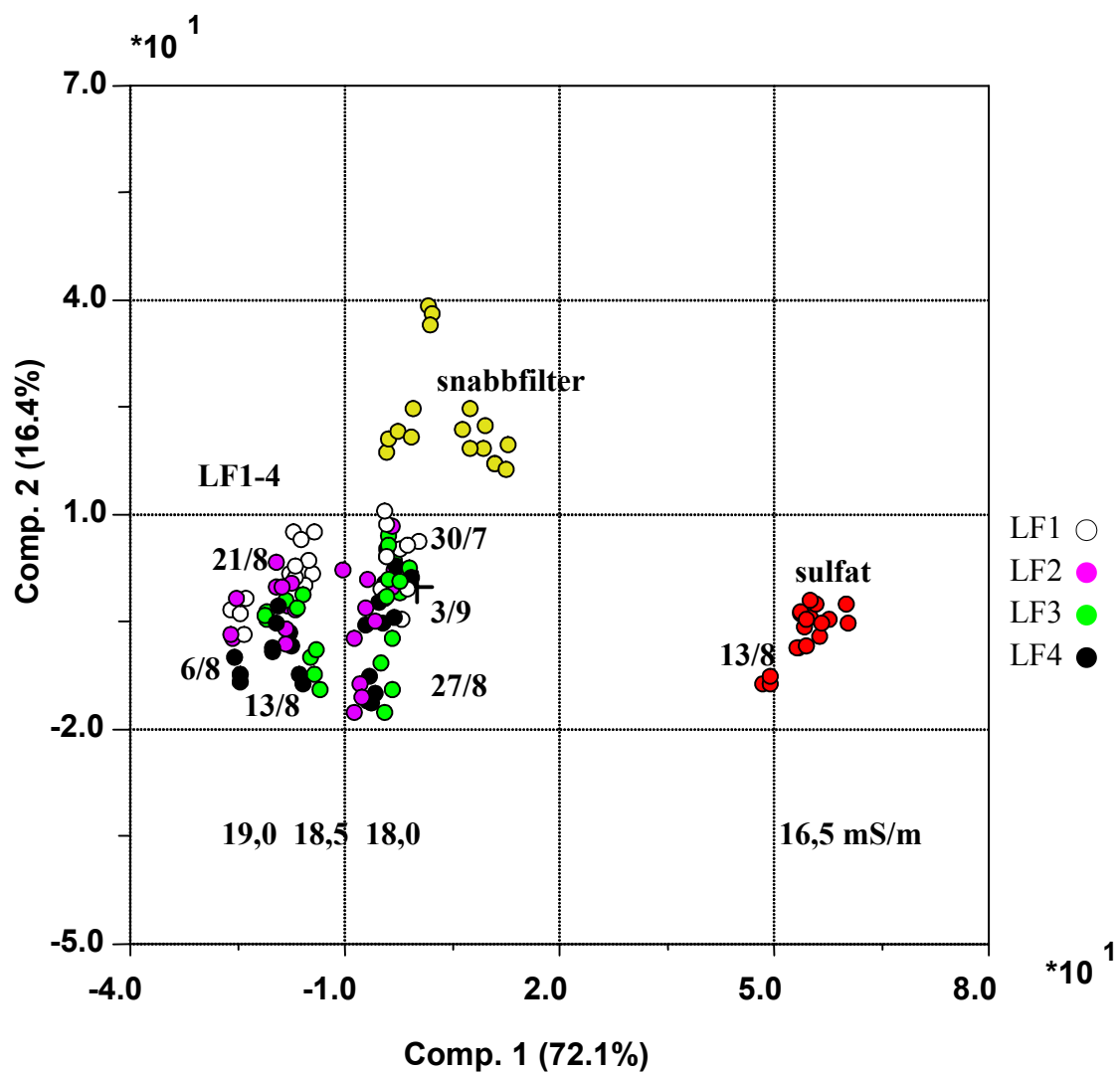
Figur 10. Score plottar efter försämringen av vattenkvaliteten i LF1



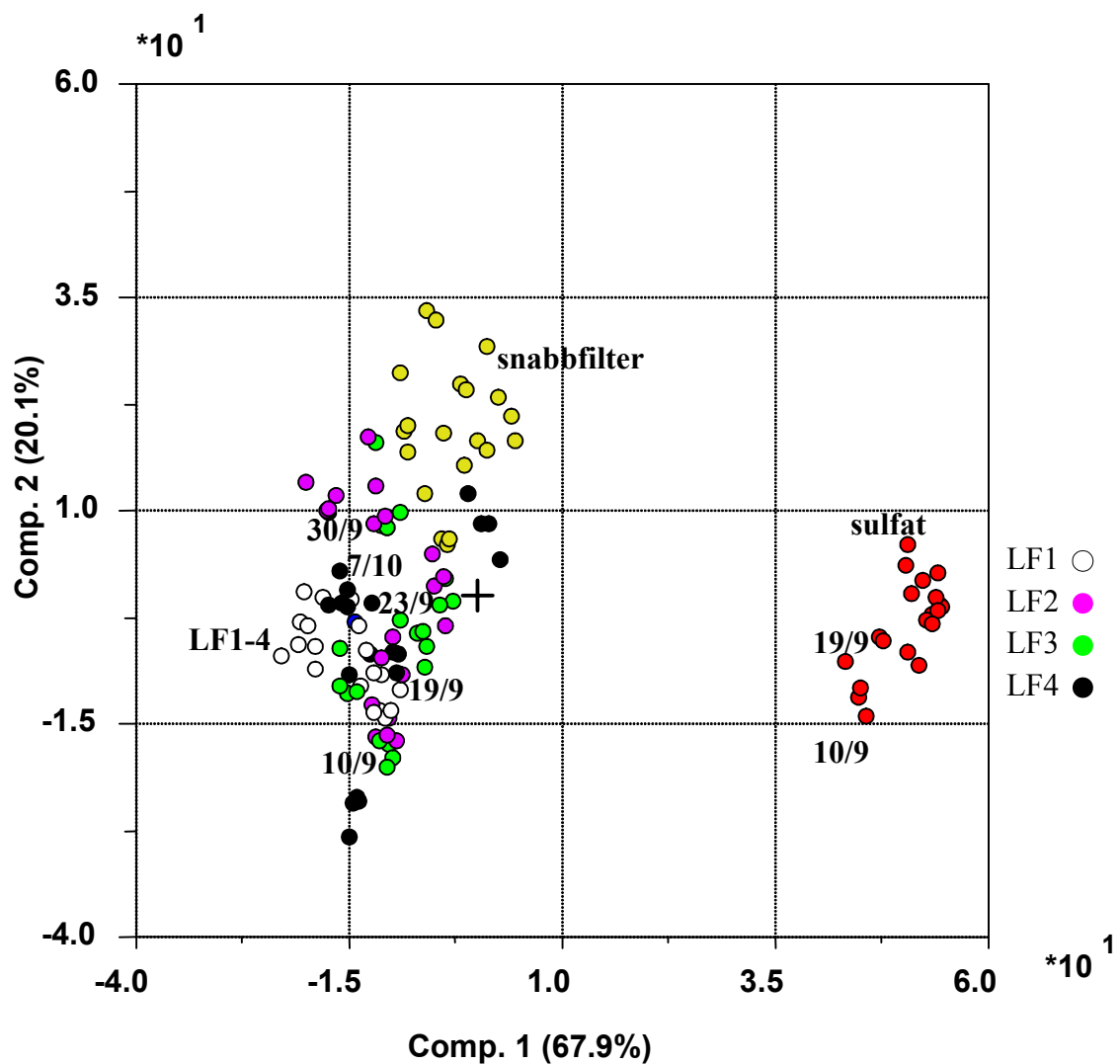
Figur 11. Score plot för långsamfiltren efter djupskumning av LF1

Avsikten med mätningarna var, som tidigare framhållits, att ge underlag för tungans användbarhet för övervakning av långsamfiltrens utveckling under sommarhalvåret. En sådan tillämpning skulle utnyttja tungans förmåga att klassificera och jämföra olika prov. Score plotten som var lättast att tolka syns i fig. 8 för provtagning den 30/7. Alla fyra filter var samlade och analysen vid vattenlabbet visade halt av coliforma bakterier på 0 st./100 ml för LF 1 och 2, alltså en jämn och bra vattenkvalitet vid den tidpunkten. Följaktligen kunde man vänta att ett filter som var avvikande från 30 juli's vattenkvalitet skulle placera sig en bit ifrån samlingen. Ett sådant beteende visas för LF2 efter skumning i fig. 8 (2/7) och 10. Detsamma gäller för LF1 i fig. 8 (2/7) när halten av coliforma bakterier låg på 4 st./100 ml. När däremot förhållandet i LF1 försämrades i slutet av sommaren, låg filtret nära LF4 trots att halten av coliforma bakterier hade stigit till 16 st./100 ml. I det här fallet var det förflyttningen av positionen (fig. 9) som kännetecknade försämringen i vattenkvaliteten och inte var filtret låg i förhållande till de andra filtren. Rörelsen bland filtren fortsatte sedan (fig. 10, 11).

Trovärdigheten i score plottarna både när det gäller position och rörelse för filtren bygger på tungans stabilitet under mätperioden. Referensprovet, natriumsulfatlösningen, hade till uppgift att upplysa om eventuella förändringar i elektrodernas egenskaper. Fig. 12 visar en score plot för sex veckors provtagning med början 30/7. Sulfatproverna låg väl samlade under perioden, med undantaget för 13/8. Snabbfiltret likaså med undantag för 30/7, som var den provtagningen som hade överlag jämn vattenkvalitet bland långsamfiltren (fig. 8). Långsamfiltren rörde sig veckovis efter konduktiviteten. Samlingen av sulfatproverna höll hela vägen tillbaka till mitten av juni. Däremot var stabilitetsbilden något sämre under september som visas i fig. 13. Sulfatproverna rörde sig något och skillnaden mellan snabbfiltret och långsamfiltren var inte lika tydligt som i fig. 12. Orsaken kan vara förekomsten av olika ämnen i vattnet i samband med försämringarna i filtren.



Figur 12. Score plot med alla prov 30/7-3/9

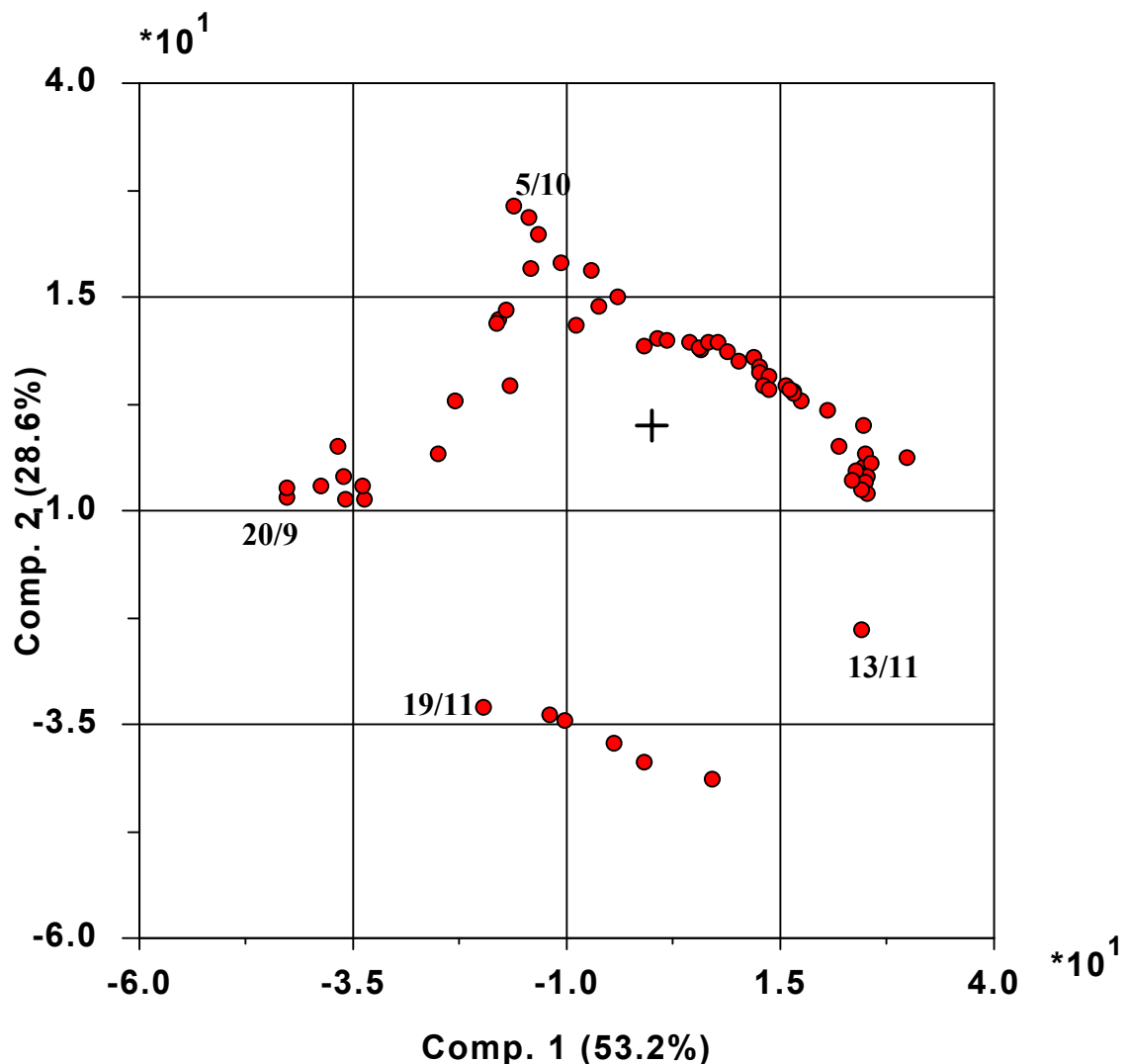


Figur 13. Score plot med alla prov 10/9-7/10

Processmätningar

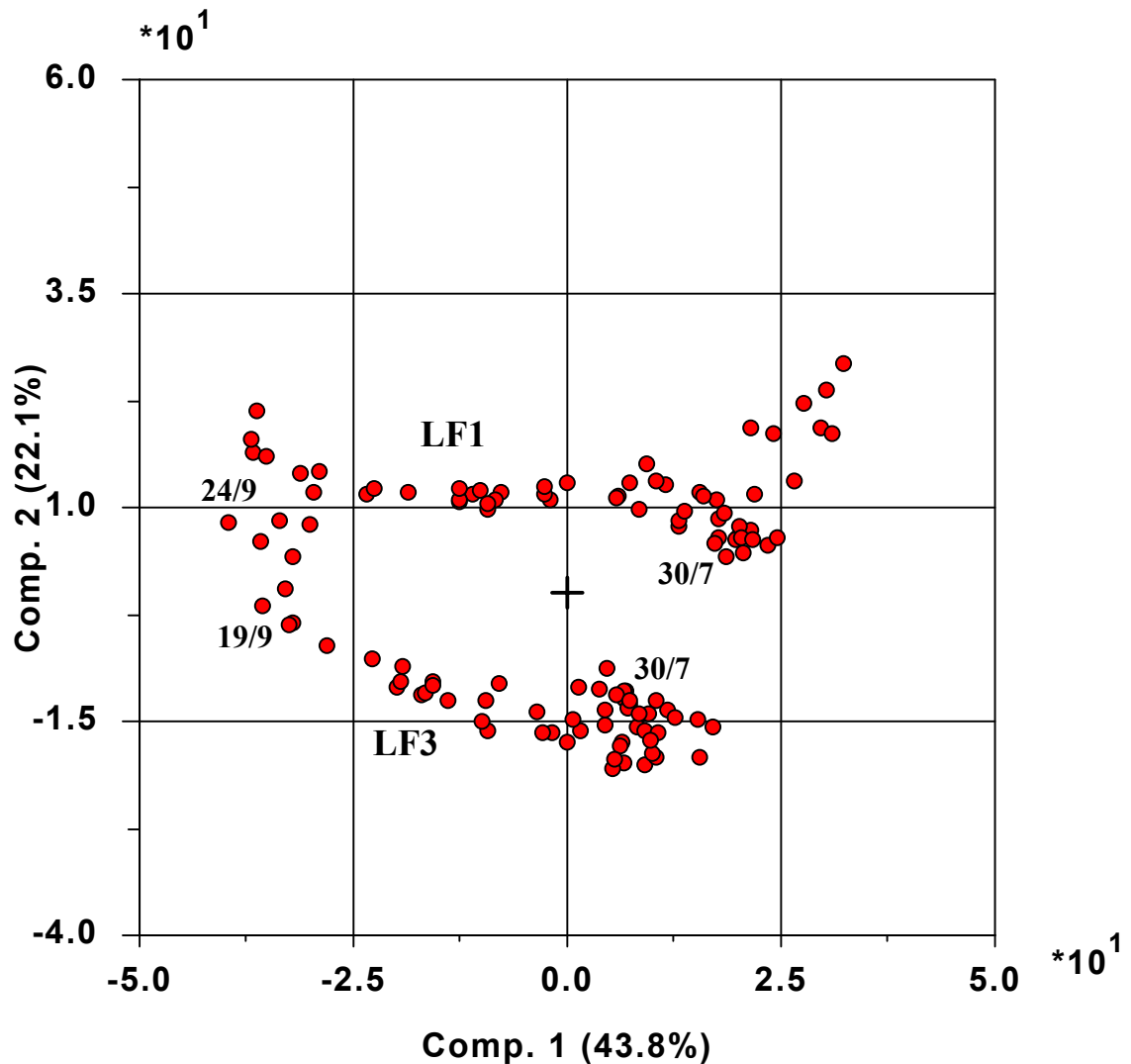
En tunga installerades vid råvattenintaget i början av juni (i mättrännen bredvid ordinarie mätelektroderna) och ytterliggare två vid LF1 och LF3 några veckor senare (i bågare vid provtagningssträttarna). Vattentemperaturen reglerades inte. En drivrutin användes för att styra de båda tungorna vid långsamfiltren från en dator. Datainsamlingen skedde kontinuerligt med en observation (alla fyra elektroder, iridium utbytt mot rostfritt stål) ca varje minut. Data lagrades på hårddisken varje timme. En mycket stor datamängd producerades men eftersom avsikten var att få en överblick av förändringar i processflöden över längre tidsperioder har bara en bråkdel av mätvärdena utvärderas (vanligtvis en mätning per dag).

Mätvärdena från tungan vid råvattenintaget drev en hel del under juni och juli. Under augusti gjordes ett ryck i score plotten 22/8 som vi ej kan förklara och ett ryck den 19/9 i samband med rengöring av elektroderna. Tungan samlade en del skräp från råvattnet och skräpet putsades bort en gång i veckan. Flödet i rännan höjdes i slutet av augusti som delvis motverkade skräpbildningen. De sista två månaderna av processmätningar visas i fig. 14 (en punkt per dag). Vändpunkten 5/10 kännetecknades av ett maximum i strömresponsen. Rycket 13/11 beror på en höjning i responsen som troligen är förknippad med en ökning av konduktiviteten (råvattnet: 13/11, 14,4 mS/m; 19/11, 16,8 mS/m). Däremot är det missvisande att plotten ger intrycket att konduktiviteten var på väg tillbaka till nivån från mitten av september eftersom 19/9 var den bara 13,6 mS/m. En komplicerande faktor för tolkningen av vad som händer efter 13/11 var att under flera timmar 14/11 fanns det inget vatten i rännan (signalen försvann).



Figur 14. Score plot av daglig förändring av råvattnet 20/9-19/11

En score plot för långsamfiltren från 30/7 till 24/9 visas i fig. 15 (en punkt per dag). Vissa detaljer i kurvorna stöds av resultaten från laboriemätningar. Punkterna för LF1 och 3 var nära varandra i början (fig. 8) och slutet (fig. 10) av perioden. Däremot är det inte klart varför LF3 började flytta sig närmare LF1 omkring 19/9 eftersom det var LF1 som rörde på sig mest vid laboriemätningar (fig. 9).



Figur 15. Score plot av daglig förändringar av LF 1 och 3, 30/7-24/9

Tolkningen av processmätningarna försvårades av att temperaturen bestämdes av processvattnet. Dessutom blev elektroderna förändrade av vattnet som visas i fig. 16.



Figur 16. Process tungor efter sex månader i LF1 (överst) och råvatten intaget.

Slutsatser

Tungan har visat under flera sommarsäsonger att det går att följa utvecklingen i långsamfiltren delen av dricksvattenproduktionen med elektrokemiska mätningar.

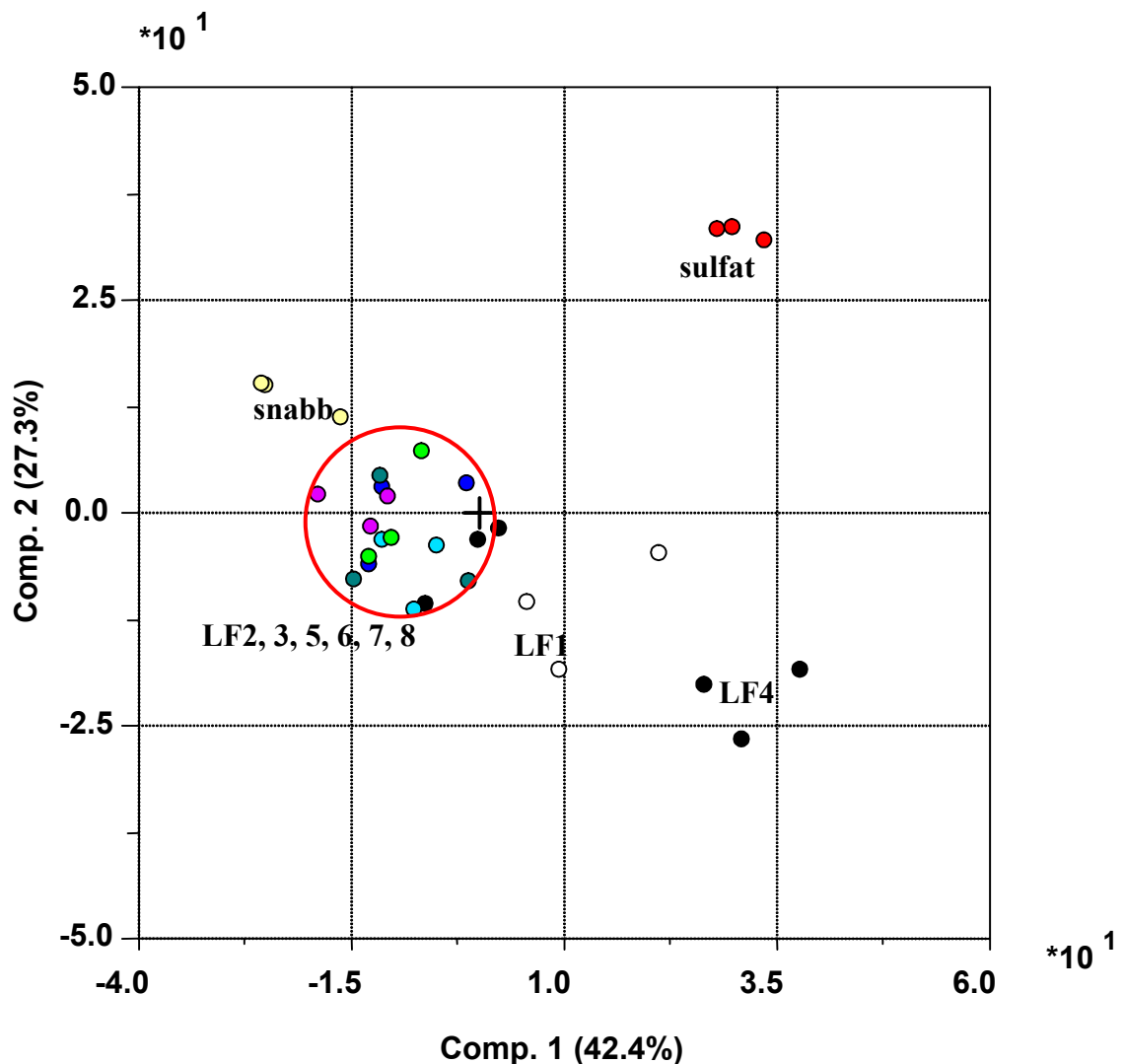
Vid stickprovtagning har långsamfilter som nyligen har renats varit avvikande från de övriga i score plottarna. Halten av coliforma bakterier har varit höga i dessa och även om tungan inte mäter direkt på bakterier är de en indikation om vattnets kvalitet. Däremot har tungan inte lyckats att upptäcka något filter som är på väg att bli dåligt. Rörelse och placeringar i plottarna är fortfarande svårtolkad och det behövs tätare provtagning för att få en bättre bild av utvecklingen.

Processmätningarna har visat att det är svårt att följa förändringar i vattnet genom att använda flera tungor utan temperaturreglering. En del av problemet är att varje tunga är en individ. Om man istället skulle pumpa alla vattenprov till en central placerad tunga skulle man kunna jämföra alla prov på likartade villkor. Dessutom skulle det då vara möjligt att reglera temperaturen och mäta på referensprov. Eftersom långsamfiltren ligger nära varandra och det finns kulvert system i vissa vattenverk (Berggården i Linköping t ex) borde det finnas förutsättningar för ett slangsystem att kontinuerligt leverera alla prov till en mätstation.

Fortsättning på projektet

Arbetet har fortsatt över sommaren 2003 med inriktning mot att kunna lyfta tekniken från att vara en akademisk kuriositet till att vara ett användbart instrument för övervakning av vattenkvalitet. Fördelen för tungan i jämförelse med andra analysmetoder är förmågan att utföra många analyser på plats utanför den traditionella laboratoriemiljön. Denna har utnyttjats genom att installera ett helautomatiskt instrument i Råberga vattenverk (bilden på omslaget). Detta har en provväxlare med plats för tjugo 130 ml flaskor. Tidsåtgången för provtagning, igångsättning, och framtagning av score plotten är 30–45 min. Eftersom analys tiden är ca 3 timmar inklusive inkörningen av elektroden (8 långsamfiltrat, snabbfiltrat, och referensen, fyra mätningar på varje) är det möjligt att kontrollera vattnet en eller två gånger om dagen.

Ett resultat från alla åtta långsamfilter visas i fig. 17. Läget vid provtagningen var att LF1 hade blivit djupskummat flera veckor tidigare och hade inte lyckats än att återställa biohuden på rätt sätt, behandling med klor hade förekommit. LF4 hade ytskummats och återfylldes med vatten fem dagar innan provtagningen. Som syns i figuren var båda filter klart separerat från de andra. Eftersom tungan i vattenverket har inte körts så länge var det en del spridning bland punkterna men förhoppningen är att daglig användning kommer att resultera i bättre noggrannhet. Filtren som hamnade i den inringade delen av plotten är också viktig. Dessa definierar området för bra vattenkvalitet i plotten. Dessutom är det deras rörelse inom området som är nästa mål för projektet, hur man kan använda tungan att förutsäga när ett filter är på väg att bli dåligt. Här är det ännu viktigare att förbättra noggrannheten eftersom rörelsen inom cirkeln kan ge ledtrådar om vad som kommer att hända i framtiden.



Figur 17. Score plot för alla långsamfiltren från mätning i vattenverket

Den andra aktiviteten som pågår har som mål att komma förbi begreppet "vattenkvalitet" och börja tala i stället om hur vad som finns i vattnet påverkar tungans signal. Här har Tekniska Verken anställt en person för att göra analyser med GC-MS på vattenprov som har varit föremål för tungans mätning. Arbetet är upplagd så att snabbfiltrat och ett långsamfiltrat analyseras parvis och målsättning är att 40 par klaras av under sommaren. Vad som analyseras är. ca 55 lättflyttiga föreningar (alkoholer, aldehyder och ester), 27 karboxylsyror, och 3 lukt och smak ämnen (geosmin, trikloranisol, metylisoborneol). Mätvärdena för dessa kommer att användas för att testa om tungans signalen korreleras med vissa föreningar och om det går att följa koncentrationen av enstaka ämne med tungan.

Referenser

Hernebring, C., Drifterfarenheter vid vattenverk med kemisk fällning under hösten /våren 1998–99, VA-Forsk 2003-13.

Jabur, H. S. och Mårtensson, J., Rensningsmetoder för långsamfilter, VA-Forsk 2003-39.

Livsmedelverket, SLV 24, 2002 Dricksvattentillsyn 2001, Rapportering av den kommunala dricksvattentillsynen 2001

Sirius user guide, Pattern Recognition Systems AS, 1998.

Stenberg, M., Measuring drinking water quality by means of an electronic tongue, LiTH_IFM_Ex 826, 1999.

Winqvist, F., Wide, P. och Lundström, I., An electronic tongue based on voltammetry, Anal. Chim. Acta, 1997, 357, 21–31.



Box 47607 117 94 Stockholm

Tfn 08-506 002 00

Fax 08-506 002 10

E-post svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se

ISBN: 91-85159-12-3