

Dricksvattenberedning med nya reningstekniker - en pilotstudie

*Elin Lavonen, Ida Bodlund, Kristina Dahlberg,
Ulf Eriksson, Anna Andersson, Stefan Bertilsson,
Camilla Frösegård, Vera Franke, Oksana Golovko,
Lutz Ahrens*



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.

Författaren är ensam ansvarig 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:	Dricksvattenberedning med nya reningstekniker – en pilotstudie
Title of the report:	Pilot scale study of drinking water production with suspended ion exchange and a ceramic microfilter membrane
Författare:	Elin Lavonen och Kristina Dahlberg (kommunalförbundet Norrvatten), Ida Bodlund och Ulf Eriksson (Stockholm Vatten och Avfall), Anna Andersson (Linköpings Universitet), Stefan Bertilsson och Camilla Frösegård (Uppsala Universitet), samt Vera Franke Oksana Golovko och Lutz Ahrens (Sveriges Lantbruksuniversitet, Institutionen för vatten och miljö)
Rapportnummer:	2018-07
Antal sidor:	78
Sammandrag:	Rapporten redovisar resultat från en studie i pilotskala av dricksvattenberedning med suspenderat jonbyte, ozonering, direktfällning på ett keramiskt mikrofiltermembran och GAC-filtrering samt effekter på NOM och dess sammansättning, vattnets biostabilitet, bildning av desinfektionsbiprodukter och borttagning av organiska spårämnen.
Abstract:	In this report results are presented from a pilot scale study on suspended ion exchange, ozonation and direct coagulation on a ceramic microfilter membrane followed by GAC filtration and effects on NOM composition, biostability, disinfection by-product formation and removal of organic micropollutants.
Sökord:	Dricksvattenberedning, suspenderat jonbyte, keramiskt mikrofiltermembran, ozonering, naturligt organiskt material, biostabilitet, desinfektionsbiprodukter, organiska spårämnen
Keywords:	Drinking water treatment, suspended ion exchange, ceramic microfilter membrane, ozonation, natural organic matter, biostability, disinfection by-products, organic micropollutants
Målgrupper:	VA-organisationer, ingenjörer, forskare och konsulter inom dricksvattenbranschen
Omslagsbild:	Pilotanläggningen i vinterskrud. Foto: Elin Lavonen, kommunalförbundet Norrvatten
Rapport:	Finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2018
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB
Om projektet	
Projektnummer:	16-104
Projektets namn:	Pilotstudie av jonbyte, kombinerat med ozon, keramiskt mikrofiltermembran och aktivt kol för en effektivare och mer klimatanpassad dricksvattenproduktion
Projektets finansiering:	Svenskt Vatten Utveckling, kommunalförbundet Norrvatten, Stockholm Vatten och Avfall

Förord

För att säkerställa en framtida robust och klimatanpassad dricksvattenproduktion i Stockholmsområdet är alternativ till den konventionella rening som används idag av stort intresse. I denna rapport redovisas resultat från en studie i pilotskala av suspenderat jonbyte och membranfiltrering med ett keramiskt mikrofilter som utförts på vatten från Östra Mälaren.

Projektet initierades av dricksvattenproducenterna Stockholm Vatten och Avfall och kommunalförbundet Norrvatten som idag producerar dricksvatten från Östra Mälaren till ca 2 miljoner invånare i Stockholm med omnejd.

Finansieringen från Svenskt Vatten Utveckling möjliggjorde en omfattande utvärdering av pilotanläggningens reningsprocesser i samarbete med forskare från Uppsala Universitet, Linköpings Universitet och Sveriges Lantbruksuniversitet.

Ett stort tack riktas till personalen Görvålverkets laboratorium som utfört analyser med stor noggrannhet, levererat data snabbt och alltid funnits tillgängliga för att svara på frågor och diskutera resultat.

Majoriteten av rapporten har skrivits av Elin Lavonen med stöd från Kristina Dahlberg, Ida Bodlund och Ulf Eriksson medan de övriga författarna bidragit med text inom deras specifika forskningsområden.

Författarnas förhoppning är att med denna rapport kunna bidra till ökad kunskap för hela den svenska dricksvattenbranschen om nya reningstekniker för dricksvattenproduktion som tidigare inte testats i Sverige.

Innehåll

Förord	3
Sammanfattning	6
Summary	7
Ordlista	8
1 Introduktion	9
1.1 Bakgrund	9
1.2 Projekt mål och struktur	12
2 Pilotanläggningen	15
2.1 Översiktlig beskrivning av piloten	15
2.2 Jonbyte med SIX®	16
2.3 Ozonering	18
2.4 Direktfällning (ILCA)	19
2.5 Filtrering med keramiskt mikrofilter (CeraMac®)	19
2.6 Filtrering genom granulerat aktivt kol (GAC)	20
2.7 Testplan för driftoptimering	20
3 Metoder - Analyser och Experiment	22
3.1 Provtagningspunkter	22
3.2 Mätning av jonbyttardos	22
3.3 Vattenkvalitet - kemiska analyser	23
3.4 Karakterisering av naturligt organiskt material	23
3.5 Biostabilitet	25
3.6 PFAS och andra organiska spårämnen	31
3.7 Desinfektionsbiprodukter och klorförbrukning	35
3.8 Experiment: Bägerförsök SIX®	36
3.9 Översikt analyser och experiment	37
4 Resultat och Diskussion	38
4.1 SIX®	38
4.2 CeraMac®	45
4.3 Ozonering	49
4.4 GAC-filtrering	51
4.5 Sammansättning av NOM	52
4.6 Biostabilitet	55
4.7 PFAS och andra organiska spårämnen	59
4.8 Desinfektionsbiprodukter (DBPs)	62
5 Slutsatser och framåtblick	67
6 Referenser	69

Sammanfattning

För att säkerställa en framtida robust och klimatanpassad dricksvattenproduktion i Stockholmsområdet är det av stort intresse att få fram alternativ till den konventionella rening som i dag används i de nästan hundra år gamla vattenverken. I rapporten redovisas resultat från en pilotstudie av nya reningstekniker som har utförts på råvatten från östra Mälaren.

Förekomsten av kemiska och mikrobiologiska föroreningar i råvattentäkter har ökat. Tillsammans med ökade krav på dricksvattenkvalitet är det här en utmaning för dricksvattenproducenterna i Sverige. Många vattenverk är dessutom gamla och i behov av upprustning. Det har gjort att intresset för nya reningsprocesser har varit stort de senaste åren. Både pilotstudier och analyser av parametrar som inte är reglerade enligt Livsmedelsverkets dricksvattenföreskrifter kan vara mycket resurskrävande. Förhoppningen är därför att de metoder och resultat som presenteras i rapporten kan komma till nytta för hela den svenska dricksvattenbranschen.

Projektet initierades av kommunalförbundet Norrvatten och Stockholm Vatten och Avfall. De två VA-organisationerna producerar dricksvatten med råvatten från östra Mälaren till cirka 2 miljoner invånare i Stockholm med omnejd. Större delen av rapporten har skrivits av Elin Lavonen, Norrvatten. Pilotanläggningen var förlagd till Lovöverket. Genom finansiering från Svenskt Vatten Utveckling kunde forskare engageras från Uppsala universitet, Linköpings universitet och Sveriges lantbruksuniversitet (SLU). Det möjliggjorde en omfattande utvärdering av reningsprocesserna i pilotanläggningen, processer som tidigare inte har testats i Sverige.

I pilotanläggningen användes suspenderat jonbyte och filtrering genom ett keramiskt mikrofilter med ozonering och direktfällning som förbehandlingsalternativ, följt av ett filter med granulerat aktivt kol (GAC). Utvärderingen inkluderar driftmässiga erfarenheter samt effekter från de olika reningsprocesserna på 1) vattenkemi inklusive naturligt organiskt material (NOM) och dess sammansättning, 2) vattnets biostabilitet (mängd substrat samt potential för tillväxt av mikroorganismer), 3) förekomst av organiska spårämnen, samt 4) bildning av desinfektionsbiprodukter.

Resultaten visar att suspenderat jonbyte är en lovande reningsteknik för att öka borttagningen av NOM jämfört med konventionell kemisk fällning, något som kan bero på den specifika sammansättningen av det organiska materialet i östra Mälaren. Däremot var det stora driftproblem med det keramiska mikrofiltermembranet, och resultaten avvek mycket från tidigare studier. Ozonering var effektivt som barriär mot de flesta läkemedelsrester som detekterades i råvattnet, medan dess effekt på PFAS-ämnen var begränsad. En viktig faktor att ta hänsyn till vid ozonering är bildning av biotillgängligt organiskt material som behöver tas om hand i någon form av biofilter för att vattnet ska bli biostabilt. Man behöver också ta hänsyn till potentiell bromatbildning från naturligt förekommande bromid i råvattnet.

Summary

Increased abundance and knowledge about chemical and microbiological contaminants in raw water sources used for drinking water production, together with increased demands on drinking water quality is a challenge for many drinking water producers in Sweden. Additionally, many water treatment plants are old and in need of renovations or upgrades. Therefore, the interest for new treatment options has been large in recent years.

The aim of this report was to evaluate a pilot scale study of a new treatment technique for drinking water that has not been tested in Sweden previously, using raw water from eastern lake Mälaren. The pilot plant included suspended ion exchange (SIX®) and membrane filtration using a ceramic microfilter (CeraMac®) with ozonation and in-line coagulation as pre-treatment options, followed by a filter with granular activated carbon. The evaluation includes operational experiences as well as effects from the different treatment processes on i) water chemistry including natural organic matter (NOM) and its composition, ii) biostability of the water (amount of substrate as well as regrowth potential), iii) abundance of organic micropollutants, and iv) formation of disinfection by-products.

The pilot scale study was initiated by the municipal council Norrvatten and Stockholm Vatten och Avfall (SVOA), both producing and distributing drinking water from raw water in eastern lake Mälaren. The water treatment plants are close to 100 years old and in need of renovations and upgrades. In order to ensure production of drinking water of sufficient quantity and high quality alternative treatment techniques are of great interest which was the motivation behind this study. Through funding from SVU it was possible to engage a number of researchers from Uppsala University, Linköping University and SLU which allowed a more detailed and comprehensive evaluation to be carried out.

Results show that SIX® is a promising alternative to increase the removal of NOM compared to conventional coagulation treatment, which can be related to the specific composition of the organic material in eastern lake Mälaren. On the other hand, there was major operating problems with the ceramic membrane filtration and the results deviated from previous studies. Ozonation was effective as a barrier against most pharmaceutical residues that were detected in the raw water while the effect on PFAS substances was limited. Important factors to take into account for ozonation treatment is i) the formation of bioavailable organic matter which needs to be removed in some kind of biofilter in order for the water to be biostable, and ii) potential bromate formation from naturally occurring bromide in the raw water.

Both pilot scale studies and analysis of parameters that are not regulated according to the regulations for drinking water from the National Food Agency (SLVFS 2001:30) can be economically resource-intensive and time consuming and demand a high level of knowledge. We therefore hope that the methods and results presented in this report can be beneficial for other drinking water producers that face similar challenges as Norrvatten and SVOA.

Ordlista

AOC	assimilerbart organiskt kol
AOX	halogenerade organiska föreningar (från engelskans adsorbable organically bound halogens)
BAC	biologiskt aktivt kol
BDOC	biotillgängligt löst organiskt kol
BOM	biotillgängligt organiskt material
CEB	kemisk backspolning (från engelskans chemically enhanced backwash)
CHA	laddade hydrofila ämnen (från engelskans hydrophilic charged)
CIP	cleaning in place (för rengöring av membran)
DBPFP	desinfektionsbiproduktsbildningspotential (från engelskans disinfection by-product formation potential)
DBPs	desinfektionsbiprodukter
DO	löst syre (från engelskans dissolved oxygen)
DOC	löst organiskt kol (från engelskans dissolved organic carbon)
EBCT	empty bed contact time (uppehållstid i en filterbädd)
EPS	extracellulära polymera substanser
Flux	flöde över membranyta i $L/m^2 \cdot h$, vanligen förkortat l _{mh}
GAC	granulerat aktivt kol
ILCA	in-line coagulation, d.v.s. direktfällning
LC-OCD	liquid chromatography organic carbon detection, d.v.s. vätskekromatografi med detektion av organiskt kol
LoD	detektionsgräns (från engelskans limit of detection)
LoQ	kvantifieringsgräns (från engelskans limit of quantification)
NEU	neutrala hydrofila ämnen
NOM	naturligt organiskt material
OMPs	organiska spårämnen (från engelskans organic micropollutants)
PAC	aktivt kol i pulverform
PCR	polymeraskedjereaktion (från engelskans polymerase chain reaction)
PFAS	per- och polyfluorerade alkylsyror
SHA	ganska hydrofoba syror (från engelskans slightly hydrophobic acids)
SIX®	suspenderat jonbyte
SUVA	specifik UV-absorbans (d.v.s. UV-absorbans normaliserad med koncentration organiskt kol)
THMFP	trihalometanbildningspotential
THMs	trihalometaner
TMP	tryckskillnaden över en membranyta (från engelskans transmembrane pressure)
TOC	totalt organiskt kol (från engelskans total organic carbon)
UV	ultraviolett strålning
VHA	väldigt hydrofoba syror (från engelskans very hydrophobic acids)

1 Introduktion

Många vattenverk i Sverige står inför stora utmaningar. Detta beror dels på att en majoritet av vattenverken är gamla och i behov av upprustning och dels på förändrad råvattenkvalitet och ökade krav på dricksvattnets renhet. Norrvatten och Stockholm Vatten och Avfall (SVOA) producerar dricksvatten till totalt ca 2 miljoner människor i Stockholmsområdet. Tillsammans driver de tre vattenverk (Norsborg, Lovö och Görväln) som samtliga hämtar sitt råvatten från Östra Mälaren. Som följd av deras geografiska placeringar är råvattenkvaliteten på Lovöverket och Görvälnverket väldigt lik vilket underlättar gemensamma projekt gällande vattenkvalitet och processval verken emellan.

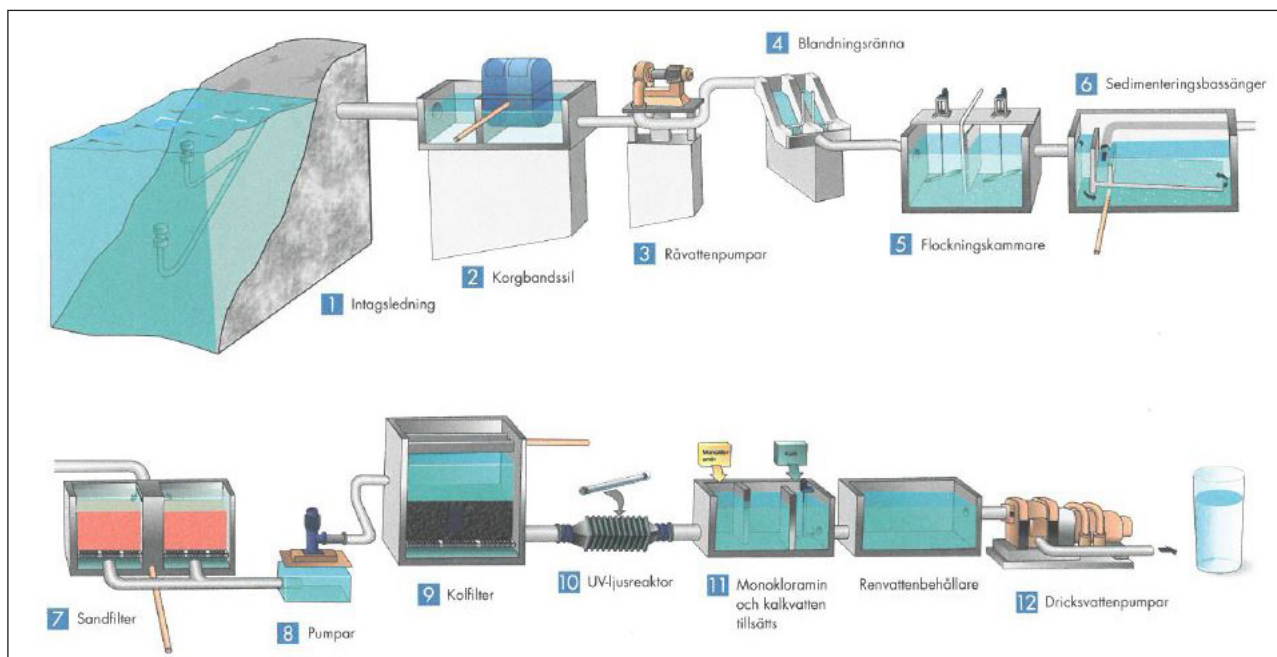
1.1 Bakgrund

1.1.1 Norrvatten och Görvälnverket

Kommunalförbundet Norrvatten grundades av fyra medlemskommuner 1926. Ytvattenverket Görvälnverket (Figur 1.1) stod klart 1929 och reningen bestod då endast av snabbfiltrering genom sandbäddar och klorening. Fram till idag har både Norrvatten och Görvälnverket växt och kommunalförbundet har idag 14 medlemskommuner med ca 600 000 dricksvattenkonsumenter. Görvälnverket producerar för närvarande i genomsnitt 140 000 m³ dricksvatten/dygn genom kemisk fällning med aluminiumsulfat (vattenglas som hjälpkoagulant), sedimentering och snabbfiltrering, följt av filtrering genom aktiva kolfilter, UV-desinfektion samt dosering av kalk och monokloramin (Figur 1.2).



Figur 1.1
Flygbild på Görvälnverket som ligger i Järfälla kommun norr om Stockholm



Figur 1.2 Översikt av reningsprocessen på Görvälnverket

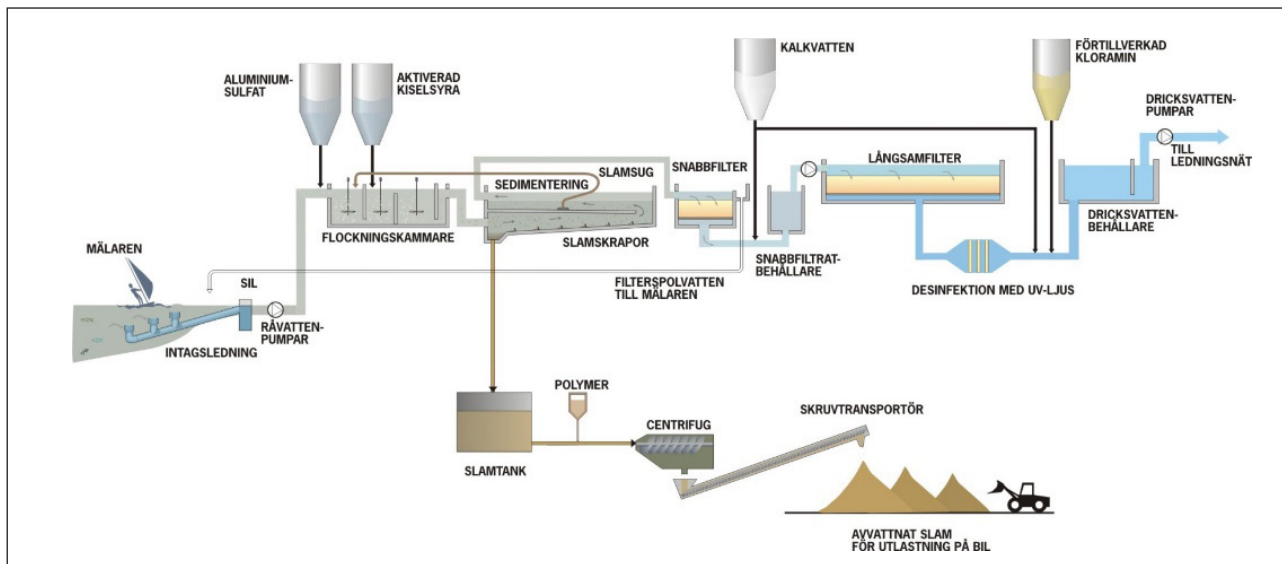
1.1.2 Stockholm Vatten och Avfall och Lovöverket

Stockholm Vatten och Avfall (SVOA) är ett kommunalt bolag som grundades 1860 under namnet Stockholms vattenledningsverk. Bolaget har idag två ytvattenverk, Norsborgsverket och Lovöverket (Figur 1.3) som invigdes 1904 respektive 1933. SVOA förser totalt omkring 1,4 miljoner konsumenter med dricksvatten. Båda verken producerar tillsammans runt 400 000 m³ dricksvatten/dygn varav cirka 60 % på Norsborgsverket och 40 % på Lovöverket. Båda verken har i stort sett likadan process som består av kemisk fällning med aluminiumsulfat (vattenglas som hjälpkoagulant), sedimentering och snabbfiltrering följt av filtrering genom långsamfilter, UV-desinfektion samt dosering av kalk och monokloramin (Figur 1.4). Norsborgsverket står inför samma problem och utmaningar som Lovöverket men då SVOA av strategiska skäl beslutat att utbyggnad av ny produktionslinje först ska ske på Lovöverket så fokuseras försök gällande alternativa processlösningar dit, men resultaten bedöms på sikt vara relevanta för båda verken.



Figur 1.3

Utsikt över långsamsandfilter på Lovöverket som är beläget på Lovön utanför Drottningholm i västra Stockholm

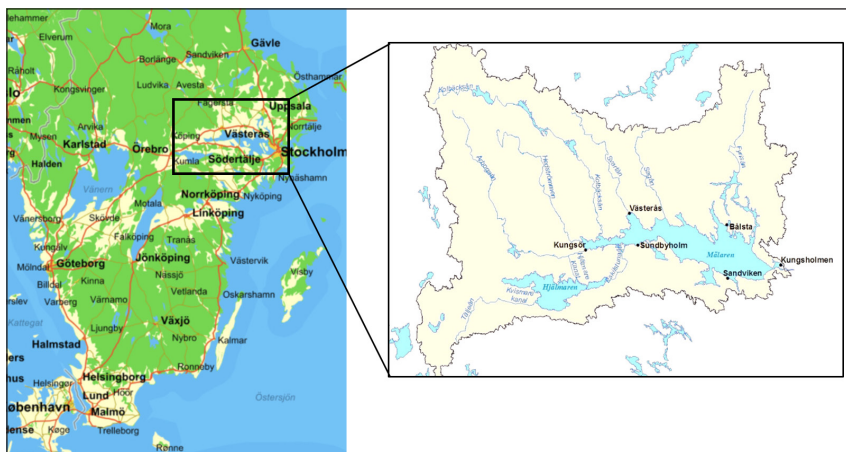


Figur 1.4 Processöversikt för Lovöverket

1.1.3 Råvattentäkten: Östra Mälaren

Både Norrvatten och SVOA använder den östra delen av sjön Mälaren som råvattentäkt där ett vattenskyddsområde finns upprättat (Figur 1.5). Mälaren är Sveriges tredje största sjö med en yta på 1 140 km² och ett 22 600 km² stort avrinningsområde (Figur 1.6). Det huvudsakliga flödet i sjön går från väst till öst och resterande vatten härstammar från de norra delarna vid Uppsala. Vattnet som når vattenverken är därmed relativt gammalt och har i genomsnitt uppehållits i sjön under ca 2,8 år (Köhler et al. 2013).

Vattenkvaliteten i Östra Mälaren varierar under året genom den blandning som sker av vatten från norra respektive västra Mälaren. Vattenmassan norrifrån (från Uppsala) är av sämre kvalitet ur råvattensynpunkt med högre halter av naturligt organiskt material (NOM) samt närsalter (alkalinitet ca 110 mg HCO₃/L, hårdhet ca 8° dH och COD_{Mn} ca 8,5 mg/L, medelvärden av 152 prover från 1968-2017) vilket har sin förklaring i att stora delar



Figur 1.6 Karta över sjön Mälarens geografiska läge (vänster) samt dess 22 600 km² stora avrinningsområde (höger)

av tillrinningsområdet består av kalkrika åkermarker. Flödet västerifrån har mindre NOM och närsalter (alkalinitet ca 45 mg HCO₃/L, hårdhet ca 3,5° dH och COD_{Mn} ca 6mg/L medelvärden av 154 prover från 1968–2017) och beror av att tillrinningsområdet består av mer svårvittrade och kalkfattiga jordarter. Blandningen i Görvälnfjärden består generellt av en tredjedel från norr och två tredjedelar från väster men beror av säsongsmässiga variationer i b.la. temperatur på de olika vattenmassorna som då kan skifta in sig vid olika djup. Alkaliniteten och hårdhet på vattnet i Görvälnfjärden vid Lovöverkets råvattenintag ligger vanligtvis runt ca 65 mg HCO₃/L respektive 4° dH.

1.1.4 Naturligt organiskt material i Mälaren

Under transporten i sjön förändras sammansättningen på det naturliga organiska materialet (NOM) i vattnet. NOM som härstammar från komplexa nedbrytningsprodukter från växter och djur, s.k. humus, når vattendrag och sjöar via avrinning från land. Inom en sjö påverkas sammansättningen av NOM av flera naturliga processer såsom naturlig utfällning och sedimentering, fotooxidation, samt mikrobiell nedbrytning och produktion av biomolekyler. Sammantaget så bleks NOM vilket resulterar i lägre specifik färg och UV-absorbans (d.v.s. lägre färg och UV-absorbans per totalhalt NOM vilket brukar mätas som totalt eller löst organiskt kol (TOC eller DOC)). Det finns ett väl etablerat förhållande mellan den specifika UV-absorbansen (SUVA) och borttagning av NOM med kemisk fällning. Som ett exempel så bör SUVA vara >4 för att uppnå >50 % borttagning av TOC eller DOC vid fällning med aluminiumsulfat medan man generellt kan få större reduktion vid fällning med järnbaserade kemikalier (Edzwald 1993; Matilainen et al. 2010; Machenbach 2007). Råvattnet vid Lovöverket och Görvälnverket har SUVA-värden på ca 2,8 och borttagningen av NOM är således relativt låg; under 2017 mellan 32 och 48 % på Lovöverket. Vattenkvaliteten i Östra Mälaren avviker ofta från andra vattenverks råvatten. Inom det nordiska projektet NOMiNOR där 10 vattenverk från Sverige, Norge, Finland och Skottland deltog konstaterades att Görvälnverket hade sämst förutsättningar för att reducera NOM med kemisk fällning (Eikebrokk et al. 2018).



Figur 1.5

Östra Mälarens vattenskyddsområde (markerat i mörkare grönt och blått) samt geografiska lägen för de tre ytvattenverken Görvälnverket, Lovöverket och Norsborgsverket.

1.1.5 Utmaningar och mål

Görvålverket och Lovöverket delar ett antal utmaningar för att säkerställa en framtida dricksvattenkvalitet både gällande kvantitet och kvalitet. Enligt interna kapacitetsutredningar behöver båda vattenverken utöka sin produktion utöver vad nuvarande verk klarar av inom på relativt kort sikt. Görvålverket är även i behov av en ytterligare mikrobiologisk barriär enligt mikrobiologisk barriäranalys (MBA) där man konstaterat att en högre barriärhöjd krävs för den specifika råvattenkvaliteten. Klimatförändringar förväntas dessutom leda till varmare, blötare och mer extrema väderförhållande vilket kan leda till i) ökad förekomst av mikrobiologiska föroreningar, ii) ökad halt och fluktuationer av NOM, iii) kraftiga algbloomingar, samt iv) ökad ämnestransport från land till vatten. Vidare så saknar båda verken permanenta kemiska barriärer mot t.ex. olje- och dieselspill, läkemedelsrester, bekämpningsmedel och högfluorerade ämnen (PFAS). Dock så kan pulverkol (PAC) doseras i nödfall om t.ex. en båtolycka med utsläpp som följd skulle inträffa.

Av ovan nämnda anledningar så är införandet av en ny processlinje, ett nytt processteg eller ett nytt vattenverk alternativ för Norrvatten och SVOA för att öka dricksvattenproduktionen och trygga dess kvalitet i framtiden.

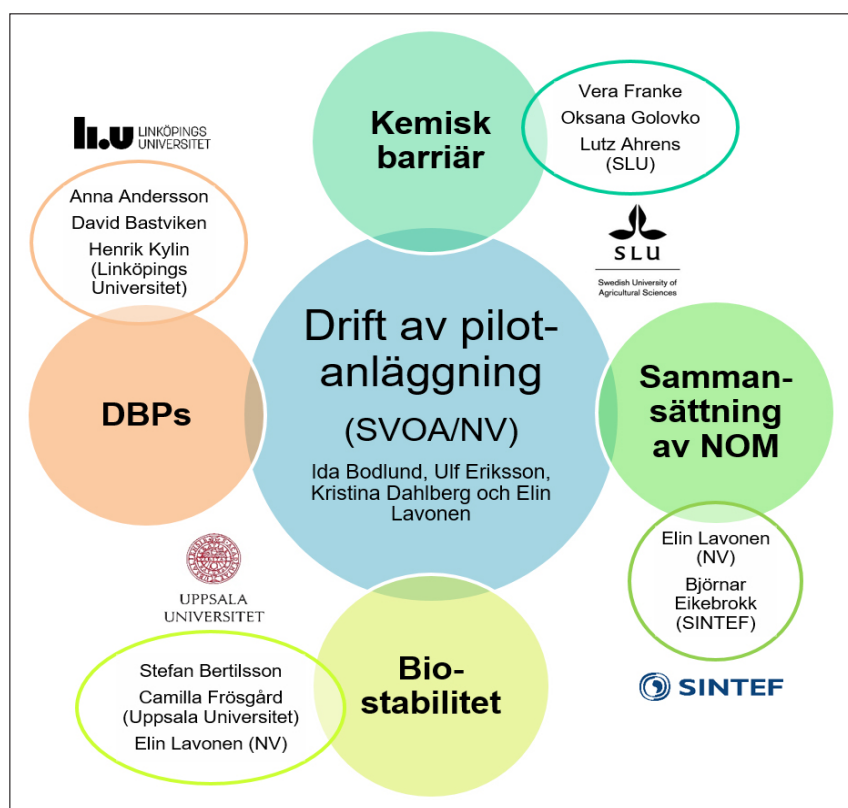
De specifika målen för en ny processlösning är att:

- Öka antalet mikrobiologiska barriärer (Görvålverket)
- Införa en permanent kemisk barriär
- Öka borttagningen av NOM
- Bibehålla eller öka biostabiliteten i distributionssystemet
- Minska användning av kemikalier och produktion av slam

NOM har både direkta och indirekta effekter på dricksvattenproduktion och kvalitet vilket inkluderar bl.a. lukt-, smak- och färgproblematik, igen-sättning/fouling av membran och aktiva kolfilter, bildning av desinfektionsbiprodukter, behov av högre effekt vid UV-desinfektion, ökad risk för biologisk tillväxt i ledningsnätet samt transport av olika hälsostörande ämnen som bundit till NOM. Av dessa orsaker är det önskvärt att ha en hög NOM-reduktion vid dricksvattenproduktion. Då olika vattenverk har olika behov och problematik samt då sammansättningen av NOM är betydelsefull för de olika negativa effekterna är det viktigt att inte låsa sig vid en specifik koncentration av organiskt kol utan att optimera borttagningen efter de negativa effekter man vill undvika. Har man t.ex. problem med mikrobiologisk återväxt på ledningsnätet så bör man öka borttagning av den biotillgängliga fraktionen av NOM. Om problemet är organisk fouling av membran eller GAC-filter bör fokus ligga på att reducera de specifika fraktioner av NOM som orsakar foulingen innan membran- eller GAC-filtreringen.

1.2 Projekt mål och struktur

Det primära syftet med pilotförsöket var att utvärdera den aktuella processlösningen och därmed ta fram underlag avseende val av framtida reningsteknik. Utöver detta valdes fyra områden där man ville lägga ytterligare fokus (Figur 1.7) med hjälp av forskare, doktorander och examensarbetare:



Figur 1.7 Översikt arbetsgrupp och fokusområden

i) Kemisk barriärverkan

Utvärdering av kemisk barriärverkan gjordes genom analyser av 59 olika läkemedel, bekämpningsmedel och parabener samt 28 poly- och perfluoretrade alkylsubstanser (PFAS). Förekomst i råvatten undersöktes tillsammans med borttagning i reningsprocesserna i pilotanläggningen vilket jämfördes med borttagning i de nuvarande fullskaleprocesserna på Lovöverket och Görvälnverket.

ii) Sammansättning av NOM

För att undersöka borttagning och omvandling av specifika fraktioner av NOM sattes en fraktioneringsmetod (s.k. "rapid fractionation" – snabbfraktionering (Chow et al. 2004)) upp på Lovöverkets laboratorium. Denna metod har använts mycket i Norge på det tekniska forskningsinstitutet SINTEF varför Björnar Eikebrokk (chief scientist på SINTEF Byggforsk) anlätades som rådgivare. Utöver snabbfraktionering skickades även ett antal prover till ett externt laboratorium i Holland (HET Water lab) där analyser med en HPLC-baserad fraktioneringsteknik utfördes (liquid chromatography organic carbon detection (LC-OCD)).

iii) Biostabilitet

Biostabilitet är ett begrepp som innefattar både mängd näringsämnen (vilket i de flesta dricksvattensystem kan begränsas till mängden biotillgängligt organiskt material (BOM)) samt mikrobiell tillväxt. Inom detta projekt testades några olika tillvägagångssätt för att mäta biotillgängligt löst organiskt kol (BDOC) samt tillväxt av mikroorganismer både indirekt (via syrgasförbrukning) samt direkt som cellkoncentration med flödescytometri.

iv) **Bildning av desinfektionsbiprodukter (DBPs)**

Bildning av DBPs undersöktes genom att tillsätta olika doser av hypoklorit och monokloramin i färdigbehandlat vatten från pilotanläggningen. Samma experiment utfördes för renat vatten från Lovöverket (innan monokloramindosering) som jämförelse. DBP-bildningen mättes dels som halt trihalometaner (THM), som ej får överstiga 50 µg/L i dricksvatten hos användare (SLVFS 2001:30) samt som totalhalt halogenerade organiska föreningar (AOX). Resultaten för THM redovisas i denna rapport. Vidare användes även en mer forskningsbaserad metod – ultrahögupplöst masspektrometri (Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR-MS)) där man kan mäta NOM och DBPs på molekylnivå. Dessa resultat samt AOX-resultat kommer att publiceras vetenskapligt framöver.

Referensgruppen bestod av Britt-Marie Pott (processingenjör på Sydvatten, representant för SVU), Karin Wiberg (professor, SLU), Henrik Rydberg (laboratoriechef, Göteborg Kretslopp och Vatten) samt Torbjörn Synnerdahl (Eurofins).

2 Pilotanläggningen

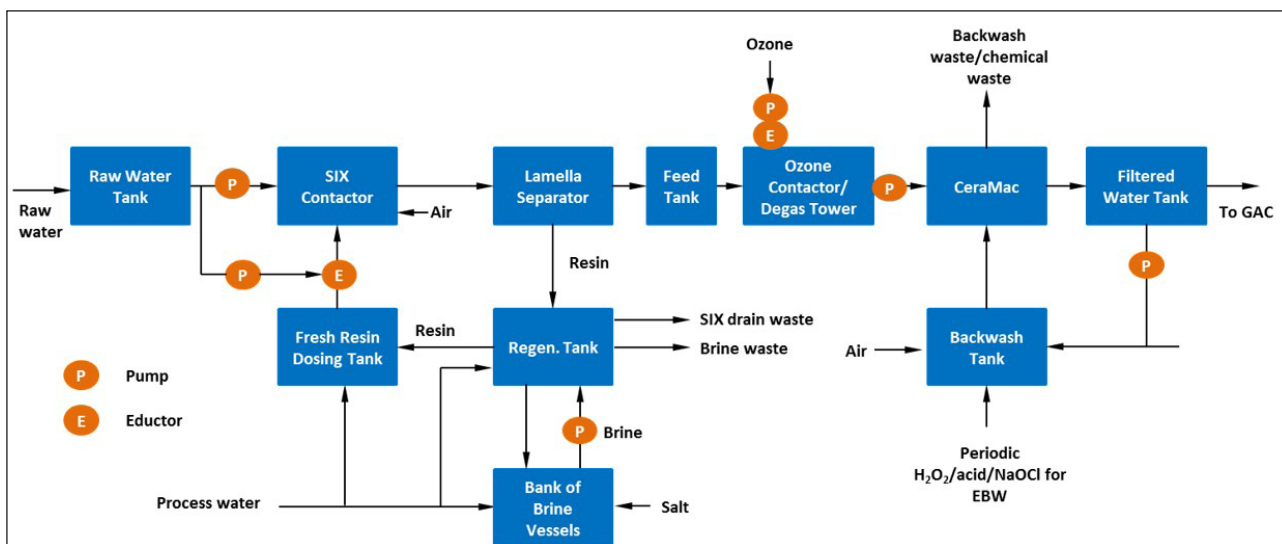
En potentiell ny processlösning som bedömdes intressant att undersöka för Norrvatten och SVOA var suspenderat jonbyte (SIX®) och filtrering genom ett keramiskt mikrofilter (CeraMac®) som tillhandahålls av PWN Technologies (PWNT) i Nederländerna. Dessa två reningsprocesser, tillsammans med olika förbehandlings till membranet (ozonering och direktfällning), samt efterbehandling med filtrering genom aktivt kolfilter (GAC-filter) undersöktes därför i en ettårig pilotstudie som ett samarbete mellan Norrvatten och SVOA. Pilotanläggningen placerades på Lovö Vattenverk men resultaten bedömdes vara lika intressanta för Görvålverket på grund av att råvattenkvaliteten på de två verken i stort sett är densamma. Relationen mellan processtegen i pilotstudien och de kvalitativa specifika målen för en ny processkombination beskrivs i Tabell 2.1.

Tabell 2.1 *Koppling mellan de olika reningsprocesserna i pilotanläggningen och specifika funktionsmål*

Processteg	Mål
SIX®	Bättre NOM-reduktion än vid konventionell fällning
Ozonering	Förbehandling membran och GAC, kemisk barriär, mikrobiologisk barriär
Direktfällning	Förbehandling membran, ökad mikrobiologisk barriärverkan membran
CeraMac®	Mikrobiologisk barriär
GAC	Potentiell kemisk barriär (när ej mättat), borttagning av biotillgänglig NOM som bildats vid ozonering (när filtret utvecklats till biofilter), samt barriär för lukt och smakstörande ämnen

2.1 Översiktlig beskrivning av piloten

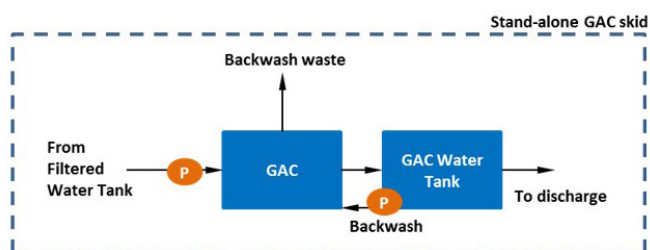
PWN Technologies i Nederländerna har utvecklat en processlösning som bygger på suspenderat jonbyte (SIX®) och membranfiltrering med ett keramiskt mikrofilter (CeraMac®). För att säkerställa en hållbar drift av membranet finns det olika alternativ gällande förbehandling där direktfällning är ett av de vanligaste. Då målen med en ny processlösning på Lovö Vattenverk och Görvålverket inkluderar en minskad kemikalieanvändning och slamproduktion och tidigare studier av det keramiska membranet har visat att ozonering kan fungera som alternativ förbehandling (Galjaard et al. 2014; Zheng et al. 2014) var detta av särskilt intresse. Därför var direktfällning inte installerat i pilotanläggningen initialt. På grund av problem med driften av membranet fick dock pilotanläggningen kompletteras med direktfällning efter 4 månaders försök. En översikt av processtegen som studerades finns i Figur 2.1. Majoriteten av pilotanläggningen rymdes i fyra containrar som placerades utomhus (Figur 2.2) och kompletterades med ett GAC-filter inne i Lovöverkets maskinhall dit behandlat vatten pumpades från piloten.



Figur 2.1

Processöversikt för pilotanläggningen som inkluderade

- 1) Suspenderat jonbyte (SIX),
- 2) Ozonering,
- 3) Direktfällning (eng. in-line coagulation (ILCA))
- 4) Membranfiltrering (CeraMac®) samt ett externt placerat
- 5) GAC-filter.

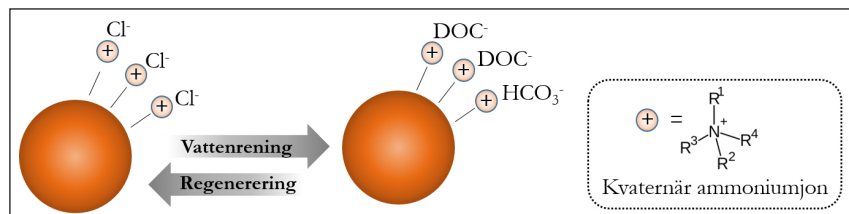


Figur 2.2 Den fyra containrar stora pilotanläggningen placerad utanför Lovö vattenverk med vy över råvattnet, sjön Mälaren.

2.2 Jonbyte med SIX®

Jonbyte är en behandlingsmetod som tar bort laddade målsubstanser som har högre affinitet till platser på en jonbytarmassa än den an- eller katjon som från början binder till jonbytaren. Med katjonbyte renar man bort

positivt laddade ämnen och med anjonbyte negativt laddade substanser. Tekniken är egentligen inte ny inom vattenrening men är inte särskilt vanlig i Sverige. Jonbyte appliceras dock på vissa mindre grundvattenverk, men då i fasta filter eller bäddar och främst i syfte att avhärda hårt vatten eller för att ta bort t.ex. nitrat med katjonbyte. I denna studie användes anjonbyte (Figur 2.3) då det primära målet med detta processteg var att ta bort NOM som till stor del är negativt laddat vid, i råvatten, rådande pH-värden.



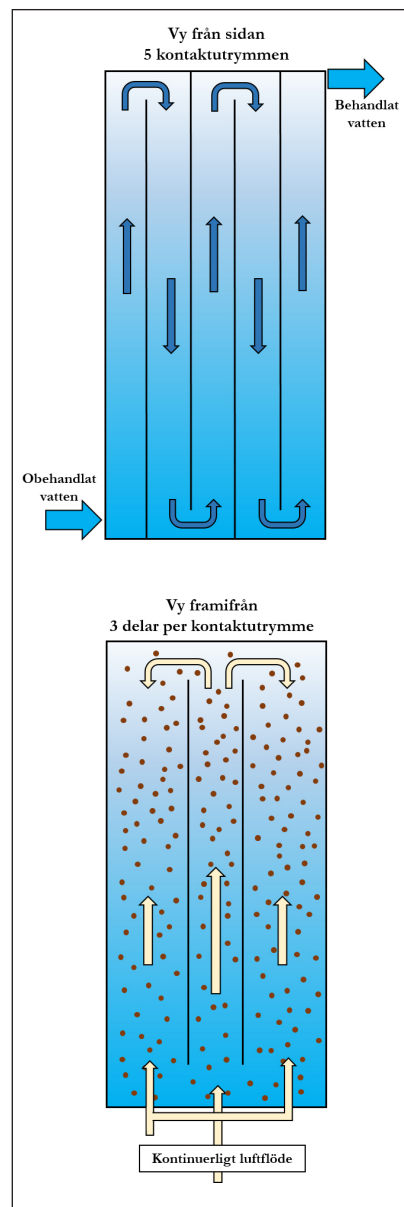
Figur 2.3 Principen för anjonbyte – negativt laddade joner (ofta klorid) binder till den oanvända eller regenererade jonbytarens funktionella grupp (markerad med +). Vid rening av vatten byts kloridjonen mot andra negativt laddade ämnen såsom NOM och vätekarbonat. Anjonbytaren som användes i pilotstudien har kvaternära ammoniumjoner som funktionell grupp.

Traditionellt implementeras jonbyte i fast bädd vilket leder till en gradvis försämrad kvalitet på det behandlade vattnet över tid då jonbytaren successivt mättnas. För att komma runt detta och producera ett vatten av jämn kvalitet kan man applicera jonbytaren i suspenderad form med kontinuerlig regenerering av delar av eller hela jonbytarmassan.

Vid vattenrening med SIX® doseras jonbytaren i det obehandlade vattnet och passerar sedan tillsammans en kontakttank innan jonbytaren avskiljs från det renade vattnet i en lamellseparator. För att säkerställa kontakttiden mellan vattnet och jonbytaren är kontakttanken uppdelad i flera sektioner. I pilotanläggningen hade kontakttanken fem sektioner och i varje sektion hölls jonbytaren i suspension genom kontinuerligt luftflöde (Figur 2.4).

Jonbytarmassan regenererades batchvis med saltlösning efter att den separerats från det behandlade vattnet till skillnad från en annan väl studerad suspenderad jonbytesapplikation – s.k. ”magnetic ion exchange” (MIEX®) där en majoritet av jonbytaren recirkuleras medan endast en liten del tas ut till regenerering (Slunjski et al. 1999). Vid regenerering återanvänds saltlösning ($[\text{NaCl}] \approx 20 \text{ g/L}$) från tidigare omgångar upp till fem gånger så att man först doserar lösning som använts fyra gånger (denna går sedan till avlopp), sedan lösning som använts tre gånger (pumpas därefter till behållaren för fyra gånger använd lösning), och så vidare tills man slutligen doserar ny saltlösning. Den regenererade jonbytarmassan sköljs sedan med rent vatten som därefter används för att blanda ny saltlösning.

Huvudsyftet med SIX® var att ta bort NOM, en funktion som konventionell fällning fyller idag. Enligt litteraturen är kemisk fällning selektiv mot större NOM-molekyler medan jonbyte även kan ta bort mellanstora och små specier (Allpike et al. 2005; Galjaard et al. 2009) så effektiviteten i borttagning av NOM med de två teknikerna är beroende av sammansättningen av NOM i det obehandlade vattnet. Kemisk fällning minskar därutöver tur-



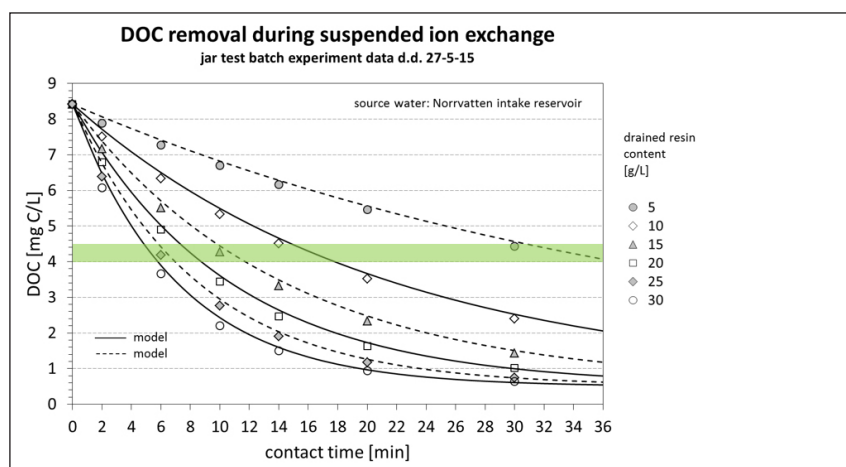
Figur 2.4

Överst: vattnets väg genom de fem kontaktutrymmena i kontakttanken för SIX®.

Nederst: luftflöden i de tre delarna som utgör varje kontaktutrymme. De tre delarna representerar 40, 20 och 40 % av den totala volymen i varje kontaktutrymme vilket gör att man får en högre hastighet i den mittersta, minsta delen. Detta ska leda till en jämn omblandning av jonbytarmassan.

biditet (grumlighet) avsevärt medan jonbyte endast kan ta bort lösta ämnen. Jonbyte behöver därför kompletteras med någon annan partikelreducerande process såsom membranfiltrering.

Som en förstudie utfördes bägarförsök för råvatten från Görvälverket med olika typer av jonbytare, doser och kontakttider hos PWNT i maj 2015. Man konstaterade då att Lewatit® S 5128 var en lämplig jonbytarmassa för den kommande pilotstudien och att mängden löst organiskt kol (DOC från engelskans "dissolved organic carbon"), som används som ett mått på halten NOM, kunde minskas avsevärt under rimliga driftförhållanden jämfört med den konventionella kemiska fällningen som används i fullskala idag (Figur 2.5).



Figur 2.5 Resultat från bägarförsök utförda i maj 2015 med jonbytaren Lewatit® S 5128 på råvatten från Görvälverket. Den gröna markeringen visar ungefärlig DOC-koncentration efter den fullskaliga kemiska fällningen som är det enda processteg idag som signifikant tar bort DOC. Både de streckare och solida linjerna visar modellerad data från de experimentella datapunkterna enligt Lagergren (pseudo first order).

Lewatit® S 5128 är en gelbaserad, starkt basisk jonbytare med matris av akryl och kvaternära ammoniumjoner som funktionell grupp. Jonbytaren har en kapacitet på 1,25 eq/L vilket betyder att den kan binda 1,25 mol envärda joner per liter jonbytare. Jonbytet sker med kloridjoner vilka således ökar i koncentration under processen.

Vattnet i östra Mälaren har en alkalinitet på ca 70 mg HCO_3^- /L och det utgående dricksvattnet rekommenderas enligt Dricksvattenföreskrifterna ha en alkalinitet på minst 60 mg HCO_3^- /L. För att minimera behovet av alkalitetshöjning innan distribution var ett delmål i denna studie att hitta optimala driftförhållanden för SIX®-processen med maximal DOC-borttagning och minimal reduktion av vätekarbonat.

2.3 Ozonering

Ozonering är en process som kan uppfylla flertalet funktioner inom dricksvattenproduktion och beroende på det primära syftet med processen kan man optimera dos och kontaktid (sammantaget omnämnt som Ct-värde) därefter. Vid ozonering kan man åstadkomma:

- Desinfektion, d.v.s. mikrobiologisk barriär (Glaze, 1987; von Gunten 2003; SVU, 2015)
- Oxidation av organiska spårämnen (OMPs), d.v.s. kemisk barriär (Ternes et al. 2002; Huber et al. 2003; Westerhoff et al. 2005)
- Borttagning (mineralisering) eller omvandling (blekning) av NOM. Leder till ökning av den biotillgängliga fraktionen av NOM (BOM) (Gilbert 1988; Siddiqui et al. 1997).
- Avskiljning av lukt och smak (Langlais et al. 1991)
- Förbättrade driftförhållanden för t.ex. membran och GAC-filter (Odegaard et al. 1986; Galjaard et al. 2014; Zhang et al. 2013).

En biprodukt som kan bildas vid ozonering av bromidhaltigt vatten är bromat. Då man funnit en möjligt ökad risk för cancer vid intag av bromat är föreningen reglerad enligt dricksvattenföreskrifterna och halterna i dricksvatten får därför ej överstiga 10 µg/L.

I denna studie fanns förhoppningen att man med en konstant låg ozonrest på det keramiska membranet skulle förbättra dess drift genom att möjliggöra ett högre flux, samt minska behovet av oxiderande kemiska backspolningar. Utöver detta utvärderades även ozoneringens effekt på förekomsten av OMPs, omvandling av NOM, tillväxtpotential samt bromatbildning.

2.4 Direktfällning (ILCA)

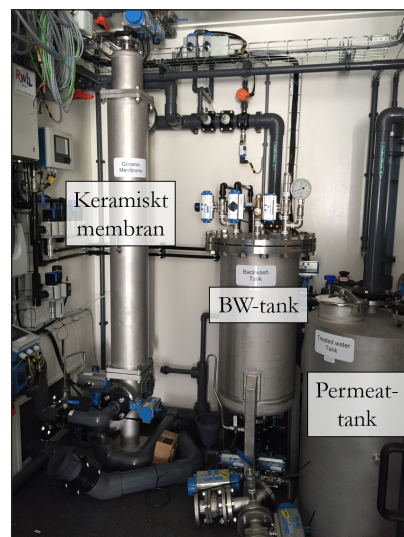
Fällning var initialt inte tänkt att användas i pilotstudien, men på grund av driftproblem med membranfiltreringen installerades reningssteget (Figur 2.6.) efter ca 4 månaders drift. Målet med direktfällning (s.k. "in-line coagulation" (ILCA)) var således att förbättra driftförhållandena för membranet vilket väntas ske genom en hydrauliskt reversibel, skyddande beläggning av flockar på membranytan.

2.5 Filtrering med keramiskt mikrofilter (CeraMac®)

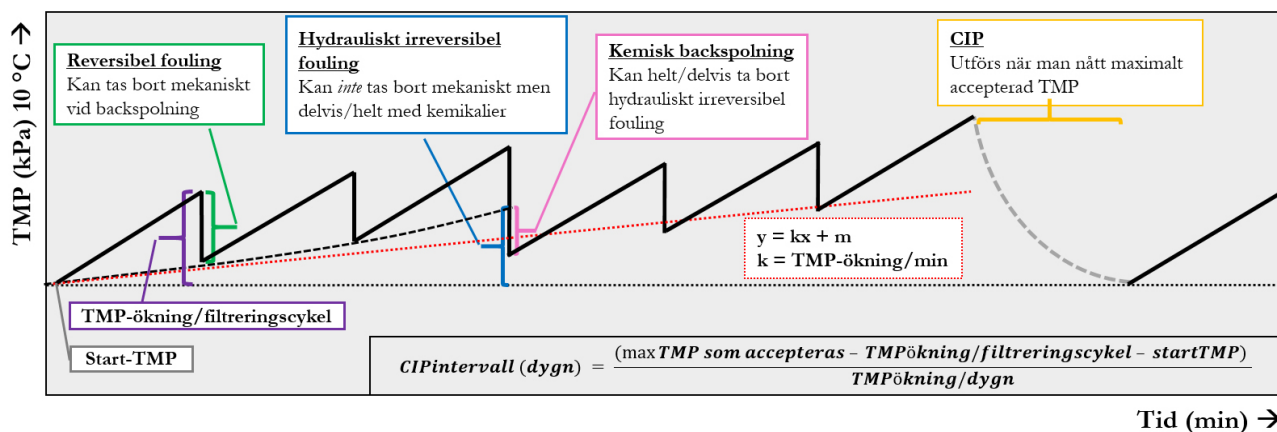
Membranet som användes under pilotstudien var ett keramiskt mikrofilter (Metawater) med 0,1 µm porstorlek och 25 m² yta per modul (Figur 2.7). Filtreringen skedde som s.k. "dead-end"-filtrering vilket innebär att allt vatten som ska behandlas passerar membran-porerna (till skillnad från vid "cross-flow" när vattenflödet är vinkelrätt mot porerna) (Figur 2.8). Filtreringen utfördes vid konstant flux och utvärderades därför genom att analysera ökning i TMP (från eng. "transmembrane pressure" dvs. tryckskillnaden före och efter membranet). I och med att ett membran sätts igen under filtrering (s.k. fouling eller beläggning) så ökar det tryck som behöver appliceras för att bibehålla konstant flux. Fouling kan reduceras med backspolning med vatten, dvs. hydraulisk backspolning, eller kemikalier (s.k. "chemically enhanced backwash" (CEB)). I pilotanläggningen utfördes hydraulisk backspolning med membranpermeat och kemisk backspolning med natriumhypoklorit (NaOCl) eller väteperoxid (H₂O₂) och saltsyra (HCl)



Figur 2.6
Direktfällningen (ILCA) i pilotanläggningen med kemikaliedosering och kontakttank.



Figur 2.7
Membrandelen i pilotanläggningen som inkluderade en membranmodul, backspolningstank (BW = backwash) dit de olika kemikalierna doserades innan kemisk backspolning och en tank till permeat som pumpas till BW-tanken innan backspolning.



Figur 2.9 Översikt för olika typer av fouling, rengöringar och dess effekt på tryck över membranet (TMP från engelskans transmembrane pressure)

(pH 2). Oftast ökar TMP över tid trots kemiska backspolningar och man kan då utföra en kraftfullare rening vilken brukar kallas "cleaning in place" (CIP). En CIP kan utföras med olika kemikalier och tar längre tid än kemisk backspolning. I piloten kördes CIP genom att cirkulera vatten med hög halt ozon (ca 5–10 mg/L) genom membranet under ca 2 timmar. En översikt för olika typer av fouling, rengöringar och dess effekt på TMP vid konstant flux finns i Figur 2.9.

2.6 Filtrering genom granulerat aktivt kol (GAC)

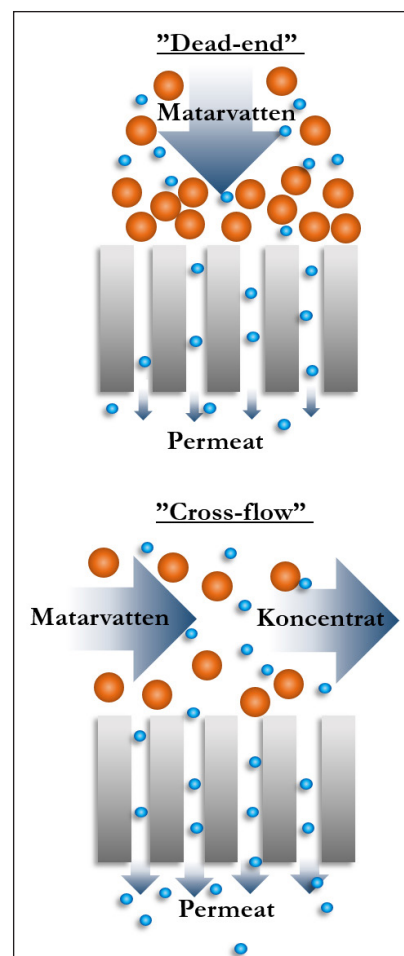
Det sista processteget som undersöktes i pilotstudien var GAC-filtrering. Den initiala planen var att använda ett större filter och fem mindre där man i de sistnämnda kunde testa olika typer av GAC och olika kontakttider ("empty bed contact time" (EBCT)). På Görvälnverket finns idag fullskaliga GAC-filter sedan 2004.

När GAC är nytt eller nyligen regenererat kan man rena bort ett brett spektra av olika ämnen via adsorption, t.ex. DOC, OMPs, läkemedel, lukt- och smakämnen samt olja och diesel. GAC är väldigt effektiv som adsorbent till följd av hög porositet och stor intern yta. Med ökad drifttid så mättas dock GAC-filter gradvis, och förlorar slutligen sin adsorptiva förmåga helt. Under tiden sker dock även en utveckling av biofilm på GAC i vilken biologisk rening. Denna biofilterfunktion fortgår även efter det att filtret mättats. Tiden det tar för ett GAC-filter att mättas är en funktion av EBCT (dvs. filtrets belastning) och kvaliteten på matarvattnet (dvs. mängden ämnen som kan binda till filtret).

På grund av driftproblem med membranet (se kap. 4.2) startades endast det större GAC-filtret men då matarvatten bara fanns tillgängligt sporadiskt kunde inga utförliga studier utföras.

2.7 Testplan för driftoptimering

Den ursprungliga planen var att optimera pilotdriften, först för SIX® och sedan för CeraMac®, under ca 2 månader och att sedan utföra ett långtids-



Figur 2.8 Principerna för cross-flow (tvärsnittsflöde) samt dead end-filtrering

försök med stabil drift. För SIX® fortlöpte optimeringen som planerat. Gällande CeraMac® så uppstod flertalet problem under optimeringen (se kap. 4.2) vilket gjorde att stabil drift aldrig uppnåddes. Detta påverkade såklart GAC-filtreringen nedströms som vare sig fick matarvatten kontinuerligt eller av jämn kvalitet vilket kraftigt begränsade möjlighet till utvärdering av GAC. Processoptimering som utfördes summeras i Tabell 2.2.

Tabell 2.2 Översikt för processoptimering i pilotanläggningen

Process	Optimering	Tidpunkt
SIX®	Dos och kontaktid	Oktober 2016
CeraMac® Förbehandling SIX® (+ ozon)	Flux, filtreringstid, backspolningsprocedur, CIP-procedur, ozon-koncentration (även utan ozon)	Oktober 2016 till januari 2017
CeraMac® Förbehandlingar: 1. SIX® (+ ozon) + ILCA (aluminium) 2. SIX® (+ ozon) + ILCA (järn)	Flux, filtreringstid, backspolningsprocedur, CIP-procedur, med/utan ozon, fällningsdos, pH	Februari till augusti 2017

3 Metoder - Analyser och Experiment

3.1 Provtagningspunkter

Prover togs mellan samtliga processteg i pilotanläggningen och vid några tillfällen även från de fullskaliga reningsprocesserna på Lovöverket och Görvälnverket som jämförelse (Tabell 3.1).

Tabell 3.1 Provtagningspunkter i pilotanläggningen samt på Lovöverket och Görvälnverket

Pilotanläggningen		Lovöverket		Görvälnverket	
Provpunkt	Beskrivning	Provpunkt	Beskrivning	Provpunkt	Beskrivning
RAW	Råvatten, efter mikrosil	Lo-Rå	Råvatten, efter mikrosil	Gö-Rå	Råvatten, efter mikrosil
LAMEF	Effluent från SIX, efter lamellseparator	Lo-SF	Snabbfiltrat, efter fällning, sedimentering och sandfiltrering	Gö-SF	Snabbfiltrat, efter fällning, sedimentering och sandfiltrering
DTEF	"Dearation tower effluent". Efter dosering av ozon, effluent från avluftningskolonn	Lo-LF	Långsamfiltrat, efter långsamsandfilter	Gö-GAC	Efter filtrering genom GAC
CERIN	Inkommande vatten till CeraMac®	Lo-UV	Efter UV-desinfektion	Gö-DV	Dricksvatten, efter UV-desinfektion samt dosering av monokloramin och kalk
CEREF	Effluent från CeraMac®	Lo-DV	Dricksvatten, efter dosering av monokloramin och kalk		
GACEF	GAC-effluent	PILSF	Snabbfiltrat från pilot på Lovöverket där kemisk fällning, sedimentering och sandfiltrering utförts på SIX-behandlat vatten		
BRINE1-4	Prov från saltlösningar till regenerering som använts 1, 2, 3 och 4 ggr				

3.2 Mätning av jonbyttardos

För att kontrollera dosen jonbytarmassa togs 1 L vatten ut från toppen och botten av de olika utrymmena i kontakttanken i plastkoner (Figur 3.1, vänster). Efter att jonbytarmassan sedimenterat i konerna kunde volymen avläsas (Figur 3.1, höger) och koncentrationen bestämmas som mL/L. Generellt togs



Figur 3.1
Mätning av dos jonbytarmassa i sedimenteringskoner.
Till vänster: jonbytarmassa som sedimenterar i 1 L vatten.
Till höger: avläsning av halt jonbytarmassa i mL.

prover ut för att bestämma jonbytkoncentrationen från toppen av kontaktutrymme 1, 3 och 5 samt från botten av kontaktutrymme 2 och 4. Dosen jonbytare beräknades sedan som medelvärdet av dessa koncentrationer.

3.3 Vattenkvalitet - kemiska analyser

Norrvattens laboratorium som är beläget på Görvälnverket är ackrediterat av SWEDAC sedan 1994. Där utfördes kontinuerliga analyser av vattenkemi under hela pilotförsöket.

Tabell 3.2 Vattenkemiska parametrar som mättes regelbundet på Görvälnverkets ackrediterade laboratorium. Det lägsta värdet i mätområdet representerar rapporteringsgränsen för analysen medan detektionsgränsen motsvarar en femtedel av rapporteringsgränsen. För halter över mätområdet späddes proverna.

Analys	Enhet	Mätosäkerhet		Metod
		Mätområde	Osäkerhet	
Turbiditet	FNU	0,010 - <0,050 0,050 - 200	25 % 15 %	SS-EN ISO 7027, utg 1
UV-absorbans 254 nm	5 cm ⁻¹			Spektrofotometri, 254 nm, 5 cm kyvett
pH	pH-enhet		0,2 pH-enhet	SS-EN ISO 10523:2012
Konduktivitet 25° C	mS/m	5 - 1 290	5 %	SS-EN 27888, utg 1
Alkalinitet	mg/L	4 - <10 10 - 240	40 % 5 %	SS-EN ISO 9963, del 2, utg 1
TOC	mg/L	1 - <2 2 - 10	15 % 10 %	SS-EN 1484-1
Natrium	mg/L	4 - 50	10 %	FE, Buck scientific, PFP-7
Klorid	mg/L	2 - 20	10 %	SS-EN-ISO 10304-1:2009, utg 1
Sulfat	mg/L	5 - 50	10 %	SS-EN-ISO 10304-1:2009, utg 1
Nitrat	mg/L	0,25 - 22	10 %	Beräkning från SS-EN ISO 13395
Fosfat	mg/L	0,015 - <0,077 0,077 - 0,30	20 % 10 %	Beräkning från SS-EN ISO 6878:2005, mod
Aluminium	mg/L	0,010 - <0,040 0,040 - 0,100	20 % 10 %	SS-EN ISO 15586:2004
Järn	mg/L	0,010 - <0,040 0,040 - 0,100	20 % 10 %	SS-EN ISO 15586:2004
Mangan	mg/L	0,005 - <0,020 0,020 - 0,050	20 % 10 %	SS-EN ISO 15586:2004

Utöver analyserna i Tabell 3.2 mättes bromid och bromat med HPLC-ICP-MS på externt ackrediterat laboratorium enligt metod EN ISO 5667-3:2004 med mätosäkerhet 15-20 % (beroende på halt).

3.4 Karakterisering av naturligt organiskt material

NOM är en komplex heterogen blandning av tusentals olika organiska molekyler med varierande egenskaper såsom molekylstorlek, laddning, hydrofobicitet, biotillgänglighet och färg. De varierande egenskaperna gör att olika typer av NOM beter sig annorlunda under dricksvattenproduktion och man kan få selektiv borttagning eller omvandling av specifika NOM-fraktioner. Man kan således få ut viktig information genom att analysera sammansättningen av NOM som inte är möjligt vid mätning av dess totalhalt (TOC eller DOC). Men ökad upplösning i analys av NOM ökar även

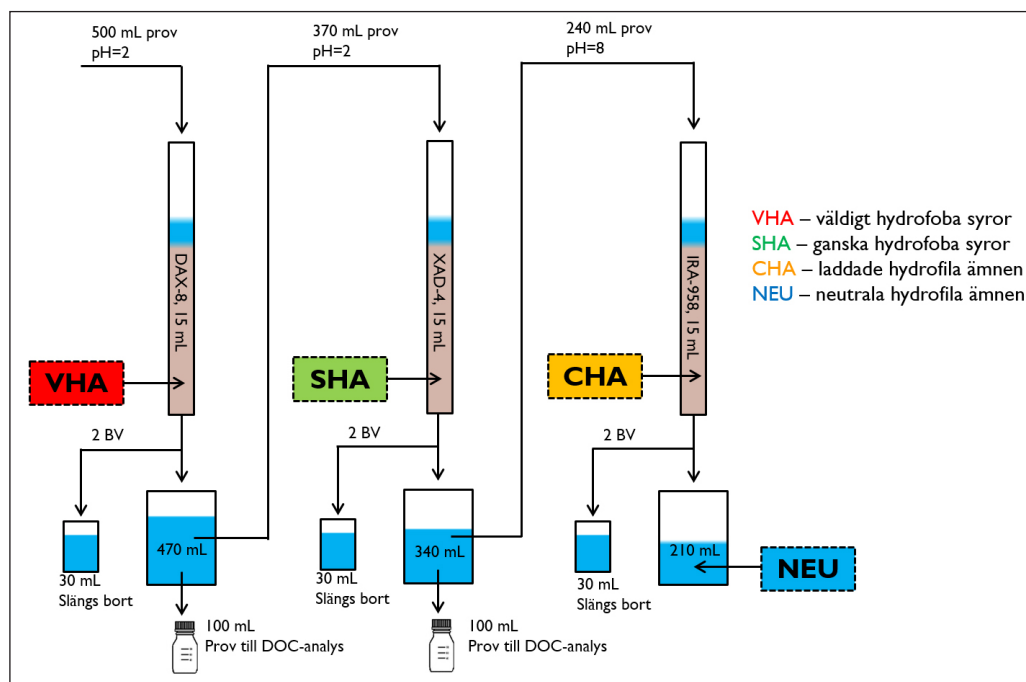
kostnader, kunskapskrav och tidsåtgång. Det är därför viktigt att hitta rätt nivå i analysen där man får tillräckligt mycket information till rimlig mängd arbete och kostnad.

I detta projekt användes två metoder för att karakterisera NOM – snabbfraktionering och LC-OCD. Snabbfraktionering kräver inte tillgång till något särskilt avancerat instrument utöver en TOC-analysator och metoden kunde därför sättas upp på laboratoriet på Lovöverket. LC-OCD mäts med ett särskilt HPLC-system och prover skickades därför till HET Water lab i Holland.

3.4.1 Snabbfraktionering

Fraktionering av NOM med olika typer av adsorbenter har utförts länge (Leenheer 1981; Croué 2004). Ofta är dessa metoder väldigt tidskrävande och därför utvecklades en snabbfraktionering (s.k. rapid fractionation) av Chow et. al 2004. Denna metod har modifierats och använts på forskningsinstitutet SINTEF i Trondheim i Norge under flera år (Eikebrokk och Thorvaldsen 2010) och med stöd från av Björn Eikebrokk från SINTEF sattes metoden upp på Lovöverkets laboratorium.

Tekniken går ut på att låta ett filtrerat (0,45 µm) vattenprov passera tre kolonner med olika adsorbenter i serie till vilka olika fraktioner av NOM binder (Figur 3.2).



Figur 3.2 Princip för s.k. snabbfraktionering av naturligt organiskt material (NOM). Ett filtrerat prov pH-justeras till pH 2 och för sedan i serie passera två adsorbenter dit hydrofobt organiskt material binder och sedan justeras till pH 8 innan den tredje och sista adsorbenten dit laddat hydrofilt material binder in medan den neutrala fraktionen passerar. BV = bäddvolym.

Genom att analysera mängden löst organiskt kol (DOC) i ingående och utgående vatten från kolonnerna kan man beräkna storleken på de olika fraktionerna som binder till adsorbenterna som mg C/L.

Koncentrationen av de fyra fraktionerna räknas ut enligt:

- Väldigt hydrofoba syror (VHA), binder till DAX-8:
 $VHA \text{ (mg C/L)} = DOC_{\text{tot}} - DOC_{\text{DAX-8}}$
- Ganska hydrofoba syror (SHA), binder till XAD-4:
 $SHA \text{ (mg C/L)} = DOC_{\text{DAX-8}} - DOC_{\text{XAD-4}}$
- Hydrofilt laddat organiskt material (CHA), binder till IRA-958:
 $CHA \text{ (mg C/L)} = DOC_{\text{XAD-4}} - DOC_{\text{IRA-958}}$
- Hydrofilt neutralt organiskt material (NEU), passerar alla tre adsorbenter:
 $NEU \text{ (mg C/L)} = DOC_{\text{IRA-958}}$

DOC_{tot} är koncentrationen DOC i det ofraktionerade provet medan $DOC_{\text{DAX-8}}$, $DOC_{\text{XAD-4}}$ och $DOC_{\text{IRA-958}}$ är koncentrationerna i utgående vatten från de tre kolonnerna.

För att addera ytterligare information om fraktionerna mättes även UV-absorbans vid 254 nm i samtliga prover. Den specifika UV-absorbansen (SUVA = UV-absorbans vid 254 nm delat med DOC-koncentration) är relaterad till aromaticiteten för det organiska materialet (Weishaar et al. 2003). På så sett får man ett mått på om egenskaperna för de olika fraktionerna förändras under de olika reningsprocesserna. Om SUVA för en fraktion t.ex. är lägre efter ett reningssteg betyder det är den processen selektivt tar bort aromatiskt NOM.

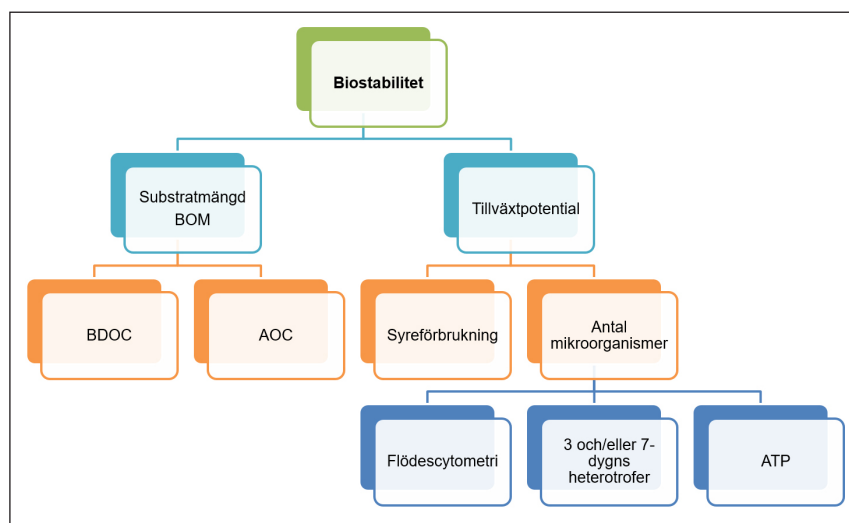
3.4.2 LC-OCD

LC-OCD är ett vätskekromatografiskt system där man delar upp NOM i fem fraktioner med olika molekylvikt och kemiska egenskaper; biopolymers, humusämnen, "building blocks" (beståndsdelar i humusämnena), lågmolekylära syror och lågmolekylära neutrala ämnen. Tre detektorer används för UV-absorbans, organiskt kväve och organiskt kol där huvudfokus i denna studie varit på mängden organiskt kol i de olika fraktionerna. Prover togs vid 8 tillfällen mellan oktober 2016 och april 2017. En mer detaljerad beskrivning av metoden finns att läsa i Huber et al. 2011.

3.5 Biostabilitet

För att minimera risken för biologisk återväxt i ledningsnätet pratar man ofta om att det vatten man producerar ska vara "biostabilt". I begreppet biostabilitet ingår både *mängd substrat* som kan användas för mikrobiologisk tillväxt och *tillväxtpotential* – hur mycket tillväxt näringsämnena i provet kan bidra till. Tillväxt kan mätas både indirekt (via syrgasförbrukning) samt direkt som antal mikroorganismer (Figur 3.3). Heterotrofa organismer dominerar i dricksvatten. Som följd av den bakteriella sammansättningen (kvoten C:N:P) utgör organiskt kol allra oftast de tillväxtbegränsande föreningarna och är därför det substrat som är viktigast när man pratar om biostabilitet i dricksvatten (Prest et al. 2016). Den del av NOM som är biotillgänglig kallas BOM (biotillgängligt organiskt material) och utgör generellt endast en liten del av det totala organiska materialet (0,1–30 %). Tidigare studier har dock indikerat att så lite som 1 µg/L är tillräckligt för

att främja tillväxt av $10^3 - 10^4$ celler/mL (van der Kooij et al. 1980; van der Kooij et al. 1982; van der Kooij och Hijnen 1985; Vital et al. 2012).



BOM = biotillgängligt organiskt material
 BDOC = biotillgängligt löst organiskt kol
 AOC = assimilerbart organiskt kol
 ATP = adenosintrifosfat
 AOC och BDOC beskrivs i mer detalj i kapitel 3.5.1

Figur 3.3 Olika begrepp (turkos) och analysmetoder (orange/blått) relaterade till biostabilitet i vatten.

3.5.1 Mätning av BOM

BOM mäts generellt antingen med en TOC-baserad eller biomassabaserad metod.

- *TOC-baserad mätning* går ut på att man mäter minskning i halten TOC eller DOC under inkubation med tillsatta eller i provet naturligt förekommande mikroorganismer. Detta kan utföras som batch-vis inkubation eller genom cirkulation genom kolonner med biomassabärande material. Det finns ingen standardiserad metod utan många varianter på experimentella förhållanden (såsom t.ex. temperatur, inkubationstid och typ av mikroorganismer). Trots detta brukar resultat från samtliga TOC-baserade metoder för mätning av BOM benämnas mängd BDOC (biotillgängligt löst organiskt kol). Det är därför viktigt att ta hänsyn till skillnader i metod när man jämför BDOC från olika studier.
- För en *biomassabaserad mätning* används ökning i biomassa eller bakteriemängd som ett mått på BOM. Dessa metoder benämns AOC (assimilerbart organiskt kol) och även om variationer finns baseras i stort sett alla på de metoder som beskrivs i van der Kooij 1982 samt van der Kooij och Hijnen 1984. Vid mätning av AOC steriliseras proverna och man tillsätter sedan kända bakteriestammar. De vanligaste stammarna som används är P17 och NOX där resultat anges som acetat eller oxalatekvivalenter beräknat från tillväxten av de två bakteriestammarna. Från början användes bara P17 (van der Kooij 1982) men då denna stam inte kan använda oxalat som substrat och oxalat är en viktig biprodukt som bildas vid ozonering utvecklades metoden till att även innefatta NOX (van der Kooij 1984). Det finns även en nyare metod för AOC med *Flavobacterium johnsoniae* som kan använda mer komplexa biopolymerer som substrat (Sack et al. 2011) men den är ännu inte lika etablerad som de andra metoderna.

Definitioner på vad som är ett biostabilt vatten brukar anges som en maximal mängd BOM. Mängden BOM (mätt som BDOC eller AOC) som tillåts för ett vatten ska kallas biostabilt varierar i litteraturen (Tabell 3.3). Detta beror sannolikt på att olika typer av system har olika krav på biostabilitet. Har man t.ex. hög resthalt av klor i ledningsnätet klarar man högre halter biotillgängligt substrat utan att det leder till återväxt och tvärtom – om man har ett klorfritt ledningsnät krävs lägre substrathalter för att undvika återväxt.

Tabell 3.3 Olika definitioner av biostabilitet i litteraturen. Notera att gränsvärdena för organiskt substrat som anges för biostabilitet varierar beroende på temperatur och resthalt klor i de undersökta systemen

Definition	Motivation/kommentarer	Källa
AOC <10 µg/L	Gav ingen tillväxt av heterotrofer i klorfritt system	van der Kooij 1982
AOC = 50-100 µg/L	Begränsning av koliform tillväxt vid 3-6 mg/L klorrest	Le Chevallier et al. 1987
BDOC < 0,15 mg/L vid 20° C BDOC < 0,30 mg/L vid 15° C	Också: koliform tillväxt i ledningsnätet begränsad vid BDOC < 0,10-0,15 mg/L	Volk et al. 1994
BDOC < 0,16 mg/L	För klorfritt system	Servais et al. 1993
AOC <50 µg/L	Kontroll av koliform tillväxt	LeChevallier et al. 1991
AOC <10 µg/L	Gav ingen ytterligare konsumtion av AOC	van der Kooij 1992

3.5.2 Påverkansfaktorer

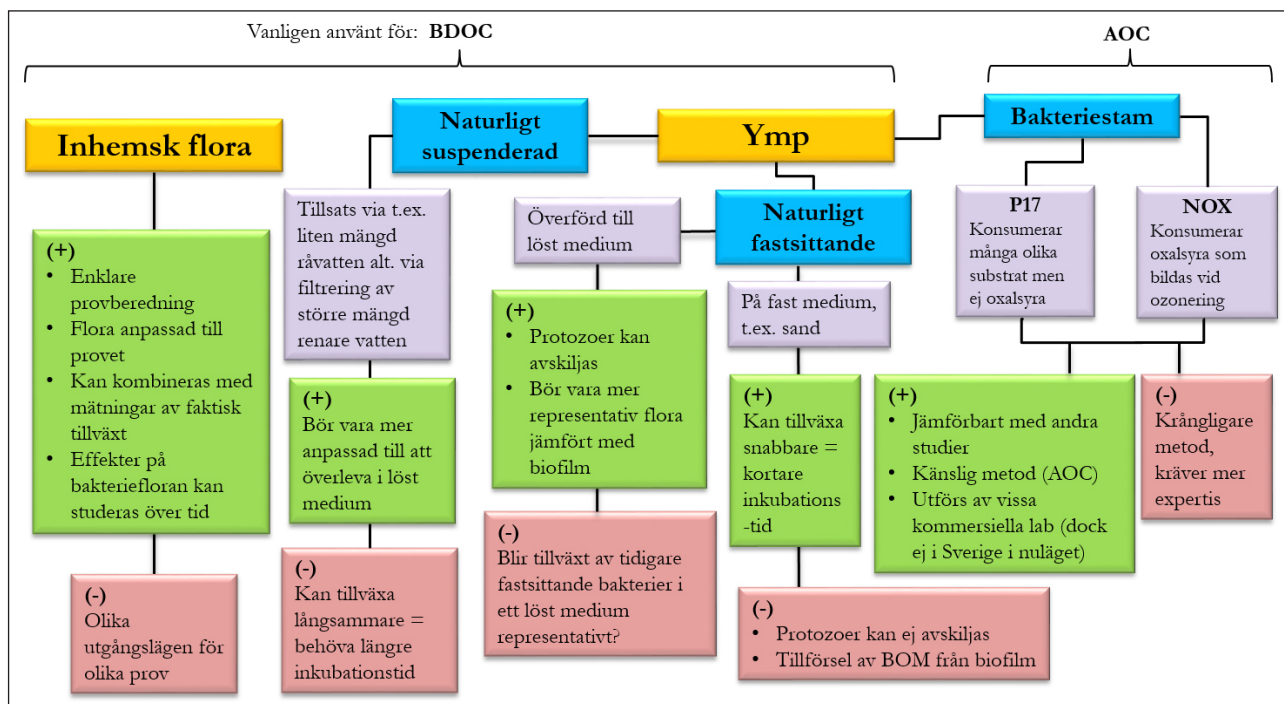
Det finns flera faktorer som kan påverka mätning av biostabilitet (Prest et al. 2016). Man behöver därför måste ta ställning till om och i så fall hur dessa ska kontrolleras när man designar sitt experiment (Tabell 3.4).

Tabell 3.4 Faktorer som påverkar mätning av biostabilitet, dess effekter samt hur de kan kontrolleras

Påverkansfaktor	Tillstånd	Effekt på tillväxt	Effekt på mätning av BOM	Kontrollalternativ
Predatorer	Närvaro	Minskad	Eventuellt ökad tid till jämvikt	Filtrering 1,2 µm
Miljö: pH	Fluktuationer		Behöver vara stabilt pH	Buffert
Miljö: temperatur	Minskad		Ökad tid till jämvikt	Inkubator
Miljö: syre	Brist	Avstannad	Underskattning	Luftning
Miljö: ljus	Närvaro	Tillväxt av alger	Eventuell tillförsel av BOM	Mörker
Oorganiska näringsämnen	Begränsande	Avstannad	Underskattning	Tillsats om kol ej är begränsande
Tillväxthämmare/ desinfektionsmedel	Närvaro	Förskjutning	Ökad tid till jämvikt	Neutralisering av t.ex. klor och ozon

3.5.3 Bakterieflorea vid mätning av BOM

Vilken bakterieflorea som används vid mätning av BOM kan påverka flertalet faktorer såsom hastighet i tillväxt/konsumtion av BOM (och därigenom responstid för analysen), reproducerbarhet, komplexitet i provberedning m.m. Man kan antingen använda den bakterieflorea som redan finns i provet eller tillsätta någon form av ymp. För- och nackdelar med de olika tillvägagångssätten summeras i Figur 3.4.



Figur 3.4 Olika alternativ för bakterieflora använd vid mätning av biotillgängligt organiskt material och dess för- och nackdelar

3.5.4 Välja metod - relevans vs reproducerbarhet

Som beskrivits ovan så finns det många faktorer att ta hänsyn till när man väljer metod eller designar sitt experiment för att mäta biostabilitet. Generellt så får man väga reproducerbarhet i mätningen mot relevans för det verkliga systemet. T.ex. så ökar reproducerbarheten om man använder samma bakterieflora vid alla mätningar medan relevansen blir högre om man istället nyttjar den inhemska floran i de enskilda proverna. Det kan även underlätta om man är noga med att formulera en frågeställning. Är man t.ex. mest intresserad över vilka organismer som kan tillväxa i ett specifikt prov så bör man använda bakteriefloran som redan finns i provet och mäta förändring i dess antal och sammansättning över tid. Om det viktigaste å andra sidan är att t.ex. fastställa hur en dricksvattenrening i flera steg minimerar förekomst av BOM eller inom/mellan-årsvariationer i mängden BOM bör man överväga att använda en bakterieflora som inte varierar över tid för att kunna jämföra prover tagna vid olika tillfällen.

3.5.5 Metoder för tillväxt och BOM i denna studie

I denna studie utfördes mätningar av biostabilitet dels på Lovöverkets laboratorium och dels på Uppsala Universitet. På Lovöverket fokuserade man på att mäta substratmängd (BDOC) medan mätningarna på Uppsala Universitet främst syftade till att analysera tillväxt. På Lovöverket gjordes först två för-försök där olika experimentuppsättningar testades för mätning av BDOC. Dels testades olika typer av bakterieflora: i) inhemska flora, ii) suspenderad ymp från ledningsnätet, iii) fastsittande ymp från långsamsfiltersand, iii) resuspenderad ymp från fastsittande biomassa på långsam-

filtersand. Dessutom undersöktes vilken inkubationstid som behövdes för att nå jämvikt i konsumtion av BDOC samt ifall systemet var kolbegränsat genom tillsats av fosfat-fosfor och nitrat-kväve. Även på Uppsala Universitet gjordes för-försök som går att läsa om i exjobbssrapporten Frösegård 2017. I denna rapport summeras resultat från tillväxt mätt med flödescytometri från pilotanläggningen jämfört med prover från fullskalereringen på Lovöverket.

Både tillväxt och BDOC mättes under batch-vis inkubation under 20–35 dagar. Ett antal provflaskor inkuberades per provpunkt för att kunna utföra mätningar över tid för flera replikat (2–4 st). De mätningar som utfördes var DOC och antal celler med flödescytometri efter DNA-infärgning (del Giorgio et al., 1996). Hantering av påverkansfaktorer summeras i Tabell 3.5. För tillväxtmätningarna på Uppsala Universitet användes inhemsk bakterieflora då man ville titta på den faktiska tillväxten medan proverna till BDOC-mätning (på Lovöverkets laboratorium) steriliserades innan ymp från långsamfiltersand tillsattes.

Under för-försöken för BDOC-mätning konstaterades att en skillnad i DOC-koncentration före och efter inkubation inte kunde kvantifieras ens i råvatten. Därför fokuserades mätningarna i pilotanläggningen på ozoneringsprocessen då det är vida känt att NOM bryts ner till mer biotillgängliga föreningar vid ozonering. Idealt hade man kunnat undersöka om den BDOC som bildats vid ozoneringen kunde tas bort i biologiskt aktiva GAC-filter nedströms men då det var stora driftproblem med membranfiltreringen som låg mellan de två processerna var det inte möjligt att utvärdera effekten av GAC-filtrering på halten BDOC. Totalt provtogs 8 L ozonerat och membranfiltrerat vatten (provpunkt CEREF) när målkoncentrationen för ozon var 1,4 mg/L i matarvattnet till membranet (provpunkt CERIN) vilket motsvarar en initial ozondos på ca 4,4 mg/L. I hälften av vattnet stoppades ozoneringen direkt vid provtagningen genom tillsats av natriumtiosulfat (provet benämns CEREF) medan resterande prov fick reagera med ozon under 12 timmar (prov benämns CEREF*). Då proverna filtrerats genom det keramiska mikrofiltret i piloten som har en porstorlek på 0,1 µm ansågs de vara sterilfiltrerade (som annars görs med 0,2 µm filter på labb). Bakteriejymp bereddes genom att ta 10 g långsamfiltersand och skaka den i 100 mL ultrarent vatten (ELGA, 18,2 MΩ/cm vid 25° C). Protozoer avskildes sedan genom filtrering med 1,2 µm glasfiberfilter (GF/C, Whatman) och ympen tillsattes samtliga provflaskor i volymförhållande 1:1000. Efter uttag av prover för dag 0 fördelades sedan resterande CEREF och CEREF* i 15 st syradiskade 100 mL glasflaskor vardera så att trippelprover för analys av DOC samt totalhalt bakterier med flödescytometri kunde tas efter 3, 7, 17, 28 och 35 dagars inkubation i värmeskåp (20 °C). Blankprover (dubbelprov) bestående av ELGA-vatten inkuberades simultant och provtogs efter 0, 17 och 35 dagar. Förbrukning av löst syrgas (DO) mättes i tre replikat med en icke-invasiv syrgasprob (NeoFox, Ocean Optics).

Tabell 3.5 Hantering av påverkansfaktorer vid inkubationsexperiment för mätning av BDOC och tillväxt

Påverkansfaktor	Typ av kontroll
Predatorer	Filtrering 1,2 µm
Miljö	20° C, mörker
Näringsämnen	Ingen tillsats, DOC-begränsat system
Desinfektionsmedel	Neutraliserades innan BDOC-mätning, ingen kontroll för tillväxt

3.5.6 Flödescytometri och artbestämning

Mängden biotillgängligt kol i ett vattenprov kan indirekt bestämmas genom att mäta bakterietillväxt under standardiserade förhållanden. När en ymp av naturliga vattenlevande bakterier inkuberas kommer förändringar i bakteriernas samlade biomassa att reflektera näringsvärdet hos dessa kol-föreningar, vilket blir ett mått på det biotillgängliga kolets näringsvärde och mikrobiell återväxtpotential. En flödescytometer av modellen CyFlow Space (Partec) utrustad med en blå laser (488 nm) och automatisk provtagare användes för detta ändamål. Efter provtagning konserverades cellerna med borax-buffrad formaldehyd (2 %) och förvarades mörkt vid 4° C fram till analystillfället. Kort innan analys färgades cellernas DNA in med Syto13 (Invitrogen) vid 2,5 µM slutkoncentration. Antal celler i proverna räknades därefter i flödescytometern där celler särskildes från döda partiklar genom parallell registrering av ljusspridning/side scatter (reflekterar cellens brytningsindex och granularitet) och grön fluorescens som reflekterar cellens DNA-innehåll. Data analyserades med mjukvaran FlowMax (Partec).

För att vidare analysera artsammansättningen hos de bakterier som tillväxte i de olika typerna av behandlat vatten utfördes en begränsad analys av taxonomiska markörer hos 4 prov. En utförlig beskrivning av metoden som baseras på storskalig analys av PCR-amplifierade 16S rRNA gener med Illumina MiSeq sekvensering ges i Sinclair et al. (2015). I korthet samlades bakterieceller upp på ett polyetersulfonatmembran med porstorlek 0,2 µm. Därefter extraherades cellernas arvsmassa/DNA med mekanisk och kemisk behandling (MoBio Power Soil DNA isolation kit, Qiagen). Detta DNA användes därefter som templat i en PCR-reaktion med bakterieprimers 341F och 805R och i ett andra amplifieringssteg adderades provspecifika DNA-identifieringskoder och adaptorer för Illumina-sekvenseringen. Efter rening med Agencourt-kulor och efterföljande kvantifiering av PCR-produkterna poolades likvärdiga mängder till ett kombinerat prov för sekvensering med MiSeq 2x300 bp sekvenseringskemi. Erhållna sekvenser sorterades efter provtillhörighet/identifieringskoder och kvalitetsgranskades, grupperades och identifierades sedan taxonomiskt med Mothur (Schloss et al. 2009).

3.6 PFAS och andra organiska spårämnen

För att kartlägga förekomst i råvatten samt borttagning av organiska spårämnen (OMPs) med olika reningsprocesser analyserades 28 PFAS-ämnen (Tabell 3.6) och 59 andra OMPs inklusive olika läkemedel och pesticider som fanns tillgängliga för analys på SLU i Uppsala (Tabell 3.7). Pilotprocessernas avskiljning jämfördes med nuvarande konventionella rening på Görvälnverket och Lovöverket.

Tabell 3.6 De 28 PFAS-ämnen som analyserades på SLU i Uppsala

Förkortning	Fullständigt namn	PFAS-11 ^a
PFBS	Perfluorbutansulfonsyra	X
PFHxS	Perfluorhexansulfonsyra	X
PFOS	Perfluoroktansulfonsyra	X
PFDS	Perfluordekansulfonsyra	
PFBA	Perfluorbutansyra	X
PFPeA	Perfluorpentansyra	X
PFHxA	Perfluorhexansyra	X
PFHpA	Perfluorheptansyra	X
PFOA	Perfluoroktansyra	X
PFNA	Perfluornonansyra	X
PFDA	Perfluordekansyra	X
PFUnDA	Perfluorundekansyra	
PFDoDA	Perfluordodekansyra	
PFTriDA	Perfluortridekansyra	
PFTeDA	Perfluortetradekansyra	
PFHxDA	Perfluorhexadekansyra	
PFOcDA	Perfluoroktadekansyra	
FOSA	Perfluoroktansulfonamid	
N-MeFOSA	N-metylperfluoroktansulfonamid	
N-EtFOSA	N-etylperfluoroktansulfonamid	
FOSAA	Perfluoroktansulfonamidättiksyra	
N-MeFOSAA	N-metylperfluoroktansulfonamidättiksyra	
N-EtFOSAA	N-etylperfluoroktansulfonamidättiksyra	
N-MeFOSE	N-metylperfluoroktansulfonamidetanol	
N-EtFOSE	N-etylperfluoroktansulfonamidetanol	
6:2 FTSA	6:2 fluortelomersulfonsyra	X
8:2 FTSA	8:2 fluortelomersulfonsyra	
10:2 FTSA	10:2 fluortelomersulfonsyra	

^a De PFAS-ämnen som Livsmedelsverket rekommenderar ska mätas

Tabell 3.7 De 59 övriga organiska spårämnen som analyserades på SLU i Uppsala

Förening	Kategori	Typ	Kommentar
Albuterol (Salbutamol)	Läkemedel	Betablockerare	
Amitriptylin	Läkemedel	Antidepressiv	
Atenolol	Läkemedel	Betablockerare	
Atorvastatin	Läkemedel	Serumlipidsänkande medel	
Bezafibrat	Läkemedel	Serumlipidsänkande medel	
Bikalutamid	Läkemedel	Antineoplastiskt medel	
Bisoprolol	Läkemedel	Antihypertensiv	
Cetirizin	Läkemedel	Antihistamin	
Citalopram	Läkemedel	Antidepressiv	
DEET (dietyltoluamid)	Bekämpningsmedel	Insektsmiddel	
Desvenlafaxin	Läkemedel	Antidepressiv	Metabolit av venlafaxin
Diazepam	Läkemedel	Lugnande	
Diklofenak	Läkemedel	Smärtstillande/anti-inflammatoriskt	
Diltiazem	Läkemedel	Antihypertensiv	
Erytromycin	Läkemedel	Antibiotika	
Etylparaben	Paraben		
Fexofenadin	Läkemedel	Antihistamin	
Fluconazol	Läkemedel	Antimykotika	
Furosemid	Läkemedel	Diuretika	
Gemfibrozil	Läkemedel	Serumlipidsänkande medel	
Hydroklorotiazid	Läkemedel	Diuretika	
Iopromid	Kontrastmedel		
Irbesartan	Läkemedel	Antihypertensiv	
Karbamazepin	Läkemedel	Antiepileptika	
Klaritromycin	Läkemedel	Antibiotika	
Klimbazol	Läkemedel	Antimykotika	
Klindamycin	Läkemedel	Antibiotika	
Kloramfenikol	Läkemedel	Antibiotika	
Klozapin	Läkemedel	Antipsykotika	
Kodein	Läkemedel	Opiat	
Koffein	Stimulant		
Kokain	Stimulant		
Lamotrigin	Läkemedel	Antimykotika	
Lidokain	Läkemedel	Lokalanestetikum	
Loperamid	Läkemedel	Motverkar diarré	
Losartan	Läkemedel	Antihypertensiv	
Mefenamsyra	Läkemedel	Smärtstillande/anti-inflammatoriskt	
Memantin	Läkemedel	Behandling av Alzheimer	
Metoprolol	Läkemedel	Betablockerare	
Metronidazol	Läkemedel	Antibiotika	
Mirtazapin	Läkemedel	Antidepressiv	
Nikotin	Stimulant		
Norsertalin	Läkemedel	Antidepressiv	Metabolit av sertralin
Omeprazol	Läkemedel	Antisekretoriskt medel	
Oxazepam	Läkemedel	Lugnande	
Paracetamol	Läkemedel	Smärtstillande	
Paroxetin	Läkemedel	Antidepressiv	
Propranolol	Läkemedel	Betablockerare	
Propylparaben	Paraben		

Ranitidin	Läkemedel	Antisekretoriskt medel
Roxitromycin	Läkemedel	Antibiotika
Sertralin	Läkemedel	Antidepressiv
Sotalol	Läkemedel	Betablockerare
Sulfametoxazol	Läkemedel	Antibiotika
Tamoxifen	Läkemedel	Antineoplastiskt medel
Tramadol	Läkemedel	Smärtstillande
Trimetoprim	Läkemedel	Antibiotika
Valsartan	Läkemedel	Antihypertensiv
Venlafaxin	Läkemedel	Antidepressiv

3.6.1 Kemikalier och reagens

Ultrarent vatten producerades med ett Milli-Q Advantage Ultrapure vattenrenningssystem (Merk Millipore, Billerica, MA). Andra kemikalier (metanol, acetonitril och ammoniumacetat) var av LC-grad (Sigma Aldrich, St. Luis, MO, USA). Analytiska standarder till kalibreringskurvor för analys av PFAS-ämnen införskaffades från Wellington Laboratories (Guelph, ON, Kanada). En blandning av 16 massmärkta internstandarder (renhetsgrad >98 %) användes för internkalibrering (13C8-FOSA, d3-N-MeFOSAA, d5-N-EtFOSAA, d3-N-MeFOSA, d5-N-EtFOSA, d7-N-MeFOSE, d9-N-EtFOSE, 13C4-PFBA, 13C2-PFHxA, 13C4-PFOA, 13C5-PFNA, 13C2-PFDA, 13C2-PFUnDA, 13C2-PFDoDA, 18O2-PFHxS och 13C4-PFOS). Information om reagenser som användes vid analys av övriga OMPs finns att hitta i Gago-Ferrero et al. 2017.

3.6.2 Provtagning och provberedning

Prover för PFAS-analys samlades in vid fyra tillfällen från november 2016 till oktober 2017 och de två sista tillfällena togs även prover för analys av olika OMPs. I oktober 2017 togs dessutom prover från Lovöverkets och Görvälnverkets fullskaleprocesser för att jämföra förekomsten i de två råvatten och borttagning vid konventionell rening jämfört med piloten (Tabell 3.8). En översikt av doseringar och andra inställningar vid provtagningarna ges i Tabell 3.9.

Tabell 3.8 Översikt för provtagningar av PFAS-ämnen och andra organiska spårämnen (OMPs)

Provpunkt	2016-11-15		2017-05-17		2017-08-23		2017-10-26	
	PFAS	OMPs	PFAS	OMPs	PFAS	OMPs	PFAS	OMPs
RAW	X		X		X	X	X	X
LAMEF	X		X		X	X	X	X
DTEF					X	X	X	X
CERIN	X		X					
CEREF	X		X					
GACEF			X					
PILSF							X	X
Lo-SF							X	X
Lo-LF							X	X
Lo-DV							X	X
Gö-Rå							X	X
Gö-SF							X	X
Gö-GAC							X	X
Gö-DV							X	X

Tabell 3.9 Inställningar för de olika beredningsprocesserna vid provtagningarna för PFAS-ämnen och andra organiska spårämnen

Process	2016-11-15	2017-05-17	2017-08-23	2017-10-26
SIX®	15 mL/L, 30 min kontaktid	15 mL/L, 30 min kontaktid	20 mL/L, 20 min kontaktid	15 mL/L, 30 min kontaktid
Ozonering	Riktvärde CERIN 1,5 mg/L	Uppmätt halt CERIN 0,5 mg/L	Uppmätt halt DTEF 1,3 mg/L	Uppmätt halt DTEF 1,3 mg/L
ILCA	Ej installerad	4 mg Fe/L	Ej i drift	Ej i drift
CeraMac®	100 l/h, 40 min filtreringstid	200 l/h, 30 min filtreringstid	Ej i drift	Ej i drift
Fällning Lovöpiloten				0,9 mg Al/L

För den tvådimensionella vätskekromatografiska metoden (LC/LC-metod) användes tinade prover (10 mL, triplikat) som filtrerades genom 0,22 µm sprutfilter (regenererad cellulosa). Alla prover spikades med blandningen av massmärkta internstandarder för att uppnå en koncentration på 20 ng/L för PFAS-ämnen och 50 ng/L för OMPs. Dessa användes för kvantifiering av de olika analyterna. För externkalibrering användes standardlösningar med koncentrationer från 0,5 ng/L till 500 ng/L. Kvantifieringsgränsen för den simultana analysen av PFAS-ämnen och OMPs bestämdes som 25 % av den lägsta kalibreringspunkten i det linjära området (relativ standardavvikelse medel responsfaktor <30 %) om S/N-kvoten (S/N = signal-to-noise) var högre än 10.

3.6.3 Instrument

En Accela 1250 LC-pump (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA) kopplad med en Accela 600 LC-pump (Thermo Fisher Scientific) och en HTS XT-CTC autosampler (CTC Analytics AG, Zwingen, Schweiz) användes. En Acquity UPLC BEH-C18-kolonn (Waters, 100 mm × 2,1 i.d., 1,7 µm partikelstorlek från Waters Corporation, Manchester, UK) användes som analyskolonn. Hypersil GOLD aQ-kolonn (20 mm × 2,1 mm i.d, 12 µm partiklar, från Thermo Fisher Scientific (San Jose, CA, USA)) användes

som extraktionskolonn. Uppvärmad elektropray-jonisering användes för att jonisera målsubstanserna. Data utvärderades med mjukvaran TraceFinder™ 3.3 (Thermo Fisher).

3.7 Desinfektionsbiprodukter och klorförbrukning

3.7.1 Klorering- och kloramineringsförsök

Biproduktbildningen för det färdigproducerade vattnet från piloten (GACEF) jämfördes med utgående vatten från befintlig process på Lovöverket (Lo-DV) genom att mäta halten trihalometaner (THM) och total organiskt klor, brom och jod (AOX). Vattenproverna (5 L) filtrerades (GF/E, 0,7 µm porstorlek) och pH justerades till $\approx 8,5$ med 1 M NaOH. Normala doser, (0,3–0,4 mg/L mätt som kloröverskott) tillsattes till vattenprover (5 L) i tre replikat för natriumhypoklorit respektive monokloramin och förvarades mörkt och svalt i 24 timmar innan vattnet hölls upp i kärl för THM- och AOX-analys. Natriumtiosulfat tillsattes för att stoppa vidare reaktion.

3.7.2 Analys av biproduktbildningspotentialen

För att undersöka potentialen för biproduktbildning efter de enskilda processtegen i piloten gjordes maxdos-försök med natriumhypoklorit på vatten från varje steg i pilotprocessen (RAW, LAMEF, CEREf, GACEF). För att särskilja effekten från ozonbehandling och fällning togs prover av CEREf både med och utan för-ozonering medan fällningskemikalie (PIX-111, 3 mg Fe/L) doserades vid båda provtagningar av membranpermeat. Råvatten (2,5 L) och vatten från övriga provpunkter (5 L) hämtades i tre replikat, filtrerades (GF/E, 0,7 µm porstorlek) varefter hypoklorit tillsattes till ett kloröverskott på ca 10 mg/L vid pH $\approx 8,5$. Proverna förvarades mörkt vid rumstemperatur i tre dygn innan vattnet hölls upp i kärl för analys av THM och AOX. Då hade samtliga prov ett kloröverskott över 6 mg/L, mätt som fritt klor. Natriumtiosulfat användes för att stoppa vidare reaktion.

För båda experimenten användes färsk hypoklorit och monokloramin från Lovöverket, tagen samma dag experimenten gjordes. Halten total klor (vid monokloramintillsats) och fritt klor (vid hypoklorittillsats) mättes med en eXact idip photometer. Vattenprover skickades till Eurofins för THM-analys medan AOX kommer att analyseras på TEMA Miljöförändring vid Linköpings Universitet. Vatten från samtliga försök analyserades för UV-absorbans (254 nm) på Lovöverket och DOC-koncentration vid Görvälnverkets laboratorium. Prover för THM och DOC förvarades i kyl tills de skickades till Eurofins respektive Görväln för analys. Prover för AOX-analys frystes in direkt (20° C).

3.7.3 Övriga analyser

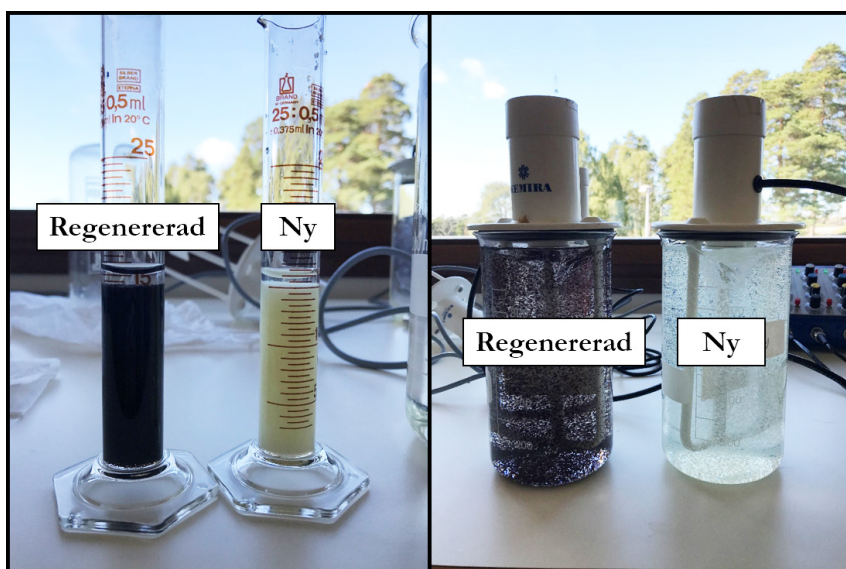
Vidare har en extraktion av samtliga vattenprov, inklusive kontroller (utan tillsats) genomförts vilket möjliggör en mer detaljerad karakterisering av bildade desinfektionsbiprodukter och NOM-borttagning vid pilotens reningssteg. Resultaten från dessa analyser, vilket inkluderar ultrahögupplöst masspektrometri (FT-ICR-MS), kommer göras tillgängliga i form av veten-

skapliga publikationer. Extrakt har även skickats till Sveriges lantbruksuniversitet för mätning av den celltoxiska effekten (b.la. oxidativ stress) från biprodukter som bildats i piloten jämfört med befintlig process. Även dessa resultat kommer göras tillgängliga i form av en vetenskaplig publikation. För metodbeskrivningar för extraktion och övriga analyser hänvisas till dessa kommande publikationer från institutionen för Tema på Linköpings Universitet.

3.8 Experiment: Bägarförsök SIX®

3.8.1 Jämförelse av ny och regenererad jonbytarmassa

För att jämföra reningseffekten mellan ny och regenererad jonbytarmassa utfördes tre bägarförsök med samma råvatten i augusti och september 2017 när pilotanläggningen hade varit i drift i ca 1 år. Då ny jonbytarmassa visades släppa ifrån sig föreningar som kunde detekteras med analys av UV-absorbans och DOC sköljdes jonbytaren med 2 L ELGA-vatten ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) innan det tredje försöket påbörjades. I de två första försöken jämfördes därför endast rening med regenererad jonbytare i labbskala med pilot-skala. 15 mL ny respektive regenererad jonbytarmassa mättes upp i mätglas (Figur 3.5, vänster) som överfördes till 1 L bägare med obehandlat råvatten. Prover togs ut efter 30 minuters omrörning och analyserades för DOC, UV-absorbans vid 254 nm och vätekarbonat.



Figur 3.5 Uppmätning av 15 mL regenererad och ny jonbytarmassa (vänster) som användes för att undersöka eventuella skillnader i borttagning av löst organiskt kol (DOC) i bägarförsök där 1 L vatten behandlades med 15 mL jonbytarmassa under 30 minuters omrörning (höger)

3.8.2 Extraktionsförsök för regenererad jonbytarmassa

Då viss minskning i borttagning av olika ämnen hade observerats i pilotanläggningen fanns det indikationer på att regenereringen med saltlösning

inte var helt komplett (vilket heller inte förväntades). För att undersöka regenereringseffektiviteten för olika ämnen gjordes därför extraktionsförsök för regenererad jonbytarmassa med NaOH (pH 13). 25 mL jonbytarmassa blandades med 1 L NaOH och fick sedan stå under omrörning i 24 timmar innan provtagning. Extraktet analyserades för TOC, DOC, UV-absorbans, nitrat, fosfat, sulfat, vätekarbonat samt aluminium (Al), järn (Fe) (totalt och löst) och mangan (Mn) (totalt och löst).

3.9 Översikt analyser och experiment

En översikt av de experiment och analyser som utfördes under pilotstudien summeras i Tabell 3.10.

Tabell 3.10 Provtagningsfrekvens och tidpunkt för de olika analyser och experiment som utfördes

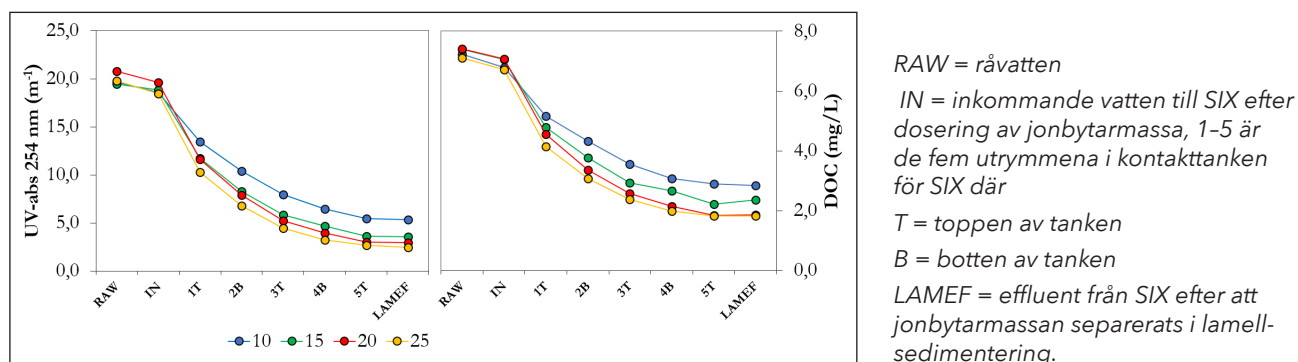
Analyser och experiment	Frekvens och tidpunkt
Standardparametrar vattenkemi	Veckovis okt 2016–dec 2017
Bromid/bromat	Veckovis då ozon var i drift
Snabbfraktionering	15/5, 19/6 och 11/9 2017
BDOC och tillväxt	Startades 24/1 2017 (pilotanläggningen), 3/3 2017 (Lovöverket), 6/4 2017 (pilotanläggningen)
PFAS	15/11 2016, 17/5, 23/8 och 26/10 2017
OMPs	23/8 och 26/10 2017
DBPs och klorförbrukning	7-18/8 2017
Bägarförsök SIX	21/8, 28/8, 11/9, 26/9 2017

4 Resultat och Diskussion

4.1 SIX®

4.1.1 Dosoptimering

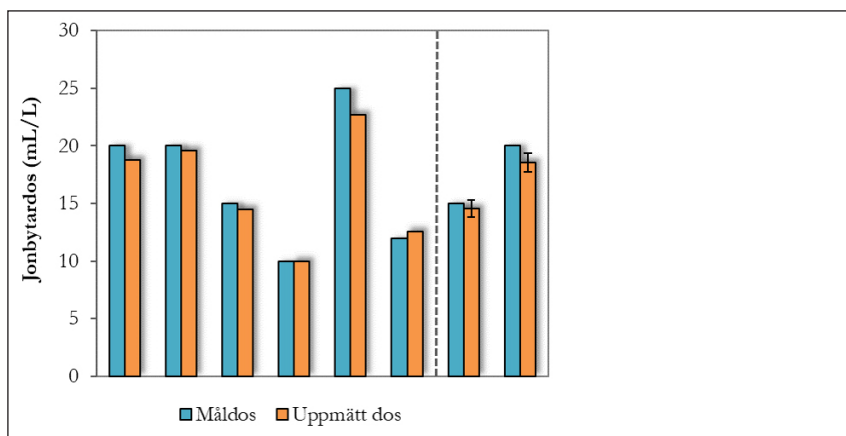
Under pilotförsökets första månad testades olika doser av jonbytarmassa – från 10 mL/L till 25 mL/L. Doserna testades vid ett flöde på 7 m³/h vilket skulle motsvara ca 30 minuters total kontakttid. Då prover kunde tas ut från de 5 separata segmenten i kontakttanken (Figur 2.4) kunde effekten av kontakttid på reningseffektiviteten fastställas. Eftersom det primära syftet med SIX-processen var att reducera NOM-halten utvärderades de olika doserna främst genom dess effekt på DOC-koncentration och UV-absorbans (254 nm) (Figur 4.1). Hänsyn togs även till vätekarbonatkoncentrationen då ett delmål var att minimera dess borttagning. Den största förbättringen i reduktion av UV-absorbans (10 %) sågs vid ökning av dosen från 10 till 15 mL/L medan vidare ökning till 20 och 25 mL/L endast ökade borttagningen med 4 respektive 2 % ytterligare. Även om DOC-reduktionen ökade signifikant upp till en dos på 20 mL/L valdes att använda en dos på 15 mL/L för de vidare försöken eftersom vätekarbonatkoncentrationen då reducerades med 60 % medan koncentrationen minskade med 10 % ytterligare för varje 5 mL/L ökning i dos. I en fullskaleanläggning skulle högre jonbytdos även innebära ökad kostnad för jonbytarmassa, samt en ökad avloppsvolym från regenerering.



Figur 4.1 UV-absorbans (vänster) och DOC-koncentration (höger) vid olika jonbytdoser (måldos 10-25 mL/L) som testades under optimering av processen. Resultat för dosen 20 mL/L är medelvärden från två försök under optimeringsperioden men standardavvikelsen är för liten för att synas i figuren.

4.1.2 Dosering jonbytarmassa

Från mätning av koncentration jonbytarmassa kunde den önskade dosen jämföras med den faktiska (Figur 4.2). Generellt var den faktiska dosen systematiskt lägre än måldosen och för den mest använda dosen på 15 mL/L var den uppmätta dosen $14,5 \pm 0,7$ mL/L ($n = 42$, max 15,5 mL/L, min 12,0 mL/L). De allra lägsta värdena uppmättes när luftflödet i kontakttanken fick sänkas något p.g.a. tillfälliga driftproblem med kompressorn som tillhandahöll tryckluften.



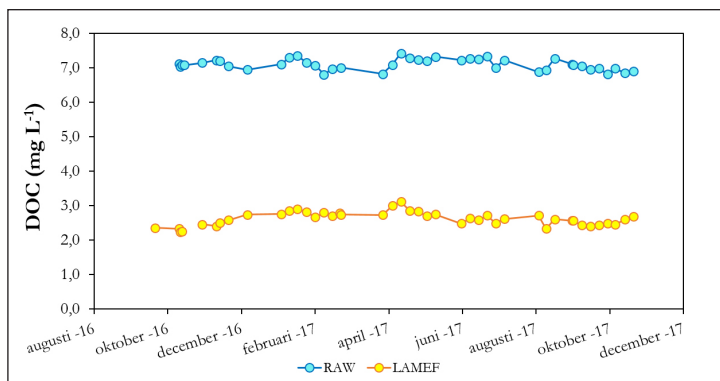
Figur 4.2 Jämförelse av önskad dos (måldos, blå) och uppmätt dos (orange) jonbyttarmassa. Värdena till vänster om den streckade linjen är från dosoptimeringen som utfördes i september-oktober 2016 medan värdena till höger är från den kontinuerliga driften av piloten ($n = 42$ för måldos 15 mL/L och $n = 11$ för 20 mL/L).

4.1.3 Långtidsförsök - vattenkvalitet

Under långtidsförsöket för SIX® användes oftast en jonbyttardos på 15 mL/L vid ett flöde på 7 m³/h. Vid några tillfällen testades en högre dos (20 mL/L) vid ett högre flöde (10 m³/h) för att även producera vatten till parallella försök som utfördes med SIX-behandlat vatten. Resultaten som redovisas i denna del är för den mest använda dosen (15 mL/L) om inget annat anges. Då det primära målet med SIX-behandlingen var att öka NOM-borttagningen jämfört med den konventionella fällningen är jämförelser av de två processerna med avseende på NOM-relaterade parametrar i fokus i detta kapitel.

Halt NOM mätt som DOC och UV-absorbans

DOC-reduktionen med SIX® var relativt stabil med en borttagning på $63 \pm 3 \%$ under hela perioden vilket i medeltal motsvarade en DOC-koncentration på $2,6 \pm 0,2$ mg C/L i det behandlade vattnet (Figur 4.3). Detta är en signifikant högre borttagning jämfört med den konventionella fällning som används på både Görvälnverket och Lovöverket idag där endast ca hälften eller ännu mindre av råvattnets DOC faller bort vilket som exempel under 2017 resulterade i DOC-koncentrationer på $4,4 \pm 0,2$ mg C/L ($40 \pm 4 \%$ borttagning) i Lovöverkets snabbfiltrat.



Figur 4.3 Koncentration av löst organiskt kol (DOC) i råvatten (RAW) och vatten behandlat med SIX® vid en dos på 15 mL/L (LAMEF)

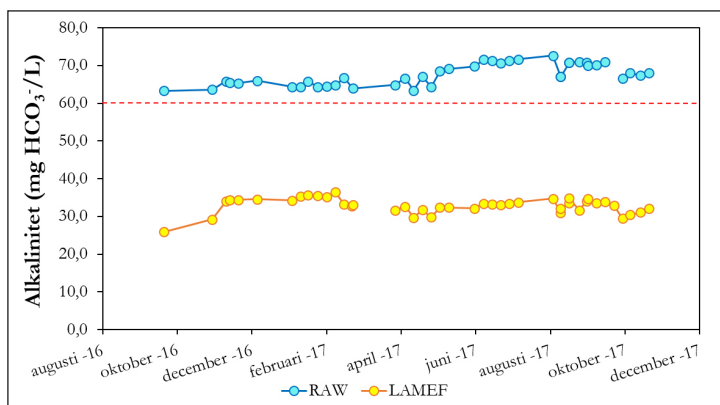
Fällning är vida känt för att selektivt ta bort aromatiskt, hydrofobt NOM som absorberar UV-ljus vid 254 nm vilket resulterar i att den specifika UV-absorbansen (SUVA) minskar (Edzwald 1993; Matilainen et al. 2010; Machenbach 2007). På Lovöverket och Görvälnverket har det fällda vattnet en liten variation i SUVA både årsvis och mellanårsvis och ligger normalt kring $1,8 \text{ mg L}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (exempel för Lovöverket 2017: $1,9 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ m}^{-1}$). Även SIX® tog selektivt bort aromatiskt NOM då SUVA i råvattnet ($3,1 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ m}^{-1}$, $n = 39$) minskade under jonbytesprocessen till $2,3 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Det var en större spridning i SUVA efter SIX® ($1,6\text{--}2,7 \text{ mg L}^{-1} \text{ m}^{-1}$) jämfört med de fullskaliga fällningsprocesserna (Lovöverket 2017: $1,6\text{--}2,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ m}^{-1}$) vilket åtminstone delvis kan förklaras med att jonbytdosen hölls konstant under pilotförsöket medan fällningsdoseringarna justeras efter råvattenkvalitet. Då konventionell fällning är mer selektiv mot aromatiskt NOM än jonbyte var skillnaden i UV-absorbans vid 254 nm mellan de två processerna mindre (UV-absorbansen i LAMEF var 81 % och 75 % av den i snabbfiltrat på Görvälnverket (Gö-SF) respektive Lovöverket (Lo-SF)) än skillnaden i DOC-koncentration (LAMEF = 60 % av Lo-SF).

Sammanfattningsvis:

- SIX® kan ta bort mer NOM från råvatten från Östra Mälaren än konventionell fällning med aluminiumsulfat och utgör ett lovande alternativ för ökad DOC-reduktion för denna råvattenkvalitet
- Minskning i SUVA visar att SIX® liksom fällning selektivt tar bort aromatiskt, hydrofobt NOM. Lägre SUVA efter fällning visar på större selektivitet för denna process jämfört med jonbytesprocessen. Dock tas så pass mycket mer DOC bort med SIX® att den faktiska UV-absorbansen är lägre än efter fällning
- Högre SUVA och lägre DOC efter SIX® jämfört med konventionell fällning visar att jonbytesprocessen har reducerat de mer hydrofila NOM-fraktionerna (som inte absorberar UV-ljus vid 254 nm) betydligt bättre än fällning
- Med avseende på DOC-koncentration och UV-absorbans visade sig SIX® vara mer effektiv än konventionell kemisk fällning och för att identifiera fraktioner av NOM där SIX® presterat sämre än fällning krävdes mer avancerade NOM-analyser (se kapitel 3.4)

Alkalinitet, anjoner och metaller

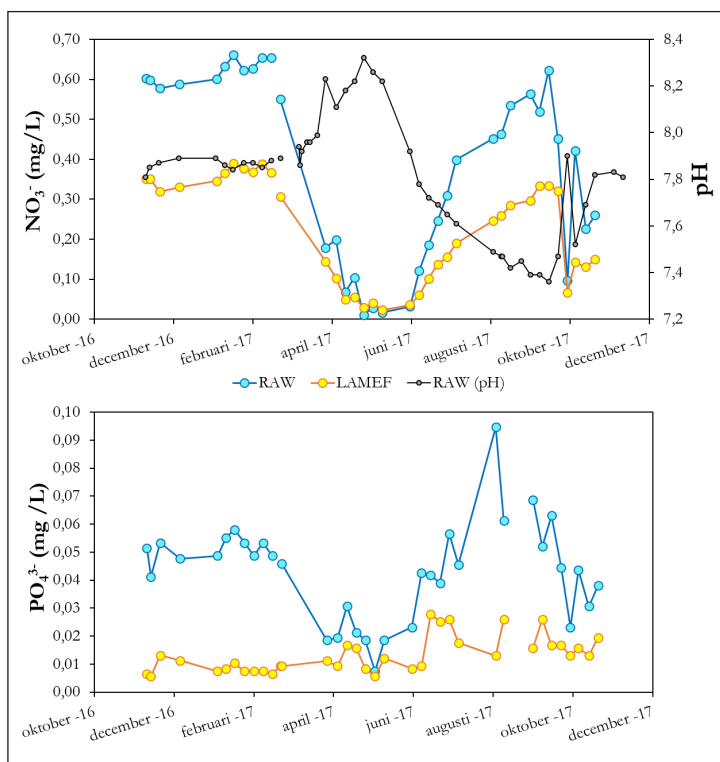
SIX® reducerade som väntat utöver DOC även andra negativt laddade ämnen. Minskning i alkalinitet (vätekarbonatjoner) var oönskad och man ville därför minimera dess reduktion då det i en fullskaleprocess annars skulle leda till att ett nytt efteralkaliniseringssteg skulle behövas införas för att dricksvattnet skulle uppnå riktvärdet på $60 \text{ mg HCO}_3^-/\text{L}$. Den under optimeringsfasen uppmätta reduktionen på nära 60 % av alkaliniteten för den valda dosen på 15 mL/L minskade lyckligtvis (och dessutom mer än minskningen i DOC-borttagning) och låg sedan på $51 \pm 3 \%$ mellan slutet på november 2016 till slutet av oktober 2017 (Figur 4.4). I nuläget bedöms den ökade DOC-borttagningen med SIX® vara tillräckligt fördelaktig för att överväga processen för vidare pilotförsök trots den oönskade högre reduktionen av alkalinitet jämfört med kemisk fällning.



Figur 4.4

Alkalinitet i råvatten (RAW) och efter SIX-behandling (LAMEF). Den röda streckade linjen visar riktvärdet för alkalinitet i färdigproducerat dricksvatten.

Nitrat i råvattnet varierade från 0,01 mg/L till 0,66 mg/L (Figur 4.5, överst) med lägst halter (under detektionsgränsen på 0,05 mg/L) mellan mitten av maj och mitten av juni. Även fosfatkoncentrationen följde samma mönster (Figur 4.5, underst). pH i råvatten (Figur 4.5, överst) visar att de låga halterna överlappar med slutet av en kiselalgsblomning. Undantaget denna månad minskade nitrathalten under SIX-behandling med 43 ± 8 % och fosfat med 66 ± 19 %. Anjonbytare har generellt hög affinitet för sulfat (Wachinski 2006) vilket var tydligt i denna studie där koncentrationen minskade från $21,8 \pm 0,9$ mg/L till $1,3 \pm 0,3$ mg/L under SIX®, en minskning på 94 ± 2 %. Tidigare studier har visat att sulfat kan påverka DOC-borttagningen vid jonbyte signifikant (Verdickt et al. 2011). Om man kombinerar anjonbyte med fällning med aluminiumsulfat kan det därför vara klokt att placera jonbytesprocessen före fällningen.



Figur 4.5

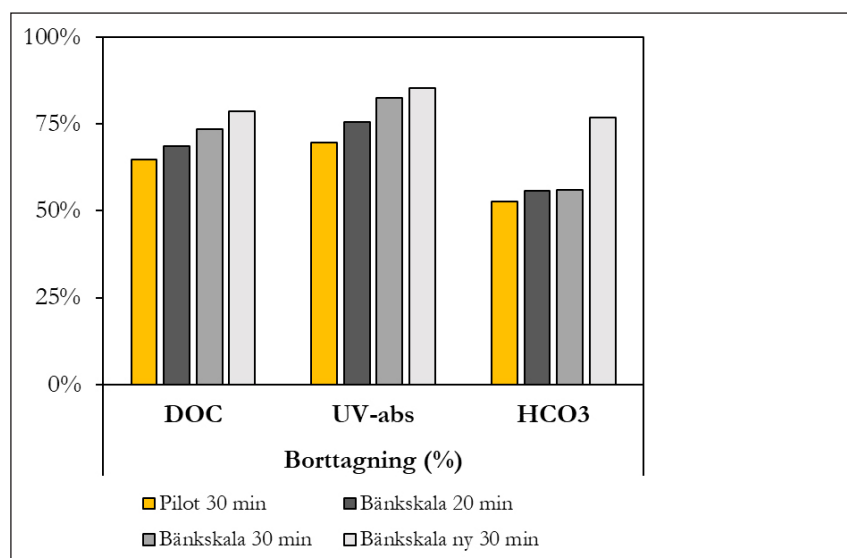
Halter nitrat (överst) och fosfat (underst) över tid i råvatten (blått) och efter SIX-behandling (LAMEF, gul). I den övre figuren visas även råvattnets pH i grått.

Kloridjoner, som binder till den regenererade jonbytarmassan, ökade från $15,1 \pm 0,5$ mg/L till $61,3 \pm 3,5$ mg/L under SIX®, vilket motsvarar en ökning på 1,3 mmol Cl/L. Natriumkoncentrationen ökade med 0,25 mmol/L så motsvarande andel ökning i klorid väntas komma från överbliven saltlösning efter regenerering och drygt 1 mmol Cl/L som resultat av jonbyte, vilket motsvarar 1 mekv/L. Då jonbytarmassans totala jonbytarkapacitet är 1,25 ekv/L har 15 mL jonbytare en kapacitet på 18,8 mekv vilket visar att endast ca 6 % av kapaciteten utnyttjas innan regenerering. Detta är en medveten strategi för SIX-processen för att undvika ”resin blinding” från anjoner och biomassa vilket leder till minskad reningseffekt (Giljaard et al. 2009). Den totala mängden salt (NaCl) som behöver användas vid regenerering är oberoende av hur mycket som bundit in till jonbytarmassan då man vid mer frekvent regenerering kan använda en lägre saltkoncentration.

Gällande metaller var skillnaden mellan råvatten och SIX-behandlat vatten så liten eller halterna i det obehandlade vattnet så låga att ingen signifikant borttagning kunde kvantifieras.

4.1.4 Jämförelse av ny och regenererad jonbytarmassa

De bänkskaleförsök som utfördes för att jämföra ny jonbytarmassa med den som kontinuerligt regenererats under ett år i pilotanläggningen visade att borttagningen av DOC och UV-absorbans vid 30 minuters kontakttid minskat med 5 och 3 procentenheter respektive samtidigt som minskningen i alkalinitet (vätekarbonat) avtagit med 20 procentenheter (Figur 4.6). Efter som målet var att ha en hög borttagning av NOM men minimera förlust av alkalinitet så var effekten av upprepad regenerering positiv. När resultaten från dessa bänkskaleförsök jämfördes med pilotanläggningen upptäcktes dock att borttagningen av främst NOM-relaterade parametrar var betydligt



Figur 4.6 Borttagning av DOC, UV-absorbans (254 nm) och vätekarbonat med regenererad jonbytarmassa i (från vänster) pilotskala (30 min kontakttid) ($n = 3$) samt bänkskala vid 20 och 30 min kontakttid ($n = 1$ och 3 respektive), samt för ny (oanvänd) jonbytarmassa vid 30 min kontakttid ($n = 1$).

lägre i piloten, även då 20 minuters kontakttid testades i bänkskala. Från kommunikation med experter på PWNT, som utvecklat SIX-processen, konstaterades att denna avvikelse var större än vad som kan väntas vid uppskalning från bänkskala till pilot och hypotesen var att detta skulle kunna lösas genom att optimera de luftflöden som håller jonbytarmassan i suspension. Detta kunde dock ej undersökas systematiskt i pilotanläggningen under testperioden men man kan konstatera att pilotanläggningen till synes har underpresterat och att en högre reningseffekt eventuellt kan uppnås i fullskala vid samma dos och flöde.

4.1.5 Extraktion av regenererad jonbytarmassa

Extraktion (NaOH, pH 13) av jonbytarmassa som använts och regenererats kontinuerligt visade att främst en stor mängd vätekarbonat kunde renas från jonbytaren. Då metoden för att mäta alkalinitet är anpassad för vatten vid naturliga pH-värden är det troligt att koncentrationen överskattades för detta prov med pH 13 och vätekarbonatkoncentrationen kunde därför inte kvantifieras. Även viss mängd DOC (0,5 mg/mL jonbytarmassa) med relativt låg UV-absorbans (SUVA på 1,2 mg L⁻¹ m⁻¹) kunde extraheras. Generellt leder ökat pH till ökad UV-absorbans (Spencer et al. 2007) så det är troligt att SUVA dessutom överskattas. Detta visar att det organiska material som kunde extraheras relativt sett inte är så aromatiskt och med ett lägre innehåll terrestert/autoktont organiskt material jämfört med råvattnet där SUVA är 2,8 mg L⁻¹ m⁻¹ och SUVA för det material som binder in under SIX-behandling (ca 3,2 mg L⁻¹ m⁻¹). Övriga ämnen som ackumulerats och kunde extraheras i signifikant mängd var, i mängdordning, sulfat (0,9 mg/mL jonbytarmassa), Al (0,1 mg/mL) och Fe (totalt) (0,02 mg/mL). För sulfat motsvarade den extraherade mängden ca 40 % och för DOC ca 170 % av vad som i medeltal renades från råvattnet under en reningscykel. Även för aluminium och järn, där ingen borttagning kunde kvantifieras vid SIX-behandling, kunde konstateras att viss ackumulering av metallerna skett över tid.

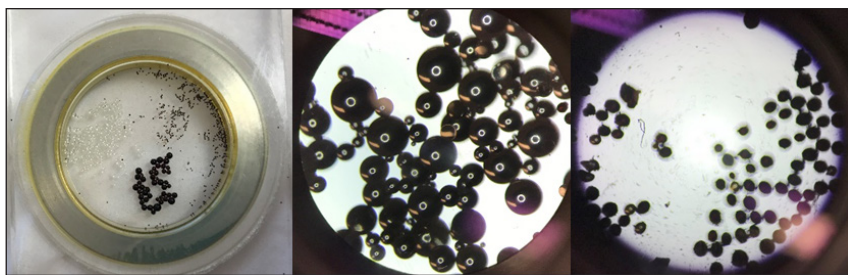
4.1.6 Långtidsförsök - drifterfarenheter

Trots försök att hålla det mörkt i pilotanläggningen så fick lamellerna i sedimenteringen där jonbytaren separerades från det renade vattnet med tiden en påväxt, förmodligen av extracellulära polymera substanser (EPS). Det var därför nödvändigt att rengöra dem med jämna mellanrum för att förhindra försämrade sedimentering av jonbytarmassan. Även i befintliga fullskaleapplikationer av SIX® behöver man rengöra lamellerna emellanåt men det är svårt att utifrån dessa pilotförsök avgöra hur ofta detta skulle behöva utföras i en fullskaleprocess då förutsättningarna för tillväxt skiljer sig mellan pilot- och fullskala. T.ex. användes plexiglas i utbildningssyfte för att man ska kunna följa processen i piloten på ett bra sätt. Detta leder till ljusinsläpp vilket är gynnsamt för tillväxt av biofilm och skulle inte vara ett alternativ i en fullskaleprocess.

Lamellernas yta är anpassad så att det vid normalt flöde ska ske ett visst överflöde (s.k. "carry-over") av jonbytarmassan. Detta för att minimera sedimentering av suspenderat material som kan bidra till oönskad tillväxt på jonbytarmassan och leda till att det suspenderade materialet cirkuleras och

därmed ackumuleras i jonbytarsteget. Under försökets gång konstaterades både sedimentering av oönskat suspenderat material i lamellseparatorn och carry-over av jonbytesmassa. Konsekvenserna av carry-over beror på vilket nästa steg i processen är. CeraMac® kan t.ex. effektivt avskilja carry-over utan att membranet skadas medan det är okänt om några negativa effekter skulle kunna fås på ett polymert membran. Man måste också ha i åtanke att backspolningsvatten från membran placerade efter SIX® kan behöva hanteras ytterligare för att avskilja jonbytarmassa. I en fullskaleprocess förslås någon typ av mikrosil eller en sedimenteringstank nedströms SIX® för att fånga upp jonbytarmassa innan fortsatt rening.

Den största delen av jonbytarmassan som förts vidare till tankar och rör nedströms SIX® hade betydligt mindre storlek än den genomsnittliga jonbytarpartikeln. Troligtvis gjorde deras storlek att de var mer benägna att flöda förbi lamellseparationen. Mikroskopering (Figur 4.7) visade att de flesta av dessa små jonbytarpartiklar till synes var intakta medan en del visade tecken på att ha krossats. Det bör således handla om att en mindre fraktion av jonbytaren anrikas vid överflöde men mer ingående slutsatser kan inte dras utan ytterligare studier.



Figur 4.7 Längst till vänster: ny jonbytarmassa (transparent), använd/regenererad jonbytarmassa (brunt) inklusive de små jonbytarpartiklar som hittades nedströms SIX®, mitten: använd/regenererad jonbytarmassa i närbild, höger: förstoring av de små jonbytarpartiklar som hittades nedströms SIX®.

4.1.7 Hantering av avloppsström från regenerering

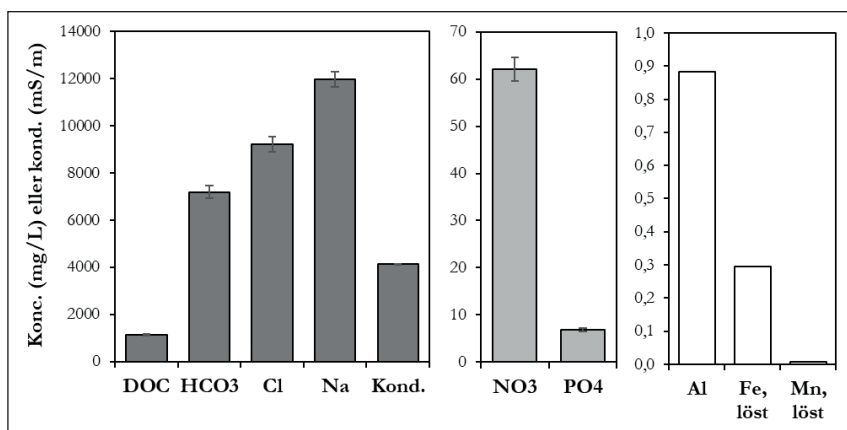
I en fullskaleanläggning krävs att man tar omhand den avloppsström som bildas vid regenerering av jonbytarmassan på ett bra sätt. Avloppsströmmen består till viss del av den saltlösning som används vid regenerering samt de ämnen som avskilts från råvattnet genom att binda till jonbytaren under reningsprocessen (Figur 4.8). Dessa ämnen är till stor del de joner som jonbytaren har hög affinitet för (se kap. 4.1.3).

Metoder för att ta hand om avloppsströmmen inkluderar att släppa ut den i havsvatten där salthalten redan är på en hög nivå, att avleda den till en artesisk akvifer i marken eller att skicka den vidare till avloppsreningsverk om möjligt.

På PWNT pågår utveckling för att kunna separera det organiska materialet från klorid för att på så sätt kunna återanvända delar av avloppsströmmen och få till en mer hållbar processlösning.

Beräkningar baserade på en avskiljning över SIX-processen på 63 % med avseende på DOC och 20 mg/L med avseende på sulfat (kap. 4.1.3), vid en

jonbytesdos på 15 mL/L och en kloridhalt på 20 g/L i saltlösningen använd vid regenerering genereras en avloppsström med en DOC-halt på ca 765 mg/L samt en sulfathalt på ca 3 mg/L. Avloppsströmmen kommer att ha en volym på ca 0,6 % av flödet i anläggningen och späds sedan ca 5–6ggr med det spolvatten som används vid regenereringen innan den lämnar anläggningen. Analysdata från regenereringslösning 4 (BRINE4) finns presenterade i Figur 4.8 och anses vara det prov som bäst representerar avloppsströmmen då det var svårt att ta prov på avloppsströmmen utan att få en spädningseffekt av det spolvatten som används. Att DOC-halterna här på ca 1 150 mg/L överstiger vad som är förväntat beror på att beräkningarna är baserade på ett idealt pluggflöde medan det i verkligheten inte är fallet då en del av DOC-halten i lösningen härrör från den föregående regenereringscykeln och en del av denna lösning kommer att ingå i nästa regenereringscykel. Vid provtagning på färsk saltlösning uppmättes en DOC-halt på ca 200 mg/L. Detta innebär att den uppmätta halten i utgående avloppsström kan uppskattas till ca 950 mg/L (= 1 150–200 mg/L) vilket får anses vara inom samma storleksområde som den beräknade halten i den slutliga avloppsströmmen.



Figur 4.8 Sammansättning av regenereringslösning som använts fyra gånger (BRINE4) till regenerering av jonbytarmassa. Värdena är medel från 7 provtagningar (1 för metaller) vid en salthalt på 20 g/L och en jonbytardos på 15 mL/L. Sulfat kunde inte kvantifieras till följd av den höga kloridhalten men beräknades till ca 3 mg/L.

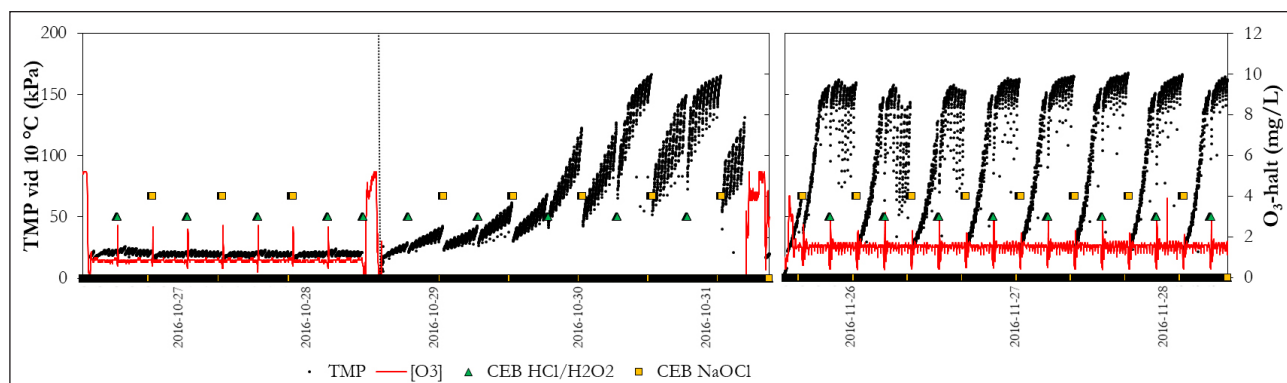
4.2 CeraMac®

De primära målen med membranfiltreringen var att avskilja turbiditet och utgöra en mikrobiologisk barriär för bakterier och parasiter. Under pilotstudien låg fokus på att få till en hållbar drift av membranet med högt flux för att processen skulle utgöra ett rimligt alternativ som fullskaleprocess. Hypotesen var att man genom att använda ett keramiskt (kemiskt väldigt resistent) mikrofilter skulle kunna applicera ett högre flux än vad som är brukligt vid användning av polymera membran, vilket skulle underlättas av att dosera ozon med en bibehållen rest vid membranytan. Vidare fanns förhoppningar om att SIX® ihop med ozonering skulle vara en tillräckligt

effektiv förbehandling för att göra den oxidativa kemiska backspolningen och den vanligt använda direktfällningen överflödigt, särskilt då detta har visats fungera för andra vatten (Galjaard et al. 2014). Målet var att testa olika flux från 150 till 400 lmh under en 5 veckors optimeringsperiod för att uppnå stabil membrandrift med ett intervall för kraftigare rengöring (CIP) på mer än 3 månader.

4.2.1 Förbehandling med SIX® och ozon

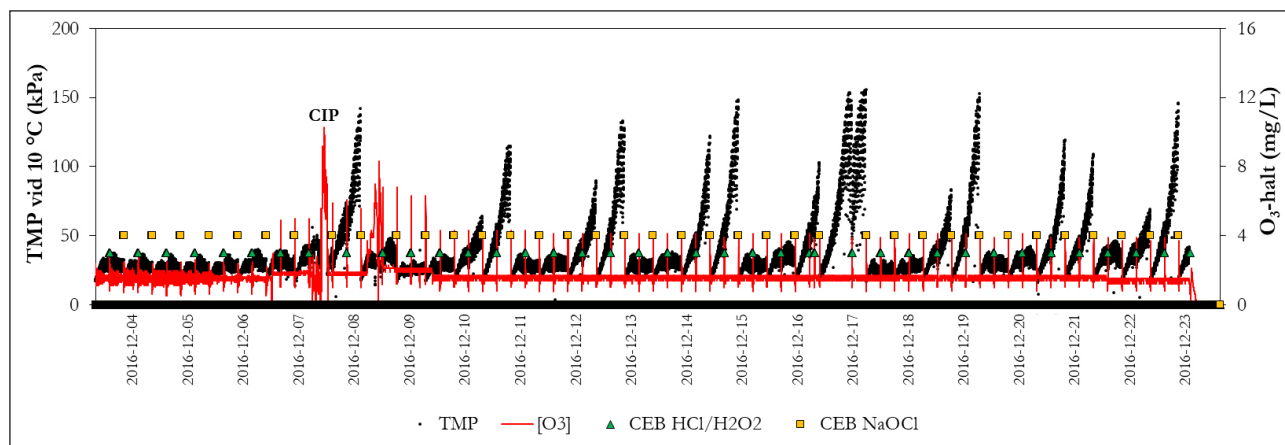
De första fluxtesterna visade att stabil drift utan signifikant tryckökning över membranytan var möjlig under 2 dagars test vid ett flux på 100 lmh och en ozonhalt i matarvattnet på ca 0,8 mg/L (Figur 4.9, vänster). Då ozonet stängdes av var dess positiva effekt på membranet uppenbar då TMP ökade kraftigt och, till stor del, irreversibelt (Figur 4.9, mitten). Dock kunde fluxet, trots ozondosering, inte ökas ens till 150 lmh (som var det lägsta planerade fluxet i testplanen) då TMP ökade till orimliga nivåer inom loppet av några timmar (Figur 4.9, höger). Skillnaden mot testet med flux på 100 lmh utan ozon var att TMP här återställdes efter varje CEB med hypoklorit vilket indikerar att ozonet ändå har haft en positiv effekt avseende beläggningar på membranytan, dock ej tillräckligt för att skapa stabila driftförhållanden.



Figur 4.9 Driftdata från membran tester vid 100 lmh (vänster) 26-31 oktober 2016 och 150 lmh (höger) 25-28 november 2016. Notera att under perioden 29-31/10 stängdes ozonet av för att se dess effekt på TMP (transmembrane pressure). De gula kvadraterna indikerar kemisk backspolning med natriumhypoklorit och de gula trianglarna kemisk backspolning med saltsyra och väteperoxid. De höga topparna i ozonkoncentration (vänster) visar när CIP (cleaning in place) med hög ozonhalt har utförts.

Vid återgång till 100 lmh och låg ozondos efter drygt en månads tester uppstod en plötslig försämring i membranprestandan med oregelbundna, stora ökningar i TMP (Figur 4.10). Detta var extra förvånande då det föregicks av en period om fyra dagar med samma inställningar då driften var stabil.

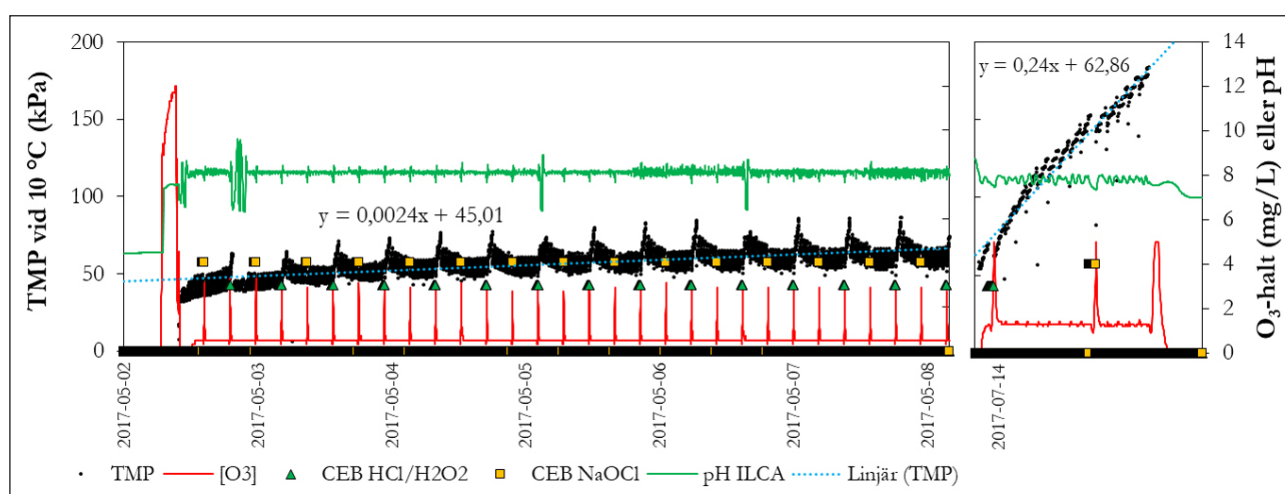
I samråd med PWNT diskuterades potentiella orsaker till driftproblemen som inkluderade DOC-koncentration, sammansättning av DOC, förekomst av alger, mangan samt negativ laddning på membranytan vid CEB med lågt pH (saltsyra och väteperoxid, pH 2). Resultat från undersökningar av dessa potentiella orsaker redovisas i kapitel 4.2.3. För att gå vidare med försöken rekommenderade PWNT att direktfällning skulle installeras då deras erfarenhet är att flockar kan bygga upp ett lager på membranytan som effektivt skyddar mot olika typer av fouling.



Figur 4.10 Membrandrift från 3:e till 23:e december 2016 vid 100 lmh. Notera det oregelbundna mönstret för TMP (transmembrane pressure) efter den rengöring (CIP (cleaning in place)) som utfördes 7/12.

4.2.2 Förbehandling med SIX®, ozon och direktfällning

Efter att direktfällning (ILCA) installerades i pilotanläggningen i februari 2017 påbörjades membranförsök med SIX®, ozon och ILCA. Först testades fällningskemikalien PAX-XL60 som är en polyaluminiumkloridlösning, sedan ALG (aluminiumsulfat), vilket är samma kemikalie som används vid den konventionella fällningen på Lovöverket och Görvälnverket, och till sist PIX-111 (järnkloridlösning). Under en månads tid testades de båda aluminiumbaserade kemikalierna i doser från 1,5 upp till 2,7 mg Al/L vid flux på 125–250 lmh och fällnings-pH på ca 6,5–6,8, där den högre dosen motsvarar ca 65–75 % av den dos som används i de fullskaliga fällningsprocesserna på Görvälnverket och Lovöverket idag. Inget av dessa försök gav tillfredställande stabila driftförhållanden även om man tidvis kunde applicera högre flux än vad som var möjligt utan ILCA. Man kunde också konstatera att dosering av ozon hade en fortsatt positiv effekt även när ILCA var i drift. PWNT rekommenderade en övergång till järnbaserad fällningskemikalie



Figur 4.11 Resultat från membrandrift med direktfällning (järn, PIX-111) vid pH 8 och flux på 200 lmh. Vänster: 5 dagars drift med ökning i TMP på 0,0024 kPa/min, d.v.s. 3,5 kPa/dygn. Höger = en halv dags drift (med samma inställningar som figuren till vänster) med kraftigt försämrad prestanda och en TMP-ökning på 0,24 kPa/min vilket motsvarar 350 kPa/dygn.

vid pH runt 8 för vidare tester. Det mest framgångsrika testet visade att TMP ökade med 3,5 kPa/dygn vid en fällningsdos på 4,5 mg Fe/L vid pH 7,8 och flux på 200 lmh (Figur 4.11, vänster) vilket skulle resultera i ett maximalt CIP-intervall på 20–45 dagar, d.v.s. betydligt lägre än målet på mer än 3 månader.

Dessutom visade det sig att dessa resultat inte heller gick att reproducera. Vid tester i juli 2017 med samma inställningar ökade TMP hastigt och irreversibelt (Figur 4.11, höger) med 350 kPa/dygn vilket skulle kräva flera CIP per dag vilket är uppenbart ohållbart.

4.2.3 Potentiella orsaker till driftproblem

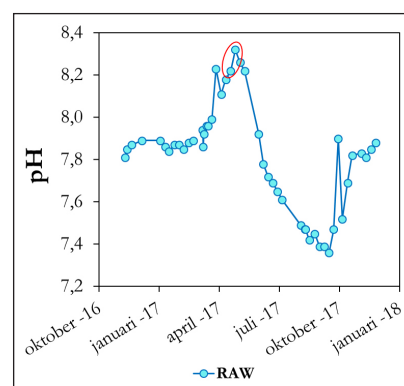
Flertalet potentiella orsaker till driftproblemen med membranet både med och utan ILCA undersöktes. Dessa inkluderade mängd och sammansättning av NOM, förekomst av alger och metaller, främst mangan som är en känd problemsubstans för keramiska membran (Kenari och Barbeau 2016; Packhem 2016) samt negativ laddning på membranytan.

Då den procentuella borttagningen av DOC med SIX® var relativt jämn under testperioden kunde DOC-koncentrationen i LAMEF varieras genom att reglera jonbytdosen. Genom att öka dosen till 20 mL/L och sedan sänka den igen till 15 mL/L i mars–april 2017 ändrades DOC-koncentrationen från 2,4 till 2,8 mg/L vid 100 lmh och låg ozondos utan ILCA. Som jämförelse var DOC 2,4–2,6 mg/L innan det oregelbundna TMP-mönstret uppstod i december 2016. Ändringarna av DOC-koncentration i matarvattnet till membranet fick ingen effekt på dess prestanda varför effekter från denna parameter kunde uteslutas.

Gällande sammansättning av NOM kunde konstateras genom LC-OCD-analyser utförda på prover tagna före och efter uppkomst av det oregelbundna TMP-mönstret att ingen, med analysmetoden detekterbar, skillnad i koncentration eller fördelning av NOM-fraktioner fanns mellan de två provtagningstillfällena. Detta indikerar att NOM-sammansättningen inte var orsak till det oregelbundna TMP-mönstret i Figur 4.10.

För alger slumpade det sig att körningen med bäst prestanda med ozon och ILCA som förbehandling (Figur 4.11, vänster) inträffade samtidigt som vårens maximum i råvatten-pH (Figur 4.12) som är en tydlig indikator på hög förekomst av alger. Därför var det inte troligt att alger orsakat några av driftproblemen med membranet.

Manganförekomst i råvattnet var väldigt låg under hela pilotperioden ($Mn_{\text{totalt}}: 0,01 \pm 0,007 \text{ mg/L}$, $Mn_{\text{löst}}: 0,001 \pm 0,0008 \text{ mg/L}$). Även om signifikanta mängder mangan omvandlades från partikulärt till löst form vid ozoneringen var halterna så låga att de inte bedöms ha kunnat påverka membranfiltreringen innan installation av ILCA. Efter att direktfällning med järnklorid började användas tillfördes mer mangan från fällningskemikalien och halten totalt och löst mangan ökade upp till som mest 0,03 och 0,02 mg/L respektive. Dessa halter är fortfarande låga jämfört med många andra naturliga råvatten men verkar ändå ha lett till en signifikant ackumulering av mangan på membranytan då vattnet som cirkulerades över membranet under CIP med ozon vid ett par tillfällen färgades lila vilket är en indikation på oxidativ bildning av permanganat.



Figur 4.12

Råvattnets pH från november 2016 till december 2017. De inringade värdena överlappar tidsmässigt med membranestet som visas i Figur 4.11, vänster.

När det oregelbundna TMP-mönstret uppstod (Figur 4.10) konstaterades att det var just efter vissa kemiska backspolningar med syra som TMP ökade kraftigt. PWNT har tidigare registrerat att det under vissa omständigheter kan byggas upp negativ laddning på membranytan som kan orsaka ökningarna i TMP via elektrostatisk attraktion av joner i matarvattnet, vilket främjas då pH är lågt (CEB med syra och väteperoxid). Vid CEB med högt pH (NaOCl) reverseras ytladdningen drastiskt som då resulterar i elektrostatisk repulsion. Inga mätningar av elektrisk potential utfördes dock inom detta projekt som kunde bekräfta eller dementera om uppbyggnad av negativ ytladdning på membranytan bidragit till driftproblemen. Oregelbundenheten i TMP-mönstret skulle eventuellt kunna bero på variationer i jonstyrkan i matarvattnet men detta kan inte heller fastställas i denna studie då prover endast analyserades veckovis.

Sammanfattningsvis var det stora driftproblem med membranfiltreringen under hela testperioden. Dels var det inte möjligt att använda högre flux än 100 l/mh utan direktfällning och dels gick de framgångsrika körningarna med detta låga flux och ozondosering inte att replikera efter december 2016. Efter installation av ILCA var det möjligt att applicera högre flux (200 l/mh) men TMP ökade ändå snabbare än önskat och skulle kräva mer frekventa CIP än vad som är önskvärt och dessutom krävdes alldeles för höga fällningsdoser. Upprepade körningar med järnfällning verkade även ha lett till fouling av membranet från mangan vilket indikerar att processen inte kan appliceras på detta sätt under en längre tidsperiod. Detta kunde dock inte bekräftas vid en autopsi av membranet då man inte hittade någon manganbeläggning som skulle kunna förklara den låga membranprestandan. Innan membranet skickades iväg för autopsi hade dock rengöringsförsök med citronsyra utförts vilken kan ha påverkat eventuella beläggningar av mangan. Det är möjligt att eventuell uppbyggnad av negativ laddning på membranytan vid CEB med syra kan ha påverkat membranets prestanda, dock är det tveksamt om detta ensamt kan förklara driftproblemen, särskilt då oregelbundenheten i TMP uppstod plötsligt och sedan var bestående vilket inte reflekterar naturliga variationer i vattenkvalitet. Den slutliga bedömningen är att detta keramiska membran inte är lämpligt att rena vatten från Östra Mälaren under de testade förhållandena.

4.3 Ozonering

Ozonering kan, som beskrevs i kapitel 2.3, ha flertalet funktioner vid dricksvattenproduktion men användes i denna studie främst som förbehandling till det keramiska membranet. Ozon kan, vid tillräcklig dos, orsaka mineralisering av organiskt kol och således minskning i DOC-halt. Denna effekt kunde till synes uppmätas efter membranfiltrering (i provpunkt CEREF) innan ILCA började användas (då fällning också minskar DOC-halt vilket gör det svårt att särskilja från ozonets effekt) eftersom DOC minskade med $0,16 \pm 0,05$ mg C/L från LAMEF till CEREF vid riktvärde på ozonhalt vid membranytan mellan 0,8 och 3 mg O_3 /L ($n = 11$). Det är dock troligare att minskningen i DOC-halt helt eller delvis beror på organiskt material som bundit till membranytan (d.v.s. organisk fouling), särskilt då ingen



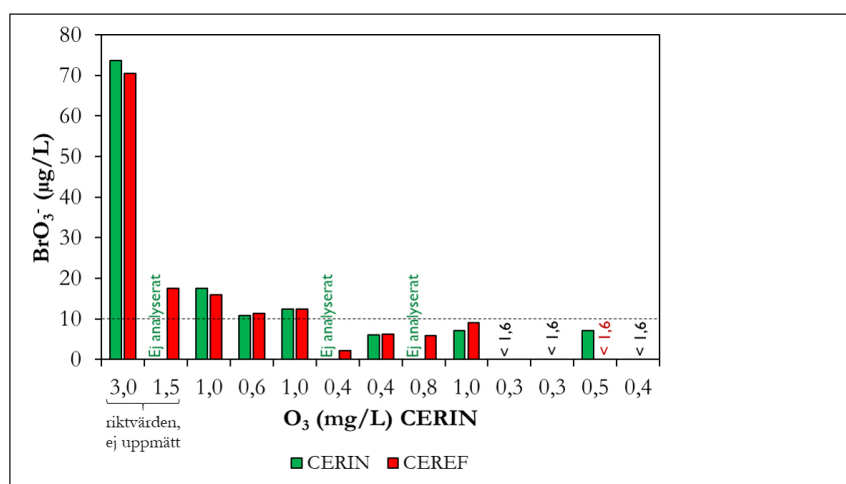
Figur 4.13

Ozonerat tvättvatten under "cleaning in place" (CIP) av CeraMac® efter att direktfällning med järnklorid påbörjats. Den lila färgen indikerar att mangan bundit till membranytan och oxiderats till permanganat under CIP.

minskning i DOC kunde kvantifieras i membranets matarvatten (CERIN) och uppehållstiden därifrån till CEREF är kort. Detta stöds av LC-OCD-analyser där en specifik NOM-fraktion (biopolymerer) minskade med $0,17 \pm 0,02$ mg C/L ($n = 3$) under membranfiltreringen (se kapitel 4.5.2).

Till skillnad från DOC uppmättes en stor effekt från ozonering på UV-absorbans vid 254 nm, något som var väntat då ozon är känt för att bryta dubbelbindningar och aromatiska strukturer i organiska molekyler som annars absorberar UV-ljus vid 254 nm, vilket leder till bildning av mer hydrofila och polära organiska ämnen (t.ex. Camel och Bermond 1998; Goel et al. 1995). Från LAMEF till CERIN minskade UV-absorbansen med 60 ± 5 % och till CEREF med totalt 77 ± 8 % vilket resulterade i SUVA-värden på $0,9 \pm 0,2$ mg L⁻¹ m⁻¹ vid CERIN och $0,6 \pm 0,2$ mg L⁻¹ m⁻¹ vid CEREF. Ozoneringen ledde även till andra förändringar i sammansättning av NOM såsom omvandling av hydrofobt material till mer hydrofilt NOM (se kapitel 4.5) och bildning av biotillgängligt organiskt material (se kapitel 4.6).

En annan, oönskad, effekt av ozonering kan vara bromatbildning om vattnet som ozoneras innehåller bromid. Bromat i dricksvatten är reglerat enligt Dricksvattenföreskrifterna (SLVFS 2001:30) med ett gränsvärde på 10 µg/L (otjänligt, dricksvatten hos användaren). Då det inte finns några praktiskt användbara metoder för att avskilja bromat bör man minimera dess bildning. Reaktionssystemet för bromat är komplext och icke linjärt men man kan generellt säga att mängden bildad bromat ökar med ökad ozondos, bromidhalt, pH och temperatur och minskar vid ökad alkalinitet och förekomst av NOM (von Gunten 2003). Under den period som bromid och bromat mättes (18 tillfällen under november 2016 till maj 2017) minskade mängden bromid med 34 ± 10 % (från $56 \pm 0,1$ till $37 \pm 0,1$ µg/L) under jonbytesprocessen vilket bör ha begränsat bromatbildningen. Vid fem av tretton provtagningar överskred bromathalten gränsvärdet på 10



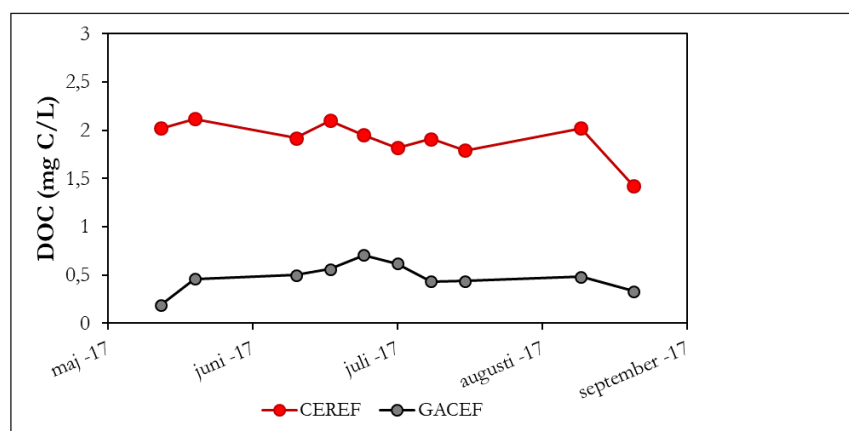
Figur 4.14 Bromathalt i matarvatten (CERIN) och effluent (CEREF) från CeraMac® vid 13 tillfällen mellan november 2016 och maj 2017. Ozonhalt i provpunkt CERIN uppmättes vid 11 tillfällen medan riktvärdet har angetts för två tillfällen då ingen ozonanalys utfördes. Generellt var de uppmätta värdena något lägre (0,2-0,4 mg O₃/L) än riktvärdet så halterna 3,0 och 1,5 mg O₃/L är sannolikt något överskattade.

µg/L (Figur 4.14). De allra högsta värdena på drygt 70 µg/L uppmättes när riktvärdet på ozonhalt vid CERIN var som högst (3 mg O₃/L) men då halterna var avvikande höga och försöket aldrig upprepades bör dessa resultat tolkas med lite försiktighet. För att hamna under detektionsgräns (1,6 µg/L) i båda provpunkterna krävdes dosering av ozon som gav en koncentration på <0,4 mg O₃/L vid CERIN vilket uppskattas motsvara en initial ozondos på knappt 2 mg O₃/L. En annan strategi som kan användas för att minska bromatbildning som inte undersöktes i denna studie är att sänka pH innan ozoneringen.

4.4 GAC-filtrering

Planen var att GAC-filtreringen skulle startas när membrandriften var stabil vilket skulle ge en kontinuerlig tillgång av matarvatten till GAC. Då det i maj 2017 såg ut som att stabil membrandrift var nära startades GAC-filtreringen men eftersom det uppstod fler problem med membranet fanns det bara matarvatten till GAC sporadiskt och filtret stod därför stilla periodvis men backspolades regelbundet oavsett. Totalt filtrerades 720 m³ vatten genom GAC-filtret mellan maj och augusti 2017 vilket motsvarar knappt 2 200 bäddvolymmer och 30 dagars kontinuerlig drift.

Generellt är reningseffekten från GAC stor när kolet är nytt (eller nyligen regenererat) då många ämnen reduceras effektivt genom adsorption. Med tiden mättas dock adsorptionsplatserna på det aktiva kolet varvid reningen minskar. Hur lång tid det tar tills GAC mättas är beroende av kvaliteten i matarvattnet samt uppehållstiden/EBCT i filtret. Med tid byggs biologisk aktivitet upp vilket leder till en viss biologisk rening av inkommande vatten som visats vara effektiv mot t.ex. BOM och vissa lukt- och smakstörande ämnen. Avskiljningen av DOC i pilotanläggningens GAC-filter var hög under hela driftperioden med en reduktion på 75 ± 7 % av inkommande DOC (Figur 4.15). Som jämförelse så tas ingen DOC bort i de fullskaliga GAC-filter som används på Görvålnverket idag och i ett pilotskaligt GAC-filter på Lovöverket som matades med vatten efter fällning reducerades 7 ±



Figur 4.15 Reduktion av löst organiskt kol (DOC) i pilotanläggningens GAC-filter. Notera att filtret inte var i kontinuerlig drift utan stoppades periodvis när det inte fanns tillräckligt med matarvatten.

1 % av inkommande DOC efter ca 3–8 månaders drift. Med ett ozonerat matarvatten blir NOM mer biotillgängligt (se kapitel 4.6) och man kan då vänta sig en betydligt högre borttagning i ett biologiskt filter än för ett vatten som inte ozonerats. Som referens kan nämnas att 14–83 % (median 21 %, medel 28 %) av DOC togs bort vid ozonering kombinerat med biofiltrering i 10 norska vattenverk med liknande ozondos/DOC-halt som i denna studie (Eikebrokk och Gjerstad 2015). Den höga och jämna DOC-reduktionen i pilotfiltret antyder att mycket av den adsorptiva funktionen kvarstår under hela försöksperioden och dominerat över eventuell biologisk rening, särskilt då ozonet inte var i drift vid två av provtagningarna (18 juli och 22 augusti 2017) utan att någon försämrad DOC-reduktion uppmättes.

En viktig funktion med GAC som matas med ozonerat vatten är att ta hand om det biotillgängliga organiska material som bildas vid ozoneringen (kapitel 4.6.1). För att undersöka vilken uppehållstid i kolfiltren som behövs samt ifall ozoneringen kan leda till ökad drifttid med bibehållen adsorptiv funktion hos GAC behövs ytterligare studier.

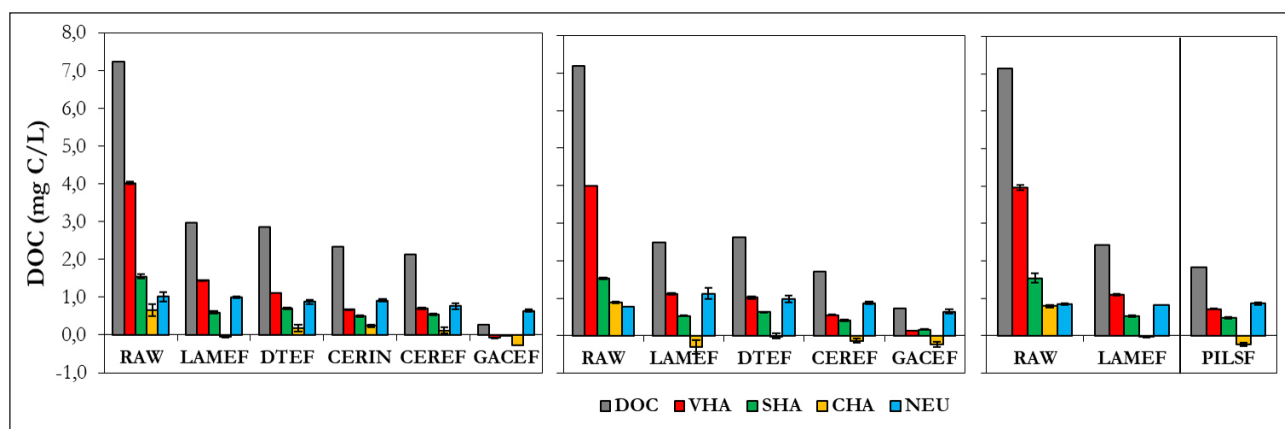
4.5 Sammansättning av NOM

De två fraktioneringsmetoder som användes i detta projekt delar in NOM i fyra respektive fem fraktioner. Metoderna är således långt ifrån att karaktisera alla beståndsdelar av NOM men ger en hanterbar mängd data som bidrar med betydligt mer detaljerad information än bulkanalyser såsom TOC, DOC och UV-absorbans vilket demonstreras nedan. Snabbfraktioneringen visade sig ganska arbetskrävande och med den experimentella uppsättningen som användes med 6 st parallella linjer kunde 3 st dubbelprover fraktioneras per dag. Fördelen jämfört med LC-OCD-analys inkluderade ökad kontroll över hela experimentet och analyserna, lägre kostnad, snabbare responstid, samt möjlighet att välja andra detektionsmetoder utöver DOC-analys vilket i denna studie blev UV-absorbans medan ännu mer detaljerad information hade kunnat fås genom t.ex. fluorescensanalys. Fördelaktiga faktorer med LC-OCD-analys innefattar liten arbetsbörda (p.g.a. extern analys), att metoden är vida använd för analys av NOM under dricksvattenproduktion och det därför finns mycket data tillgänglig att jämföra egna resultat med samt att olika fraktioner från LC-OCD-analys i tidigare studier relaterats till specifika effekter (t.ex. organisk membranfouling).

4.5.1 Snabbfraktionering

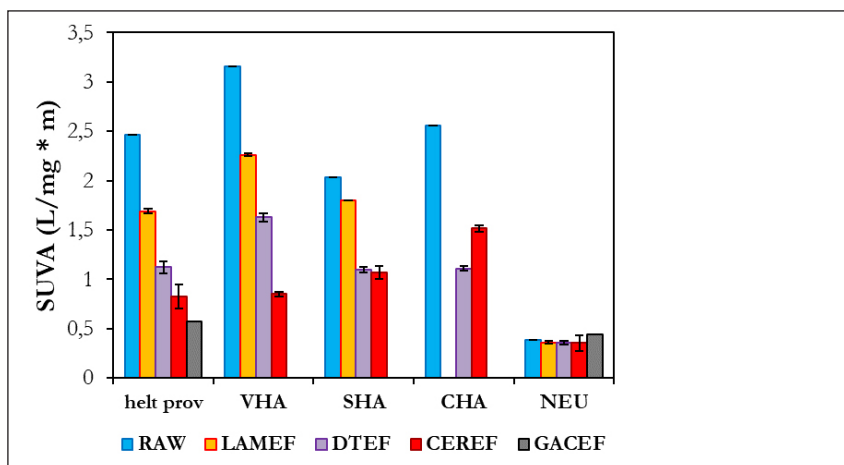
DOC-analys av de olika fraktionerna visar att SIX® effektivt avskilde hela den laddade fraktionen (CHA) samt 64 ± 1 % och 69 ± 4 % av de ganska och väldigt hydrofoba fraktionerna (VHA och SHA), vilket var i linje eller något högre än den generella DOC-borttagningen (63 ± 3 %), medan den neutrala fraktionen (NEU) inte påverkades av SIX-behandlingen (Figur 4.16). Den kompletta avskiljningen av laddade NOM-specier och den obefintliga påverkan på den neutrala fraktionen var väntad då negativ laddning behövs för att kunna binda in till jonbytarmassan. När ozoneringen var i drift under maj- och juniprovtagningarna (Figur 4.16, vänster och mitten)

var ozonhalten i DTEF 0,61 och 0,98 mg/L samt i CEREF 0,28 och 0,42 mg/L respektive. Ozoneringen hade ingen effekt på DOC-koncentrationen, dock kunde konstateras att delar av den väldigt hydrofoba fraktionen omvandlats till ganska hydrofob och möjligtvis lite CHA. Vid direktfällning på CeraMac® (med PIX-111 4 mg Fe/L och 3,5 mg Fe/L respektive i maj och juni) reducerades främst mer av de båda hydrofoba fraktionerna (41 ± 5 % och 29 ± 6 % för VHA och SHA respektive) vilket även var fallet för den konventionella fällning som utfördes på SIX-behandlat vatten i den befintliga pilothallen på Lovöverket (med aluminiumsulfat, ca 0,7 mg Al/L) då 35 % av VHA och 11 % av SHA fälldes bort (Figur 4.16, höger). Vid den första fraktioneringen som utfördes i maj 2017 var GAC helt nytt och reducerade helt det hydrofoba organiska material som kvarstod medan endast 17 % av den neutrala fraktionen togs bort vilken helt dominerade GACEF. Redan efter en månads drift i juni 2017 kunde man se en förändring av GACEF där hydrofobt material börjat bryta igenom något.



Figur 4.16 Resultat från snabbfraktionering - koncentration av löst organiskt kol (DOC) i ofraktionerat prov samt halt DOC fördelad på väldigt hydrofoba syror (VHA), ganska hydrofoba syror (SHA), laddade och neutrala hydrofila ämnen (CHA och NEU). Vänster: prov tagna 2017-05-15, mitten: 2017-06-19, höger: 2017-09-11. RAW = råvatten, LAMEF = effluent från jonbytesprocessen, DTEF = prov taget efter avluftningskolonnen vid ozonering, CERIN och CEREF = matarvatten och effluent från membranfiltreringen, GACEF = vatten efter filtrering med aktivt kol, PILSF = prov efter konventionell fällning på jonbytesbehandlat vatten utfört i befintlig pilothall på Lovöverket.

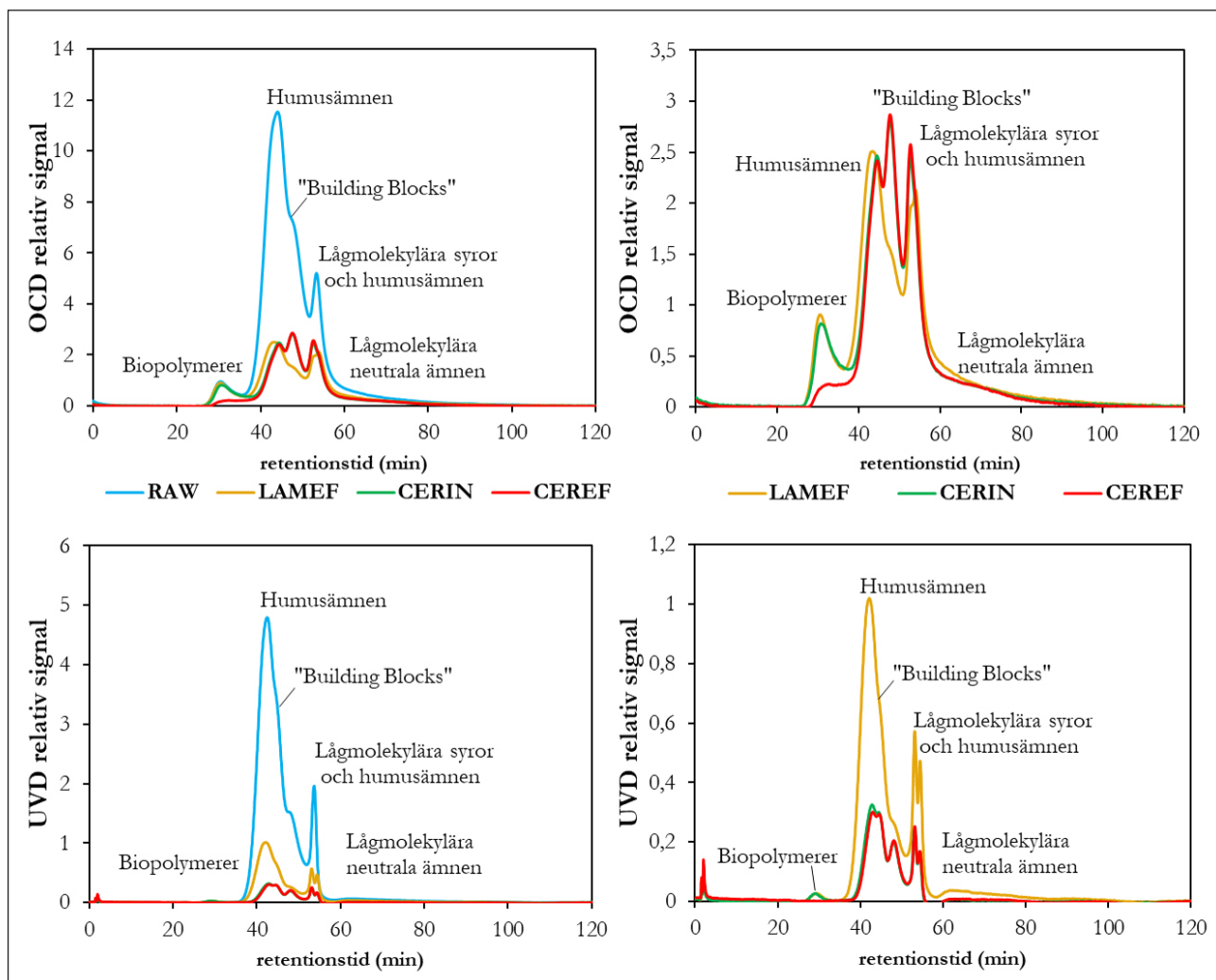
Från UV-absorptionsmätning (254 nm) av de olika fraktionerna kunde man se att borttagning av NOM med de olika reningsmetoderna inte bara var selektiv mellan olika fraktioner utan också inom fraktionerna då absorban- sen generellt minskade mer än DOC-halten. Detta demonstreras väl med den DOC-normaliserade UV-absorban- sen (SUVA) som förändras för frak- tionerna under de olika reningsprocesserna (Figur 4.17). Man kan också se att VHA generellt innehåller mest UV-absorberande specier (har högst SUVA) jämfört med de andra fraktionerna vilket är väntat då det finns en etablerad koppling mellan SUVA och hydrofobicitet (Weishaar et al. 2003). Den neutrala fraktionen hade låg och jämn SUVA för samtliga prover ($0,4 \pm 0,06$ L/mg x m, $n = 11$) vilket ytterligare bekräftar att fraktionen inte påver- kats nämnvärt av någon av reningsprocesserna i pilotanläggningen.



Figur 4.17 Specifik UV-absorbans (SUVA = UV-absorbans vid 254 nm delat med koncentrationen löst organiskt kol (DOC)) för olika fraktioner av naturligt organiskt material. I figuren visas värden från provtagningen i maj 2017. SUVA-värdena för den laddade fraktionen (CHA) bör tolkas med försiktighet då DOC-halterna var väldigt låga i alla prov utom råvattnet (se Figur 4.16).

4.5.2 LC-OCD

Från analyser med LC-OCD kan man få både överensstämmande och kompletterande information jämfört med snabbfraktioneringen. Borttagning av humusämnen och deras beståndsdelar (s.k. "building blocks") med SIX® samt omvandling av den förstnämnda till den sistnämnda under ozonering (Figur 4.18, övre vänster) indikerar att dessa två fraktioner överlappar med väldigt och ganska hydrofoba syror från snabbfraktioneringen. LC-OCD demonstrerar dock omvandlingen under ozonering med högre precision och visar att även lågmolekylära syror och humusämnen bildas (Figur 4.18, övre höger). En (ofta) liten men relevant fraktion som kan mätas med LC-OCD (men inte med snabbfraktionering) är biopolymerer. Denna fraktion har visats kunna orsaka allvarlig fouling av membranytor även vid väldigt låga koncentrationer (t.ex. Kimura et al. 2014) och i Figur 4.18 (övre vänster och höger) ser man tydligt att denna fraktion inte påverkas alls av vare sig SIX® eller ozonering men att $55 \pm 6\%$ ($n = 3$) tas bort vid membranfiltreringen vilket alltså inte är önskvärt och visar att fraktionen binder in till membranytan och således kan väntas ha bidragit till fouling. Biopolymerer kan dock tas bort genom kemisk fällning vilket har visats i tidigare studier och väntas därför inte ha bidragit till membranfouling efter installation av ILCA i pilotanläggningen. Från analys med UV-detektor (Figur 4.18, nedre) demonstreras även den blekning av organiskt material som sker vid ozonering väl inom samtliga detekterade fraktioner.



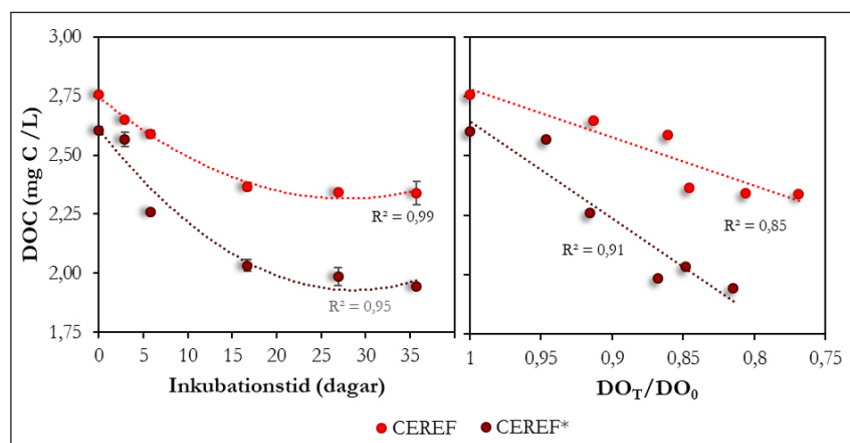
Figur 4.18 Exempel på resultat från LC-OCD analys för prover tagna 28 november 2016 då jonbytdosen var 15 mL/L och ozonhalt vid membranytan ca 1,5 mg O₃/L. De två övre figurerna visar resultat från detektorn för organiskt kol (OCD) och de två nedre från detektorn för UV-absorbans (UVD). I de högra figurerna har råvattnets signal uteslutits för att förtydliga skillnader mellan de övriga proverna.

4.6 Biostabilitet

4.6.1 Bildning av BDOC vid ozonering

Ozonerat vatten visades innehålla mätbara mängder BDOC vilket kvantifierades till $0,42 \pm 0,05$ mg BDOC/L för CEREf (där ozoneringen stoppades vid provtagning) och $0,66 \pm 0,02$ mg BDOC/L för CEREf* (som fick reagera med ozon i 12 timmar) under 35 dagars inkubation (Figur 4.19, vänster). I blankproverna var förändringen i DOC-halt endast $0,03 \pm 0,03$ mg C/L vilket anses försumbart. Ca 90 % av all BDOC konsumerades inom de första 16 dagarna av inkubationen. Genom att jämföra de två proverna kan man konstatera att en stor del (drygt 60 %) av BDOC bildades inom loppet av ca 5–10 minuter (uppskattad uppehållstid i piloten mellan dosering av ozon och provtagningspunkt CEREf) vid den aktuella ozondosen. Förekomst och förbrukning av löst syrgas (DO) varierade ganska mycket mellan replikaten vilket kan förklaras både av att syre tillförs vid själva ozoneringen samt viss svårighet vid själva syrgasmätningen som var

mycket känslig för hur mätproben placerades. Det uppmättes ingen skillnad i syrgasförbrukning mellan de två proverna som var 20 ± 9 % för CEREF och 18 ± 14 % för CEREF*. Som jämförelse var förändringen i löst syre 4 ± 4 % i de båda blankproverna. Däremot kunde konstateras att substratvärdet troligtvis var högre för den BDOC som bildats i CEREF* jämfört med CEREF då mindre syrgas/DOC förbrukades (Figur 4.19, höger) och det går åt mindre mängd syre för bakteriekonsumtion (oxidation) av ett redan oxiderat substrat.

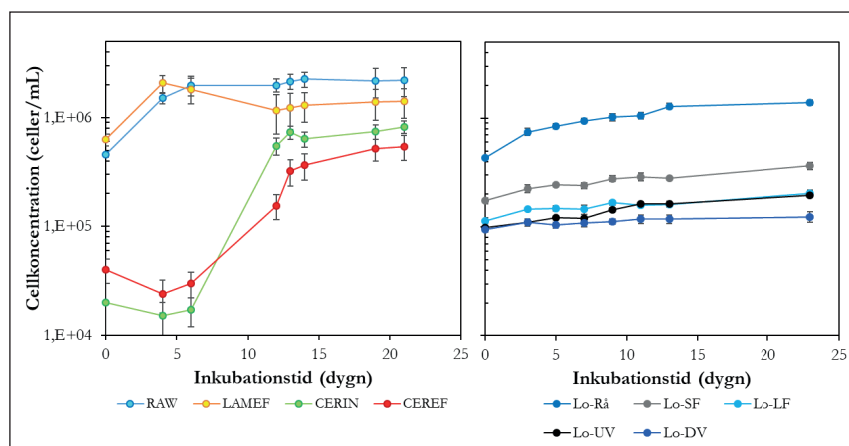


Figur 4.19 Minskning i löst organiskt kol (DOC) under 35 dagars inkubation (vänster, felstaplarna visar standardavvikelsen för de tre replikaten) samt minskning i DOC som en funktion av den relativa minskningen i löst syrgas (DO) (höger, DO_T = halt löst syre vid tidpunkt T, DO_0 = halt löst syre innan inkubation). Minskningen i DOC-koncentration (vänster) motsvarar den fraktion som konsumerats biologiskt (BDOC). CEREF och CEREF* = vatten som behandlats med SIX®, ozonering och membranfiltrering som quenchedes direkt respektive efter 12 timmar.

4.6.2 Tillväxtpotential

Tillväxtpotential mätt som ökning i totalhalt bakterier under 21–23 dagar jämfördes mellan Lovöverkets fullskaleprocess (fällning, långsamsandfiltrering, UV-desinfektion och dosering av monokloramin) och pilotanläggningen och där rening med SIX® (15 mL/L), ozon (ca 1 mg/L vid CERIN) och CeraMac® (100 l/h) var i drift. Utöver tillväxt kan man från prover tagna dag 0 även utvärdera avskiljning av bakterieceller under de olika reningsprocesserna. Under Lovöverkets fullskaleprocess avskildes 60 % av alla bakterier från råvattnet vid fällning, sedimentering och snabbsandfiltrering och tillväxten begränsades signifikant jämfört med råvattnet då snabbfiltratets cellkoncentration var 73 ± 3 % lägre under hela inkubationstiden (Figur 4.20, höger). Även för långsamfiltreringen uppmättes en avskiljning av celler (34 %) och bibehållen 41 ± 3 % lägre cellkoncentration än i snabbfiltrat under hela inkubationen. Dessa resultat indikerar att både fällning och långsamfiltrering, som klassas som avskiljande mikrobiologiska barriärer, både avskiljer bakterier från vattnet under rening samt ökar biostabiliteten i vattnet då återväxten begränsas. Vid UV-desinfektion minskade totalhalten bakterier med 13 %. Då det färgämne (Syto 13) som använ-

des vid analys av cellkoncentration med flödescytometri binder till DNA i cellkärnorna kan man konstatera av UV-desinfektionen lett till omfattande DNA-skador eftersom färre celler detekterades men sannolikt inte avskilt i den inaktiverande UV-desinfektionen. Dessutom begränsades återväxten under de första 9 dagarna av inkubationen då cellkoncentrationen var 18 ± 4 % lägre än i långsamsandfiltratet. Mellan 11 och 23 dagars inkubation var det däremot ingen skillnad mellan cellkoncentrationerna i vatten efter UV-behandling jämfört med efter långsamsandfiltrering vilket visar att UV-desinfektionen endast hämmat bakteriell återväxt under en begränsad tidsperiod. Tillsats av monokloramin (Lo-DV) hade ingen direkt effekt på cellkoncentrationen vilket kan väntas då det används som sekundär desinfektion med syfte att begränsa tillväxt i ledningsnätet. Hämmning av återväxt uppmättes mellan 5 och 23 dagars inkubation med 22 ± 9 % lägre cellkoncentration jämfört med Lo-UV. Värt att notera är att i ett ledningsnät skulle monokloramin konsumeras av biofilmen betydligt snabbare än i de sterila flaskor som användes vid inkubationen. I pilotanläggningen gav SIX® ingen avskiljning av bakterier vilket var väntat då processen inte tar bort några partiklar utan bara lösta ämnen (Figur 4.20, vänster). Jonbytet kan möjligtvis ha påverkat tillväxtpotentialen något då en signifikant skillnad mellan cellkoncentration i RAW och LAMEF uppmättes under inkubationen (40 ± 3 % från dag 12 till dag 21). Ozoneringen (provpunkt CERIN) orsakade kraftig avdödning och oxidation av DNA till den grad att cellerna inte kunde detekteras vid infärgning med Syto 13 trots att cellerna inte avskilt. Minskning i detekterbara celler vid ozoneringen var 97 %. Membranfiltreringen gav ingen ytterligare reduktion i cellkoncentration vilket var lite oväntat men det kan förmodligen förklaras delvis av den stora minskningen vid ozoneringen. I vare sig CERIN eller CEREF uppmättes någon bakteriell tillväxt de första 6 dagarna av inkubationen men någon gång efter 6 till 11 dygn återväxte bakteriepopulationen och var när inkubationen avslutades 63 och 75 % av cellkoncentrationen i råvattnet i CERIN respektive CEREF. Om pilotanläggningens process skulle användas för dricksvattenproduktion rekommenderas någon typ av biofilter nedströms för att ta hand om den

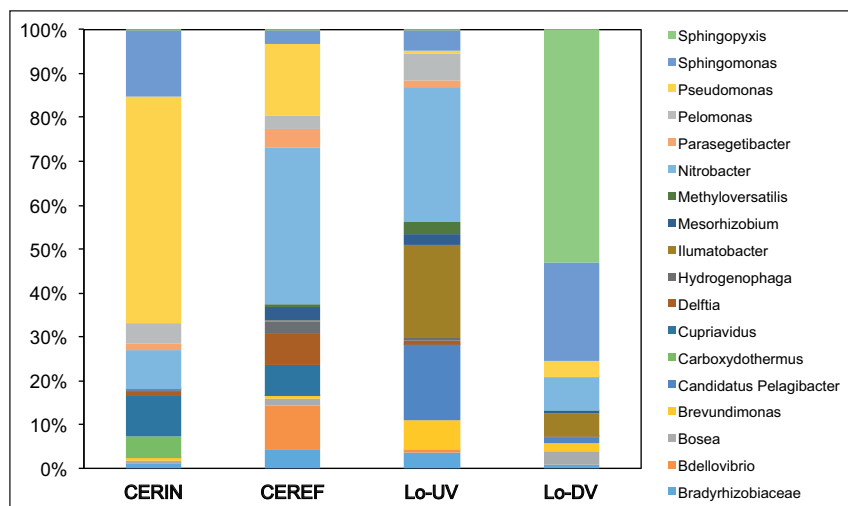


Figur 4.20 Förändring i cellkoncentration under inkubation (20°C) i 21-23 dagar för prover tagna från pilotanläggningen (vänster) samt Lovöverkets fullskaleprocess (höger). Felstaplarna visar standardavvikelse för de tre replikat per provpunkt som inkuberades.

BDOC som produceras vid ozoneringen samt någon typ av desinfektion vilka tillsammans bör hämma tillväxtpotentialen genom minskad tillgänglighet av substrat (BDOC) och avdödning/inaktivering av bakterier.

4.6.3 Artbestämning av tillväxta bakterier

I fyra prover från sista dagen av tillväxtexperimentet analyserades artsammansättningen av den tillväxta bakteriefloran. Från Lovöverkets fullskaleprocess artbestämdes tillväxt florin i vatten efter UV-behandling (Lo-UV) och efterföljande dosering av monokloramin (Lo-DV) medan proverna från pilotanläggningen var matarvatten till CeraMac® (efter SIX® och ozonering) samt effluent från membranet (CEREF). Vid en jämförelse mellan de bakterier som återväxte i de olika proverna uppvisades stora skillnader (Figur 4.21). Man bör dock ha i åtanke att endast ett replikat analyserades per prov och resultaten bör därför tolkas med försiktighet. Överlag var många av de dominerande bakteriegrupperna desamma som man normalt återfinner i sjöar och andra sötvatten (Newton et al. 2011) eller i inkubationsförsök med sjövattnen (Ricao et al. 2017).



Figur 4.21 Procentuell fördelning av arter i bakteriefloran hos 4 st prov som inkuberats under 21–23 dagar. CERIN och CEREF är ozonerat inkommande och utgående vatten från det keramiska mikrofiltret i pilotanläggningen medan Lo-UV och Lo-DV är tagna från Lovöverkets fullskaleprocess efter UV-desinfektion och dosering av monokloramin (och kalk) respektive.

Nitrobacter sp var vanligt förekommande i vatten från samtliga behandlingar. Dessa aeroba (behöver syre för att överleva) bakterier är kemolitotrofer (använder oorganiska substrat) och deltar i nitrifikationsprocessen där de oxiderar nitrit till nitrat samtidigt som de fixerar oorganiskt kol för produktion av ny biomassa. De är generellt relativt snabbväxande, men den höga förekomst som sågs i de analyserade proverna avviker från vanliga ytvatten och kan tyda på låg förekomst eller brist på näringsämnen. I vatten från pilotanläggningen var bakterier av släktet *Pseudomonas* särskilt talrika. Detta är ett artrikt släkte av organotrofer (växer med organiska substrat) som uppvisar stor funktionell mångfald. Detta är i linje med att signifikanta

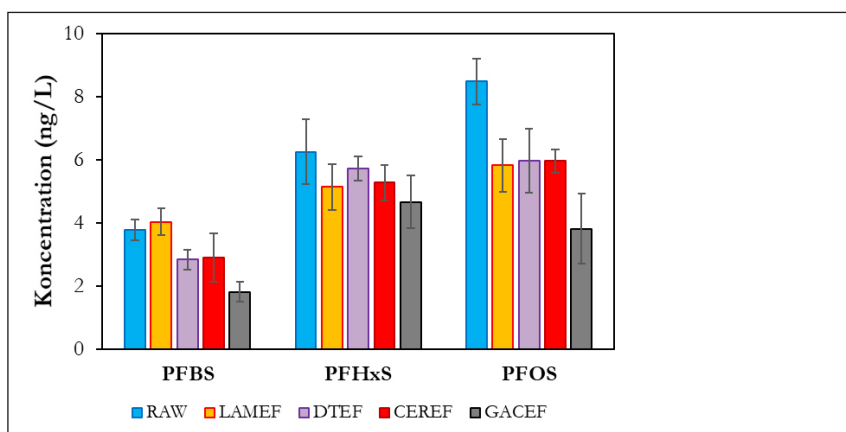
mängder BDOC (d.v.s. organiskt substrat) detekterades i ozonerat vatten (Figur 4.19, vänster), vilket inte hittas i de biofilterade (långsamsandfilter) proverna från Lovöverket. Vissa representanter av släktet *Pseudomonas* kan orsaka sjukdom men med den metod som användes här är det inte möjligt att särskilja dessa. I vatten som behandlats i pilotanläggningen återfanns också ultramikrobakterier av släktet *Pelagibacter* (LD12). Denna grupp bakterier finns i nästan alla sjöar och kan vara talrika. Att de uppenbarligen kan passera det keramiska membranet är inte förvånansvärt då de är mycket små (Newton et al. 2011). Även dessa bakterier är konkurrenskraftiga i vatten med låg näringshalt. En intressant observation är de *Bdellovibrio* som återfinns i det jonbytesbehandlade vatten som ozonerats och passerat det keramiska membranet (CEREF). *Bdellovibrio* är predatoriska bakterier som livnär sig på andra gramnegativa bakterier. Detta tyder på förhållanden där bakteriell "kannibalism" lönar sig, sannolikt i avsaknad av andra naturliga predatorer. Många av de andra förkommande bakteriegrupperna (t.ex. *Deftia*, *Bosea* och *Bradyrhizobium*) är kända som snabbväxande opportunister som snabbt koloniserar och tillväxer vid störningar av naturliga bakteriesamhällen. Till viss del ses samma snabbväxande grupper även i vatten från Lovöverkets konventionella fällningsprocess med/utan monokloramin, men här återfinns även grampositiva aktinobakterier av släktet *Ilumatobacter* som normalt påträffas i sjöar. Dessa bakterier verkar passera Lovöverkets reningsprocess i ganska hög grad och har liksom många andra aktinobakterier hög tolerans för UV-inducerad stress och cellskada (Warnecke et al. 2005, Newton et al. 2011). I Lo-DV där monokloramin doserats är bakterier av släktet *Sphingopyxis* helt dominerande (> 50 % av samhället). Detta släkte påvisades även i sparsam mängd i det ozonerade vattnet som behandlats med SIX® (CERIN). Tidigare studier har visat att denna grupp har hög motståndskraft mot klorkemikalier och snabbt kan kolonisera klorerat och kloraminerat dricksvatten (Revetta et al. 2013). Slutligen visar en jämförelse av artrikedomen att bakteriesamhällen som växer fram i vatten från Lovöverket har en betydligt större mångfald (1150 och 1226 ribotyper) jämfört med vattnet som behandlats i pilotanläggningen (740 och 757 ribotyper). Det är svårt att från denna data avgöra om detta reflekterar skillnader i råvattnets artsammansättning då pilotanläggningen och Lovöverket provtogs med en månads mellanrum eller om det är ett resultat av skillnader i vattnets kemiska beskaffenhet som främjat olika typer av bakterier.

4.7 PFAS och andra organiska spårämnen

4.7.1 PFAS

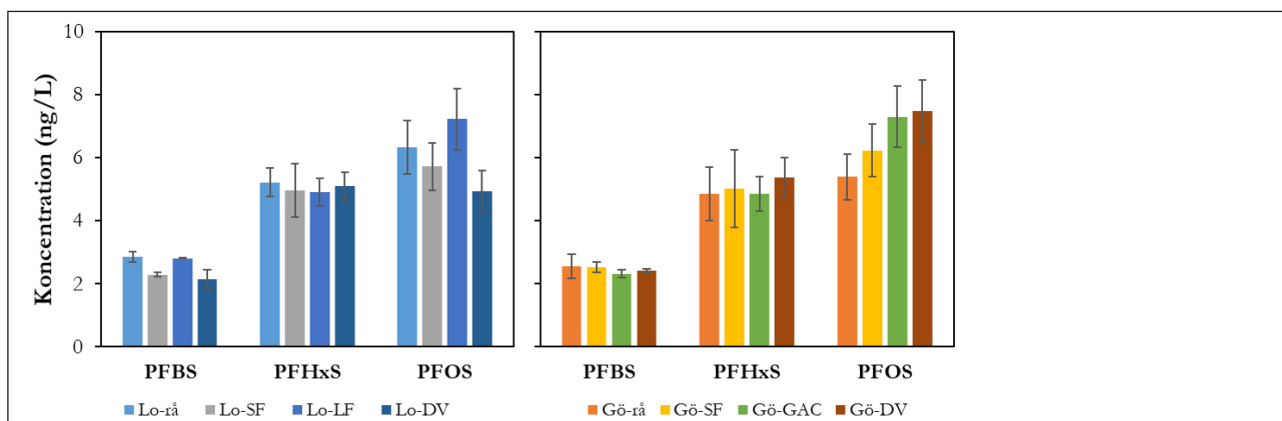
Åtta av 28 analyserade PFAS-ämnen uppmättes i halter över detektionsgränsen (LoD) varav tre föreningar kunde kvantifieras i koncentrationer över kvantifieringsgränsen (LoQ). Dessa var perfluoralkylsulfonsyror (PFASs) med olika längd på kolkedjan; fyra (PFBS), sex (PFHxS) och åtta (PFOS). Koncentrationerna var generellt låga och som mest uppmättes 8 ng/L PFOS i råvatten till pilotanläggningen från provtagningen i maj 2017 (Figur 4.22). Inga stora förändringar i koncentrationerna observerades från

reningsprocesserna i pilotanläggningen (4 provtagningar) eller under fullskalig dricksvattenproduktion på Lovöverket och Görvälnverket (1 provtagning). Resultat från provtagningen i maj 2017 indikerar att SIX® ledde till minskad halt PFOS och att ozoneringen påverkat PFBS-koncentrationen (Figur 4.22). Förändringarna var dock små och inte statistiskt signifikanta och upprepades dessutom inte vid de andra provtagningstillfällena varför dessa resultat bör tolkas med försiktighet. Om man tittar på de tre föreningsarnas reaktivitet så är de med kortare kolkedjor (d.v.s. PFBS) generellt mer stabila och bör alltså vara svårast att avskilja med ozonering, i motsats till resultaten som visas här. Koncentrationerna var lägst i GACEF men då kolet vid provtagningen i maj bara hade varit i drift i någon vecka var förväntningen att inga PFAS-ämnen skulle detekteras efter GAC-filtreringen.



Figur 4.22 Koncentration av de perfluorerade alkylsulfonsyrorna PFBS, PFHxS och PFOS i prover från pilotanläggningen tagna 17 maj 2017.

Uppmätta halter i Lovöverkets och Görvälnverkets råvatten ändrades inte signifikant under vattenreningen (Figur 4.23). Möjligtvis ökade PFOS något vid filtrering genom GAC (Görvälnverket) och långsamsandfilter (Lovöverket) vilket skulle kunna bero på desorption från filtermaterialen.

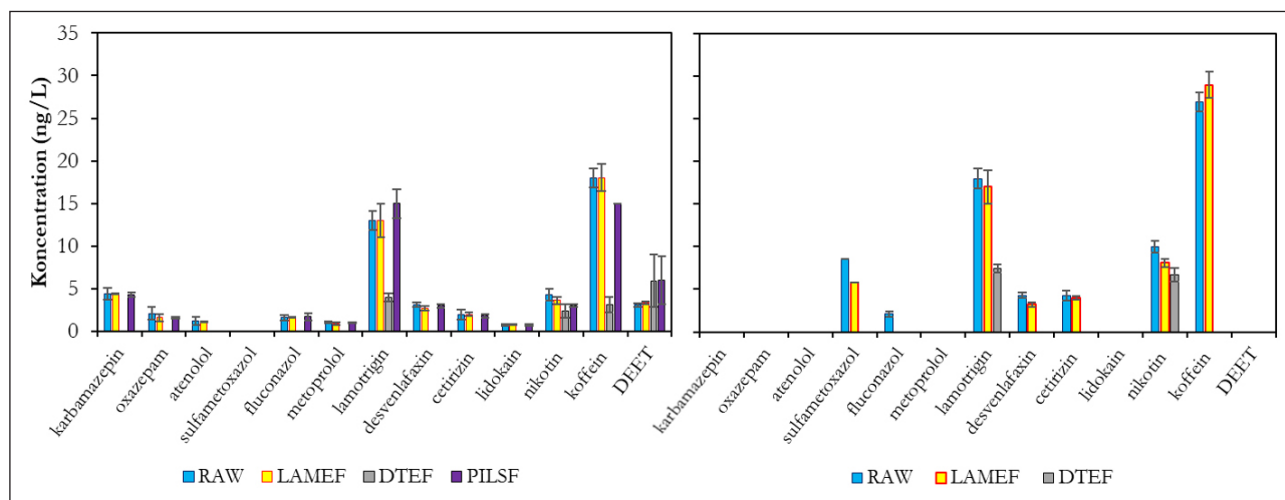


Figur 4.23 Koncentration av de tre PFAS-ämnena som detekterades på Lovöverket (vänster) och Görvälnverket (höger) vid provtagning 26 oktober 2017. Rå = råvatten, SF = efter fällning, sedimentering och filtrering genom snabbsandfilter, LF = efter långsamfiltrering (Lovö), GAC = efter filtrering genom aktivt kol (Görväln), DV = dricksvatten efter UV-desinfektion samt dosering av monokloramin och kalk.

4.7.2 Organiska spårämnen (OMPs)

Av de 59 analyserade organiska spårämnena var totalt 16 st över LoQ i minst ett av proverna. Dessa inkluderade läkemedlen karbamazepin, oxazepam, atenolol, sulfametoxazol, metronidazol, fluconazol, metoprolol, lamotrigin, desvenlafaxin, losartan, paracetamol, cetirizin och lidokain, stimulanterna nikotin och koffein samt bekämpningsmedlet DEET. Karbamazepin, oxazepam, atenolol, koffein, nikotin och metoprolol är bland de vanligaste organiska spårämnena som hittas i ytvatten (Ebele et al. 2017; Li 2014; Wang och Wang 2016; Bendz et al. 2005). Metronidazol och paracetamol detekterades endast i råvattnet till pilotanläggningen vid provtagningen i augusti 2017 och losartan endast i Görvålnerkets råvatten i oktober 2017 och har därför inte inkluderats i figurerna.

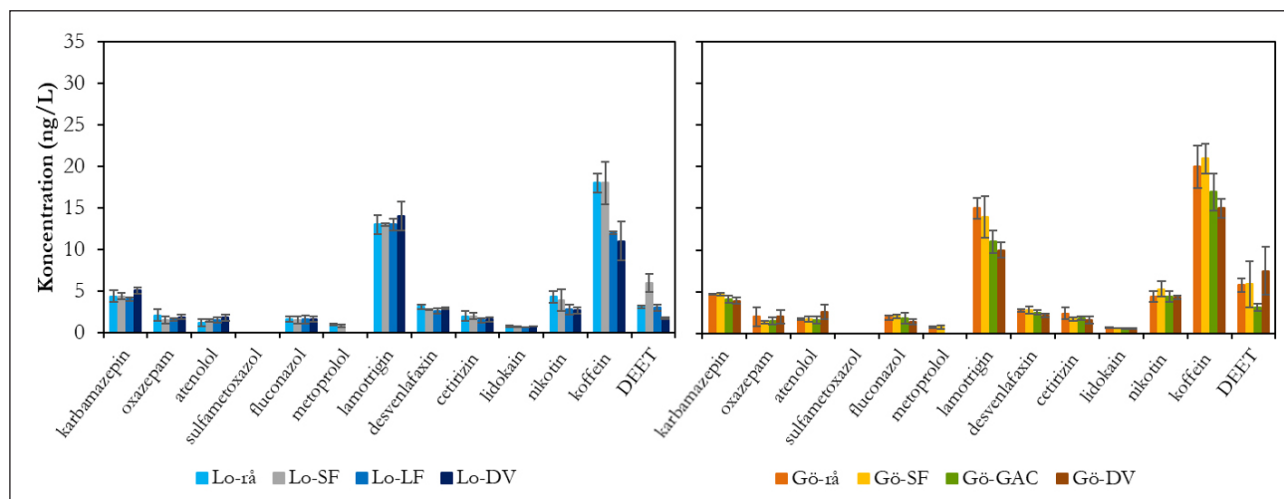
Koncentrationerna för OMPs varierade från 0,53 ng/L (lidokain i dricksvatten på Görvålnerket) till 29 ng/L (koffein i LAMEF 23/8 2017) (Figur 4.24 och 4.25) vilket generellt är i linje med eller lägre än vad som vanligtvis detekteras i ytvatten. De flesta OMPs som detekterades i pilotanläggningens råvatten togs bort effektivt vid ozonering (provpunkt DTEF, Figur 4.25). Detta var väntat då det är välkänt att ozonering ger effektiv oxidering av organiska spårämnen inklusive många läkemedel (Ternes et al. 2002; Huber et al. 2003; Westerhoff et al. 2005), t.ex. karbamazepin, atenolol och sulfametoxazol som alla reducerades till halter under LoQ under ozoneringen. De ämnen som fortfarande kunde detekteras efter ozonering var DEET, nikotin, koffein (bara 26/10) och lamotrigin.



Figur 4.24 Förekomst av olika organiska spårämnen i råvatten samt under rening i pilotanläggningen 23/8 (höger) och 26/10 (vänster) 2017. RAW = råvatten, LAMEF = efter SIX®, DTEF = ozonerat vatten, PILSF = snabbfällning från konventionell fällning (pilotskala) av SIX-behandlat vatten (provtagning endast 26/10).

I de fullskaliga reningsprocesserna på Görvålnerket och Lovöverket kan konstateras att den kemiska fällningen inte haft någon effekt alls på de OMPs som detekterades i råvattnet (Figur 4.25). Den obefintliga effekten från kemisk fällning bekräftar ytterligare från den pilotskaliga fällning (med 25 % av fullskaledosen) som utfördes på SIX-behandlat vatten (PILSF, Figur 4.24, vänster). Däremot minskade DEET och metoprolol vid GAC- och långsamsandfiltrering (Figur 4.25). Då DEET ökade igen till det provtagna

dricksvattnet på Görvålverket och på Lovöverket ökade mellan råvatten och fällt vatten bör man inte dra så långtgående slutsatser för detta ämne. Metoprolol reducerades till under LoQ i båda typer av fullskaliga biologiska filter (Figur 4.25) liksom vid ozonering i pilotanläggningen (Figur 4.24) vilket indikerar att denna förening både kan brytas ner både biologiskt och genom oxidation.



Figur 4.25 Halter av organiska spårämnen i råvatten och under dricksvattenproduktion på Lovöverket (vänster) och Görvålverket (höger) vid provtagning 26/10 2017.

I den konventionella rening som används på Lovöverket och Görvålverket finns det ingen process som effektivt kan avskilja olika typer av OMPs på grund av deras stora variation i kemiska egenskaper. För att öka skyddet mot organiska spårämnen är ozonering eller andra oxidationstekniker lovande alternativ, särskilt i kombination med GAC-filtrering som tidigare har visats kunna komplettera ozonering och tillsammans avskilja en mångfald av olika OMPs (bl.a. Boucherie et al. 2010).

4.8 Desinfektionsbiprodukter (DBPs)

Bildning av DBPs sker vid desinfektion genom reaktion mellan desinfektionsmedlet och olika NOM-specier. Det finns hundratals olika DBPs (Richardsson et al. 2007; Lavonen et al. 2013) och dess kvantitet och kvalitet är beroende av både mängd NOM (DOC-koncentration), dess sammansättning, samt vilken typ av desinfektionsmedel som används.

När klorering- och monokloramineringsförsöken utfördes på GAC-filtrat från pilotanläggningen skulle filtret ha varit i drift i 3 månader. Som beskrivet tidigare kunde dock ingen kontinuerlig GAC-filtrering utföras p.g.a. driftproblem med membranet uppströms i processen. Därför var reningseffekten för GAC betydligt högre än vad som kan väntas vid kontinuerlig drift i fullskala då GAC-filter ofta blir mättade och således endast reducerar DOC biologiskt. Detta gjorde att DOC-halten i GAC-effluenten var väldigt låg när försöken utfördes, ca 0,5 mg C/L, då hela 75 % av DOC från membranpermeatet togs bort. För membranfiltreringen användes ILCA som förbe-

handling med en fällningsdos på 3 mg Fe/L och prover på CEREFS togs både utan och med ozon (1 mg/L i provpunkt DTEF) som ytterligare förbehandling för att särskilja potentiella effekter av ozon från ILCA och CeraMac®.

4.8.1 Bildning av DBPs vid normaldos

Vid normal dosering (0,3–0,4 mg kloröverskott/L) hypoklorit och monokloramin i vatten taget efter pilotens GAC-filter var bildningen av trihalometaner (THM) låg, se Tabell 4.1. THM är den grupp DBPs som regleras i Sverige enligt Dricksvattenföreskrifterna (SLVFS 2001:30). Gränsvärdet (tjänligt med anmärkning, hos användaren) är 50 µg/L och gäller summan av triklormetan, dibromklormetan, dibromklormetan och tribrommetan. Efter tillsats av hypoklorit bildades totalt 5,5 µg/L THM, vilket är långt under gränsvärdet. Bildandet av dibromklormetan och tribrommetan under klorering indikerar att det finns bromid i vattnet (Richardsson et al. 2007). Efter tillsats av monokloramin kunde inga av de analyserade ämnena detekteras. Som referens användes utgående vatten från Lovös befintliga process, där monokloramin doseras, där alla analyserade ämnen förekom under detektionsgränsen.

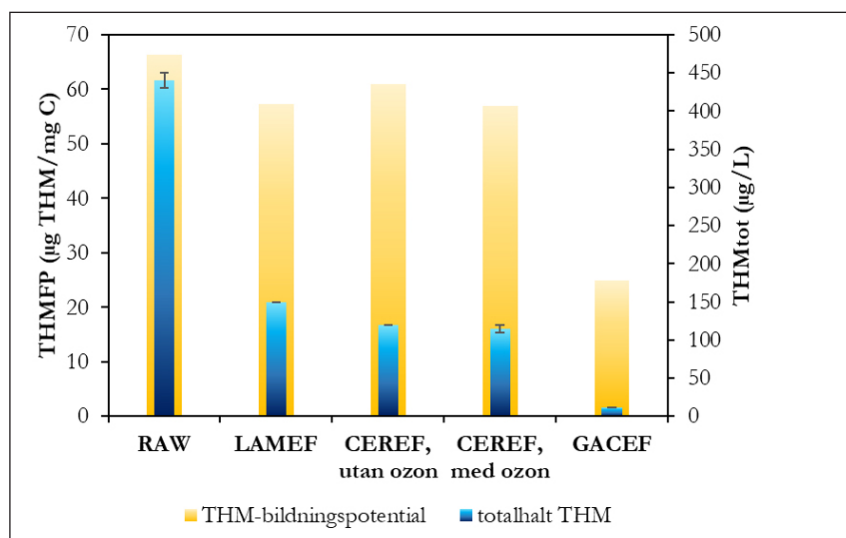
Generellt bildas lägre halter THM när monokloramin används jämfört med hypoklorit (Goslan et al. 2009). Eftersom alla analyserade THM var under detektionsgräns var det svårt att jämföra biproduktbildningen mellan Lovös befintliga process och vatten från piloten. Dock kunde det konstateras att låga THM-halter bildats vid tillsats av hypoklorit i normaldos till pilotens utgående vatten. För både hypoklorit- och kloraminförsöken kunde ingen klorförbrukning kvantifieras efter 24 h, vilket innebär att klorets reaktion i proverna från piloten var mycket begränsad. Dessa resultat indikerar att det är möjligt att använda hypoklorit på det GAC-filtrerade vattnet från pilotanläggningen utan att överstiga gränsvärdena för THM men man bör ha i åtanke att resultaten kan väntas vara annorlunda för ett mättat GAC-filter. För att utvärdera bildandet av andra typer av biprodukter och den totala halten DBPs kommer kompletterande analyser, innefattande ultrahögupplöst masspektrometri och AOX, genomföras och presenteras.

Tabell 4.1 Koncentrationer av desinfektionsbiprodukter som bildats vid klorering och kloraminering (normaldos; 0,3–0,4 mg/L kloröverskott) av utgående vatten från piloten (GACEF) samt för utgående vatten från Lovös befintliga process där kloraminering används (Lo-DV). Totalkoncentrationen trihalometaner (summa THM) är reglerad enligt Livsmedelsverkets Dricksvattenföreskrifter (50 µg/L) och indikeras i tabellen med gult.

Ämne	GACEF _{NaOCl} (µg/L)	GACEF _{NH₂Cl} (µg/L)	Lo-DV (µg/L)
Triklormetan	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Bromdiklormetan	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Dibromklormetan	1,6	< 1,0	< 1,0
Tribrommetan	2,8	< 1,0	< 1,0
Summa THM	5,5	< 4,0	< 4,0
1,1,2-Trikloreten	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Tetrakloreten	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Summa kloreten	< 2,0	< 2,0	< 2,0
1,2-Dikloreten	< 1,0	< 1,0	< 1,0

4.8.2 DBP-bildningspotential (DBPFP)

Resultaten från kloreringsförsöket där hypoklorit tillsattes i överskott visas i Figur 4.26. DBP-bildningspotentialen (DBPFP) är ett teoretiskt mått på hur mycket DBPs som maximalt kan bildas, ett slags scenario för den maximala biproduktsbildningen (Chen och Westerhoff 2010) som utförs genom att tillsätta hypoklorit i stort överskott (se kapitel 3.7). Syftet med detta experiment var att analysera hur effektivt potentialen för biproduktsbildning reducerades med de olika processtegen i pilotanläggningen. Här används summa THM som mått på biproduktsbildningen (THMFP). Resultaten visar att det bildades mest THMs då råvattnet klorerades, 440 µg/L, vilket reducerades till 150 µg/L efter jonbytet, 120 µg/L efter ILCA, ozonering och membranfiltrering, 115 µg/L i membranpermeatet när ozonet var avstängt och till 12 µg/L efter det aktiva kolfiltret. Den största reduktionen av biproduktsbildning i pilotprocessen utgjordes av SIX® (66 % reduktion) och GAC-filtreringen (24 % reduktion). Detta kan till stor del förklaras av att DOC-reduktionen är störst för dessa processteg (Figur 4.3 och 4.15).



Figur 4.26 Översikt av totalhalt trihalometaner (THM) (blå staplar, skala till höger) och dess bildningspotential (THMFP) (gula staplar, skala till vänster) mätt som totalhalt THM delat med koncentrationen löst organiskt kol (DOC) vid försök med hypoklorittillsats i överskott. RAW = råvatten, LAMEF = efter SIX®, CEREf utan ozon = efter direktfällning på membranet utan ozonering, CEREf med ozon = efter direktfällning på membranet med ozonering, GACEF = efter aktivt kolfilter. Felstaplarna för totalhalt THM visar standardavvikelsen för två replikat.

När THM-bildning divideras med mängden organiskt kol (mg C), mätt som DOC, erhålls ett mått på THM-bildning per mg C vilket kallas THM-bildningspotential (THMFP från engelskans trihalomethane formation potential). Detta mått kan användas för att identifiera de processteg där potentialen för THM-bildning förändras. På detta sätt särskiljs den selektiva NOM-reduktionen av prekursorer till THMs från den kvantitativa NOM-reduktionen. THMFP reducerades något med SIX® (14 % minskning jämfört med råvatten) och mer markant vid GAC-filtrering (knappt

60 % reduktion jämfört med det membranfiltrerade vattnet). Detta tyder på att dessa steg effektivt tar bort fraktioner av organiskt material som kan bilda THMs. Den höga reduktionen av THMFP efter kolfiltret är sannolikt påverkat av att GAC i filtret var relativt nytt och adsorberade mer organiskt material än det skulle i normal, kontinuerlig drift. Då THMFP inte påverkades nämnvärt av vare sig ozon, ILCA eller membranfiltreringen kan konstateras att dessa processer inte har selektivt avskilt eller omvandlat NOM som agerar prekursorer till THMs. En indikator som har visat sig korrelera väl med biproduktbildning är SUVA (Liang et al. 2003). Tidigare studier har dessutom visat att ozonering kan minska biproduktbildning (Chiang et al. 2002). Detta gjorde det till en början förvånande att CEREF som hade ozonerats inte hade lägre THMFP än LAMEF då oxidationen leder till kraftig blekning av det organiska materialet vilket resulterar i stor minskning av SUVA (från 1,9 till 0,7 mg L⁻¹ m⁻¹) men även för CEREF utan ozon då fällningen sänkt SUVA till 1,5 mg L⁻¹ m⁻¹. Resultatet kan dock bero på att vattnet före ozonering har relativt låg SUVA, då tidigare studier visat på oförändrad eller ökad biproduktbildning efter ozonering av vatten med SUVA < 2 mg L⁻¹ m⁻¹ (Hua och Reckhow 2013)

Fördelningen av bildade THM-specier ändrades under pilotprocessen. Vid klorering av råvattnet utgjordes 88 % av triklormetan, 11 % bromdiklormetan och 1 % dibromklormetan och tribrommetan. Efter varje reningssteg blev andelen brominnehållande THMs högre och det klorerade vattnet efter kolfiltret bestod av 38 % triklormetan, 31 % bromdiklormetan och 31 % dibromklormetan och tribrommetan. Om bromid förekommer i råvattnet kan det oxideras till underbromsyrlighet (HOBr) när vattnet kloreras (Kampioti et al. 2002; Sharma et al. 2014). HOBr reagerar liksom klor (underklorosyrlighet, HOCl) med det organiska materialet men bildar brominnehållande istället för klorinnehållande DBPs. Att fördelningen av bildade THMs varierar beror bland annat på att klor och brom reagerar på olika sätt. Klor reagerar framförallt med den hydrofoba fraktionen av det organiska materialet medan brom reagerar med den hydrofila fraktionen, t.ex. alifatiska ketoner och alkoholer (Liang et al. 2003). I pilotens reningsprocesser tas framförallt den hydrofoba fraktionen bort (Figur 4.16). Den förändrade fördelningen av THM-specier tyder på att den hydrofila fraktionen är mer dominant efter kolfiltret vilket leder till en ökad relativ bildning av brominnehållande THM, särskilt med tanke på att bromid-halterna minskade med, i medeltal, 34 % under SIX-behandling. Detta är i linje med resultaten från snabbfraktionering som visar att nytt GAC effektivt tar bort hydrofoba fraktioner av NOM och att den neutrala, hydrofila fraktionen dominerar i effluentsen från nytt GAC (se kapitel 4.5.1, Figur 4.16).

Sammanfattningsvis är det framförallt SIX® och det aktiva kolfiltret som minskar den totala THM-bildningen i pilotprocessen vilket resulterade i halter under gränsvärdet på 50 µg/L, trots att klor tillsattes i överskott. Det aktiva kolfiltret var det processteg med högst selektivitet mot organiskt material med hög potential för bildning av desinfektionsbiprodukter i form av THMs. Fraktionen som kvarstår efter kolfiltret har en högre reaktivitet gentemot brom vilket tyder på att den utgörs av hydrofila, alifatiska strukturer vilket stärks från analyser av sammansättningen av NOM (se kapitel

4.5). Ytterligare slutsatser om biproduktbildning kommer att kunna dras från analyser av AOX som är ett mått på totalhalten halogenerade DBPs och från analys med ultrahögupplöst masspektrometri som ger detaljerad information på molekylnivå. Dessa resultat kommer att presenteras i form av vetenskapliga publikationer.

5 Slutsatser och framåtblick

Denna rapport har redovisat resultat från en ettårig studie i pilotskala av en ny reningsteknik för dricksvattenproduktion som utförts på vatten från Östra Mälaren. Den suspenderade jonbytesteknik som undersöktes visade sig vara ett bra alternativ för att reducera halten NOM jämfört med konventionell kemisk fällning. Detta beror sannolikt på sammansättningen av NOM i råvattnet där den specifika UV-absorbansen (SUVA) är relativt låg och andelen medelstora och små NOM-specier relativt hög jämfört med många andra råvattentäkter i Sverige, särskilt då tidigare studier visat att fällning är mest effektivt för stora, hydrofoba UV-absorberande fraktioner av NOM medan jonbyte är lämpligt för mindre och mer hydrofila NOM-komponenter. Det är skäligen att anta att liknande resultat skulle fås för andra vatten med begränsad borttagning av NOM vid kemisk fällning men hänsyn måste även tas till t.ex. förekomst av andra anjoner som konkurrerar att binda in till jonbytarmassan. För att en jonbytesprocess ska kunna bli aktuell i en framtida reningsprocess kvarstår fortfarande en del frågor som inte besvarats helt och därför kräver ytterligare studier inklusive i) hur länge kan man regenerera samma jonbytarmassa med bibehållen prestanda?, ii) hur kan carry-over hanteras i en fullskaleprocess?, iii) finns det andra typer av jonbytare som är mer fördelaktiga för vårt vatten?, iv) hur ska avloppsströmmen från regenereringen tas om hand?, v) vad skulle drift- och investeringskostnader bli för en fullskaleanläggning?

Det fanns innan pilotstudien startades stora förhoppningar att det keramiska mikrofiltret skulle tillåta ett högt flöde över membranytan för ett matarvatten med en viss resthalt ozon utan att direktfällning på membranet skulle behöva appliceras. Keramiska membran är väldigt kemiskt resistent vilket möjliggjorde detta alternativ medan polymera membran generellt inte kan hantera restozon. Stora problem uppstod dock vid försök att optimera membrandriften som inkluderade både låg prestanda där antingen ett för lågt flux eller dosering av fällningskemikalie (dessutom en alldeles för hög dos) var nödvändig. Utöver detta var det heller inte möjligt att reproducera vare sig tester vid lågt flux med SIX® och ozonering som förbehandling då plötsliga oregelbundna mönster i TMP uppstod eller tester med högre flux och direktfällning där TMP-ökningen per dygn (kemiskt irreversibel fouling) försämrades hundrafalt under loppet av 2 månader. Trots att flertalet potentiella orsaker till driftproblemen undersöktes hittades inga tydliga förklaringar eller framgångsrika åtgärder och det bedömdes därför lönlöst att fortsätta med vidare tester. Det är viktigt att poängtera att resultaten för membranfiltrering med CeraMac® i denna studie avvek från flera tidigare studier där stabil drift uppnåts vid relativt höga flöden över membranytan (upp till 300 l/mh) (Metcalf et al. 2016; Zheng et al. 2014). Resultaten som redovisas här demonstrerar därför tydligt att den undersökta membranprocessen är känslig för kvaliteten på matarvattnet och att pilotstudier är nödvändiga för att utreda om processen är lämplig för ett specifikt vatten.

Ozonering reducerade de flesta detekterade läkemedelsresterna till halter under kvantifieringsgränserna till skillnad från Lovöverket och Görvälnverkets fullskaleprocesser där ingen borttagning kunde kvantifieras. Detta indikerar att ozonering är en lovande process som ger ett generellt skydd mot organiska spårämnen eftersom många olika typer av ämnen kan oxideras av de hydroxylradikaler som bildas när ozon sönderfaller i vatten vilket är vida känt sedan tidigare. Ett generellt skydd mot kemiska föroreningar är speciellt fördelaktigt då det finns stora kunskapsbrister gällande förekomst av olika ämnen och dess hälsoeffekter och i synnerhet cocktail-effekter från blandningar av olika ämnen samtidigt som man vet att vissa ämnen (såsom hormonstörande kemikalier) kan ha negativa hälsoeffekter vid mycket låga halter. Dessutom kan man vänta sig att risken för förorening ökar i framtiden då vi tenderar att använda fler och större mängder kemikalier och klimatförändringar kan förvärra situationen avsevärt genom t.ex. översvämningar och mer ytavrinning. Något som måste beaktas vid ozonering är att signifikanta mängder biotillgängligt organiskt material kan bildas vilket behöver tas om hand i någon typ av biologiskt filter för att säkerställa att dricksvattnet är biostabilt innan det distribueras. Om bromid finns närvarande i råvattnet kan man dessutom få bromatbildning vilket var fallet i denna studie. För att minska bromatbildning finns det flera olika strategier inklusive pH-sänkning, kombination med väteperoxiddosering (då kallad avancerad oxidation (AOP)), eller att helt enkelt använda någon annan oxidationsteknik (t.ex. UV i kombination med väteperoxid).

6 Referenser

- Allpike, B.P., Heitz, A., Joll, C.A., Kagi, R.I., Abbt-Braun, G., Frimmel, F.H., Brinkmann, T., Her, N., Amy, G. (2005). Size Exclusion Chromatography To Characterize DOC Removal in Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, vol. 39, ss. 2334–2342.
- Bendz, D., Paxéus, N. A., Ginn, T. R., Loge, F. J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*, vol 122, ss. 195–204.
- Boucherie, C., Lecarpentier, C., Fauchon, N., Djafer, M. & Heim, V (2010). Ozone and GAC filtration synergy for removal of emerging micropollutants in a drinking water treatment plant. *Water Science & Technology: Water supply – WSTWS*, vol. 10.5, ss. 860–867.
- Camel, V., Bermond, A. (1998). The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water Research*, vol. 32, ss. 3208–3222.
- Chen, B. & Westerhoff, P. Predicting disinfection by-product formation potential in water. *Water Research*, vol. 44, ss. 375–3762.
- Chiang, P. C., Chang, E. & Liang, C. H. (2002). NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes. *Chemosphere*, vol. 46, ss. 929–936.
- Chow, C.W.K., Fabris, R-, Drikas, M. (2004). A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, vol. 53, ss. 85–92
- Croué, J.-P. (2004). Isolation of humic and non-humic NOM fractions: structural characterization. *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 92, ss. 193–207.
- del Giorgio, P. A., Bird, D. F., Prairie, Y. T., Planas, D. (1996). The flow cytometric determination of bacterial abundance in lake plankton with the green nucleic acid stain SYTO 13. *Limnol. Oceanogr.*, vol 41, ss. 783–789.
- Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, vol. 3, ss. 1–16
- Edzwald, J. (1993). Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants. *Water Science & Technology*, vol. 27, ss. 21–35.
- Eikebrokk, B, Gjerstad, K. O. (2015). *Erfaringer med ozon-biofiltrering for behandling av drikkevann*. Norsk Vann rapport 211–2015.

- Eikebrokk, B., Haaland, S. L., Jarvis, P., Riise, G., Vogt, R. D., Zahlén, K. (2018). NOMiNOR: *Natural Organic Matter in drinking waters within the Nordic region*. Norsk Vann rapport 231-2018.
- Eikebrokk, B., Thorvaldsen, G. (2010). NOM-fraksjonering og BDOC-analyser: Effektive verktøy for diagnose av vannbehandlingsprosesser og vurdering av optimaliseringstiltak? *VANN*, vol. 2, ss. 201–212.
- Frösegård, C. (2017). *Rening av bionedbrytbart löst organiskt kol i dricksvatten*. Masteruppsats, Uppsala Universitet, Institutionen för ekologi och genetik, Limnologi. Hämtad från DiVA Portal Database, ISSN 1401-5765.
- Gago-Ferrero, P., Gros, M., Ahrens, L., Wiberg, K. (2017). Impact of on-site, small and large scale wastewater treatment facilities on levels and fate of pharmaceuticals, personal care products, artificial sweeteners, pesticides, and perfluoroalkyl substances in recipient waters. *Science of the Total Environment*, vol. 601–602, ss. 1289–1297.
- Galjaard, G., Clement, J., Ang, W. S., Lim, M. H. (2014). *CeraMac®-19 Demonstration plant Ceramic Microfiltration at Choa Chu Kang Waterworks*. KIVI Conference Delta Cities, 12 November.
- Galjaard, G., Kamp, P. C., Koreman, E., (2009). SIX®: A new resin treatment technology for drinking water. *Water Practice & Technology*, vol. 4, wpt2009076.
- Gilbert, E. (1988). Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by the example of humic acids. *Water Research*, vol. 22, ss. 123–126.
- Glaze, W.H. (1987). Drinking-water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 21, ss. 224–230.
- Goel, S., Hozalski, R. M., Bouwer, E. J. (1995). Biodegradation of NOM: effect of NOM source and ozone dose. *Journal of American Water Works Association*, vol. 87, ss. 90–105.
- Goslan, E. H., Krasner, S. W., Bower, M., Rocks, S. A., Holmes, P., Levy, L. S., Parsons, S. A. (2009). A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking waters in Scotland. *Water Research*, vol. 43, ss. 4698–4706.
- Gros, M., Blum, K., M., Jernstedt, H., Renman, G., Rodríguez-Mozaz, S., Haglund, P., Andersson, P. L., Wiberg, K., Ahrens, L. (2017). Screening and prioritization of micropollutants in wastewaters from on-site sewage treatment facilities. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 328, ss. 37–45.
- Hua, G., Reckhow, D. A. (2013). Effect of pre-ozonation on the formation and speciation of DBPs. *Water Research*, vol. 47, ss. 4322–4330.
- Huber, M. M., Canonica, S., Park, G. Y., von Gunten, U. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, ss. 1016–1024.

- Huber, S. A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W. (2011). Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Research*, vol. 45, ss. 879–885.
- Kampioti, A. A., Stephanou, E. G. (2002). The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water. *Water Research*, vol. 36, ss. 2596–2606.
- Kenari, S. L. D., Barbeau, B. (2016). Understanding ultrafiltration fouling of ceramic and polymeric membranes caused by oxidized iron and manganese in water treatment. *Journal of Membrane Science*, vol. 516, ss. 1–12.
- Kimura, K., Tanaka, K., Watanabe, Y. (2014). Microfiltration of different surface waters with/without coagulation: Clear correlations between membrane fouling and hydrophilic biopolymers. *Water Research*, vol. 49, ss. 434–443.
- Köhler, S.J., Kothawala, D., Futter, M. N., Liungman, O., Tranvik, L. (2013). In-lake processes offset increased terrestrial inputs of dissolved organic carbon and color to lakes. *PLoS ONE*, vol. 8, e70598.
- Langlais, B., Reckhow, D. A., Brink, D. R. (1991). *Ozone in Water Treatment – Application and Engineering*. Chelsea: Lewis.
- Lavonen, E. E., Gonsior, M., Tranvik, L. J., Schmitt-Kopplin, P., Köhler, S. J. (2013). Selective chlorination of natural organic matter – identification of previously unknown disinfection by-products. *Environmental Science & Technology*, vol. 37, ss. 1443–1467.
- LeChevallier M. W., Schulz, W., Lee, R. G. (1991). Bacterial nutrients in drinking water. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 54, ss. 857–862.
- LeChevallier M. W., Shaw N., Kaplan L. and Bott T. (1993). Development of a rapid assimilable organic carbon method for water. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 59, ss. 1526–1531.
- Leenheer, J.A. (1981). Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environmental Science & Technology*, vol. 15, ss. 578–587.
- Li, W. C. (2014). Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution*, vol. 187, ss. 193–201.
- Liang, L. & Singer, P. C. (2003). Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. *Environmental Science & Technology*, vol. 37, ss. 2920–2928.
- Livsmedelsverket (2015). *Livsmedelsverkets föreskrifter om dricksvatten*. SLVFS 2001:30

- Machenbach, I. (2007). *Drinking Water Production by Coagulation and Membrane Filtration*. Diss., Norwegian University of Science and Technology.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M. & Sillanpää, M. (2010). Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 159, ss. 189–197.
- Metcalf, D., Jarvis, P., Rockey, C., Judd, S. (2016). Pre-treatment of surface waters for ceramic microfiltration. *Separation and Purification Technology*, vol. 163, ss. 173–180.
- Newton, R.J., Jones, S.E., Eiler, A., McMahon, K.D., Bertilsson, S. (2011). A guide to the natural history of freshwater lake bacteria. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, vol. 75, ss. 14–49.
- Odegaard, H., Brattebo, H., Eikebrokk, B., Thorsen, T. (1986). Advanced techniques for the removal of humic substances in potable water. *Water Supply*, vol. 4, ss. 129–158.
- Packhem, A. (2016). Understanding and controlling the fouling of ceramic membranes by manganese. University of New Hampshire.
- Prest, E. I., Hammes, F, van Loosdrecht, M. C. M., Vrouwenvelder, J. S. (2016). Biological Stability of Drinking Water: controlling Factors, Methods, and Challenges. *Frontiers in Microbiology*, vol. 7.
- Revetta R.P., Gomez-Alvarez V., Gerke T.L., Curioso C., Santo Domingo J.W., Ashbolt N.J. (2013). Establishment and early succession of bacterial communities in monochloramine-treated drinking water biofilms. *FEMS Microbiol. Ecol.*, vol 86, ss. 404–414.
- Ricão Canelhas, M., Andersson, M, Eiler, A., Lindström, E.S., Bertilsson, S. (2017). Influence of pulsed and continuous substrate inputs on freshwater bacterial community composition and functioning in bioreactors. *Environmental Microbiology*, vol 19, ss. 5078–5087.
- Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R. & DeMarini, D. M. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutation Research*, vol. 636, ss. 178–242.
- Sack, E. L. W., van der Vielen, P. W. J. J., van der Kooij, D. (2011). *Flavobacterium johnsoniae* as a Model Organism for Characterizing Biopolymer Utilization in Oligotrophic Freshwater Environments. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 77, ss. 6931–6938.
- Schloss, P.D., Westcott, S.L, Ryabin, T., Hall, J.R, Hartmann, M., Hollister, E.B., et al., (2009). Introducing mother: Open source, platform-independent, community-supported software for describing and comparing microbial communities. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 75, ss. 7537–7541.
- Servais P., Billen G., Laurent P., Levi Y., Randon G. (1993). *Bacterial regrowth in distribution systems*. Proceedings AWWAQTC Conference, Miami, FL, 7–10 November.

- Servais, P., Laurent, P., Randon, G. (1995). Comparison of the bacterial dynamics in various french distribution systems. *J. Water Supply Res. Technol. Aqua*, vol. 44, ss. 10–17.
- Sharma, V. K., Zboril, R., McDonald, T. J. (2014). Formation and toxicity of brominated disinfection byproducts during chlorination and chloramination of water: A review. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, vol. 49, ss. 212–228.
- Siddiqui, M.S., Amy, G.L., Murphy, B.D. (1997). Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources. *Water Research*, vol. 31, ss. 3098–3106.
- Sinclair L., Osman O.A., Bertilsson S., Eiler A. (2015). Microbial Community Composition and Diversity via 16S rRNA Gene Amplicons: Evaluating the Illumina Platform. *PLoS ONE*, vol. 10, e0116955.
- Slunjski M., Bourke M., Nguyen H., Morran J. and Bursill D. (1999) *MIEX® DOC Process – A New Ion Exchange Process*. 18th Federal Convention, Australian Water & Wastewater Association, Proceedings 11–14 April, Adelaide Australia.
- Spencer, R.G.M., Bolton, L.m Baker, A. (2007). Freeze/thaw and pH effects on freshwater dissolved organic matter fluorescence and absorbance properties from a number of UK locations. *Water Research*, vol. 41, ss. 2941–2950.
- SVU (2015). *Introduktion till Mikrobiologisk BarriärAnalys*, MBA. Publikation P112.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D.S.F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Pruess, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N. (2002). Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, ss. 3855–3863.
- van der Kooij, D. (1992). Assimilable organic carbon as an indicator of bacterial growth. *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 84, ss. 57–65.
- van der Kooij, D., Hijnen, W. A. M. (1984). Substrate Utilization by on Oxalate-consuming *Spirillum* Species in Relation to Its Growth in Ozonated Water. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 47, ss. 551–559.
- van der Kooij, D., Hijnen, W. A. M. (1985). Regrowth of bacteria on assimilable organic carbon in drinking water. *J. Fr.Hydrol.*, vol. 16, ss. 201–218.
- van der Kooij, D., Visser, A., Hijnen, W. A. M. (1980). Growth of *Aeromonas hydrophila* at low concentrations of substrates added to tap water. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 39, 1198–1204.
- van der Kooij, D., Visser, A., Hijnen, W. A. M. (1982). Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 74, ss. 540–545.

- Verdictt, L., Closset, W., D'Haeseleer, V., Cromphout, J. (2011). *Applicability of ion exchange for NOM removal from a sulphate rich surface water incorporating full reuse of the brine*. Proceedings IWA NOM-conference 2011, Los Angeles, CA, USA
- Vital, M., Dignum, M., Magic-Knezev, A., Ross, P., Rietveld, L., Hammes, F. (2012). Flowcytometry and adenosinetriphosphate analysis: alternative possibilities to evaluate major bacteriological changes in drinking water treatment and distribution systems. *Water Research*, vol. 46, ss. 4665–4676.
- Volk C., Renner C., Robert C. and Joret J. C. (1994) Comparison of two techniques for measuring biodegradable dissolved organic carbon in water. *Environ. Technol.*, vol. 15, ss. 545–556.
- von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide and chlorine. *Water Research*, vol. 37, ss. 1469–1487.
- Wachiniski, A. M. (2006). *Ion Exchange: Treatment for Water*. Denver CO, American Water Works Association.
- Wang, J, Wang, S. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. *Journal of Environmental Management*, vol. 182, ss. 620–640.
- Warnecke, F., Sommaruga, R., Sekar, R., Hofer, J.S., Pernthaler, J. 2005. Abundances, identity and growth state of actinobacteria in mountain lakes of different UV transparency. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 71, ss. 5551–5559.
- Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R., Mopper, K. (2003). Evaluation of Specific Ultraviolet absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, ss. 4702–4708.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E., 2005. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, ss. 6649–6666.
- Zhang, X., Guo, J., Wang, L., Hu, J., Zhu, J. (2013). *In situ* Ozonation to control ceramic membrane fouling in drinking water treatment. *Desalination*, vol. 328, ss. 1–7.
- Zheng, J., Galjaard, G., & Shorney-Darby, H. (2014). Ceramic microfiltration – influence of pretreatment on operational performance. *Water Practice and Technology*, vol. 10, ss. 747–760.



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