
Optiska sensorer inom dricksvattenberedning

Erfarenheter från SVU-projektet Genomljusning

Stephan J. Köhler
Claudia Cascone
Kate Murphy

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.

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

Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten AB

POSTADRESS BOX 14057, 167 14 Bromma

BESÖKSADRESS Gustavslundsvägen 12, 167 51 Bromma

TELEFON 08-506 002 00

E-MAIL svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se

RAPPORTENS TITEL	Optiska sensorer inom dricksvattenberedning. Erfarenheter från SVU-projektet Genomljusning
TITLE OF THE REPORT	Optical sensors during drinking water treatment. Collected experiences from the project Genomljusning
FÖRFATTARE	Stephan J. Köhler och Claudia Cascone, Institutionen för vatten och miljö, SLU, och Kate Murphy, Avdelningen för vatten miljö teknik, Chalmers tekniska högskola
RAPPORTNUMMER	2021-25
ANTAL SIDOR	93
SAMMANDRAG	Optiska sensorer är mycket värdefulla verktyg för att optimera dricksvattenberedningen, men de används i dag bara i ett fåtal större vattenverk i Sverige. Tillsammans med automatiserad signalbehandling kan de vara till stor nytta för både stora och mindre vattenverk. Med hjälp av skraddarsydd analyspaket kan processtyrningen utökas för att åtgärda de negativa effekter som orsakas av ökad halt av naturligt organiskt material i råvattnet.
SUMMARY	Optical sensors are very valuable tools for process optimization or detecting deviations in the process. Site-specific calibration in combination with semi-automatic signal processing aids process control thus remedying possible negative effects caused by changes in water quality.
SÖKORD	Optiska sensorer, löst organiskt kol, koagulering, absorbans, fluorescens, turbiditet, Python-programmering
KEYWORDS	Optical sensors, dissolved organic carbon, coagulation, absorbance, fluorescence, turbidity, Python code
MÅLGRUPPER	Processingenjörer, driftingenjörer
RAPPORT	Finns att hämta hem som pdf från Vattenbokhandeln. https://vattenbokhandeln.svensktvatten.se/
UTGIVNINGÅR	2021
UTGIVARE	© Svenskt Vatten AB
REFERENS	Köhler S.J., Cascone C. och Murphy K. (2021). Optiska sensorer inom dricksvattenberedning. Erfarenheter från SVU-projektet Genomljusning. SVU-rapport 2021-25. Stockholm, Svenskt Vatten.

Om projektet

PROJEKTNUMMER	16-103
PROJEKTETS NAMN	Genomljusning
PROJEKTETS FINANSIERING	Svenskt Vatten Utveckling, SLU, Uppsala Vatten, Norrvatten, Vivab AB, Kretslopp och vatten samt Gästrike Vatten

Förord

Projektet Genomljusning inspirerades av de tidiga erfarenheterna av användning av optiska sensorer hos Norrvatten samt det föregående Formasprojektet Color of water.

Förändringar av halten organiskt kol under dricksvattenberedningen är det näst viktigaste steget efter avskiljning av hälsoskadliga mikrober från vatten. Bara ett fåtal större vattenverk använder onlinesensorer för styrning av fällningen. Små vattenverk använder sällan sensorer. Förutom för råvattenkontroll kan optiska sensorer också användas i andra processteg och möjligen även för att studera skillnader i olika processlinjer eller under fullskaleförsök. Framtida klimatförändringar kommer att leda till större variation i råvattenkvalitet, och vattenverken måste därför rustas upp och vara mera resilienta. Sektorn har också potential att anpassa beredningen för att vara mera hållbar.

Projektet hade som mål att systematiskt testa användning av sensorer i olika typer av vatten och därmed belysa hur optiska sensorer kan komma till bredare användning inom dricksvattenberedningen i Sverige. En stor utmaning när det gäller användningen av optiska sensorer är störningar av partiklar i vatten (turbiditet) samt hur den stora datamängden som produceras ska hanteras.

Projektet har genomförts i samarbete med fem olika vattenproducenter (Norrvatten, Uppsala Vatten, Gästrike Vatten, Kretslopp och vatten samt Vivab AB). Författarna vill tacka alla de entusiastiska processingenjörer som har stött oss i genomförandet av detta utmanande projekt genom att vara med aktivt i processen vid installation eller i framtagandet av processdata och bakgrundsinformation. Vi vill speciellt tacka Phillip McCleaf, Daniel Hellström, David Heldt, Toni Aigner, Alexander Keucken, Caroline Schleich, Karolina Stenroth, Olof Bergstedt och Kristina Holm. På SLU vill vi tacka Christian Demandt, Karin Wallman, Svenja Hoffmeister (mycket bra examensarbete!) och Hampus Markensten (speciellt tack till dig för att du lyckats begeistra Claudia för Python). Ett hjärtligt tack går till Claudia Cascone för en uppoffrande insats som doktorand i detta multiprojekt, och ett stort tack även till Kate Murphy och Elin Lavonen som delade med sig av sina kunskaper om flourescens och statistik.

Stephan J. Köhler, projektledare

Innehåll

Förord.....	2
Sammanfattning.....	5
Summary	6
Ordlista.....	7
1 Introduktion	8
1.1 Organiskt kol i dricksvattenberedningen.....	8
1.2 Förändringar av halten organiskt kol under dricksvattenberedningen.....	9
1.3 Övergripande mål med projektet.....	11
1.4 Partner och vattenverk.....	11
2 Beskrivning av fallstudierna	13
2.1 Uppsala Vatten.....	13
2.2 Gästrike Vatten	13
2.3 Kretslopp och vatten.....	14
2.4 Norrvatten.....	15
2.5 Vivab.....	16
3 Analysmetoder för bestämning eller skattning av halten organiskt kol i vatten.....	18
3.1 Analysmetoder för bestämning av halten organiskt kol.....	18
3.2 Filtrering av prover för bestämning av organiskt kol i vatten	20
3.3 Optiska metoder för skattning av halten organiskt kol.....	20
3.4 Spektrofotometer	21
3.5 Spectro::lyser	22
3.6 AQUALOG.....	24
3.7 EXO2-sonde (YSI).....	25
4 Databehandling.....	29
4.1 Databehandling med Python	29
4.2 Utmaningar och lärdomar	30
4.3 Rekommendationer för branschen.....	30
5 Datakvalitet	32
5.1 Reproducerbarhet och precision av turbiditet	32
5.2 Reproducerbarhet och precision av absorbansmätningar	34
5.3 Reproducerbarhet och precision av mätningar av halten organiskt kol	37
5.4 Reproducerbarhet och precision av fDOM-mätningar	38
5.5 Reproducerbarhet och precision av TOC-skattningar	40
5.6 Reproducerbarhet och precision av SUVA	40
5.7 Utmaningar och lärdomar	41
5.8 Rekommendationer för branschen.....	41
6 Utvalda resultat från fallstudier av användningsområden för sensorer	43
6.1 Råvattenövervakning.....	43
6.2 Processövervakning	58
6.3 Utmaningar och lärdomar	67
6.4 Rekommendationer för branschen.....	69
7 Slutsatser	70
Referenser.....	72
Länkar	75
 Bilaga A Osäkerhetsanalys fDOM	77
Bilaga B Jämförelse mellan mätningar av UV254 i lab och fält.....	78
Bilaga C Samband DOC och UV.....	80

Bilaga D Samband fDOM och DOC	82
Bilaga E Precision EXO2	83
Bilaga F AbspectroscPy.....	84
Bilaga G Effekter av turbiditet på absorbans (förenklad)	86
Bilaga H Effekter av turbiditet på absorbans (avancerad behandling med Python)	87
Bilaga I Mätmetodiken, kalibrering och dataanalys av EXO2	89
Bilaga J Utvärdering av tidigare fullskaleförsök på Görvålverket med spectro::lyser	92
Bilaga K Utvärdering av fullskaleförsök på Kvarnagårdens vattenverk med spectro::lyser.....	93

Sammanfattning

Optiska sensorer är mycket värdefulla verktyg för att optimera dricksvattenberedningen, men de används i dag bara i ett fåtal större vattenverk i Sverige. Tillsammans med automatiserad signalbehandling kan de vara till stor nytta för både stora och mindre vattenverk. Med hjälp av skräddarsydda analyspaket kan processtyrningen utökas för att åtgärda de negativa effekter som orsakas av ökad halt av naturligt organiskt material i råvattnet.

Dricksvattenproducenterna har bekymmer med högre och varierande halter av naturligt organiskt material (NOM) i råvatten. Det ger högre driftkostnader och kan ge upphov till lukt- och smakstörningar samt missfärgning av vattnet. Organiskt kol kan tas bort via fällning, membranfilter eller kolfilter. Vid fällning kan det vara nödvändigt att snabbt kunna bestämma effekten av ändrad dos fällningsmedel om råvattnets kvalitet ändras snabbt. Eftersom fällning huvudsakligen leder till borttagning av humusämnen som är färgade kan optiska mätningar användas för att styra doseringen av fällningsmedel.

Inom projektet har det under fyra år samlats information om användning av optiska sensorer för förbättrad drift av fem olika vattenverk – i Uppsala, Gävle, Göteborg, Stockholm och Varberg. Sensorer har använts för karakterisering av både olika råvatten och olika typer av processvatten (till exempel efter fällning, sandfilter, ultrafilter och kolfilter). Det har tagits fram ett stort antal modeller för skattning av NOM-halten i olika vattentyper, modeller som kan användas för att följa hur NOM-halten förändras i olika steg under beredningen.

Det har visat sig att det inte finns några allmängiltiga samband mellan signaler från optiska sensorer och processvariabler för humushalt och humuskaraktär i olika beredningssteg. Sambanden är specifika för den process som förekommer. Avskiljning av organiskt kol via fällning, membranfilter eller kolfilter skiljer sig när det gäller vilket material som tas bort. Det påverkar de optiska egenskaperna hos NOM och därmed även sambanden mellan halten löst organiskt kol (DOC) och de optiska egenskaperna. Modeller för DOC som gäller för råvatten kan inte användas i processteg efter fällning.

Resultaten visar att skräddarsydda automatiserade analyspaket för löst kol måste tas fram för varje verk och varje processteg för sig. Små variationer i de faktiskt uppmätta halterna i processvatten (till exempel efter kolfilter eller i utgående vatten) kan begränsa hur noggrann en modell för DOC kan vara. De båda analysinstrumenten Spectro::lyser och EXO2 kan med stor noggrannhet kvantifiera förändringar i processvatten som ligger efter filtersteg. Baserat på platsanpassade analyspaket kan processen därför styras med olika typer av sensorer och avancerad databehandling för att minska de negativa effekterna av NOM-förekomst under dricksvattenberedningen. Dosering av fällningsmedel via optiska onlinesensorer bedöms vara ett mycket effektivt sätt att säkerställa stabil utgående vattenkvalitet och att minimera användningen av fällningsmedel. Det bedöms att användningen av sensorer kommer att öka framöver i och med att dricksvattenberedningen ska bli mer hållbar när det gäller både kemikalie- och elanvändning.

Under projektet har det tagits fram ett stort antal metoder för halvautomatiserad databehandling som ger vattenverken möjligheter att koppla processvariabler till förändringar i både halt och karaktär hos NOM. Alla algoritmer för databehandlingen är fritt tillgängliga för hela branschen och kan anpassas efter behov.

Summary

Optical sensors are very valuable tools for process optimization or detecting deviations in the process. Site-specific calibration in combination with semi-automatic signal processing aids process control thus remedying possible negative effects caused by changes in water quality.

Within the last 4 years, the project collected experiences on the use of optical sensors for improved operation of five different waterworks. Sensors have been used to characterize a large number of different types of water both in raw water (artificial infiltration, lake and running water) but also in many different types of process water (i.e. after coagulation, after sand filter, after ultrafilter and after active carbon filter). A large number of models for estimating the NOM content in different types of raw and process water were developed. These models can be used to monitor how the NOM content changes in different steps during the process. The project documented the potential and limitations of online estimation of levels of NOM. All derived calibrations are site-specific and specific to a process. Removal of organic carbon via coagulation, membrane filter or carbon filter differs with regard to which material is removed. This selective removal affects the optical properties of NOM and thus also the relationships between the DOC content and the optical properties. Models for DOC that apply to raw water cannot be used in process steps after coagulation.

The assessment of how much NOM can be flocculated requires access to water quality data (pH and alkalinity) as well as data from the entire absorbance spectrum and not just from the UV range. Dosing via optical online sensors is deemed a very effective way to ensure stable outgoing water quality and to minimize the use of coagulants. Results from this project indicate that the use of sensors will increase in the future as water treatment need to become more sustainable with regard to the consumption of both chemicals and electricity. Tailor-made calibrations in combination with semi-automated analysis packages for dissolved carbon are site and process specific. The small observed variations in the process water (eg after carbon-, sand- or ultrafilter or in outgoing water) can limit how accurate a model for DOC can be. Both Spectro :: lyser and EXO2 can quantify changes in process water that follow filter steps with high accuracy (<2%). Based on site-adapted analysis packages, drinking water treatment may be controlled to quite some extent when using different types of sensors and when combined with advanced data processing. This will reduce the negative effects of occurrence in NOM during drinking water preparation. During the project, a large number of methods for semi-automated data processing have been developed that allow waterworks to link process variables to changes in both content and character of NOM. All algorithms for data processing are freely available and can be easily adapted to different sites. These tools can provide support for climate adaptation and a more sustainable drinking water sector as a whole.

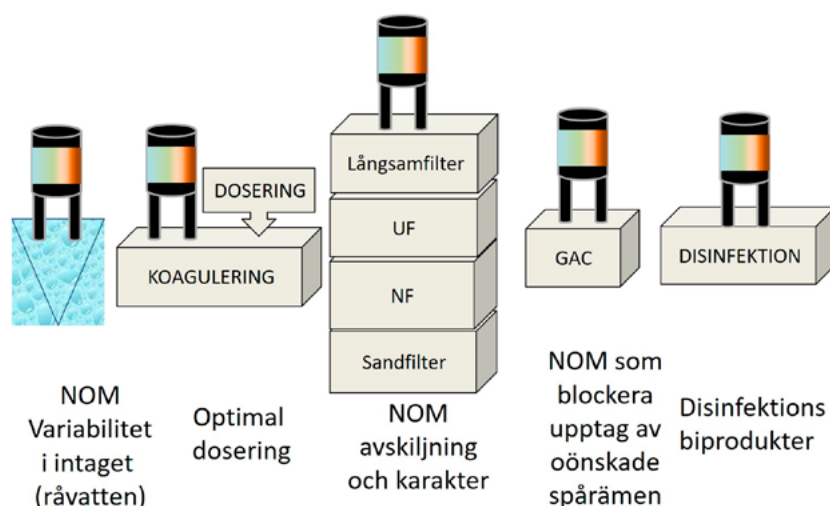
Ordlista

COD _{Mn} = Halt organiskt kol som kan oxideras med Kaliumpermanganat	[mg L ⁻¹]
TOC = Halt total organiskt kol [mg/l] bestäms genom oxidation vid 680°C	[mg L ⁻¹]
DOC = Halt löst organiskt kol [mg/l] bestäms genom oxidation vid 680°C	[mg L ⁻¹]
POC = Halten partikulär organiskt kol bestäms som differens mellan TOC och DOC	[mg L ⁻¹]
NOM = Samlingsbegrepp för naturligt organiskt material	
CDOM = NOM som absorberar	
fDOM = NOM som fluorescerar.	
A = Förkortning för absorbans	[abs m ⁻¹]
UV ₂₅₄ = Ultraviolett absorbans vid 254nm	[abs m ⁻¹]
UV ₂₅₄ _{filt} = Resultat av absorbans av ett filtrerat prov	[abs m ⁻¹]
SUVA = Specifik UV absorbans som beräknas via UV ₂₅₄ _{filt} /DOC	[L mg ⁻¹ m ⁻¹]
Pt-färg = Mått på vattnets och med öga synliga färg	[mg L ⁻¹]
QSU = Enhet för fluorescens där quinine sulfat units (QSU) = 1 ppb quinine sulfate	
fDOM = Begreppet används även för att kvantifiera signalstyrka från en fluorescensmätning som beskriver fluorescensintensitet	[QSU]
fDOM _{corr} = Korrigerad (absorbans, turbiditet och temperatur) slutgiltig signal av en fluorescensmätning	[QSU]
EEM = Excitation emissions matris av signalstyrka som erhålls via fluorescens mätningar	
FrI = Freshness index (se även beskrivning i metoddelen)	
HIX = Humification index (se även beskrivning i metoddelen)	
FI = Fluorescens index (se även beskrivning i metoddelen)	
COD _{eq} = Empiriskt beräknat värde för COD _{Mn}	[mg L ⁻¹]
Pt-färg _{eq} = Empiriskt beräknat värde på vattnets färg	[mg L ⁻¹]
TOC _{eq} = Empiriskt beräknat halt TOC	[mg L ⁻¹]
DOC _{eq} = Empiriskt beräknat halt TOC	[mg L ⁻¹]
Turb _{eq} = Empiriskt beräknat turbiditet	[FNU]
ALG = Aluminiumsulfat (fällningsmedel)	[mg L ⁻¹]
PAX = Polyaluminiumklorid (fällningsmedel)	[mg L ⁻¹]
LC-OCD = Kromatografisk metod för bestämning av olika NOM-fraktioner	
HS = Huminsubstanser som är en fraktion som bestäms via LC OCD	[mg L ⁻¹]
SF = Sandfilter	
KOL = Kolfilter	
GAK = Granulerat aktivt kol	
UF = Ultrafilter	
RMSE = Mått på avvikelse i predikterad värde (root mean square error)	
MED = Medianvärden	
RSD = Relativ standardavvikelse	[%]

1 Introduktion

Variationer i färg och humushalt i råvatten och processvatten orsakas av naturliga variationer när sjöar blandas eller i rinnande vatten vid höga flöden under störtregn eller snösmältning. Under dessa perioder av året är styrning av driften svår och kan därför vara suboptimal med avseende på avskiljningen av färg och humushalt eller kemikalieförbrukning. Framtida klimatförändringar kommer att leda till ökande variationer av humusämnen och partikelhalt i ytvatten. De underliggande faktorerna för dessa förändringar är platsspecifika och utgörs av ett större antal olika parametrar så som återhämtning från förurning, fler extremväder med höga respektive låga flöden, markanvändningen och val av trädslag (Hongve et al. 2004, Kritzberg et al. 2020). I Klimat- och sårbarhetsutredningen (Miljödepartementet 2007) och delbetänkandet om klimatförändringar och dricksvattenförsörjning (SOU 2015:51) poängterades att en ökad belastning av naturligt organiskt material (NOM) ökade risken för hygieniska problem, då mikrobiologiska föroreningar såsom bakterier, virus och parasiter som regel förekommer i högre halter med stigande halter organiskt material.

Fluktuationerna i rå- och processvattenkvalitet kan lätt följas med olika optiska sensorer. De används idag bara i ett fåtal och mest i större vattenverk i Sverige. Optiska sensorer med automatiserad signalbehandling kan vara till stor hjälp för en optimal och anpassad drift i både stora och mindre vattenverk (Figur 1.1).



Figur 1.1

Översikt av möjliga provtagningsställen där olika optiska sensorer kan komma till användning under dricksvattenberedningen för detektion av förändringar av NOM.

1.1 Organiskt kol i dricksvattenberedningen

För dricksvattenproducenterna är humus och förhöjda halter naturligt organiskt material (NOM) i dricksvatten ett bekymmer (Figur 1.2). Högre NOM-halter och högre fluktuationer i NOM-halter i råvatten leder till högre driftkostnader. Utöver det kan NOM ge upphov till missfärgning av vatten och lukt- och smakstörningar. Det organiska materialet kan fungera som substrat för mikrobiell efterväxt i ledningsnät, vilket kan leda till hygieniska problem. Desinfektion med klor kan orsaka trihalometanbildning (THM), som i några fall misstänks ge upphov till cancerframkallande ämnen i dricksvatten. Dessa är dock bara en del (Lavonen et al. 2015) av de 600 kända ämnen som tillhör den stora gruppen av desinfektionsbiprodukter (DBP). Ju högre halt vattnet har av organiskt material, desto större risk föreligger för THM-bildning. I litteraturen har det tagits fram olika modeller för skattning av DBP på senare år (Korshin et al. 2002). Många sådana

modeller (Goslan et al. 2017) är baserade på de optiska egenskaperna hos naturligt organiskt kol. I tester av THM-bildningspotential från NOM som desinfekterades med klor så observeras högre utbyte för NOM från terrester miljö i skog och mark (alloktont) än för NOM som bildas i vattendrag och sjöar (autoktont) av mikrobiella källor eller via alger. För 35 olika råvatten som dominerades av terrestert NOM var de rapporterade genomsnittliga THM-utbytena 20 - 281 $\mu\text{g mg}^{-1}\text{C}$ med en median på 63 $\mu\text{g mg}^{-1}\text{C}$, vilket är ungefär 2-3 gånger högre än det genomsnittliga THM-utbytet från alger och mikrobiell NOM på 18-55 respektive 23-43 $\mu\text{g mg}^{-1}\text{C}$ (Golea et al. 2017).

Trihalometan (THM) och haloättiksyra (HAA) bildningspotentialer korrelerar vanligtvis starkt ($r = 0,70-0,99$) med CDOM (UV₂₅₄) och fDOM, särskilt när de domineras av alloktona källor (t.ex. Pifer and Fairey 2014, Yang et al. 2015, Watson et al. 2018). Kolhaltiga biprodukter (t.ex. THM) rapporteras typiskt vara starkare korrelerade med längre våglängd ("humus-liknande") fluorofores, medan kvävehaltiga biprodukter (t.ex. HAN) är mer korrelerade med UV-emitterande ("proteinliknande") fluorofores (Köhler et al. 2016). I praktiken kan man därför använda optiska online sensorer för att uppskatta risken för DBP. För att förutsäga DBP-koncentrationer från optiska parametrar med god noggrannhet måste först platsspecifika regressionsmodeller upprättas. Sådana modeller togs dock inte fram i detta projekt.



Figur 1.2

Sammanfattning av viktiga effekter av humusämnen på dricksvattenberedningen som kan rättfärdiga användning av onlinesensorer.

1.2 Förändringar av halten organiskt kol under dricksvattenberedningen

Som det nämndes ovan så finns det flera skäl att avlägsna organiskt kol under dricksvattenberedningen. För att kunna jämföra ändringar och halter av organiskt kol så sammanställdes en kort översikt över olika processteg som vanligtvis ingår i dricksvattenberedning och som ger ungefärliga värden över hur halten organiskt kol genom beredningen påverkas i dessa steg (Tabell 1.1).

Beredningssteg	Typ	Typiska förändringar TOC (mg L ⁻¹ ; [%])	Kommentar
Filtration	Mikrofilter	< 0,5 ; [0-10%]	Beroende på halten partikulärt organiskt kol (POC)
	Snabbsandfilter	< 0,5 ; [0-10%]	Beroende på halten POC
	Ultrafilter	< 1,0 ; [0-10%]	Beroende på halten POC
	Nanofilter	>2 ; [20-95%]	Beroende på filtermaterial (MWCO ^{#1})
Fällning	Al eller Fe baserad	>2 ; [25-75%]	Beroende på fällbarheten, pH och dosen
Jonbyte		>2 ; [35-65%]	Beroende på NOM egenskaper så som laddning, molekylstorlek etc.
Ozonering		<1 ; [0-10%]	Beroende på drift (kontaktid och dos)
Långsamfilter		<1,5 ; [0-15%]	Beroende på årstid (temperatur) och filteruppehållstid (kontaktid)
Aktiv kolfilter		< 0,5 ; [0-10%]	Beroende på drift (EBCT ^{#2} och BV ^{#3})
Desinfektion		0 ; [0%]	Bör inte ske några mätbara ändringar
pH justering		0 ; [0%]	Bör inte ske några mätbara ändringar

^{#1} MWCO = Molecular weight cutoff. Mått på pordiameter av membranet

^{#2} EBCT = Empty bed contact time = Uppehållstid i kolfilter. Med längre EBCT så stiger avskiljningen.

^{#3} BV = bed volym. Mått på antal bäddvolym som filter redan har behandlat. Med antal BV sjunker avskiljningen snabbt.

Nanofiltrering, jonbyte och fällningssteget är mest effektiva för avskiljning av NOM i beredningen. Under fällningssteget kan en snabb bestämning av effekten av förändrad dos vara nödvändig, t.ex. om råvattenkvalitet ändras snabbt. Eftersom fällning huvudsakligen leder till borttagning av humusämnen som är färgade så kan optiska mätningar användas för att styra dosering av fällningskemikalie. Både fluorescens och absorbans påverkas i mycket stor utsträckning av fällning. Förändringar i den optiska signalen kan kvantifieras snabbt (< 1 min) med ett relativt fel av mindre än 5%, ibland så lite som 1-2%. Förutom färgen så kan optiska instrument efter en noggrann lokal kalibrering även beräkna halten TOC över tid. Dessa signaler kan sedan användas för dosering av fällningsmedel.

Vid Görvälnverket styrs doseringen med ett fåtal parametrar, där a-d i nedanstående ekvation är anpassbara variabler och TOC_{eq}, UV_{eq} och kond (konduktivitet) är mätvärden från olika onlinesensorer:

$$ALG [mg L^{-1}] = a \cdot TOC_{eq} + b \cdot UV_{eq} + c \cdot kond + d$$

Doseringen är väl beprövad och möjliggör en snabb automatiserad anpassning till förändringar i råvattenförhållandena. Föreligger råvatten med en stabilare signal både med avseende på pH och med avseende på TOC än i Görvälnverket (Mälaren), som fallet är i sjön Neden nära Varberg, så kan enklare samband användas. Där doseras aluminiumklorid [PAX 60 XL] via följande samband: PAX [mg L⁻¹] = a + b * UV (Keucken et al. 2017). Beroende på pH-värde krävs det mellan ca 1-1,5 mmol Al/mg DOC. I diskussioner gällande en optimal dosering bör man därför ha följande frågor i åtanke:

- Vilken noggrannhet krävs?
- Vilken noggrannhet kan erhållas?
- Vilka störningar kan förkomma?
- Vilka instrument är lämpliga?
- Hur ska instrumenten kalibreras och skötas?

Tabell 1.1

Översikt av typiska förändringar i halt organiskt kol (TOC [mg L⁻¹]) och som procentuell förändring [%] under dricksvattenberedningen. Säker kvantifiering av små ändringar kräver noggranna analysmetoder och flera replikatanalyser.

1.3 Övergripande mål med projektet

Framtida klimatförändringar kommer att leda till ökande variationer av humusämnen och partikelhalt i ytvatten. Större fluktuationer av partiklar (turbiditet), färg och humushalt kommer att leda till större driftkostnader för vattenverk i Norden. Metoder för bestämning av färg och organiskt kol ger olika signaler och samvarierar inte alltid. Istället för att bestämma vattnets färg på en våglängd kan man idag bestämma flera våglängder samtidigt med hjälp av sensorer och utvärdera data med avancerade multivariata metoder. Baserat på kunskap från tidigare SVU-finansierade (Genommembran) och Formasfinansierade projekt (Color of Water, CoW) har målsättningen med detta projekt varit att testa och tillämpa onlinesensorer för färg och turbiditet som indikator på fällbar NOM och styrsignal för processoptimering inom dricksvattenberedningen.

I ett praxisnära samarbete mellan fem olika vattenverk och forskare från två olika universitet utvärderas och implementeras olika typer av optiska sensorer med syftet att a) uppnå en bra och jämn processvattenkvalitet med avseende på färg och NOM-halt i olika typer av råvatten, b) minska användning av fällningskemikalier och därmed slamproduktion genom optimerad dosering och c) följa upp och ta beslut om driftoptimering av långsam- och aktivkolfilter, konstgjord infiltration och i membranprocesser (fouling potential).

Projektet är uppdelat i två fokusområden:

Delprojekt 1 – Statistisk utvärdering och kvalitetskontroll av högupplösta spektroskopiska mätdata

Delprojekt 2 – Analys av drivande faktorer för variabiliteten av spektroskopiska egenskaper i rå- och processvatten

Projektet avser att bidra med värdefulla kunskaper kring behovsstyrda processtrategier för vattenverk genom att:

- beräkna allmängiltiga **samband mellan signaler från optiska sensorer och processvariabler** avseende humushalt, fällbar och icke fällbar humus samt humuskaraktär i olika beredningssteg.
- skraddarsy behovsinriktade typer av **automatiserade analyspaket för löst kol** och
- ta fram **förslag till förbättrad drift** i beredningssteg som påverkas negativt genom förekomst av NOM.

1.4 Partner och vattenverk

Nedan ges en översikt över de åtta VA-bolag och specifika ställen i vattenverk (VV) där sensorer skulle kunna komma till användning inom projektet. Under projektets gång uppdaterades listan och tre av de åtta VA-bolagen avstod från att medverka på grund av olika interna omprioriteringar inom verksamheten. Projekt där kolumnen OK är markerad med (x) har genomförts (Tabell 1.2), de andra markeras (-).

VA	OK	VV	Placering	Syfte
Uppsala Vatten	x	Storvad	Gamla Uppsala, råvattenin- tag Fyrisån	Karakterisering av förändringar i råvatten som ett varningssystem
Gästrike Vatten	x	Sätra	Johanneslöt infiltrations- anläggning, råvattenintag Gavleån	Karakterisering av förändringar i råvatten som ett varningssystem
	-	Totra	Råvattenintag Totra VV	Råvattenkvalitet inför membranbehandling
Kretslopp och vatten	x	Lackare- bäck	Innan och efter fällning	Optimering av fällning/flockning
	x		Innan och efter kolfilter	Mättnadsgrad av kolfilter
Norrvatten	x	Görväln	Sensorer finns på råvatten och sandfiltrat	Optimering av fällning och utvärdering av långa tidsserier 2010-2020
Vivab AB	x	Kvarna- gården	Råvattenintag (ytvattentäkt)	Råvattenövervakning
	x		Före UF-beredning Efter UF-beredning	Optimering av direktfällning över UF-membran Övervakning av NOM-avskiljning
Sydvatten	-	Ringsjö	Innan och efter fällning	Optimering av fällning/flockning
	-		Infiltrationsanläggning	Avskiljning av humus liknande ämnen i långsamfilter
Tekniska verken	-	Råberga	Innan och efter fällning	Optimering av fällning/flockning
Borås Energi	-	Sjöbo	Råvatten	Optimering av fällning/flockning

Tabell 1.2

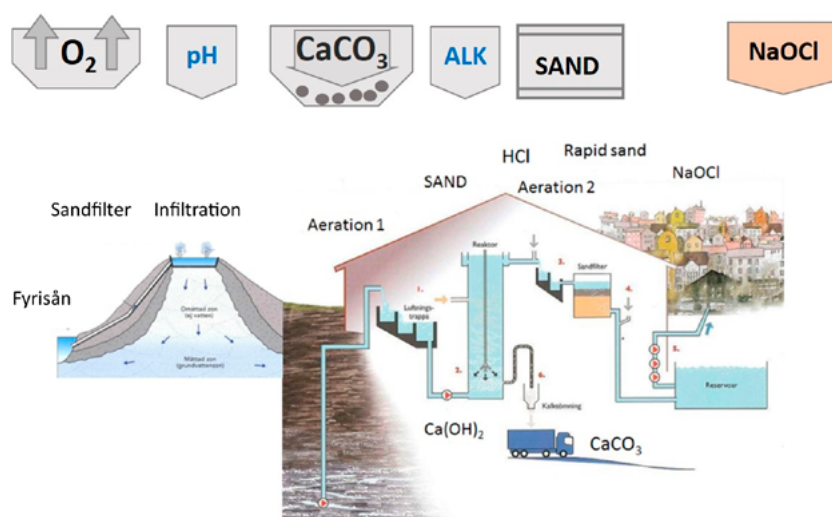
Översikt över initialt plane-
rade arbeten med åtta olika
VA-bolag.

2 Beskrivning av fallstudierna

Nedan beskrivs bakgrunden till de fem fallstudier som genomfördes inom detta projekt. Både beredningen och huvudfrågeställningen presenteras kort.

2.1 Uppsala Vatten

Uppsalas dricksvatten bereds av ytvatten som tas upp norr om staden från Fyrisån. Vattnet filtreras via grovfilter och därefter över sandfilter (till vänster i Figur) varvid det pumpas upp på ett flertal ställen längst Uppsala åsen. Eftersom ingen annan förbehandling sker varierar halten organiskt material i det infiltrerade vattnet mellan 10-30 mg L⁻¹ under året. Under grundvattentransporten avskiljs ca 50% av allt organiskt kol samt att det sker en naturlig utspädning med grundvatten (1-2 mg L⁻¹). Efter denna konstgjorda infiltration bereds vatten via avluftning, avhårdning och pH justering samt desinfektion (till höger i Figur 2.1). Utgående halt organiskt kol i dricksvatten ligger mellan 3-4 mg L⁻¹.



Figur 2.1

Schema över beredningssteg (upptill) och skiss av beredningen på Gränby vattenverk (nedtill) som är ett av två vattenverk som producerar dricksvatten för Uppsala.

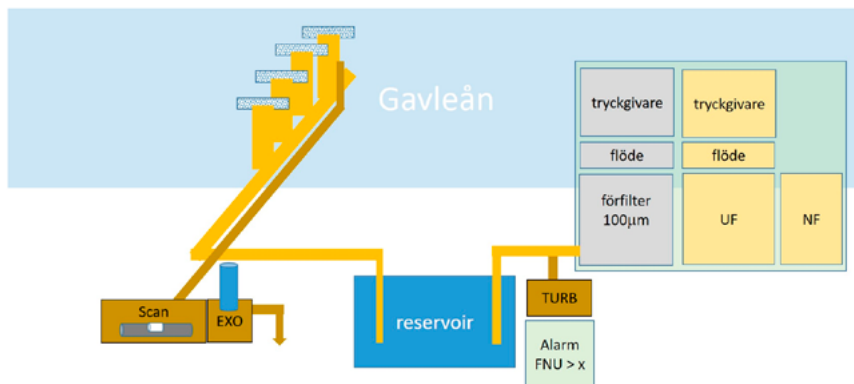
2.1.1 Målbeskrivning

Ökande halter av organiskt kol i Fyrisån (Temnerud et al. 2014) samt en förväntad ökning av perioder med hög partikelhalt kan leda till att hållbarheten av den nuvarande konstgjorda infiltrationsprocessen riskeras. Åsen ska skyddas från vatten av olämplig råvattenkvalitet där antingen partikelhalten är för hög (> 20 FNU) eller halten organiskt material är för hög (inget specifikt gränsvärde är satt). För att snabbt kunna återkoppla till beredningen testades två olika optiska sensorer (YSI EXO2 och S::CAN spectro::lyser, beskrivningen se nedan) vid intaget. Sensorerna testades med avseende på deras precision, praktisk hantering samt förmåga att kunna kvantifiera partikelhalt och halten organiskt kol.

2.2 Gästrike Vatten

Gävles dricksvatten baseras på grundvatten från Gävle-Valboåsen som förstärks (ca 10%) med ytvatteninfiltration från Gavleån. Till skillnad från Uppsalas beredning så behandlas ytvattnet med avancerad membranteknik innan det infiltreras i åsen. Vattnet

filtreras först över grovfilter i ån och därefter sker en prefiltration i ett mikrofilter. Vattnet passerar ett ultrafilter och därefter nanofilter (Figur 2.2). Halten organiskt kol under denna beredning sänks från över 15 mg L^{-1} i Gavleån ner till under 2 mg L^{-1} efter det sista membranreningssteget.



Figur 2.2

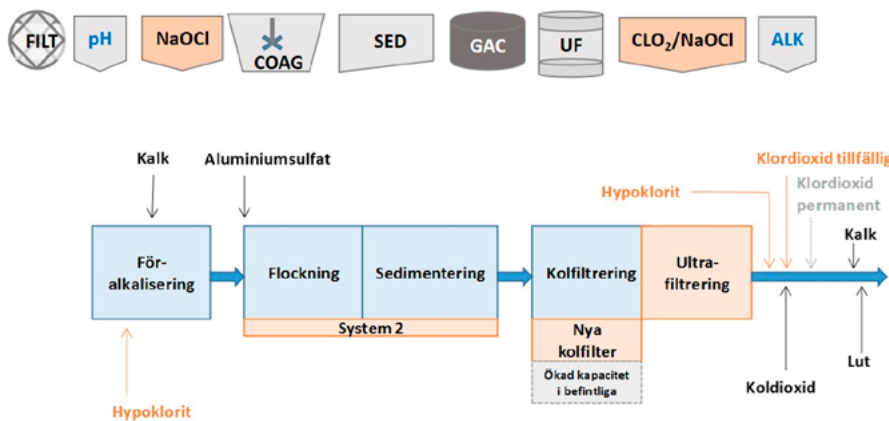
Skiss av råvattenintaget i Gavleån norr om Gävle samt förenklat schema över beredningssteg (höger).

2.2.1 Målbeskrivning

Uppströms i Gavleån finns flera vattenkraftverk med reglerdammar. Utöver de naturliga förekommande processerna som nederbörd och snösmältning så bidrar vattenkraftregleringen till stora förändringar av vattenföring och avsevärda fluktuationer av partikelhalt ($> 20 \text{ FNU}$) och möjligen även till snabba ändringar av karaktären hos det organiska kolet. Driftstabiliteten i membranläggningen påverkas av partikelhalt och halt organiskt material. Syftet var att jämföra användningen av två optiska sensorer (EXO2 och spectro::lyser) för karaktärisering av förändringarna i råvattenkvalitet. Eftersom vattenkraftregleringen kan leda till onaturligt snabba förändringar i vattenföring så finns det ett speciellt värde att utvärdera tidsmässigt högupplösta data i detta projekt.

2.3 Kretslopp och vatten

Göteborgs dricksvatten bereds av vatten från Göta älv. Ett flertal mindre städer ligger uppströms intaget och dessutom sker båttrafik längs älven. Pga. de stora mikrobiologiska och kemiska riskerna som Göta älv är utsatt för är beredningen mycket avancerad. Vid behov så kan råvattenkällan temporärt bytas till delsjöarna under delar av året. Sedan ett par år tillbaka så finns det ett antal EXO2 sonder utsatta längs Göta älv med mål att identifiera avvikelser i vattenkvalitet. En sond finns även vid intaget av Lackarebäcks vattenverk. Hela beredningen visas nedan (Figur 2.3). Vattnet fälls med aluminiumsulfat vid ett pH som varierar mellan 6,3-6,5 och passerar bland annat kolfilter som har som mål att ta bort lukt- och smakämnen och kemiska ämnen som kan finnas i låga halter vatten. Eftersom råvattenkvaliteten varierar med avseende på färg ($10\text{-}25 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pt-färg}$) och halt löst organiskt kol ($3\text{-}6 \text{ mg L}^{-1}$) så ändras dosen över tid. I dag så ändras dosen av fällningsmedel som funktion av uppmätt halt färg som bestäms i labb. Förutom att säkerställa låg vattenfärg i färdigt dricksvatten så har beredningen som mål att sänka halten organisk kol så mycket som möjligt för att förlänga drifttiden av kolfiltret (GAC).



Figur 2.3

Skiss över vattenverket Lackarebäck (Kretslopp och vatten, Göteborg). Innan fällning med aluminiumsulfat justeras pH varefter det flockas och sedimenteras. Därefter passerar vattnet kolfiler och ultrafilter. Desinfektion och pH-justering avslutar beredningen.

2.3.1 Målbeskrivning

På grund av det utsatta läget för Göta älv som rinner längs ett antal mindre städer och som dessutom används av båttrafik så kan snabba ändringar i beredningen vara av intresse under specifika situationer. Råvattenkälla är normalt Göta älv via Delsjöarna, periodvis Rådasjön via Delssjöarna eller direkt till vattenverket beroende på vattenkvalitet. Tillgång till onlinesensorer på olika ställen, i verket, inte bara vid intaget möjliggör att analysera om och när fullskaleförsök ger en mätbar signal i de olika beredningsstegen. Hypoklorit i råvattnet tillämpas inte längre, men användes för fullskaleförsöken.

I detta delprojekt följdes upp om variationer i dosering, pH eller förklorering under storskaleförsök kan kvantifieras med ett antal EXO-sonder både efter sedimenteringssteget (dekantat) och efter kolfiler. Dessutom studerades med vilken precision halten organiskt material kan skattas över tid från EXO2-sonden som befinner sig vid intaget.

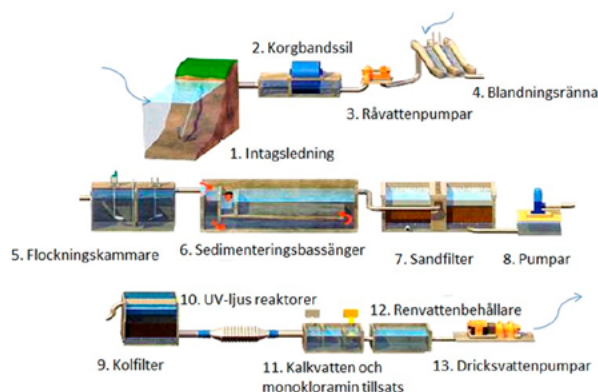
2.4 Norrvatten

Stockholms dricksvatten bereds av Mälärvatten genom klassisk fällning/koagulering samt efterföljande sedimentation och sandfilter. Som i Lackarebäck så innehåller nuvarande beredning ett kolfilersteg (Figur 2.4). Vid Görvälnverket fungerar detta filter idag bara som ett biologiskt filter. Vattnet som tas in som råvatten är en blandning av vatten som rinner söderut från Ekoln (~30%) och västerut från Prästfjärden (~70%). Eftersom vattenkvaliteten och bidragen från de olika bassängerna varierar under året så förekommer det större förändringar av pH och TOC under relativ kort tid (dagar) under vissa år (8-13 mg/l TOC). När vattnet domineras av Prästfjärden, vilket är fallet under större delar av året, är vattnet svårållbart ($SUVA < 2.8$). Under beredningen avskiljs mellan 40-70% av totalt organiskt kol (TOC). Doseringen av en aluminiumbaserad fällningskemikalie styrs online sedan 2016 via ett antal sonder bland annat av typen spectro::lyser.



Figur 2.4

Beredningssteg på Görvälnverket (Norrvatten).



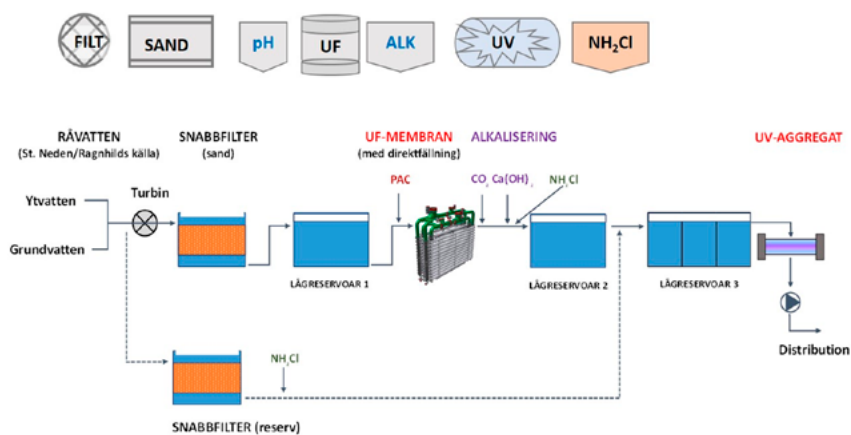
2.4.1 Målbeskrivning

På Görvälnverket används tre spectro::lyser sedan 2010. Även om det samlas in en mycket stor mängd data (350 datapunkter varannan minut) så extraheras i nuläget bara ett fåtal parameter ($Turb_{eq}$, $Färg_{eq}$, TOC_{eq} , COD_{eq} , $UV_{254_{eq}}$) för styrning av dosen av fällningskemikalien ALG.

Framsteg i programmeringstekniker för behandling av stora datamängder gör det möjligt att studera om det finns annan värdefull information i absorbansspektrat och hur denna information kan komma till ökad användning i bedömningen av beredningen. Vidare är det av intresse om spektralinformation kan kopplas till andra parametrar som bestäms regelbundet på labbet. Under projektets gång studerades även om avvikelse i beredningen så som filtergenombrott möjligen kan kopplas till data i spektrat.

2.5 Vivab

Vattenverket Kvarnagården förser Varberg med dricksvatten. Råvattnet blandas till från en variabel andel grundvatten (~20%) med sjövattnet från sjön Neden (~80%). Ökande halter av organiskt kol i många närliggande sjöar har lett till ett beslut om att ställa om vattenverket från en enkel beredning med snabbsandfilter och desinfektion till en av Sveriges mest avancerade vattenverk. Sedan 2017 har Vivab AB uppgraderat sitt vattenverk i Kvarnagården. Efter att vattnet passerat ett sandfilter flockas vatten med prepolymeriserat aluminium fällningskemikalie (PAX-60L) direkt över ett ultrafilter (Figur 2.5). Doseringen sker online via spectro::lyser instrument där våglängden 254nm används som styrfaktor. Signalen mäts även vid intaget i sjön (Neden eller råvatten), efter blandning med grundvatten och snabbsandfiltersteget (sandfilter) samt i ultrafilter permeat (permeat) efter ultrafilter. Anläggningen är utrustad med ett ovanligt stort antal sensorer där både halten organiskt material och partikelhalt följs från råvatten under hela beredningen.



Figur 2.5

Beredningssteg samt tillhörande flödesschema av Kvarnagårdens vattenverk.

2.5.1 Målbeskrivning

I dag extraheras bara ett fåtal våglängdsbaserade parametrar (COD_{eq} , $\text{Pt-färg}_{\text{eq}}$, TOC_{eq} , $\text{UV}_{254\text{eq}}$) för styrning av dosering av fällningskemikalie. Det är av intresse att studera om det finns värdefull information i hela absorbansspektrat och hur denna information kan komma till ökad användning i bedömningen av beredningen. Därför finns det ett behov att ta fram en procedur av extraktion av dessa stora datamängder samt tekniker för dess bearbetning. Det studeras hur och om förändringar av absorbansspektrat i tre installerade spectro::lyser kan kopplas till förändringar i råvatten och över membranberedningen.

3 Analysmetoder för bestämning eller skattning av halten organiskt kol i vatten

Val av metod för bestämning av halten organiskt kol styrs av syftet med analysen. Metoder som avser att kvantifiera allt naturligt organiskt kol (NOM) kräver en kraftfull kvantitativ oxidation av provet där mängden bildad koldioxid analyseras. Information om totalhalten organiskt kol är dock sällan av större värde under dricksvattenberedningen. Avancerade metoder som kvantifierar olika fraktioner av NOM med varierande egenskaper är värdefull men mycket kostsam. I praktiken är det mest intressant att mäta transmittans eller färg. Humussubstanser som är den delmängd av NOM som kan fällas med fällningskemikalie, kan skattas via absorbans (UV254). Det finns ett stort antal olika optiska metoder som baseras på absorbans eller fluorescens som kan användas för detta ändamål. Sedan ett par år tillbaka finns det ett stort antal onlinesensorer tillgängliga. Online fluorescensbaserade metoder kan dessutom användas för att skatta ett stort antal andra relevanta parametrar så som syrgashalt och skattningar av partikelhalt, klorfyllhalt, färg, UV, antal bakterier och humusämnen.

3.1 Analysmetoder för bestämning av halten organiskt kol

Halten organiskt kol kan bestämmas via kemisk oxidation. En äldre men väl beprövad metod (COD_{Mn}) använder sig av kaliumpermanganat (KMnO_4) som oxidationsmedel. Denna metod är en indirekt metod då den bestämmer förändring av halten av ett oxidationsmedel och inte halten producerad koldioxid som reaktionsprodukt. Det är känt att denna typ av oxidation inte är fullständig och att COD_{Mn} och TOC därför inte kan överföras utan att en platsspecifik kalibrering i olika beredningssteg genomförs. Många vattenverk fortsätter dock att använda denna metod då den refereras till i dricksvattenbestämmelser som anger ett riktvärde för utgående dricksvatten av högst 4 mg L^{-1} .

På senare år, hos SLU sedan 1995, avvänts en mera avancerad metod där provet oxideras vid 680°C i en ugn som fungerar som en flödescell. Efter surgörning ($0,2 \text{ mL HCl}$) och avgasning av oorganiskt kol (H_2CO_3) som måste avlägsnas under en bestämd tid (5-12 min) så injiceras provet i ugnen och utsätts sedan för ett kontinuerligt gasflöde (Figur 3.1). För prover med högt partialtryck av kolsyra ($\text{pCO}_2 < 2.5$) eller hög alkalinitet ($1 \text{ mM} = 12 \text{ mg L}^{-1} \text{ C som } \text{HCO}_3^{-}$) gäller det längre intervallet. Koldioxid som uppstår under oxidationen i ugnen bestäms via infraröd absorption. En del instrument mäter även halten kväve som har oxiderats. På så sätt kan även C/N kvot av provet erhållas.



Figur 3.1

Foto av en Shimadzu TOC VPN total carbon and nitrogen analyser med automatisk provväxlare till vänster och gasförsörjning med teknisk luft. En liknande typ av instrument säljs av Jena Analytik (se tabellen nedan).

En ytterligare mera avancerad fraktioneringsmetod beskrivs i Huber et al. (2011). I denna metod (LC-OCD) oxideras organiskt kol via UV-ljus i en tunnfilmsreaktor som även denna är kopplad till en flödescell. Utöver organiskt kol registreras kväve. Innan provet når reaktorn så genomgår provet en vätskekromatografisk (LC = liquid chromatography) separation som delar upp provet i ett antal olika beståndsdelar (fraktioner) med avseende på molekylstorlek, hydrofobicitet och laddning. Därefter detekteras kol (OCD = organic carbon detection) enligt ovan. Fraktionerna som kvantifieras är biopolymerer (Biopolymeres BP), humussubstanter (Humic Substances HS), humusfraktaler (Building Blocks BB), lågmolekylära syror (Low Molecular Weight LMW acids) och lågmolekylära neutralt laddade föreningar (Low Molecular Weight LMW neutrals). Fraktionerna har olika egenskaper (t.ex. apparent molekylstorlek, fällbarhet, biotillgänglighet och egenskaper som gör den benägen att vara en källa till desinfektionsbi-produkter) som alla kan vara mycket relevanta för beredningen.

Alla hittills praktiskt tillämpbara direkta metoder är off-line vilket medför en tidsfördröjning av analysresultat av mellan flera timmar upp till flera dagar. Direkta analyser används för rapportering av processuppföljning, pilotutvärdering eller för karakterisering av färdigt dricksvatten. Analysnoggrannheten för de olika analyserna redovisas i Tabell 3.1.

Tabell 3.1

Precision för bestämningen av organiskt kol (mg L⁻¹) med olika instrument enligt erfarenheter inom projektet.

Analystyp	Instrument	Detektions-Gräns	Precision (samma dag)	Precision (inom 1-2 veckor)	Internstandarder och referensprov	Pris per prov (ca.)
Totalhalt eller filterad halt	Shimadzu	0,3 ^{#1}	0,1 ^{&1}	0,3-0,8	EDTA K-Phtalat	90-150 SEK
	Jena analytik	0,1 ^{#1}	0,05	0,25	K-Phtalat	100-150 SEK
Totalhalt och fraktionering	LC-OCD	0,05 ^{#2}	0,02	^{#3}	IHSS standarder	1800-2500 SEK

^{#1} Dessa värden styrs främst av kvalitén av rent vatten (MQ) samt sköljprotokoll av glasflaskorna.

^{#2} Specialglasflaskorna för proverna är förbrända.

^{#3} Proverna måste skickas samma dag och ska analyseras inom 24 h.

^{&1} Dessa värden styrs främst av instrumentdrift (temperatur), sköljprocedur av provrör samt halt oorganiskt kol och hur bra den kan avlägsnas med H₃PO₄ eller HCl.

3.2 Filtrering av prover för bestämning av organiskt kol i vatten

Naturliga vatten men även processvatten innehåller olika andel löst och partikulärt kol. Oftast är andelen kol som föreligger som partikulärt kol i naturliga vatten liten (< 15%). Detta gäller dock inte för processvatten från fällningen eller för ytvatten under förhållanden där höga flöden föreligger. För att kunna skilja åt löst kol (DOC) från POC måste totalhalten kol bestämmas (TOC) samt att DOC bestäms i ett filtrerat prov.

Proverna filtreras med ett förbränt (15 minuter vid 200 °C och 240 minuter vid 450 °C) glasfiberfilter (0,7 mm GF/F, Whatman, UK), kombinerat med en glasfiltreringsuppsättning (Figur 3.2), eftersom de anses vara utan bindemedel och därför inte kan förorena provet (Avagyan et al. 2014). Ungefär 50 mL rent vatten (MQ eller dest. vatten) filtreras över ett förbränt filter och allt glasmaterial sköljs. Därefter filtreras 50 mL prov, följt av en till ursköljning med det filtrerade provet. Ca 200 mL prov kan vanligtvis filtreras med ett filter innan filtret sätter igen. Undertryck skapas med hjälp av en vattensug eller en membranpump vilket är att föredra av miljöskäl.



Figur 3.2

Filtreringsuppsättning för filtrering av vattenprover för DOC eller absorbansanalys. Filterhållaren klämmer fast den övre glasdelen (250 mL) på ett filter som ligger i en filterhållare gjort av teflon och det nedre stödet. Vätskan kommer inte i kontakt med plastproppen då den rinner ner genom ett glasrör.

3.3 Optiska metoder för skattning av halten organiskt kol

Indirekta metoder är baserade på olika optiska egenskaper hos det organiska kolet. Dessa metoder mäter oftast bara den lösta andelen organiskt kol och är känsliga för förändringar i karaktären hos det organiska materialet samt förekomst av partiklar (turbiditet) i vattnet (Tabell 3.2).

Metod	enhet	Instrument	Fördel	Nackdel	Precision ^{#1} [%]
Absorbans	[m ⁻¹]	spektrofotometer	snabb	Provet måste filtreras och möjligen spädas	2-5
	[m ⁻¹]	optisk sond	snabb och online	Påverkas av turbiditet, förändringar av karaktären över tid. Sondens utformning (kyvett längden) måste anpassas och kalibreras lokalt.	3-50 ^{#1}
Fluorescens	[QSU]	kombinerad spektrofotometer och fluorometer	mäter både absorbans och fluorescens	Provet måste filtreras och undantagsvis spädas	2-5
	[QSU]	optisk sond	snabb, mobil och online	Påverkas av temperatur, turbiditet, förändringar av karaktären över tid. Kommersiella instrument finns idag bara tillgängliga för ett fåtal våglängder	2-50 ^{#2}

#1 Precision [%] för de indirekta fältbaserade metoderna ("optisk sond") anger en praktiskt uppnåbar precision under fältförhållanden. Högre precision (1%) än det som anges här kan uppnås i labbmiljö genom att öka antal blank- och referens prover. Precisionen påverkas av variationen av vattnets kvalitet (turbiditet, temperatur, skillnader i optiska egenskaper) och både systematiska så som slumpvisa fel över tid.

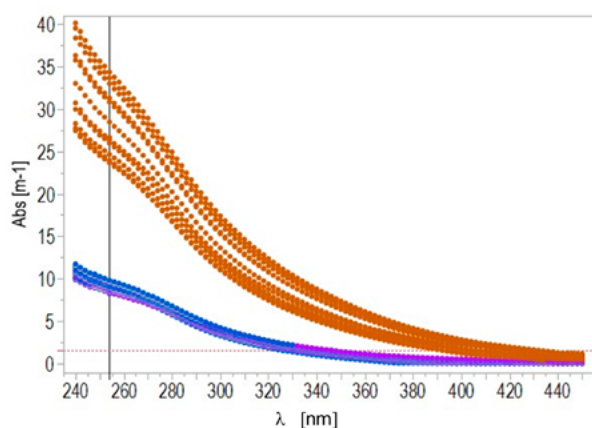
#2 den låga precision uppstår i vatten med hög turbiditet och kan vara till och med sämre än det som observerades här.

Tabell 3.2

Översikt av spektrofotometriska metoder och fluorescensbaserade analysmetoder för indirekt bestämning av organiskt kol i vattenprover.

3.4 Spektrofotometer

I denna studie så kom en spektrofotometer från Avantes till användning. Detta instrument har en variabel kyvetthållare (0,5-10 cm) vilket möjliggör mätningar i olika koncentrationsområden utan spädning. Det för analys av det organiska materialet relevanta våglängdsområdet ligger mellan 250-450nm (Lavonen et al. 2015). Nedan redovisas några typiska absorbansspektra av ett antal prover från vattenverk (Figur 3.3).



Figur 3.3

Exempel på absorbansspektra från prover från Görvälnverket för råvatten (brun, TOC ca 7-12 mg L⁻¹), efter sandfilter (blå) och efter kolfilter (grå) samt utgående dricksvatten (violet) alla med TOC runt ca 4 mg L⁻¹. Den vertikala linjen vid 254 indikerar våglängden som används för att beräkna SUVA, den horisontella linjen runt 1,5 [m⁻¹] anger ett rimligt referensvärde för absorbans där felmarginalen för precisionen snabbt kan stiga över 20%.

3.4.1 Mätprincip

Provet filtreras enligt ovan och sparas till analys. Provet värms upp till labbtemperatur (20-22°C) i ett vattenbad eller under ett mörkt skydd under natten. Under hanteringen av kyvetten bär man nitril pulverfria engångshandskar för att skydda ytan mot fettfläckar. Analyskyvetten används för att först bestämma blank värdet med MQ vatten. Därefter sköljs den en gång med prov. Kyvettens sidor rengörs därefter med fint tyg och eventuella

luftbubblor avlägsnas genom att slå försiktig på utsidan av kyvetten. Resultat registreras med spektrofotometer (Figur 3.4) över det önskade våglängdsområdet. Kyvetten sköljs därefter två gånger med MQ vatten och sparas till nästa mätning. Som standard används 20 mg L^{-1} K-Phtalat ($A = 0,154 \text{ m}^{-1}$) och som analyseras minst en gång per dag och vid långa serier efter vart tionde prov. Detta möjliggör en analys av instrumentdrift som kan uppstå när lampan värms upp mer än vanligt.



Figur 3.4

Avantes spektrofotometer med justerbar cell till vänster. Detta instrument tillåter att mäta i ett våglängdsområde mellan 210-1000 nm. Inom detta våglängdsområde kan man vid behov även beräkna nitratkoncentrationer.

3.5 Spectro::lyser

Spectro::lyser är en bärbar och sänkbar UV- eller UV-Vis-spektrofotometer med cirka 0,6 m längd och 44 mm diameter (Spectro::lyser, s::can Messtechnik GmbH, Österrike [1]) för spektroskopiska mätningar med hög upplösning. Olika typer av Spectro::lyser finns tillgängliga, som skiljer sig åt i spektral bandbredd, antingen 200-400 nm (UV) eller 200-735 nm (UV-Vis), och längden av strålgången för mätcellen (100 mm, 35 mm, 10 mm eller 5 mm). UV-sonden har en högre spektral upplösning än UV-VIS-sonden, vilket enligt företaget förbättrar separation av nitrat- och nitritabsorptionstopparna. Instrumentet möjliggör mätning av optiskt aktiva substanser så som nitrat, nitrit, bensen, toluen, xylén, ozon, fenol etc. då deras fingeravtryck (spektralkurva) är känt. Efter kalibrering kan surrogatparametrar för UV₂₅₄, TOC och turbiditet tas fram (TSS_{eq} , COD_{eq} , $Färg_{eq}$, TOC_{eq} och DOC_{eq}). (Langergraber et al. 2003) beskriver den underliggande tekniken och vilka multivariata metoder (PLS) som kan användas för att ta fram olika parametrar. Dessa metoder är inte tillgängliga för användaren men däremot kan användaren skapa egna funktioner som består av en kombination av olika våglängder. Utan kalibrering så beräknar instrumentet surrogatparametrar som baseras på en stor databas ("global kalibrering"). Efter installationen kan instrumentet kalibreras mot platsspecifika värden ("lokal kalibrering"). Surrogatvärden efter lokal kalibrering ger oftast avsevärt bättre precision och noggrannhet (se nedan).

3.5.1 Mätprincip

Spectro::lyser bestämmer signalen via dubbla ljusstrålar från en Xenon-lampa - en som passerar genom provet och en som används som referens - och detekteras sedan med en 256 pixel array-detektor. Längden för strålgången för varje sond är fast men det är möjligt att placera en separat insats i cellen för att minska längden som ljusstrålen behöver för att gå igenom provet: 100 mm är lämplig för dricksvatten, 35 mm och mestadels 10 mm används för ytvatten, medan 5 mm förekommer i applikationer för avloppsvatten eller vid ovanligt höga TOC halter ($10\text{-}50 \text{ mg L}^{-1}$). Absorbans mätningar har högst precision vid en absorbans av 0,7 [m^{-1}], dvs när hälften av ljuset passerat instrumentet. Ett prov med $SUVA = 3,5$ och en halt av DOC av 20 mg L^{-1} ger ett absorbans värde av 0,7 vid 254 nm varför en kyvett längd av 10 mm lämpar sig bäst. Mätningar med absorbans högre än 2 [m^{-1}] och lägre än 0,02 [m^{-1}] ska undvikas då felet i båda fallen blir onödigt högt (>15%). Eftersom absorbans av humusämnen sjunker med en faktor av runt 10

mellan 254 nm till 420 nm så sjunker precision med högre våglängd. Baserad på vilken våglängd som är av störst intresse bestäms val av kyvett längden. I miljöer där vatten inte innehåller partiklar så innebär längre strålgång en högre känslighet. Resultaten anges i Abs [m^{-1}].

3.5.2 Absorbanskorrektion

Förutom beräkningen av surrogatparametrar som dokumenteras i parameterfiler (*.par) så producerar spectro::lyser även tidsserier av absorbansspektra (fingeravtrycksfiler *.fp) där en tidsmarkering samt absorbansvärden för alla våglängder sparas (Tabell 3.3). Filerna (ca 1-2 Mbyte) sparas separat som funktion av tid antingen internt eller på en extern styrenhet (microstation con::cube) där resultat kan visas. Företaget erbjuder ett stort antal olika metoder för kalibrering, databehandling eller larmfunktioner. Eftersom algoritmerna är interna och inte offentligt tillgängliga för vidare analys så valde vi inom detta projekt att ta fram egna rutiner och algoritmer som är fritt tillgängliga (se nedan).

beteckning	datakälla	beskrivning
Spectro::lyser		
UV255	*.par	Obehandlad rådata
UV255 _t	*.fp	Internbehandlad signal för ofiltrerad UV254
UV255 _f	*.fp	Internbehandlad signal för filtrerad UV254
Python		
UV255 _{bc}	*.dat	Externbehandlad signal för UV254 (korrektion av baslinjen)
UV255 _{bc (med)}	*.dat	Externbehandlad signal för UV254 (medianfilter)

Tabell 3.3

Lista över absorbans-signal som kan erhållas av spectro::lyser (exempel UV254) samt derivat-data både från sensorn (spectro::lyser) och inom detta projekt (Python).

3.5.3 Hantering i fält

Figur 3.5 visar genomströmningsbehållaren av rostfritt stål där spectro::lyser är installerad för att skyddas från yttre ljus och helt nedsänkt i bubbelfritt vatten. I de äldre instrumenten måste intervall för loggningen anpassas efter det tillgängliga lagringsutrymmet. Till exempel valdes en provfrekvens i intervallet 2-15 min i våra studier. Användaren måste också bestämma frekvensen för automatiserad rengöring med tryckluft (~ 1 s rengöring var tredje timme) och fastställa en procedur för manuell rengöring (varje vecka - varje månad), beroende på vattnets grumlighet. Företaget erbjuder också möjligheten att köpa en flödescell utrustad med borstar. Systemet med borstar ska helst bara användas i partikelfria miljöer för att undvika att optiken skadas under borstningen.

Som det nämndes ovan är en lokal kalibrering med hjälp av information från laboratorieanalys av prover att föredra framför en global kalibrering. Vid kalibreringen är det viktigt att vara noggrann med att skriva ner provtagningstiden samt den tid som rapporteras på displayen för spectro::lyser. Detta möjliggör att kunna förskjuta signalen vid analys av data (se även nedan).

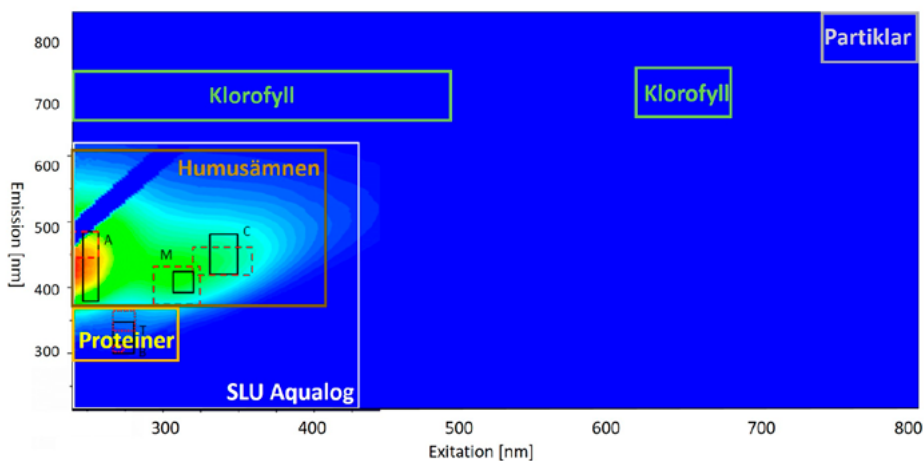


Figur 3.5

Spectro::lyser sond i en ljus-skyddad genomströmnings-behållare i rostfritt stål som mäter absorbansspektra efter kolfilter i en av Norrvattens pilotanläggningar.

3.6 AQUALOG

Fluorescens (<https://sv.wikipedia.org/wiki/Fluorescens>) är en mätmetodik där man utnyttjar att olika molekylgrupper i en förening kan absorbera ljus och tillfälligt nå ett högre energitillstånd. När molekylgrupperna återgår till sin vanliga energinivå utsänds fotoner med mindre energi (längre våglängd) än det inkommande ljuset. Kombinationen av inkommande ljus (så kallad excitation) och utgående ljus (så kallad emission) tillsammans med ljusets intensitet kan användas i begränsad omfattning för en kvantifiering och huvudsakligen för en karakterisering av naturligt organiskt material i vatten. Både excitation och emission sker vid en specifik våglängd. Fluorescensstudier utförs mestadels på aromatiska organiska föreningar på grund av deras oparade elektronstruktur i kolringar som finns i humusämnen i olika former. Föreningar som förutom att absorbera ljus - "kromoforer" – även exciterar ljus heter "fluoroforer". Fluorescensspektroskopi kan ge information om molekylstorlek, aromaticitet eller alifatiska egenskaper, vilket ökar vår förståelse för den kemiska sammansättningen av NOM. Mer om denna metod och praktiska tillämpningar går att läsa i (Murphy et al. 2013) (Lavonen et al. 2015) och (McKnight et al. 2001). Nedan anges ett typiskt spektrum samt en lista över tre viktiga optiska parametrar (Fluorescens index).



Figur 3.6

Excitations (250-800 nm) - Emissions (250-800 nm) plot samt indikation av viktiga områden för olika substanser i vatten (proteiner, humusämnen, klorofyll och partiklar) samt specifika signaler inom området för humusämnen (A, M och C) och proteiner (T,B) som används för att identifiera olika parametrar. I detta projekt användes en äldre Aqualog uppsättning som har ett mindre mätområde (vitmarkerat område SLU Aqualog) än de nyare instrumenten.

3.6.1 Fluorescensindex

Fluorescensindex beräknas genom att utvärdera intensiteten hos EEM-spektra vid vissa specifika våglängdsområden (McKnight et al. 2001, Parlanti et al. 2000) (Zsolnay et al. 1999) för excitation (Ex) och emission (Em). Tre index (HIX, β : α , FI) som har använts mycket i litteraturen beskrivas nedan (Tabell 3.4).

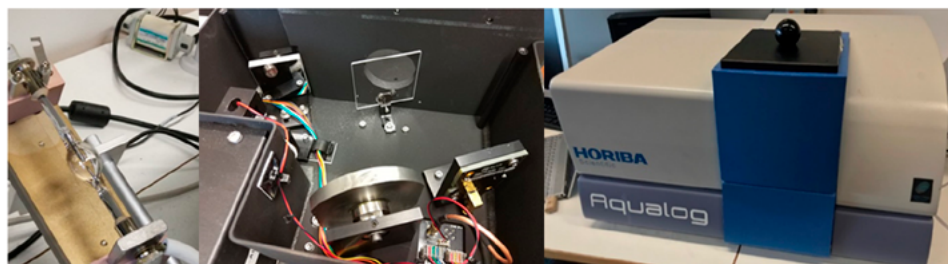
Fluorescens index	Ex (nm)	Em (nm)	Beskrivning
HIX	254	$\frac{(435-480)}{(300-345)+(435-480)}$	Mått på andel humussubstanser. Lägre H:C I DOM som leder till en förskjutning mot det röda våglängdsområdet.
$\beta:\alpha$	310	$\frac{380/(\max I)}{(420-435)}$	Skattning för ålder av DOM där β står för andel yngre och α för andel äldre respektive mera humifierat DOM
FI	370	$\frac{470}{520}$	Mått på källa av DOM: Mikrobiell för FI=1.8 (extracellulär utsöndring och urlakade ämnen från bakterier eller alger) eller på det andra extremvärdet av terrestert ursprung för FI=1.2 (Terrester källa från marken eller växtdelar).

3.6.2 Mätprincip

Hantering av kyvetterna följer beskrivningen ovan. Instrumentdrift över längre tid bestäms via en stängd kyvett (referenskyvett) som innehåller rent vatten. Analyskyvetten används för att först bestämma blankvärdet av MQ vatten. Därefter sköljs den en gång med prov. Eftersom fluorescenssignalen mäts med en vinkel av 90 grader så ska kyvetten vara ren på minst tre sidor. Kyvetten rengörs därefter med fint tyg från alla sidor och eventuella luftbubblor avlägsnas genom att slå försiktig på utsidan av kyvetten. I detta projekt har prover mätts manuellt eller så användes en provväxlare som sköljer med MQ vatten mellan proverna.

Tabell 3.4

Information om våglängdsområde för excitation (Ex) samt Emission (Em) som används för beräkning av fluorescensindex HIX, $\beta:\alpha$ och FI samt en kortare beskrivning hur index kan tolkas.



Figur 3.7

Foto av Aqualoggens lamp (till vänster), optik (mitten) och utsidan av instrumentet i manuellt läge (dvs inte kopplad till provväxlare) (höger).

3.7 EXO2-sonde (YSI)

EXO2-sonden från YSI är ett multi-parameterinstrument [2] med sju kanaler. Det innebär att den kan utrustas med sju sensorer för elektrokemiska, optiska eller fysiska analyser. Den sond som nyttjats i denna studie var utrustad med sex sensorer; en kombinerad glaselektrod för pH-mätning samt ORP (oxidation/reduktionspotential), en kombinerad konduktivitetselektrod (ledningsförmåga) och termistor för temperaturmätning, en elektrod för syrgasmätning, en optisk sensor för fluorescensmätning (fDOM = fluorescerande DOM), en optisk sensor för mätning av turbiditet och slutligen en optisk sensor för mätning av klorofyll och pigment från blågrönalger (Tabell 3.5). I den sista kanalen (nummer 7) kopplades en rengöringsmodul som rengör de optiska sensorerna samt konduktivitets- och temperatursensorn. Anordning av de olika sensorerna ska följa instruktionerna enligt handboken. I vissa fall utfördes mätningarna med sonden ihopkopplad med EXO2 handheld (se Figur 3.8 nedan i mitten) som är en handhållen enhet vilken tillåter övervakning av mätresultat i realtid. Beroende på inställningar lagras registrerade data antingen i sondens internminne eller i den handhållna enheten. Med den handhållna enheten tillkommer också möjligheten att registrera GPS-koordinater samt att övervaka vilket djup sensorn befinner sig på i djupprofilen i realtid.



Figur 3.8

Närbild av elektroderna med bortskruvat elektrodskydd (till vänster) och EXO handheld (till höger).

Parameter	Enhet	Analys
Temperatur	°C	Termometer
Ledningsförmåga ^{#1}	mS cm ⁻¹ @25 °C	Elektrod
pH		Elektrod
Klorofyll	mg L ⁻¹	Fluorescens
Blågrönalger (BGA)	mg L ⁻¹	Fluorescens
fDOM ^{#2}	mg L ⁻¹	Fluorescens
Syrgashalt	mg L ⁻¹	Fluorescens
Turbiditet ^{#3}	FNU	Fluorescens
Tryck	hPa	Sond

^{#1} Även salinitet, mätvärden finns tillgängligt som rå värden och som temperaturkorrigerade värden

^{#2} DOC [mg L⁻¹], A254 [m⁻¹]

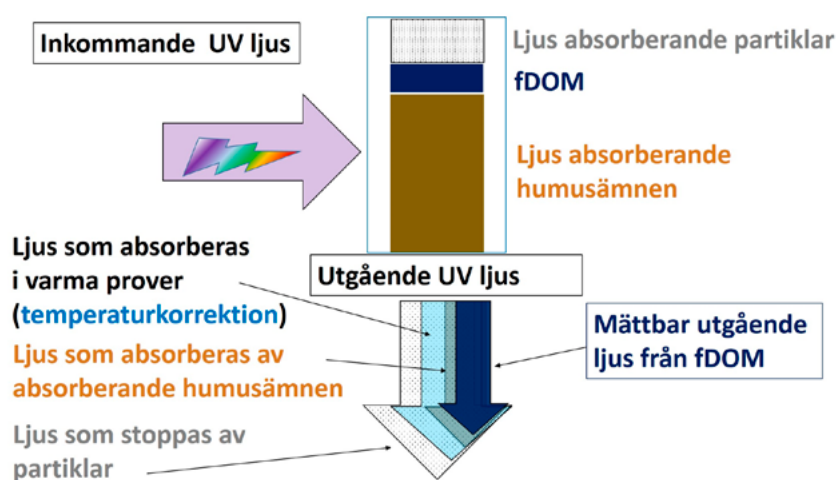
^{#3} Suspenderat material [mg L⁻¹]

Tabell 3.5

Översikt av parametrar som bestäms med sonden samt sådana som beräknas baserat på analysresultat.

3.7.1 Mätprincip

De optiska elektroderna (Fluorescens enligt Tabell 3.5) påverkas av temperatur och ämnen som absorberar (humusämnen) eller reflekterar ljus (mineraliska partiklar) som det visas nedan (Figur 3.9). Vid kalibrering av turbiditet och syrgas sker denna korrektion automatiskt. För de andra parametrarna (Klorofyll, BGA och fDOM) måste signalen korrigeras i efterhand (se texten nedan).



Figur 3.9

Schema som visar hur inkommande UV-ljus påverkas av temperatur, närvaro av partiklar och självabsorption. Det utgående ljuset som är det som sensorn registrerar måste korrigeras för skillnader i temperatur, närvaro av partiklar, och närvaro av humusämnen för att kunna extrahera signal av fluorescerande ämnen som finns i vattenprovet. Det är den korrigerade signalen som sedan korreleras till löst halt DOC eller A254.

3.7.2 FDOM korrektion

Tryckmätare, turbiditet, konduktivitet, pH, fluorescens samt syrgashalt påverkas av den omgivande vattenmassans temperatur. Samtliga av dessa parametrar korrigeras för temperatur mot konduktivitet/temperatursensorns temperatur förutom turbiditet som korrigeras mot den inbyggda referenstermistorn i sonden.

Fluorescensmätningarna påverkas dessutom av antal partiklar i vattenfasen (Downing et al. 2012). Därför genomfördes optiska analyser av absorbans på filtrerade prover där resultaten används till att korrigera mätningarna från sensorn i ett tidigare projekt (Hoffmeister et al. 2020). Fluorescensmätningen påverkas dessutom av temperatur och halten lösta ämnen i vattnet (Kothawala et al. 2014). Ljusstrålen som skickas ut av sonden kan absorberas av både partikulära och lösta ämnen i vattnet. Dessa effekter ökar med stigande temperatur med runt 1,2% per grad. Följande korrektionsfunktioner, som tagits fram i Hoffmeister (2017), användes i denna rapport:

$$fDOM_{Temp} = fDOM + fDOM * (0,012 * Temp) \quad \text{ekvation 1}$$

$$fDOM_{Turb_temp} = fDOM_{Temp} / (0,7225 * EXP(-0,004687 * Turb) + 0,3041 * EXP(-0,0003624 * Turb)) \quad \text{ekvation 2}$$

$$fDOM_{IFE_Turb_temp} = (((0,2508 * Abs_{254}) / 100) * fDOM_{Turb_temp}) + fDOM_{Turb_temp} \quad \text{ekvation 3}$$

I de ovanstående ekvationerna ingår ett antal variabler som kan leda till slumpvisa fel. Därför gjordes en skattning i form av en Monte-Carlo analys där det övergripande felet som kan uppstå (temperatur, absorbans, turbiditet) skattades som i bilaga A. Antaganden för Monte Carlo-simulering (baserat på 10 000 slumpvisa iterationer) är att fDOM rådata varierar i medel med 3%, temperatur med 5%, turbiditet med 100% samt att UV254 varierar med 50%. Den orangea linjen (höger Y-axel) beskriver det skattade felet för fDOM_{corr} om 99% resp 95% (blå linje). Skattningsfelet ökar från 8 till 11% respektive från 7 till 9%. Felen domineras i båda fallen av turbiditet. Beräkningarna är i enlighet med det verkliga skattade felet som dokumenteras i bilaga B. Bestämningar av fDOM_{corr} har ett mätfel mellan 2-10% beroende på vattenkvalitet. Höga fel uppträder i vatten med hög partikelhalt och hög osäkerhet i UV254 medan låga fel kan uppnås i vatten som har låg partikelhalt och där värden för UV254 är kända från tidigare erfarenheter. Det resulterande felet redovisas i bilaga A och beskriver ca. 99% osäkerhetsintervall för skattad fDOM.

3.7.3 Kalibrering och Internstandard

Sonden kalibreras vid behov men helst 2 gånger per år med ett antal standardlösningar under kontrollerade förhållanden i laboratoriet enligt beskrivningar i EXO-manualen (Tabell 3.6). För klorofyll och pigment från BGA valdes en Rhodaminstandard som kalibreringslösning. För fDOM användes en Quininsulfatlösning av känd halt. Denna lösning är sur och ska inte vara i kontakt med elektroden för länge.

Parameter	Enhet	Kalibrering
Temperatur	°C	Termometer
Ledningsförmåga ^{#1}	mS cm ^{#1} @25 °C	Standardlösning
pH		2 standardlösningar (pH ^{#4} och pH ^{#7})
Klorofyll	mg L ⁻¹	Rhodamine ^{#4}
BGA	mg L ⁻¹	Rhodamine
fDOM ^{#2}	mg L ⁻¹	Quininsulfatlösning
Syrgashalt	mg L ⁻¹	Mättad syrgaslösning
Turbiditet ^{#3}	FNU	Standardlösning
Tryck	hPa	Ingen kalibrering

^{#1} Salinitet

^{#2} DOC [mg L⁻¹], A254 [m⁻¹]

^{#3} Suspenderad material [mg L⁻¹]

^{#4} <https://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine>

Tabell 3.6

Översikt över vilka kalibreringar som ska utföras innan sonden kan användas.

Under senare delen av projektet togs det fram en internstandard som kan användas för att jämföra olika sonder eller för att verifiera driften av sonden. Standarden består av en blandning av Coca-Cola, Rhodamin, Natriumbikarbonat och lerpartiklar. Standarden blandas från i förväg förberedda stamlösningar. Den exakta proceduren är beskriven i bilagan.

3.7.4 Hantering i fält

På plats i fält registreras provlokal och datum i ett provtagningsprotokoll. Den yttre skyddskroppen monteras av från sonden varefter den nedsänks i vattnet för att tempereras 2-3 min innan provtagning startar. Sonden är fortfarande skyddad genom det inre plastskyddet.

Sondens mätintervall kan ändras från korta (t.ex. 5 s) till långa intervall (t.ex. 30 min) och mäta i upp till fyra veckor autonomt utan extern strömförsörjning. Långa mätserier riskerar att gå förlorade om batterinivån är låg (< 4,5 V) eller om sonden används i kalla områden. I detta projekt undvek vi att ha sonden ute i mer än tre veckor i rad utan att ladda ner data emellan. Olika mätprogram kan sparas ned med olika namn så som namn för olika provplatser. Rengöringsintervall för borsten anpassas efter hur belastat vattnet är. Borsten ska bytas ut om det visar sig att det har fastnat partiklar i den som riskerar att skada elektroderna.

4 Databehandling

Data som användes i denna studie behandlades med tre EXCEL®, JMP® och PYTHON®. Analysdata från externa laboranalyser levererades i form av excelfiler. Där gjordes enkla statistiska beräkningar och översiktsplottar. Data från spectro::lyser laddades ner i form av textfiler som sedan kopplades ihop med Python skript (se texten nedan). Data från EXO2-sensorn laddades ner med KorEXO mjukvaran. Mjukvaran skapar *.csv filer som kan läses in både i EXCEL och JMP. JMP som är en kommersiell mjukvara, tillåter att göra både enkla och mera avancerade statistiska analyser t.ex. principal komponentanalys (PCA och PLS), analyser via neuronala nätverk och är mera användarvänlig än EXCEL. I JMP kan enstaka datapunkter lätt exkluderas från plottar eller analyser samt färgläggas eller kodas. Data från olika källor kan lätt kopplas ihop via unika provkoder eller tid och klippas isär efter olika kriterier. Detta underlättar analys av mönster och utstickare avsevärt. JMP har också bra möjligheter att grafiskt presentera data. Inom projektet har datafiler med upp till 1,2 Gbyte data kunnat hanteras i JMP.

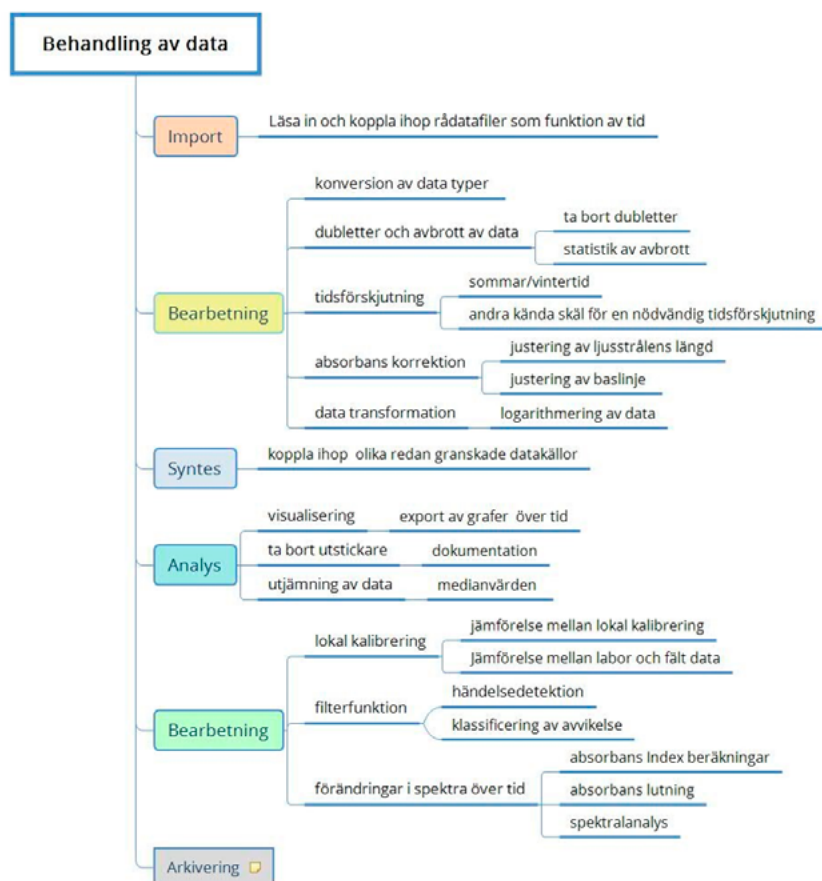
Den fritt tillgängliga mjukvaran för programmering Python [3] har mycket stor potential för både datainläsning, grafisk framställning och avancerad dataanalys. Eftersom programmet har använts i stor uträkning så beskrivs detta i ett eget kapitel längre ned.

4.1 Databehandling med Python

I detta projekt användes främst plattformen Jupyter Notebook [4] som är en webbaserad editor för mjukvaran Python. Både skript och datafiler hanteras av samma system och möjliggör att både läsa och programmera skript. Eftersom mjukvaran är open source finns det ett mycket stort bibliotek av olika skript fritt tillgängligt på nätet.

Data som läses in i Python ska helst vara av *.txt eller komma separerad form *.csv. En stor andel av analysarbetet utgörs av att läsa in och granska datan. När data har exporterats skapas en unik dataram, som är en typ av matris, som sedan kan rensas från dubletter och andra värden som beskrivs nedan.

Under projektets gång har det tagits fram ett stort antal skript som underlättar databehandlingen (Figur 4.1). Hela bibliotek av skript finns tillgängligt på GITHUB [5] och beskrivs i ett vetenskapligt arbete (Cascone 2021). Data kan normaliseras på den optiska längden - Spectro::lyser gör det automatiskt - och medianen för ett valt våglängdsområde kan subtraheras för att ta hänsyn till en instrumentell baslinjedrift eller spridning på grund av partiklar, eftersom proverna inte är filtrerade. Exempel på detta redovisas nedan. Data kan transformeras, kopplas ihop med andra data, visualiseras och ett antal numeriska beräkningar så som log anpassningar genomförs. I senare delen av rapporten visas en del praktiska tillämpningar från de olika delprojekten.



Figur 4.1

Schema över olika steg för databehandling.

4.2 Utmaningar och lärdomar

Det har visat sig att inläsning av data, samt "tvättning" dvs borttagning av felaktiga värden, felaktiga koder, systematiska fel i tidsskalor etc. kan vara mycket mödosamt. Det är därför ytterst viktigt att indata följer samma struktur samt att det finns bra anteckningar (loggbok) över avvikelseperioder. Kända exempel på utmaningar är felaktiga variabelnamn (stora och små bokstäver, blanksteg etc.), förekomst och därav hantering av okända händelser, byte sommar-vintertid samt utmaningar med tidsinställningar allmänt (dvs med vilket tidsintervall signalen loggas olika instrument och hur dessa data sedan läggs ihop), bortfall av data, effekt av filtrerade och ofiltrerade prover, instrument-drift samt effekt och förekomst av kalibreringar av olika parametrar över tid.

4.3 Rekommendationer för branschen

Följande punkter ska beaktas när stora datamängder från olika datakällor ska samlas in:

- Protokoll
 - Alla förändringar av inställningar, rengöring av instrument, kalibreringar, avvikelse av drift, provtagningar ska dokumenteras med samma eller högre tidsupplösning som instrumentet loggar data.
- Variabelnamn och provplatser
 - Variabelnamn och provbeteckningar ska vara entydiga och systematiska.

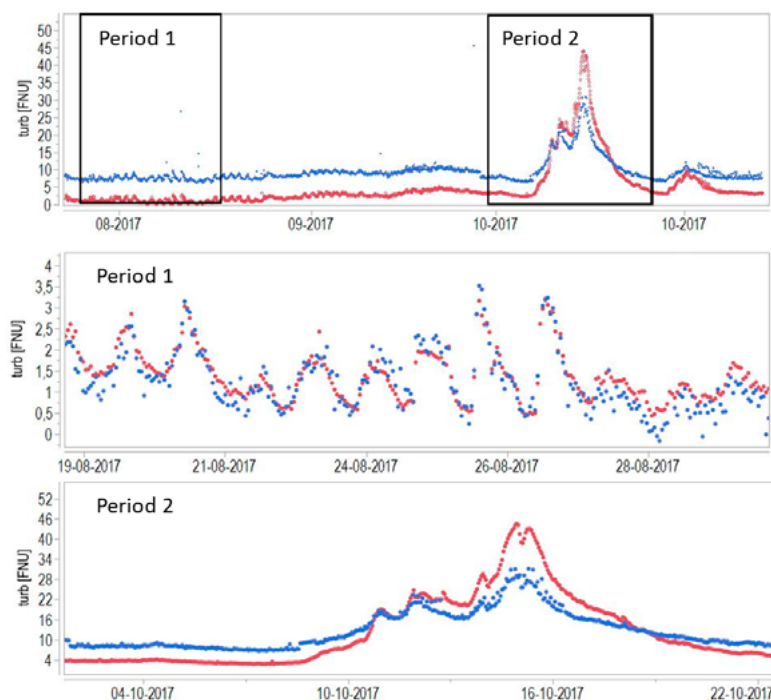
-
- Tidsintervall
 - Tidsintervallerna av data som registreras ska vara valda i förhållande av de förväntade signalförändringar som ska studeras, helst två gånger så ofta som resultaten förväntas ändra sig signifikant över tid. Olika instrument ska så långt det går synkroniseras i tiden för att öka antal valideringspunkter mellan instrument.
 - Utjämning av signaler
 - Signaler kan lätt utjämnas i efterhand med olika frekvens. Detta möjliggör att filtrera icke relevanta spikar ur data. Om kapaciteten av datamängden som ska sparas inte är en utmaning så är det alltid fördelaktigt att registrera fler signaler över tid än som egentligen behövs.
 - Post-kalibrering
 - Alla data kan efterbehandlas med olika metoder om det finns in-situ kalibreringar eller referens prover tillgängliga. T ex. så kan drift av pH elektrod över tid som oftast är den som driver mest beräknas i efterhand.
 - Hantering av utstickare
 - Båda sönerna har visat förekomst av stora variationer över tid som orsakas främst av partiklar i vatten. Automatisk hantering av utstickare genom utjämning eller filter av rimliga max-min värden kan ge bra datakvalitet om det också finns ett bra protokoll där kända avvikelser har noterats.

5 Datakvalitet

Uppmätta halter av TOC och DOC inom projektet varierade mellan 2-30 [mg L⁻¹] och för absorbans mellan 3-40 [m⁻¹]. För bestämning av absorbans användes ett stort antal olika instrument och olika labb vilket ökar risken av systematiska skillnader och skillnader i slumpvisa fel. Detektion av små skillnader i TOC, DOC och absorbans över tid och rum eller över ett processteg förutsätter en kvalitetskontroll över tid. Nedan rapporteras hur detta hanterades under projektets gång.

Uppmätta halter av turbiditet varierade mellan 0-30 [FNU] och det användes tre olika typer av instrument. Turbiditet mättes i labb, med en kalibrerad EXO2 sonder och via spectro::lyser (Turb_{eq}). Nedan jämförs olika mätmetoder. Turbiditetssensorn i EXO2 kan kalibreras med en tvåpunktskalibrering upp till 1000 FNU. I detta projekt valde vi att kalibrera med blank och 100 FNU, ibland med blank och 10 FNU. Spectro::lyser har en inbyggd global kalibrering för turbiditet.

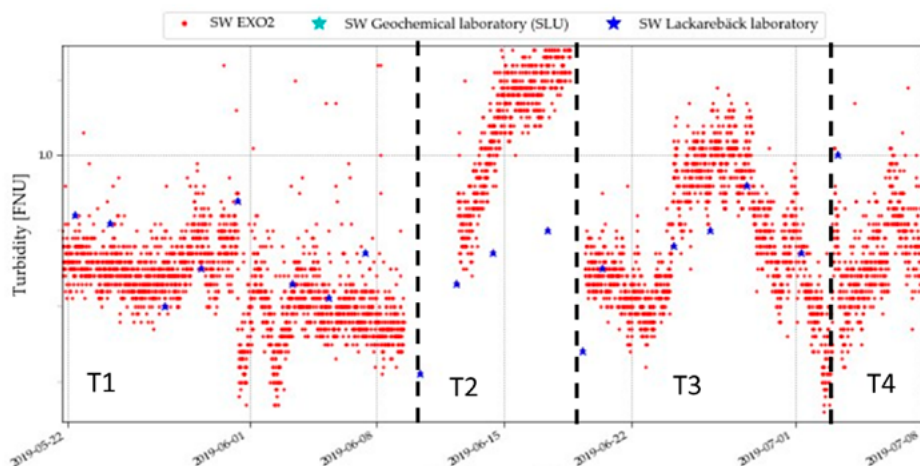
5.1 Reproducerbarhet och precision av turbiditet



Figur 5.1

Jämförelse mellan uppmätt (EXO2) och skattad turbiditet via spectro::lyser (via global kalibrering o) i Fyrisån för hela perioden (upptill) och två kortare perioder med högre upplösning där den systematiska skillnaden i period 1 av 6.5 FNU har korrigerats för (i mitten) och i period 2 utan korrektion (nedtill).

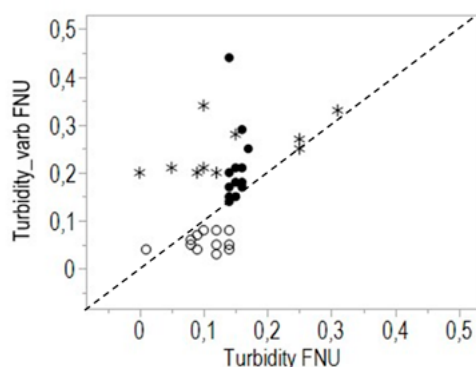
Den globala kalibreringen gav en systematisk skillnad av turbiditet av ca. 6,5 FNU som lätt kan kalibreras i efterhand (postkalibrering). Resultaten visar också att båda instrumenten lyckas registrera små systematiska variationer av turbiditet (ca. 0,3 FNU) över tid. Den slumpvisa spridningen av mätvärden från EXO2 sonden är lägre än för spectro::lyser. Under senare perioden i oktober är skillnaderna mellan de två instrumenten inte längre linjär. Vi har ingen slutgiltig förklaring för de uppmätta skillnaderna. Möjligen så ändrades strömningsförhållandena i flödescellen eller partikelsammansättningen när flödet ökade efter de kraftiga höstregnen. Det är känt att partikelstorleksfördelning påverkar ljusspridningen vilket bör kunna påverka spectro::lyser.



Figur 5.2

Tidsserie av turbiditet i dekantat uppmätt med EXO2 och i Lackarebäckserien med Kretslopp och vatten. De horisontala gröna streckade linjerna anger de fyra perioderna (T1-T4) under vilka elektroder på sonden byttes ut.

Mätserier av turbiditet med fyra olika elektroder (T1-T4) på samma sond visar att EXO2 mäter exakt inom 0,2 FNU och även urskiljer mindre förändringar (0,4 FNU) av turbiditet i processvatten efter en noggrann kalibrering av elektroden. Elektroder som har en felaktig kalibrering (T2) visar på möjliga systematiska fel. Den större slumpvisa variationen av signalen i processvatten (ca 0,2 FNU) jämfört med naturligt vatten (0,05 FNU) orsakas möjligen av mindre stabila förhållanden i vattenflöde i processen.

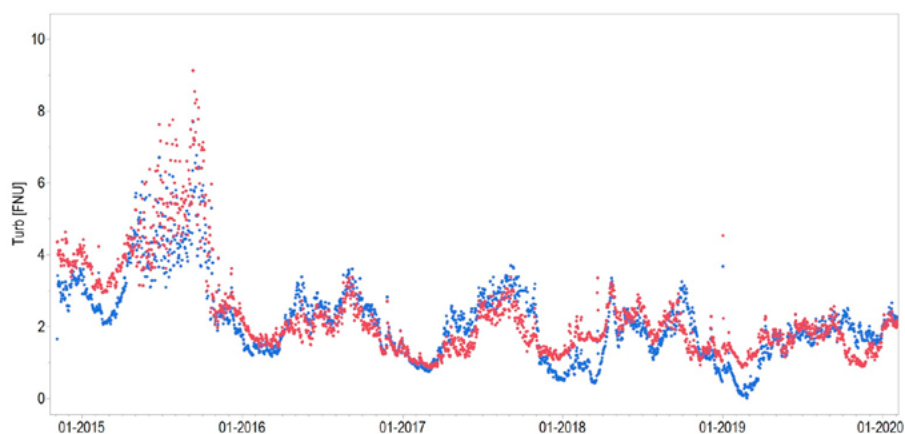


Figur 5.3

Jämförelse mellan spectro::lyser skattad $turb_{eq}$ och turb från labb för råvatten (●), efter sandfiltrat (★) och i permeat efter ultrafilter (■).

Skillnader mellan de labbaserade värdena och $turb_{eq}$ via spectro::lyser i området under 1 FNU är förmodligen mest orsakat av slumpvisa fel då analys noggrannheten är låg i båda fallen.

Långa serier av jämförelse mellan mätningar av turbiditet och skattningar via spectro::lyser finns att tillgå på Görvälnverket. Nedan redogörs resultat för dataserien mellan 2015-2019.



Figur 5.4

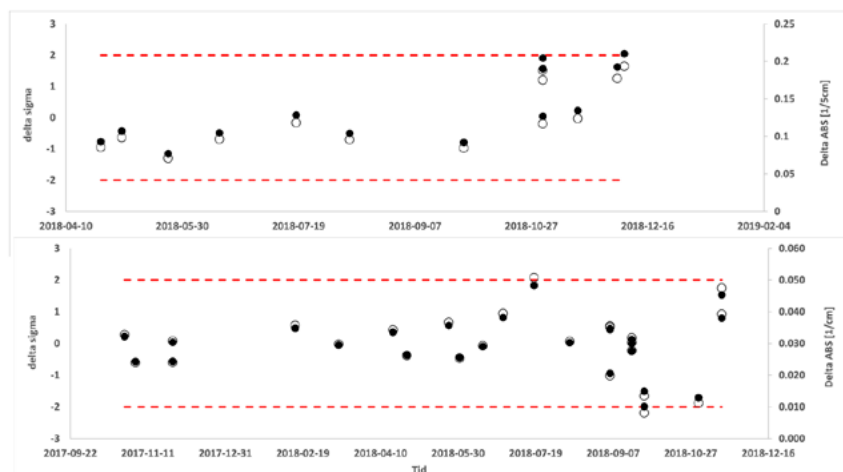
Jämförelse mellan resultat för turbiditet från en Hach turbiditetsmätare (x-axel) och spectro::lyser turb_{eq} (y-axel) för intaget av Görvälnverket för hela serien mellan 2015-2019.

Överensstämmelse är överlag bra med ett medelfel av runt 0,4 FNU (Figur 5.4). Under vissa år framstår systematiska skillnader av ca 1 FNU under vintertid. Den goda överensstämmelsen vid de höga värdena antyder att spectro::lyser kan användas för att detektera högre värden (FNU > 5) med bra analys noggrannhet. Under delar av året påverkas sambanden vilket syns i data för 2015. Som ovan är detta möjligen förorsakad av en förändrad sammansättning av partiklar. En mera utförlig beskrivning finns i ett annat kapitel längre ner.

5.2 Reproducerbarhet och precision av absorbansmätningar

5.2.1 Internstandard (K-Phtalat)

Absorbansanalyser på SLU följdes upp med en internstandard över tid. Syftet med uppföljningen av en intern standard är att få en skattning av storleksordningen av slumpvisa fel och systematiska avvikelseperioder. Analysresultat över ett år med samma typ av K-Phtalat-standard (lösningen sparades upp till 2 månader i kyl) redovisas både för en 1cm (Aqualog) samt en 5cm (Avantes) kyvett nedan.



Figur 5.5

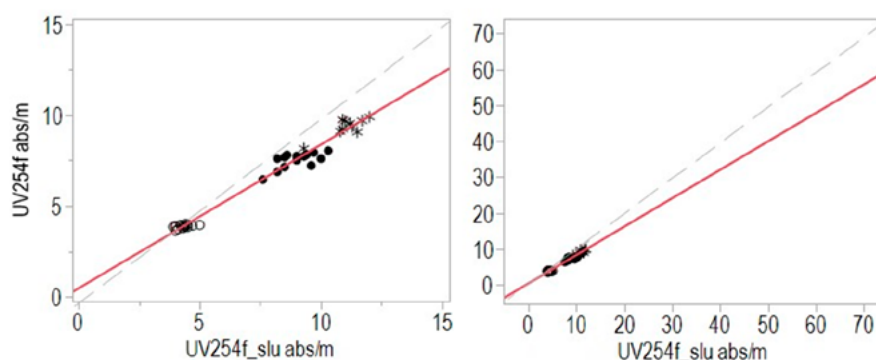
Tidsserier av upprepade mätningar av internstandard K-Phtalat (10 mg L⁻¹) över tid uppmätt i 1 cm (n=23) (underst i figuren) och 5 cm (n=13) kyvett på SLU (överst i figuren). De vita cirkelarna anger avvikelse i absorbans i antal standardavvikelser (sigma) från medel och de svarta cirkelarna anger den absoluta skillnaden i absorbans i varje kyvett. De streckade linjerna visar standardfel 2 sigma.

Alla 36 mätningar föll inom ett standard fel av 2 sigma av medelvärdet. Mätvärden efter oktober 2018 har en tendens att ligga högre i 5cm kyvetten (nedre figur ovan) medan det går att observera att spridningen ökar i 1cm kyvetten under samma period. Det är oklart vad som orsakade denna försämring av mätkvaliteten. Resultaten från de två

första perioderna visar att det går att mäta inom ett sigma av den förväntade signalen. Medianvärde från tre olika instrument för samma referensprov låg på en absorbans av $17,4 \pm 0,6 \text{ M}^{-1}$ (i.e. ca 3% RSD). Medianvärden mellan de två olika kyvetterna är inte signifikant skilda åt med $17,3 \pm 0,9 \text{ RSD } 5.4\% [5\text{cm}^{-1}]$ och $17,6 \pm 0,9 \text{ RSD } 5.1\% [1\text{cm}^{-1}]$. Har man tillgång till en 5cm kyvett så är mätningen i den längre kyvetten att föredra. Baserat på ovanstående resultat bedöms det att absorbans av K-Phtalat internstandard bör kunna ligga inom $0,9 \text{ m}^{-1}$ av medianvärdet ($16,5\text{--}18,3 \text{ m}^{-1}$) samt att felsökning bör undersökas om den ligger mer än $1,8 \text{ m}^{-1}$ utanför medianvärdet. ($< 15,6 \text{ m}^{-1}$ eller $> 19,2 \text{ m}^{-1}$). Den högsta precisionen av absorbans mätningar (bättre än 0,5%) kan uppnås vid absorbansvärden där hälften av ljuset absorberas, vilket ligger på $0,7 [1\text{cm}^{-1}]$ eller $3,5 [5\text{cm}^{-1}]$. Val av absorbans i vårt projekt bestämdes av absorbansvärden som var relevanta för projektet. Förfarandet integrerar alla möjliga felkällor så som fel blankvärde som orsakas av förorenat destillerat vatten, oren kyvett som orsakas av fel hantering, orena spolslangar i autosamlern (Aqualog) och fel i tillverkning av standarden som orsakas av fel invägning eller spädning. Finns det ett behov för noggrannare mätningar med fel $< 0,9 \text{ m}^{-1}$ så bör man överväga att öka antal replikatmätningar samt att utföra jämförelse mellan olika labb enligt de procedurer som genomförs av ackrediterade labb. Även mätningar med olika kyvetter för standarden och separata kyvetter för prover med låg absorbans (t.ex. $A < 5 \text{ m}^{-1}$) och hög absorbans (t.ex. $A > 20 \text{ m}^{-1}$) eller utspädning av prover bör kunna öka noggrannheten ytterligare.

5.2.2 Systematiska skillnader i absorbans (Varberg och Gästrike Vatten)

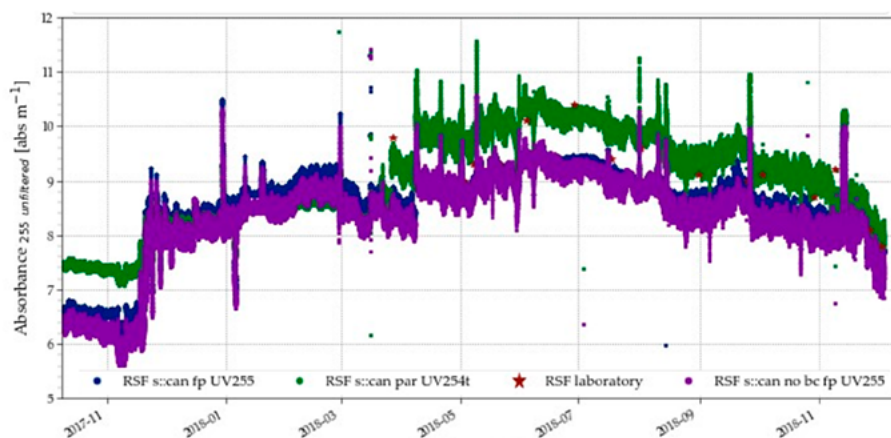
Under studien i Varberg och Gävle fanns det en möjlighet att jämföra resultat från upp till tre olika lab (Vivab AB, SLU och ett kommersiellt lab), spectro::lyser samt att studera effekten av filtrerade prover.



Figur 5.6

Jämförelse mellan uppmätt filtrerad absorbans UV254 i labb uppmätt av SLU mot spectro::lyser beräknad UV254 för tre olika typer av prover (■ UF, ● SF och * RAW) på två olika skalor. $UV254f \text{ abs/m} = 0.469 \pm 0.110 + 0.791 \pm 0.013 * UV254f_{slu} \text{ abs/m}$.

Enligt analysen så finns det en systematisk avvikelse mellan absorbansvärden från labb respektive spectro::lyser (Figur 5.6). Inga skillnader förekom för prover från permeatet (UF). Skillnader för proverna från sandfiltret (SF) och råvattnet (RAW) är dock tydliga. I nästan alla studier har spectro::lyser visat lägre värden än labb baserade värden. Skillnader kan orsakas av olika blank som används för att nollställa instrumentet eller av tillskott av UV absorbans från filterpapper. Vi har inte kunnat fastställa den underliggande orsaken. Resultaten visar dock att dessa skillnader kan vara så stora som 10 % vilket är betydande när värdena ska ingå i en process för kravställning av prestanda av en anläggning.



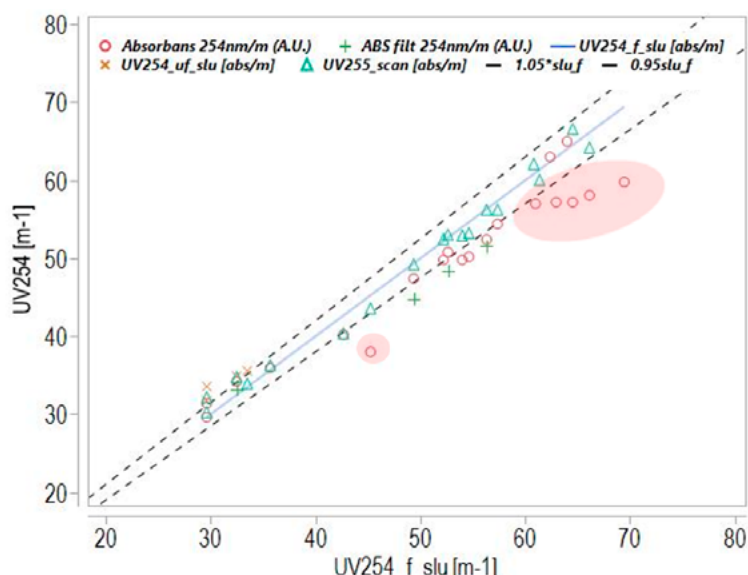
Figur 5.7

Tidsserie av UV254 för fyra olika parametrar från spectro::lyser för UV255 i prov från sandfilter (RSF) från vänster till höger: RSFs::can fp UV255 (●) [Rådata spectro], RSFs::can par UV254t (●) [Behandlad data spectro], RSF Laboratory (★) [Lab] samt RSF s::can no bc fp UV255 (●) [baselinje justerad Rådata spectro].

Systematiska skillnader har också kunnat observeras vid en jämförelse av mätvärden som har korrigerats för en förhöjd baslinje vid en högre våglängd. I denna procedur antas att hela absorbansspektrat kan skiftas så att absorbansen blir nollställd vid en bestämd våglängd. Nollställningen ska göras när antagandet kan göras att inga partiklar finns i vattnet.

Jämförelse mellan analyser från olika labb samt filtrerade och ofiltrerade prover ges nedan (Figur 5.8). Som det nämndes ovan så kan ofiltrerad absorbans påverkas av POC. I studien i Gävle så förkom mellan 1-9% av det organiska kolet som POC, i median 5% (n=23). Detta värde togs som en rimlig skattning för hur mycket absorbans det i genomsnitt borde skilja sig mellan filtrerade och ofiltrerade prover. I figuren nedan redovisas ett antal absorbans analyser som funktion av labb baserad filtrerad absorbans (UV254_f_sl_u [abs/m⁻¹]). Enligt förväntan ovan bör de ofiltrerade värdena sammanfalla med den övre streckade linjen (1,05*UV254_f_sl_u) medan värden under 1:1 linjen (blå linje i) bör vara orsakad av slumpvisa eller systematiska fel. Ett mindre antal ofiltrerade labbvärden (UV254_uf_sl_u [m⁻¹]) ligger som förväntat ca 5% över de filtrerade värdena. Spectro::lyser ofiltrerade uppmätta U254 (UV255_scan [m⁻¹]) ligger slumpvis fördelade inom 3% av de filtrerade labb baserade värdena för UV254 (UV254_f_sl_u [m⁻¹]). Ett större antal ofiltrerade prover (Absorbans 254nm (AU)) ligger i medel 5% under och för fem av tillfällena mellan 8-16% under de filtrerade labb baserade värden för UV254 (UV254_f_sl_u [m⁻¹]).

Resultaten antyder att fältmätningar via spectro::lyser bör kunna vara inom 5% av ett labbaserat värde. Slumpvisa skillnader och även systematiska fel av upp till 5% kan inte uteslutas. Vi har ingen rimlig förklaring varför det ändå förekom avvikelse av mer än 8% i fyra av proverna (röd markerade i Figur 5.8). Eftersom proverna inte urskiljer sig i SUVA (4,0±0,15) från de andra proverna under samma period så är det rimligt att anta att större delen av det observerade systematiska felet ligger hos det andra labbet. Resultaten visar att en internkontroll måste genomföras för att kunna få så stor precision som möjligt.

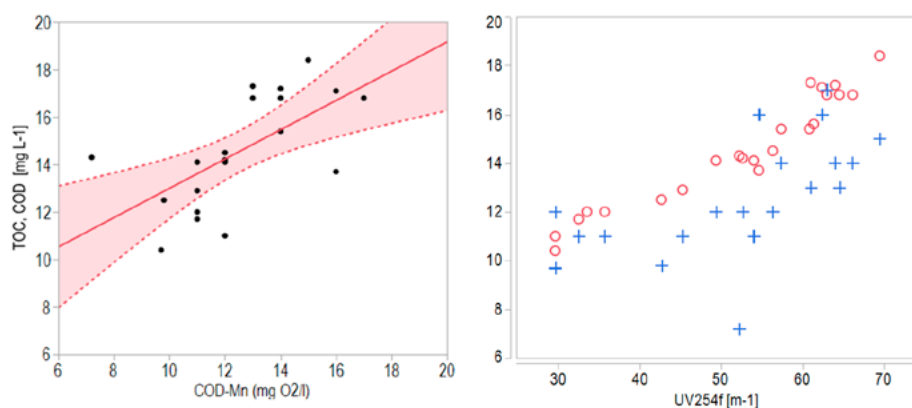


Figur 5.8

Jämförelse mellan olika absorbansmätningar från både filtrerade, ofiltrerade och från resultat från spectro:lyser från studien i Gavleån. Det rödmarkerade området signalerar avvikelse som är större än det förväntade felet av 5%.

5.3 Reproducerbarhet och precision av mätningar av halten organiskt kol

De allra flesta jämförelser mellan bestämningar av halten organiskt kol föreligger för COD_{Mn} och TOC. Eftersom det redan är känt att precisionen för COD_{Mn} är sämre valdes det bara ut ett exempel. Resultat av ett fåtal mätningar som genomfördes i två olika labb redovisas nedan.

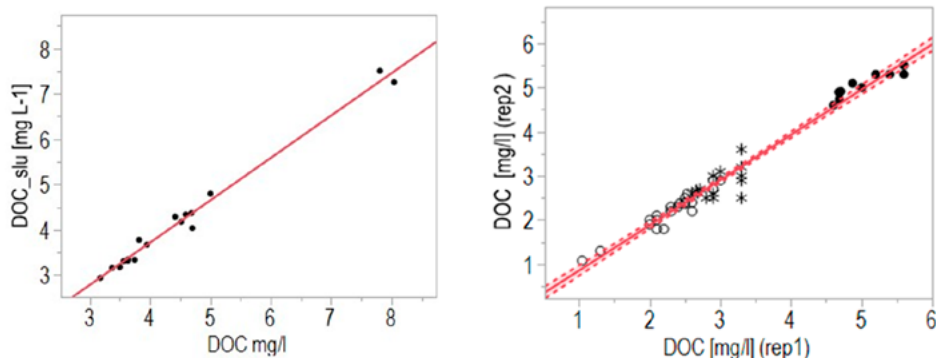


Figur 5.9

Samband mellan uppmätt halt COD_{Mn} och TOC som erhöles är $TOC [mg L^{-1}] = 6,83 + 0,617 * COD_{Mn} [mg O_2 L^{-1}]$; $rmse = 1,9 [mg L^{-1}]$ (till vänster) och till höger samband mellan UV254_f och TOC (○) respektive COD_{Mn} (+). Den rödstreckade linjen och området som befinner sig inom det rödmarkerade området beskriver median-osäkerheten av skattningen av regressionslinjen. I dessa grafer ligger alltid ett antal punkter utanför eftersom det individuella felet är större än medianfelet. Samma typ av figur används i alla regressionsplottar framöver.

Precisionen av skattade samband mellan TOC och COD_{Mn} är förhållandevis låg ($rmse = 1,9 mg L^{-1}$). I figuren till höger framgår att samband mellan UV254 och COD_{Mn} är mycket sämre än mellan UV254 och TOC (Figur 5.9).

Jämförelse av filtrerade prover mellan SLU och labbet hos Norrvatten visar en god överensstämmelse mellan dessa två labb (Figur 5.10). I denna jämförelse av prover från permeat av ultrafilter säkerställs att möjliga effekter av partikulärt kol i de två olika instrumenten (Shimadzu VPN och Jena Analytik) kan elimineras. DOC kan analyseras med ett skattat medelfel av mindre än $0,2 mg L^{-1}$.



Figur 5.10

Samband mellan uppmätt halt DOC via Jena Analytik instrument (Norrvatten = NV) och DOC via Shimadzu VPN (SLU) för prover från pilotförsök med ultrafilter ger följande samband: $\text{DOC (SLU) mg/l} = -0,013 \pm 0,13 + 0,933 \pm 0,027 \cdot \text{DOC}_{\text{NV}} [\text{mg L}^{-1}]$, $\text{rmse} = 0,14 [\text{mg L}^{-1}]$. (till vänster). Replikat mätningar (R1 och R2) av prover och (till höger) ger följande samband mellan proverna: $\text{DOC(R2)} = -0,165 + 1,02 \cdot \text{DOC(R1)}$ samt ett $\text{rmse} = 0,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Replikat mätningar av prover som kom in på labbet samma dag visar på ungefär samma precision ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$).

5.4 Reproducerbarhet och precision av fDOM-mätningar

Ett antal olika tester och mätningar presenteras nedan som dokumenterar precisionen av fDOM-mätningar via EXO2.

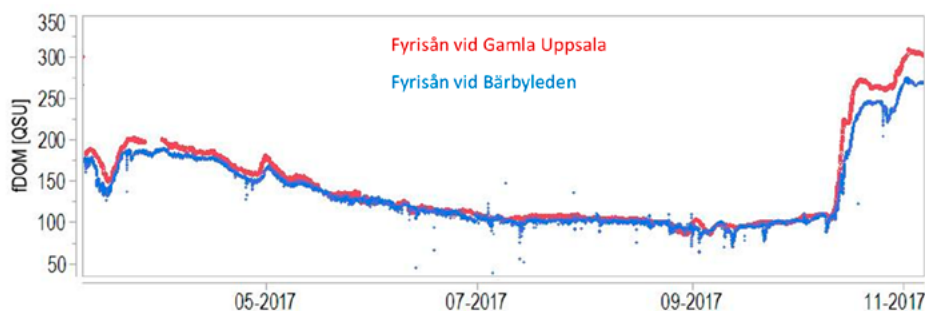
Provplats	EXO18 (S1) [QSU]	EXO14 (S2,1) [QSU]	EXO14 (S2,2) [QSU]	F1	F2	ΔfDOM [QSU]
Råvatten efter Mikrosil	49,2	54,1	53,7	0,99	0,91	4,9
Råvatten före Mikrosil	49,9	53,4	54,0	1,01	0,93	3,5
Efter SED (linje2)	25,3	27,2	27,4	1,01	0,93	1,9
Flotation (linje 1)	25,3	27,2	27,7	1,02	0,93	1,9
Efter SF	23,8	25,4	25,5	1,01	0,94	1,6
Efter KOL	23,7	25,3	25,3	1,00	0,94	1,6
Efter UV	24,0	25,6	25,6	1,00	0,94	1,6
Dricksvatten	25,7	27,6	27,5	1,00	0,93	1,9

Repetitionsmätningen gav i genomsnitt bara 1% fel och max 2% skillnad mellan instrumenten. Detta resultat är mycket lovande och antyder att fDOM värden som kan erhållas har en högre precision än DOC mätningar. Skillnader mellan sönerna (ΔfDOM) är större och beror på olika kalibreringskurvor vid fDOM kalibreringen.

Ett annat exempel för den höga precisionen och repeterbarheten av fDOM mätningar som kan uppnås kommer från en jämförelse av två olika sensorer som placerades på två olika ställen i Fyrisån. Skillnader mellan dessa två sonder kan orsakas av faktiska skillnader i vattenkemin och skillnader i kalibrering av sönerna. Ändå så kan vi konstatera att signalen skiljer sig mindre än 5% under större delen av tidsperioden.

Tabell 5.1

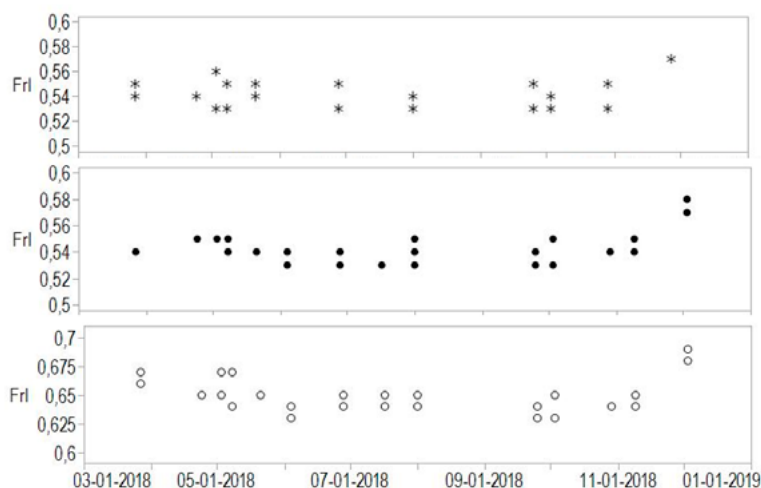
Resultat från fDOM-bestämmningar [QSU enheter] efter olika beredningssteg på Görvälnverket (NV) med två identiska sensorer (EXO18 och EXO14) och en repetitionsmätning med sensor EXO14 inom en timme. Förhållandet (F1) mellan repetitionsmätningar av samma sond (EXO14) och mellan olika (EXO14 och EXO18) sonder (F2) samt differens av fDOM mellan de två sönerna. Alla fDOM värden har korregerats för eventuella skillnader i temperatur, absorbans och turbiditet.



Figur 5.11

Tidsserie av fDOM från två olika EXO2-sonder som mäter vatten från Fyrisån från platser som ligger ca. 2 km från varandra.

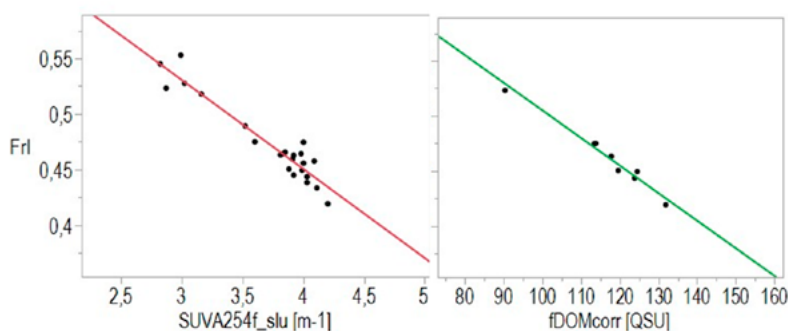
Inom projektet genomfördes även ett större antal bestämningar av fluorescence indices. Som det beskrevs ovan så kan dessa användas för att karakterisera egenskaper hos det organiska materialet (McKnight et al. 2001). I studien Varberg följde vi upp mätningar som gjordes tidigare (Keucken et al. 2017). Denna gång så bestämdes indices även för olika integrationstider under ett flertal tillfällen. Resultat redovisas nedan för freshness index (FrI) för alla tre undersökta vatten (råvatten i Neden, efter sandfilter och efter permeat av UF). Resultat visar att de optiska egenskaperna hos det organiska materialet var mycket stabila både i rå- och processvatten. Analysfel för FrI ligger runt 0,01 enheter i medel.



Figur 5.12

Tidsserie av freshness index (FrI) som bestäms via fluorescensmätningar från tre olika vatten från ovan: Neden, sandfilterfiltrat och permeat under perioden januari 2018 till januari 2019.

Mätningar från labbaserade mätvärden kan jämföras både med andra labbaserade värden (UV_{254}) och fältbaserade värden av fluorescerande organiskt kol ($fDOM_{corr}$). Korrelationsanalys bekräftar att fluorescensbaserade mätningar är mycket noggranna och att en precision av 0.01 kan uppnås även i fält.

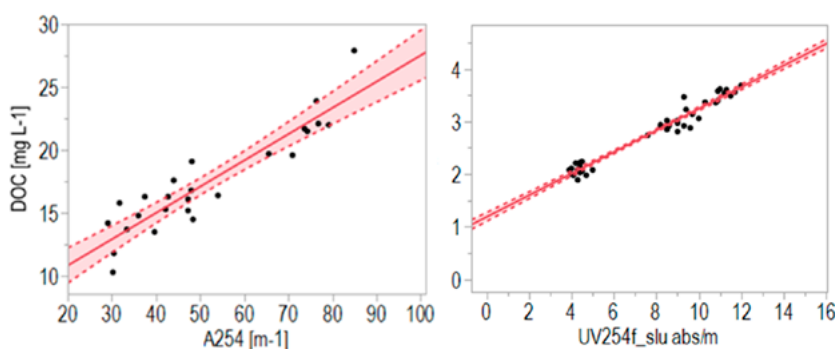


Figur 5.13

Samband mellan Frl och UV254 är $Frl = 0,771 - 0,0801 \cdot SUVA254f_slv [m^{-1}]$; $rmse = 0,01$ samt samband mellan Frl och fDOMcorr är $Frl = 0,756 - 0,00251 \cdot fDOMcorr [QSU]$; $rmse = 0,005$.

5.5 Reproducerbarhet och precision av TOC-skattningar

Ett stort antal olika samband togs fram mellan absorbans och TOC eller DOC. Studien från Varberg och Uppsala presenteras nedan, de andra sambanden kan hittas i appendix.

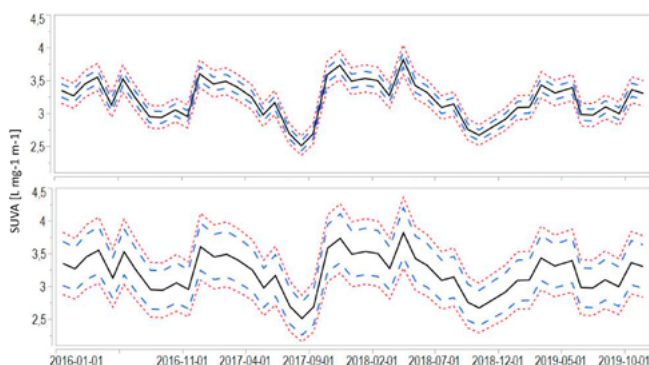


Figur 5.14

Samband mellan DOC och absorbans $DOC [mg L^{-1}] = 6,67 + 0,209 \cdot A254 [m^{-1}]$; $rmse = 1,64 [mg L^{-1}]$ för prover från Fyrisån (till vänster) och från Varberg $DOC [mg L^{-1}] = 1,19 + 0,206 \cdot UV254f_slv [m^{-1}]$; $rmse = 0,13 [mg L^{-1}]$ (till höger).

5.6 Reproducerbarhet och precision av SUVA

Baserad på ovanstående skattningar av olika typer av fel för både UV254 och DOC så kan man beräkna rimliga skattningar för analysfel för SUVA som kan orsakas av de underliggande felen för DOC och UV254. En sådan analys genomfördes för Gavleån för två olika antaganden för analysfel med dataunderlaget från miljöövervakningen.



Figur 5.15

Beräknad SUVA och fel-skattning en (---) eller två sigma (---) runt det beräknade värdet för SUVA (---) under antaganden att analysfel för TOC är runt 3% ($0,5 [mg L^{-1}]$) samt 5% för UV ($0,25 m^{-1}$) eller med ett analysfel för TOC av 10% ($1,4 [mg L^{-1}]$) och ett fel för UV av 10 % ($0,5 m^{-1}$) (nedan).

Resultaten visar att mycket noggranna analyser krävs för både DOC (0,5 mg L⁻¹ eller bättre) och A₂₅₄ (0,25 m⁻¹ eller bättre) för att kunna se signifikanta skillnader i SUVA och för att därmed kunna bedöma den faktiska fällbarheten av DOC i vattnet.

5.7 Utmaningar och lärdomar

Två typer av sonder har utvärderats inom projektet. Båda sonder har för- och nackdelar som dokumenteras i tabellen nedan.

Tabell 5.2

Jämförelse ^{#1} mellan EXO2 och spectro::lyser ^{#2}.

	EXO2	Spectro::lyser
hantering	(+) batteridrivnen	(-) fast strömförsörjning
	(+) enkel installation	
	(+) uppkoppling Wlan	(-) kräver extra infolåda
	(+) automatisk rengöring	(-) kräver lufttryck eller borstsystem
	(+) någorlunda robust	(++) mycket robust
	(+) stor utrymme för intern datalagring	
	(+) extern modul kan köpas till	
	(+) kan lätt flyttas till fler mätplatser	(-) fast placering
	(-) måste om kalibreras efter 6 månader	(+) stabil långtidssignal
data behandling	(+) enkel nedladdning	(-) små data filer kräver efterbehandling
	(-) separat kalibrering	(+) blankkalibrering
	(+) kan rustas upp med andra sonder	
	(-) kräver efterbehandling	(+) data behandlas internt
	(+) algoritmer kan anpassas	(-) algoritmer inte tillgängliga
signalkvalitet	(-) selektiv mot en viss typ av DOC	(+) mera robust mot variationer i karaktär av DOC
	(+) hög precision	(++) mycket hög precision
	(-) störs av hög turbiditet (> 10 FNU)	(-) störs av hög turbiditet (> 10 FNU)
placering	mobilt	fast

^{#1} Modifierad efter Hoffmeister et al 2019

^{#2} denna tabell utgår ifrån att man bara har köpt sonden och inte dataövervakningssystemet.

5.8 Rekommendationer för branschen

Följande punkter ska beaktas när DOC och absorbans ska mätas:

- **Internstandard**

Internstandard ska användas för att kontrollera instrumentdrift och som jämförelse mellan olika lab. Under projektet användes kaliumftalat (20 mg L⁻¹) för absorbans och EDTA (10 mg L⁻¹) för DOC.

- **Precision**

Precisionen för absorbans som kan uppnås för A₂₅₄ är ca 0,2-0,4 [m⁻¹] för en mätning samma dag och 0,5-0,9 [m⁻¹] samma vecka. Absoluta skillnader bör hålla sig under 1 [m⁻¹] och under 5% skillnad mellan olika labb. För ofiltrerade prover kan större avvikelse förekomma. Precisionen för en DOC mätning bedöms kunna ligga runt 0,2 (0,1) [mg L⁻¹] för en mätning med Shimadzu (Jena Analytik) samma dag och 0,4 (0,2) [mg L⁻¹] samma vecka om provet sparas mörkt och kallt. Absoluta skillnader bör kunna hållas under 0,5 [mg L⁻¹] och helst inom 5% skillnad mellan olika lab. Högre precision kan erhållas med LC-OCD metod. För ofiltrerade prover (TOC) kan större avvikelse förekomma.

Följande punkter ska beaktas när optiska sensorer används:

- **Val av sensor**

Båda typer av sensorer har stora för- och nackdelar. Vid en fast placering inomhus och i ett läge där bara värden av partikelhalt och humus är av intresse bedöms spectro::lyser vara det bättre alternativet. Ska instrumentet användas för att följa upp flera olika parametrar på olika ställen inom eller utanför verket så är EXO2 det bättre valet.

- **Kalibrering, drift och rengöring**

Båda sensorer ha bra möjlighet för automatisk rengöring med antingen borste eller tryckluft. Inom ett intervall av två till tre veckor bör sensorerna kontrolleras och vid behov rengöras. Spectro::lyser bör kalibreras lokalt med ett stort antal prover som beskriver hela mätområdet. Under dessa förhållanden så har spectro::lyser sonden visat sig kunna ge mycket stabila värden under mycket lång tid (> 5 år).

EXO2 sonden kan mäta helt autonomt upp till 4 veckor beroende på inställningar av mätintervall. Sondens bör kalibreras två gånger per år. Elektroden som bestämmer pH är minst stabil av alla och bör bytas en gång per år.

- **Placering**

Sensorerna ska placeras på representativa ställen där det kan uteslutas att stora partiklar (träbitar, mindre stenar etc.) eller luftbubblor kan skada sonda eller störa mätningarna. Placering i områden med stabila temperaturer är att föredra. För båda sensorerna gäller att en hög precision (< 2%) bara kan uppnås i processvatten som har genomgått ett filtersteg.

Följande punkter ska beaktas när stora datamängder från olika datakällor ska samlas in:

- **Protokoll**

Alla förändringar av inställningar, rengöring av instrument, kalibreringar, avvikelser av drift, provtagningar ska dokumenteras med samma eller högre tidsupplösning som instrumentet loggar data.

- **Tidsintervall**

Loggning av data med korta intervaller (< 2 min) kan ge utmaningar med batteritiden för EXO2 och skapar dessutom stora datafiler. Korta tidsintervaller kommer att leda till kortare livslängd av sonda. Det kan noteras att äldre spectro::lyser skriver över gammal data efter en viss tid. I de flesta fallen har ett tidsintervall av 5-15 minuter visat sig vara tillräckligt. Finns det inga begränsningar med batteritid eller tillgång till data så är det att föredra att korta ner intervallet (1-2 minuter) i vatten med hög partikelhalt. När EXO2 sonden har använts för att mäta profiler i sjöar användes tidsintervaller av 5 sekunder. De flesta EXO2 elektroderna behöver dock stabiliseras minst 1-2 minuter innan de ger en representativ signal. Elektroden som mäter ledningsförmåga är den bästa indikatorn för signifikanta förändringar i vattenkvalitet.

- **Utvärdering**

Vid analys av kortare tidsintervaller kan EXCEL användas. Datahantering av rådata är tidskrävande utan tillgång till speciella rutiner. Under projektets gång har det tagits fram ett stort underlag av automatiserade datahanteringssteg (se ovan). Med hjälp av dessa kan även externa data kopplas till sonddata och därefter utvärderas. En viss vana av programmeringskunskap krävs dock för hantering av skripten. Skripten är lätta att återanvända om det inte genomförs ändringar i variabelnamn. Under projektet har mycket stora datamängder (> 1Gbyte) kunnat hanteras.

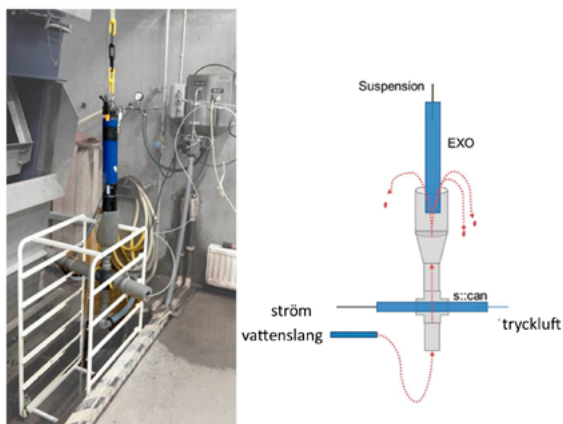
6 Utvalda resultat från fallstudier av användningsområden för sensorer

6.1 Råvattenövervakning

6.1.1 Rinnande vatten

Uppsala Vatten (Fyrisån)

Två sensorer, EXO2 och spectro::lyser installerades inomhus vid intaget för infiltrationsanläggningen av Uppsalaåsen. Vattnet för sensorerna är ett delflöde som kommer in via en slang. För att undvika att få felaktiga värden för partikelhalt, så valde vi att etablera ett och samma konstanta flöde genom sensorerna. För att kunna följa signalerna från båda sensorerna byggdes en ställning med avloppsrör av PVC som tillät vattnet att flöda genom båda instrument underifrån. EXO2 fixerades från taket ("Suspension" i Figur 6.1). Trycket av det inkommande vattnet från den trycksatta slangen (Figur 6.1) reglerades vid inloppet så att det uppstod ett jämnt flöde genom hela konstruktionen och ut genom en HDPE flaska som satt högst upp. På bilden nedan till högersidan syns en plastslang (Figur 6.1) som leder in tryckluft för automatisk rengöring av spectro::lysern. Kompressorn för tryckluft (oljefri !) och spectro::lyser kräver strömförsörjning. Spectro::lysern som användes i denna studie hade en optiks längd av 0,5 cm som är väl anpassad för de höga TOC halterna i Fyrisån ($10\text{--}35\text{ m L}^{-1}$). Flödeskonstruktionen kan tas isär vid ett par ställen så att spectro::lyser kunde rengöras med en mjuk tandborste som avlägsnar utfällningar som kan ha bildats under längre perioder. Under ett fåtal tillfällen uppstod det tryckskillnader när pumphastigheten varierades vilket ledde till stopp under ett fåtal dagar. Kan trycket vid inflödet hållas konstant så bedöms att instrumenten kan vara igång autonomt under 2 veckor utan problem.

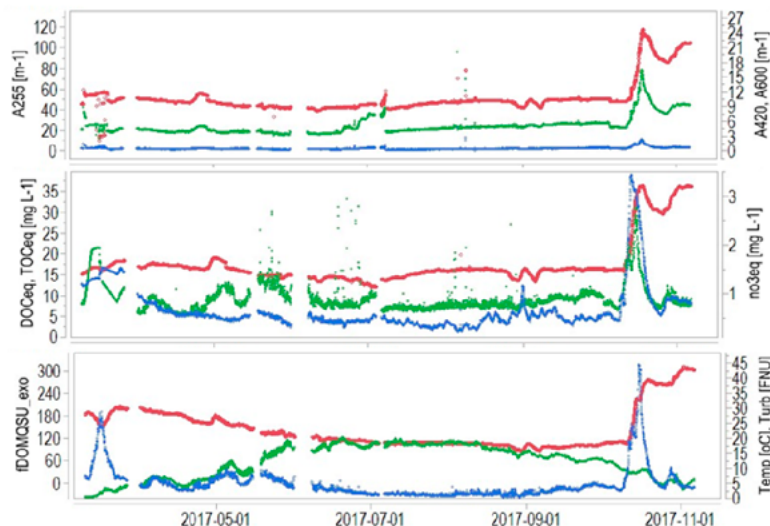


Figur 6.1

Foto av flödeskonstruktion för en simultan bestämning av vattenegenskaper med både EXO2 och spectro::lyser (till vänster) och ett schema av vattenflöde och anslutningar av tryckluft och ström till spectro::lyser (till höger).

Under studien som pågick mellan slutet av mars 2017 och november 2017 genomfördes även ett stort antal av mätningar på labb för att beskriva effekter av temperatur, partikelhalt och UV absorptions. De resulterande ekvationerna för signalkorrektion beskrevs högre upp i texten (ekvation 1-3). Detaljer av försöken är beskrivna i (Hoffmeister et al. 2020) samt i det tillhörande mastersarbetet (Hoffmeister 2017). Data för både EXO2 och spectro::lyser lästes ut varannan vecka, varefter spectro::lyser rengjordes. När detta projekt genomfördes hade vi inte tillgång till Pythonskript. Databehandlingen av spectro::lyser data genomfördes bara i början mödosamt med Excel. EXO2 sensorn och

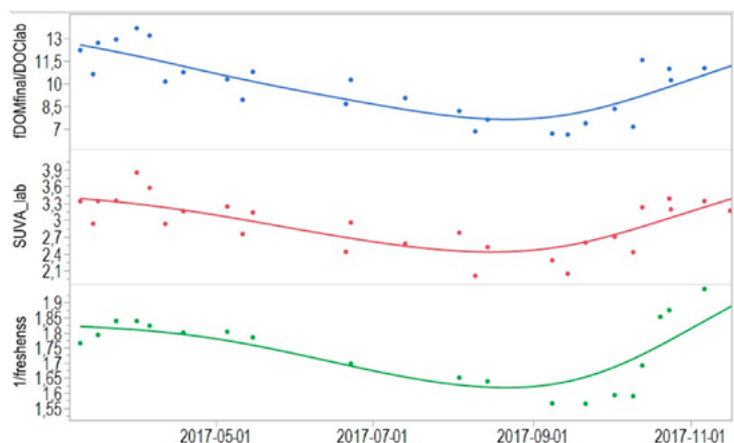
spectro::lyser programmerades för att ta upp signaler varje 15e minut. Nedan redovisas ett antal rådata från båda sonderna för all data. Den komprimerade datafilen för just denna serie är ca 150Mbyte stor. Eftersom hantering av så stora filer är en stor utmaning med EXCEL rekommenderas det att använda annan programvara så som JMP, Python eller Matlab.



Figur 6.2

Tidsserie av olika rådata från spectro::lyser (A255 ●, A420 ●, A600 ●; ovan samt DOCeq ●, TOCeq ●, NO3eq ● nedanför) och EXO2 (fDOM ●, temperatur ● och turbiditet ● längst ner)

Mätperioden karakteriserades av en mindre kraftig vårflood i början av perioden som är synlig i figuren ovan längst till vänster, följt av en ovanligt torr sommar med låga flöden samt en mycket regnig höst som gav en stor flödestopp i slutet av oktober. Vid 19 olika tillfällen togs det vattenprov för DOC, TOC, absorbans och fluorescens. I figuren nedan ser man en samstämmig bild av ett antal olika optiska parameter.

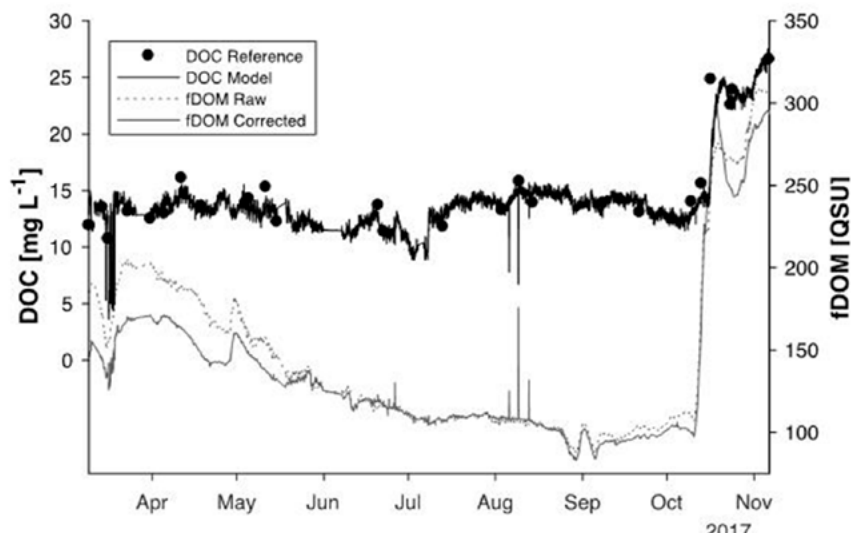


Figur 6.3

Tidsserie av fDOMcorr/DOClab, SUVALab och 1/Freshness index över tid. Linjerna är en smoothing anpassad trendlinje som visar hur de olika parametrarna samvarierar.

Parametern $fDOM_{corr}/DOC_{lab}$ är ett mått på andelen fluorescerande ämnen per mängd löst kol. I områden där egenskaperna av det organiska materialet är stabila ändras inte detta förhållande. I Fyrisån förkom dock rätt så stora skillnader under året. Detta avspeglas både i SUVA värdet och i parametern freshness index (FrI). Dessa värden användes för att kalibrera två olika modeller för DOC, en baserad på EXO2 och en annan på absorbansdata från spectro::lyser. De exakta detaljerna är beskrivna i Hoffmeister et al. (2020). Resultat av modelleringen visas nedan. DOC modeller som baseras på absorbans

och använder sig av flera våglängder är mera robusta över tid. I denna serie kunde den naturligt observerade variationen av DOC i Fyrisån av 10-29 mg L⁻¹ predikteras med ett fel av 1,3 mg L⁻¹ när modellen baserades på spectro::lyser data medan den fDOM baserade modellen bara åstadkom en felmarginal av 2,5 mg L⁻¹. Utesluter man värden med SUVA under 3 så är den fDOM baserade modellen lika noggrann.



Figur 6.4

Tidsserie av fDOM både rå- och korrigerade data samt modellerad DOC baserad på spectro::lyser data och uppmätt DOC över tid. Data från Hoffmeister et al 2020.

Faktor	a [mg L ⁻¹]	b [mg QSU ⁻¹]	rmse [mg L ⁻¹]	n
Fyrisån (Hoffmeister et al 2020)	5,43+/- 1,22	0,0639 +/- 0.007	2,50	19
Fyrisån (Hoffmeister et al 2020) #	1,95+/- 1,39	0,0968 +/- 0.007	1,32	12

SUVA > 3

Både EXO och spectro::lyser bedöms vara tillräckligt bra instrument för att kunna användas som varningssystem för hög halt organiskt kol och hög partikelhalt i rinnande vatten. Föreligger det kunskap om stora variationer av egenskaperna av det organiska materialet så ger spectro::lyser mer noggranna värden. Fördelen med EXO2 är att den lätt kan flyttas och att den kan mäta autonomt ovanför och nedanför vattenytan utan extern strömförsörjning och utan att det finns risk för fouling på de olika elektroderna.

Systematiska skillnader i beräknad turbiditet mellan olika sensorer förekom av olika anledningar men den kan lätt justeras för i efterhand. Vi tolkar detta som att precisionen är bättre än 0,5 FNU (Figur 5.1).

En stor del av projektet ägnades åt utvärdering av sensorerna och hantering av data. Kunskaper och lärdomar togs vidare i de efterföljande projekten. Under projektet togs det även fram korrektionsfunktioner som sedan kom till användning i alla andra projekt.

Efter projektets slut monterades ställningen bort. Online mätvärden finns ändå att tillgå för en EXO2-sensor som är installerad i Fyrisån och som finansieras via Uppsala kommun. Via en webapplikation [6] laddas data upp kontinuerligt på nätet via ett modem. Denna sida har nu gjorts tillgänglig till Uppsala Vatten.

Gästrik Vatten (Gavleån)

Två sensorer, EXO2 och spectro::lyser, installerades inomhus vid intaget före den efterföljande membranbehandlingen som producerar vatten för infiltrationsanläggningen av åsen längs Gavleån. Vattnet för sensorerna är ett delflöde som kommer in via en extrakanal från intaget som ligger i mitten på ån. I denna uppsättning användes en

Tabell 6.1

Resultat av utfall av modeller för DOC baserad på fDOM ($DOC = a + b \cdot fDOM_{CORR}$) beroende på om alla tillgängliga mätvärden finns ($2 < SUVA < 4$) eller bara ett urval ($SUVA > 3$).

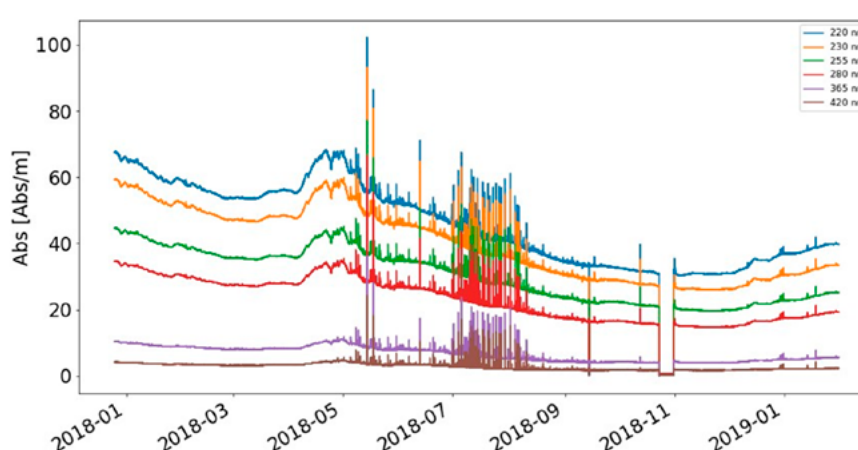
specialtillverkad metall låda som också används av andra vattenverk (t.ex. Norrvatten). I detta projekt byttes locket ut mot en plastskiva i vilken det borrades ett hål så att EXO2 kunde mäta i samma miljö. Spectro::lyser rengjordes med tryckluft och manuellt varannan vecka. Data laddades ner via USB och det externa con:cube systemet (den svarta lådan på bilden nedan). Ett större antal prover (23) togs under försöksperioden mellan oktober 2017 och november 2018. Vattenprover analyserades både av SLU för absorbans och fluorescence och för ett större antal andra parameter av ett externt lab. För att utöka valideringen så togs det även med externa data från miljöövervakningen för prover som tas längre nerströms i Gavleån.



Figur 6.5

Foto av försökssupställning med metalllåda för spectro::lyser, con:cube databox, strömförsörjning och tryckluftstillförsel. EXO2 hänger genom ett hål in i samma låda (till vänster) samt till höger foto av spectro::lyser i lådan med öppnat lock.

Även 2018 var ett torrt år. Efter vårflo den i april/maj förekom inga stora flödesändringar förrän under hösten. Små variationer i flödet under lågflöde orsakade stora förändringar i partikelhalt som påverkade absorbansvärdena avsevärt (Figur 6.6) och därmed även den beräknade halten TOC_{eq} som tas fram internt i spectro::lyser.



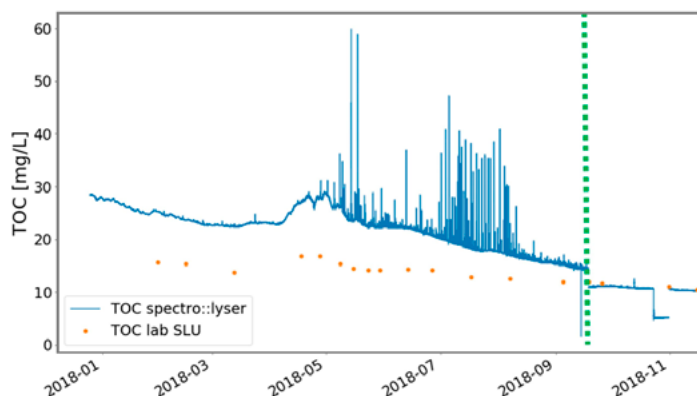
Figur 6.6

Tidsserie av absorbans av ett antal utvalda våglängder ($\lambda = 220 \text{ nm}, 230 \text{ nm}, 255 \text{ nm}, 280 \text{ nm}, 365 \text{ nm}$ och 420 nm) från Gavleån.

Under första perioden användes spectro::lyser data med den inbyggda globala kalibreringen. Under hösten 2018 genomfördes en lokal kalibrering för DOC. Den stora effekten av en lokal jämfört med en global kalibrering visas nedan.

Mätvärden för ofiltrerad absorbans [$UV_{254t_{(lab)}}$] ligger mycket nära de uppmätta värdena. Filtrerade prover [$UV_{254f_{(lab)}}$] ligger lägre men ovanför den beräknade filtrerade

absorbansen UV255 enligt spectro::lyser. I genomsnitt så ligger den beräknade absorbansen ca 8% under den uppmätta på de filtrerade proven Felet är större än förväntat och visar på behovet av en internkontroll.

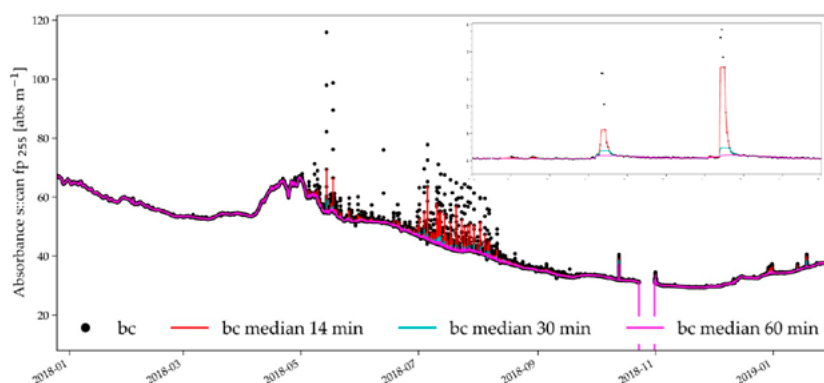


Figur 6.7

Exempel av beräknad halt TOCeq (●) innan (till vänster om den grönstreckade vertikala linjen) och efter den lokala kalibreringen samt uppmätt halt TOC (●) under hela försöksperioden på samma skala.

Korrekturen för partikelhalt överkorrigerar den filtrerade absorbansen. Detta leder till att den filtrerade absorbansen kan underskattas med mer än 50%. Under perioder med hög partikelhalt bör därför andra algoritmer komma till användning.

I detta skede av projektet hade datahanteringen via Python kommit mycket längre. Stora datamängder kunde nu laddas in och behandlas samtidigt. Som det redovisades ovan förekom stora och snabba förändringar i partikelhalt under senare delen av sommaren. Rådata kan bli helt oanvändbart under sådana förhållanden. I samband med detta togs det därför fram algoritmer för beräkning av olika utjämningsfunktioner som kan erhållas när man beräknar löpande medianvärden. Resultat av sådana beräkningar för olika medianvärden visas nedan för tidsintervaller av 14 min (7 datapunkter), 30 minuter (16 datapunkter) och 60 minuter (31 datapunkter) för hela perioden och urval av en period med två tydliga spikar av turbiditet. Beroende på längden av störningen av mätningen kan olika signalutjämnningar erhållas. Användaren kan själv välja tidsintervall för utjämnningen.



Figur 6.8

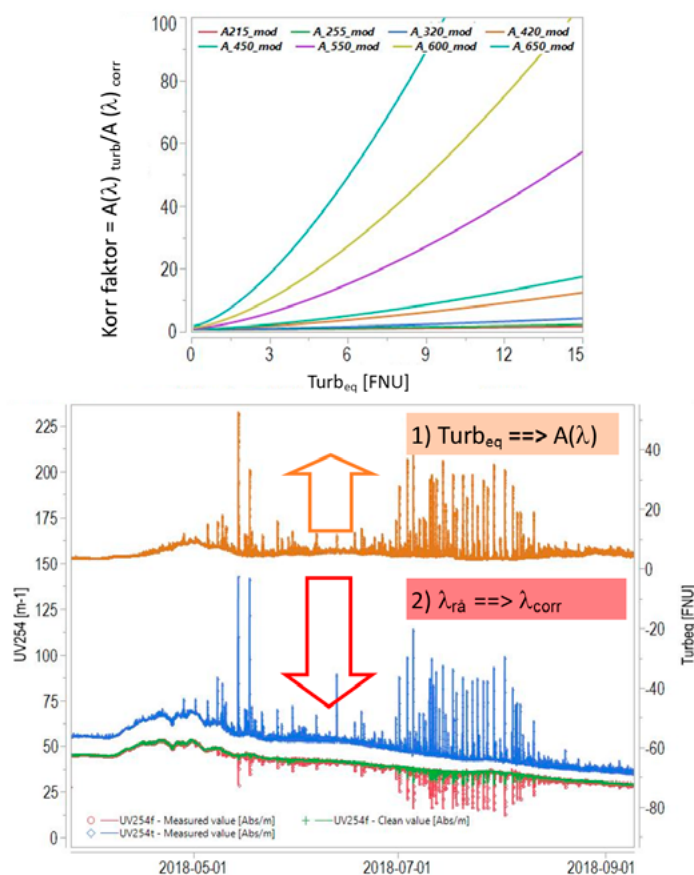
Tidsserie av Absorbans 265nm som funktion av tid både för rådata (●), och olika medianfilter (färg se figuren). I inlät visas effekten av olika medianfilter där kortare medianfilter leder till signalhopp medan de längre intervallerna lyckas räkna bort spikarna.

Nedan (övre panel i Figur 6.9) visas hur perioder med hög turbiditet påverkar absorbans för ett urval av våglängder. Medan den absoluta effekten av absorbans för högre våglängder minskar så ökar den relativa effekten.

Variationer i partikelhalt påverkar signalen för absorbans av spectro::lyser avsevärt (). För UV254 så kan signalen öka så mycket som med 50% när turbiditet ökar från 1 till 40 [FNU]. Fältmätningar från en turbiditetsmätare och en spectro::lyser på Görvälnverket användes för att ta fram våglängdspecifika korrektionsfaktorer (Korr faktor $\lambda_{=xnm}$) som beskriver hur absorbans signalen förändras med ökande partikelhalt.

Dessa samband användes sedan i studien i Gavleån för att korrigera ner absorbans signalen under perioder av hög turbiditet.

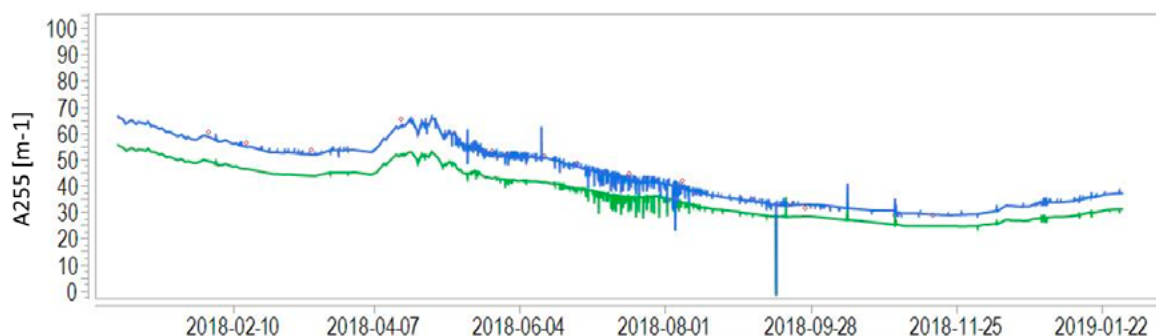
Nedan (i övre delen av figuren) visas sambandet för en våglängd ($\lambda = 550$ nm) och hur faktorn ändras som funktion av partikelhalt (turbiditet). Man ser att absorbans ökar med en faktor av runt 4 vid en turbiditet av 20 FNU och med en faktor av ca 2,5 vid en turbiditet (turb) av 10 FNU. Rådatasignalen (den blå kurvan i nedre delen av figuren) korrigeras "neråt" enligt uppmätt turbiditet för att ge den korrigerade signalen (den gröna kurvan i nedre delen av figuren). Efter korrektionen jämnas signalen ut matematiskt via medelvärdesberäkning. Denna korrigerade signal kan nu användas för att skatta halt humusämnen eller DOC i råvatten som funktion av tid. Den exakta matematiska beskrivningen hittas i appendix på sidan 88.



Figur 6.9

Effekt av turbiditet (●) på UV254 (●) uppmätt i Gavleån under perioden våren till hösten 2018. Övre figuren visar samband mellan turbiditet och faktor med vilken absorbanssignalen ökar för en signal som mätts vid olika våglängder. Den gröna kurvan (●) visar det för turbiditet korrigerade värdet för UV254.

Nedan visas ett exempel på hur signalen för UV254_t påverkas över tid när partikelhalt förändras från 0 till 40 [FNU] under en annars någorlunda stabil signal i Gavleån. Vid de högre spikarna (Turb > 20 FNU) ökar signalen för UV254 med minst 30% vilket ger en mycket felaktig bild av förändringar av humushalt i vatten (Figur 6.9). I projektet jämfördes signalen från en inbyggd algoritm med en egen procedur för att korrigera denna effekt.



Figur 6.10

Signalen för UV254t behandlades båda via en otillgänglig algoritm via spectro::lyser för att ge ett korregerat värde för filtrerad UV254f (UV254f clean value [m⁻¹] (●) eller via den i detta projekt framtagna algoritmen för filtrerad UV254f ([m⁻¹] (●) samt värdet av labbdata för UV254f (■)).

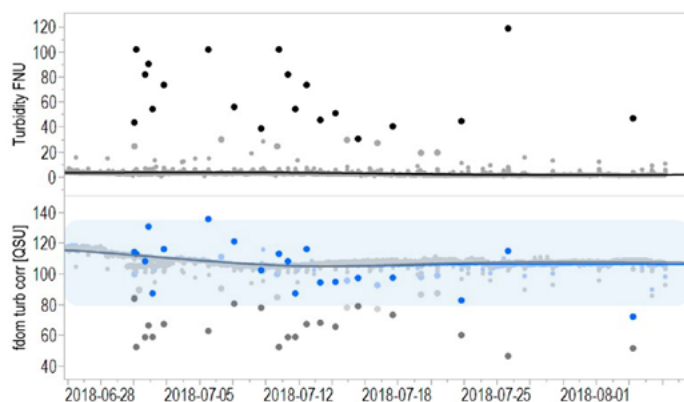
Korrektionen enligt den egna framtagna algoritmen ger inte fullt lika stabila signaler för filtrerad UV254f som den inbyggda beräkningen men skiljer sig i genomsnitt mindre än 3% och är inom 15% av den automatiserade (spectro::lyser) signalen för 95% av tiden. Eftersom signalen ligger mycket nära så är det ganska troligt att en ökad databehandling via utjämning skulle till slut kunna ge en nästan lika stabil signal. Eftersom databehandlingen är öppen så kan egna anpassningar utföras vid behov.

Även EXO2 sensorn påverkas starkt av förekomst av partiklar. I studien med UV visades att fDOM-signalen måste korrigeras för.

$$FDOM_{corr} = FDOM / [a * e^{(e_{a,a} * Turbidity\ FNU)} + b * e^{(e_{b,b} * Turbidity\ FNU)}]$$

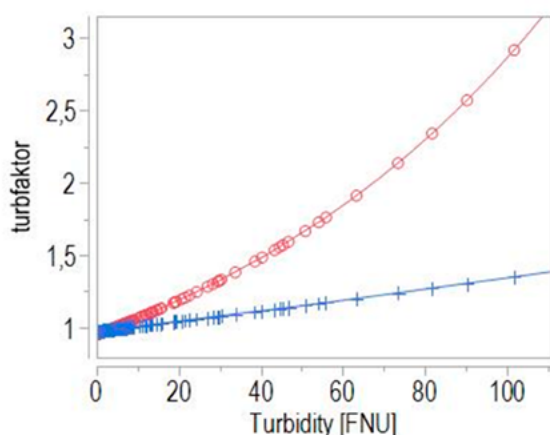
ekvation 4

Här visar vi att korrektioner som rör effekter av närvaro av partiklar är plats- och möjligen även tidsberoende. Det är känt från litteraturen att partikelgeometrin påverkar spridningen (Langergraber 2003). Ekvationen som användes för Fyrisån ger inte de önskvärda effekterna.



Figur 6.11

Resultat av korrigering av fDOM för variationer i turbiditet. Tidsserier (ovan) av turbiditet ([FNU]) och platsspecifik korregerad fDOM [QSU] (blå) eller inte platsspecifik korregerad fDOM [QSU] (grå) där prover av hög turbiditet (FNU > 30) är markerade i fet stil. Prover där FNU > 30 kan det korregerade fDOM ändå avvika upp till 25%. Det är också tydligt att den platsspecifika korrektionen (blått) är bättre. Den blå markerade zonen anger värden som ligger inom 25% av det faktiska värdet.



Figur 6.12

Korrektionsfunktion för fDOM för effekter av turbiditet för två olika vattendrag. En turbfaktor av 2 vid en turbiditet av ca 60 FNU anger att det uppmätta värdet av fDOM måste multipliceras med 2. Korrektionsfaktorerna som användes anges i tabellen nedan.

	A	b	ea	eb
Fyrisån	0,7225	0,3041	-0,004686	-0,0003624
Gavleån	0,6000	0,4500	-0,110000	-0,1100000

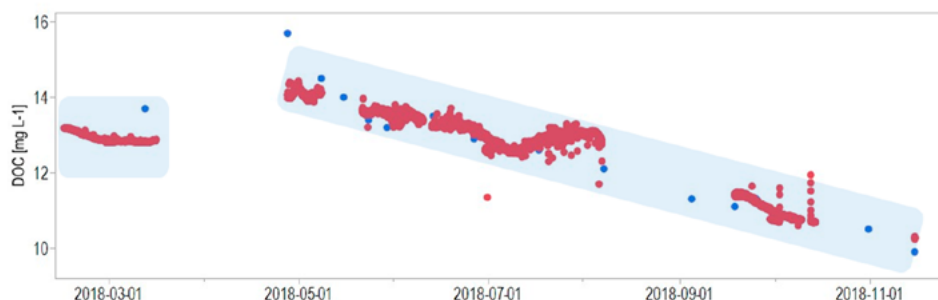
De framtagna skripten möjliggör att anpassa samma typ av ekvation i vilket annat okänt system eller även att anpassa olika ekvation under olika perioder av året.

Även om den matematiska korrektionen av fDOM för hög turbiditet lyckas signifikant korrigera effekten, så kan man konstatera att fDOM värden som erhålls vid FNU > 30 har en mycket lägre precision (15-25%) än de som kan erhållas (1-5%) i partikelfria eller system med låg partikelhalt (FNU < 5). Beroende på användningen, så kan vissa resultat filtreras matematiskt med medianfilter (se ovan) eller uteslutas via specifika gränsvärden.

Sambanden mellan fDOM och DOC som togs fram för Gavleån kan användas för att skapa en genomgående kurva av modellerat DOC för perioden där mätvärdena föreligger. Eftersom variationer i SUVA var mindre i Gavleån ($2,8 < \text{SUVA} < 4,2$) än i Fyrisån ($2 < \text{SUVA} < 3,9$) blev prediktionsfelet för DOC bättre. Det ungefärliga prediktionsfelet visas genom två blåfärgade områden runt de modellerade värdena nedan. Förutom en datapunkt så faller alla uppmätta värden innanför det skattade medelfelet av ca 1,5 mg L⁻¹. Vid ett tillfälle under hösten så stördes sonden av en okänd extern signal.

Tabell 6.2

Korrektionsfaktorer i ekvation 4 för anpassningen i Fyrisån och i Gavleån.

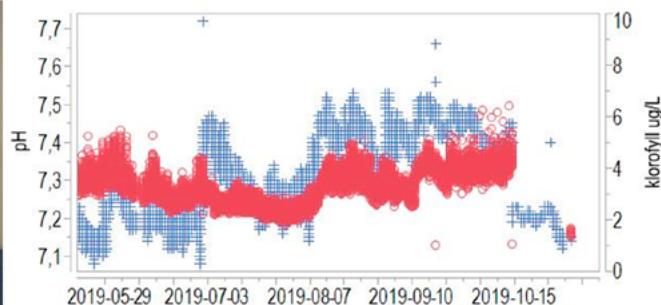


Figur 6.13

Jämförelse mellan uppmätt DOC och DOC beräknad via fDOM under perioden mars 2018 till november 2018. Blå punkter anger uppmätta värden av DOC, de röda punkterna anger beräknad DOC och det blå området anger ett avvikelseband av en ca 1 mg L⁻¹ i prediktionsfel.

Lackarebäck vattenverk (Göta älv)

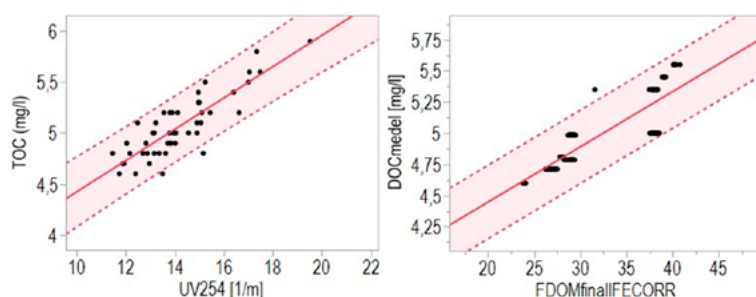
På Kretslopp och vattens vattenverk i Lackarebäck används en EXO2-sond som ett early warning-verktyg för förändringar av råvattenkvalitet. Sonden är bestyckad med sonder för pH, temperatur, konduktivitet, klorofyll, blågrönalger, fDOM, syrgas, redox och turbiditet. Signalerna läses in i SCADA-systemet direkt från sonden. Signalen från sonden kan även följas vid behov genom att byta sladd till EXO handheld som visas på bilden nedan. Sonden hänger i ett brett PVC-rör som matas med råvatten där vattenstånd ligger lite under rörets övre öppning. Sonden kan enkelt lyftas ut och in utan att flödet påverkas.



Figur 6.14

Bild från provplatsen av EXO2 sonden som mäter fDOM i råvatten. Vatten strömmar förbi under cellen och lyftes upp i rör där sonden sitter nersänkt. Till vänster syns ett "EXO handheld" instrument som tillåter att läsa av mätvärden direkt och som kan användas för att kalibrera sonden. Mätvärden för pH (+) och halt klorofyll (■) från sonden som funktion av tid (till höger).

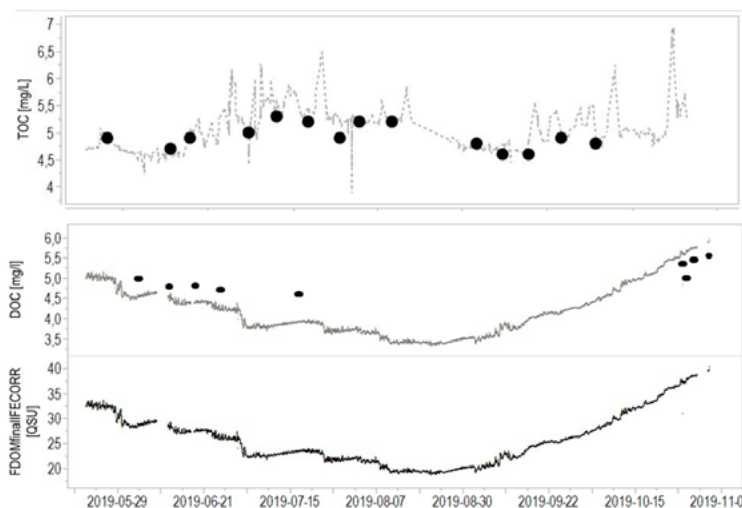
Råvatten kan antingen tas direkt från Göta älv, periodvis från Rådasjön via Delsjöarna eller direkt till vattenverket. Vattnet från Göta älv har passerat genom Vättern och har därför låga SUVA värden och låga TOC halter året runt ($4,5\text{--}6,0\text{ mg L}^{-1}$). Även i detta projekt användes data från miljöövervakningen för att kontrollera sondens riktighet och för att sätta mätperioden i ett samband med de naturligt uppträdande variationerna i vattenkvalitet.



Figur 6.15

Samband mellan UV254 och TOC för Göta älv (SLU, miljöövervakningen) $\text{TOC} [\text{mg L}^{-1}] = 2,89 \pm 0,19 + 0,153 \pm 0,013 \cdot \text{UV254} [\text{m}^{-1}]$; $\text{RMSE} = 0,16 [\text{mg L}^{-1}]$ samt samband med FDOM [QSU] och $\text{DOC}_{\text{medel}} [\text{m}^{-1}] = 3,56 \pm 0,03 + 0,0443 \pm 0,00 \cdot \text{FDOM}_{\text{finalFECORR}}$; $\text{RMSE} = 0,15 [\text{mg L}^{-1}]$.

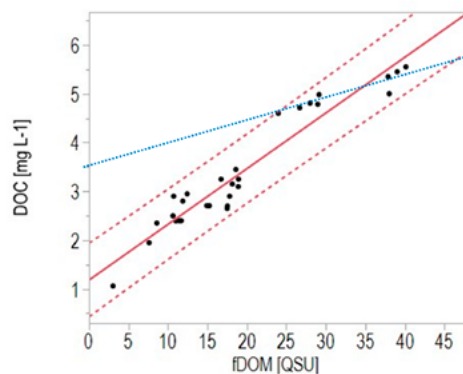
Råvattnet fälls med en aluminiumbaserad fällningskemikalie efter att pH har justerats med kalk. Doseringen styrs av ett linjärt samband med vattnets färg (Pt-färg). Enligt Kretslopp och vatten avviker den via EXO beräknade färgen och färgen som bestäms på labbet för mycket. Därför används inte färgbestämningen från EXO2 för dosering. Resultat från sonden utvärderades via mätvärden från miljöövervakningen (SLU) som samlar in mätvärden för både TOC (mg L^{-1}) och $\text{UV254}_{\text{lab}}$. Dessa data användes för att kalibrera en TOC baserad modell. I vår undersökning har DOC och fDOM analyserats i både rå- och processvatten (se längre ner). Sambanden mellan fDOM och DOC i processvatten är signifikant skilda från sambanden som erhöles för råvatten. Precision med vilken TOC eller DOC kan beräknas i råvatten är lika stor för fDOM som för $\text{UV254}_{\text{lab}}$. Eftersom det inte fanns en online-mätning på UV gick det inte att jämföra hur en spectrolyser hade kunnat räkna fram TOC värden. EXO2 sonden mäter i råvatten där både temperatur och turbiditet varierar. Vi bedömer att beräknade värden från EXO2 sonden har i de allra flesta fall ($\text{Turb} < 20\text{ FNU}$) lika stor precision som ett labb baserat värde.



Figur 6.16

Tidsserie av beräknad
 $TOC_{(FDOM)} = 3,8 + 0,055 * FDOM_{CORR}$ i grått och SLU uppmätta värden för TOC (●) för perioden sommaren 2017-våren 2019 på provplatsen Lärjeholm som ligger uppströms intaget (ovan) och vid själva intaget av Lackarebäck (nedan) för DOC där följande samband användes $1,05 + 0,122 * FDOM_{CORR}$

TOC värden av SLU användes för att beräkna en modell för fDOM. Modell beräknade värden antyder en större variation än den som uppmättes i älven. Detta undersöktes ej vidare. Eftersom provplatserna för fDOM och TOC inte är de samma är det oväntat att modellen lyckas beskriva TOC variationen över tid så bra. Resultatet antyder att mätvärden från miljöövervakningen i närliggande stationer kan vara mycket bra dataunderlag för validering av vattenverksbaserade modeller. Dataserien från råvattenintaget för DOC värden antyder att det kan finnas små ($< 0,6 \text{ mg L}^{-1}$) men systematiska avvikelser mellan uppmätt halt DOC och beräknad halt DOC via fDOM under olika årstider. EXO2 baserade fDOM värden kan skatta råvatten DOC inom 10% av det verkliga värdet under de rådande förhållandena ($7 < \text{Temp} < 20 [^{\circ}\text{C}]$) och Turb ($0 < \text{turb} < 3 [\text{FNU}]$). Läggs värden från råvatten vid intaget samt processvatten ihop så kommer en annan anpassningsfunktion fram som visas nedan. Det har observerats i Fyrisån att modeller för fDOM skiljer sig baserat på hur högt SUVA är.



Figur 6.17

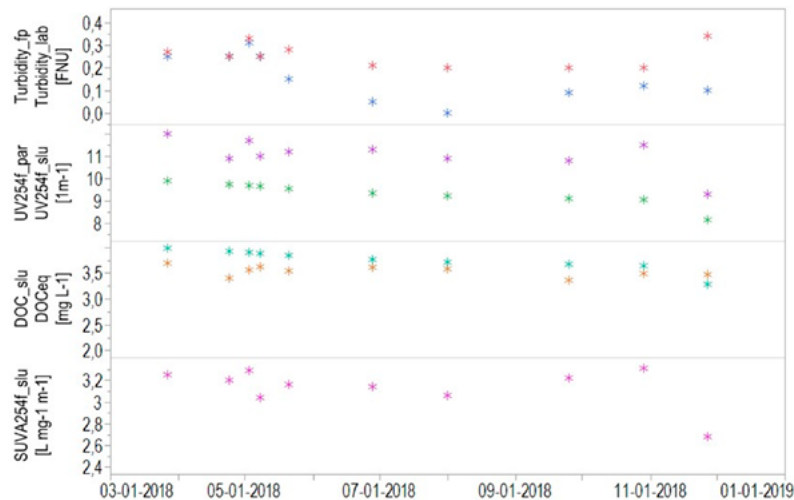
Resultat från alla DOC-mätningar visar samband mellan fDOM och DOC för alla prover i Lackarebäck (röd linje samt streckad röd linje som anger modelleringssosäkerheten). Sambandet $DOC = 1,18 + 0,114 * fDOM$ $rmse = 0,34 \text{ mg L}^{-1}$ avviker avsevärt från om bara data från råvatten (blå linje) hade använts.

6.1.2 Sjöar

Neden som råvattentäkt för Kvarnagårdens vattenverk

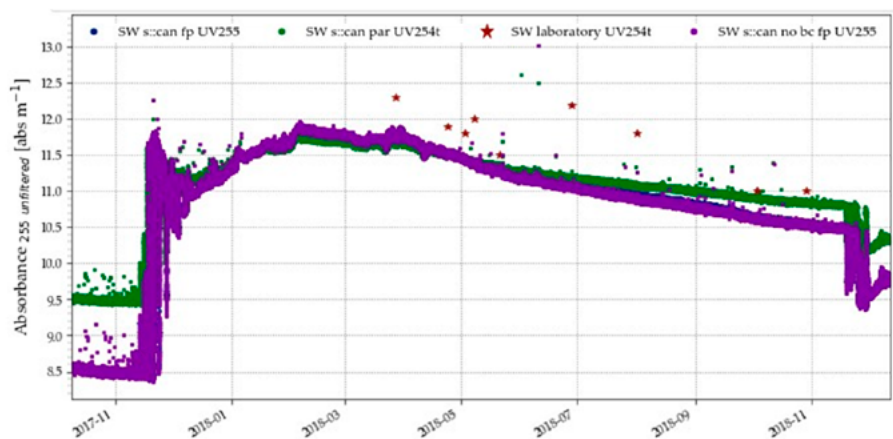
Sjön Neden är råvattentäkt till vattenverket Kvarnagården som försörjer Varbergs kommun med dricksvatten. Strax efter intaget finns det en spectro::lyser-sond som kvantifierar råvattenegenskaperna innan vattnet leds vidare mot blandningsstationen med grundvatten och därefter till verket. Förutom under vår- och höstblandningen så är förändringar av vattenkvalitet med avseende på organiskt kol i sjön mycket låga (Figur 6.18). Denna observation kan användas för att lära sig om stabiliteten och precisionen av spectro::lyser, samt ge kunskap om vilka spektroskopiska egenskaper som kan och vilka som inte kan påverkas under beredningen med online koagulering över

ultrafilter. I detta kapitel beskrivs kortfattat de observerade förändringarna i råvatten under observationsperioden som sträcker sig mellan hösten 2017 till december 2018. Sjöns råvatten har mycket låg partikelhalt och stabila DOC värden. I slutet av 2018 syns en förändring i SUV som sänks från 3,2 (lätt fällbar) till runt 2,6 (mera svåråfällbar). Eftersom det bara är ett mätvärde som dessutom sammanfaller i en period där avvikelse för internstandarderna var stor (Figur 5.5) så kan vi inte dra några långtgående slutsatser av detta i denna studie. Mätosäkerheten där DOC av runt 0,25 mg L⁻¹ (0,1 mg L⁻¹) och för UV absorbans av 0,4 m⁻¹ (0,15 m⁻¹) i detta mätområde leder till en skattad variation av SUVA mellan 2,6-3,4 (2,9-3,2). Detta ger en bra bild av vilken precision som krävs för att skilja åt SUVA värden i sjöar med så låg halt DOC.



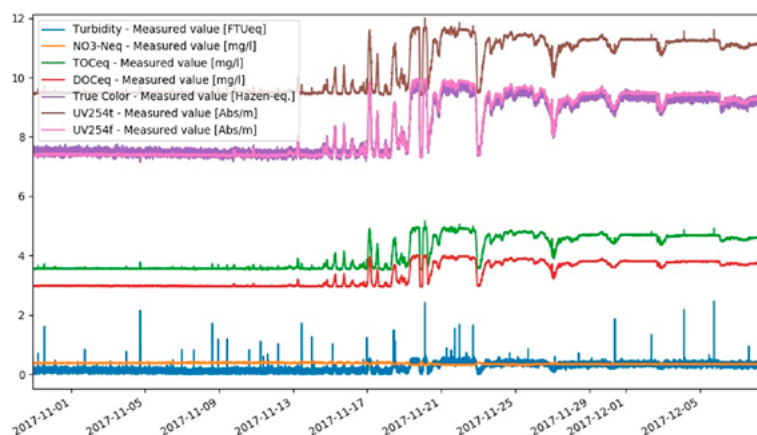
Figur 6.18
Tidsserie av turbiditet (spectro ★ lab ★), UV254f (spectro ★ lab ★), DOC (spectro ★ lab ★) och SUVA (lab ★) från sjön Neden.

Nedan visas resultat av olika skattningar för UV254 i ofiltrerat prov och effekten av en korrektion av baslinjen. Spectro::lyser producerar rådatan (*.fp SW s::can no bc fp UV255) och behandlad data (*.par SW s::can par UV254t). Labb baserade värden låg alltid signifikant över de via spectro::lyser beräknade värdena (mellan 0,3-0,8 [m⁻¹]). Data från parameter filen från spectro::lyser (*.par) låg nästan alltid över datan från fingerprint (*.fp). Baslinje korrektion (SW s::can fp UV255) gav i detta fall ingen skillnad. Råvattnet har bara låga halter av partiklar. Instrumentet kalibrerades sist 2015 och bör kanske kalibreras om för UV254t under perioder där sjön blandas och partiklar finns i provet.



Figur 6.19
Tidsserie av fingerprint (fp) av spectro::lyser sensorn i sjön Neden (ytvatten, SW) före (violett) och efter (blå) baslinje korrektion. Jämförelse med labbdata (röd) och tidsserie av den internt beräknade signalen av ofiltrerad UV-absorbans 254 nm (grön).

Exempel från data från parameterfilen från en period där sjön blandas under hösten 2017 visas nedan. Spectro::lysern beräknar vilken andel UV254 som kan räknas att tillhöra partiklar (UV254t jämfört med UV254f) och använder denna information för att beräkna både TOC_{eq} och DOC_{eq} . Spikar av turbiditet leder till en signifikant sänkning (upp till 1 mg L^{-1} för DOC, dvs 30% av värdet) av de beräknade värdena för DOC och TOC. Detta orsakas förmodligen av en överkompensation av absorbans. Dessa beräknade förändringar anses vara realistiska stora förändringar under en så kort period för denna sjö. Vi återkommer till denna utmaning längre ner i rapporten.

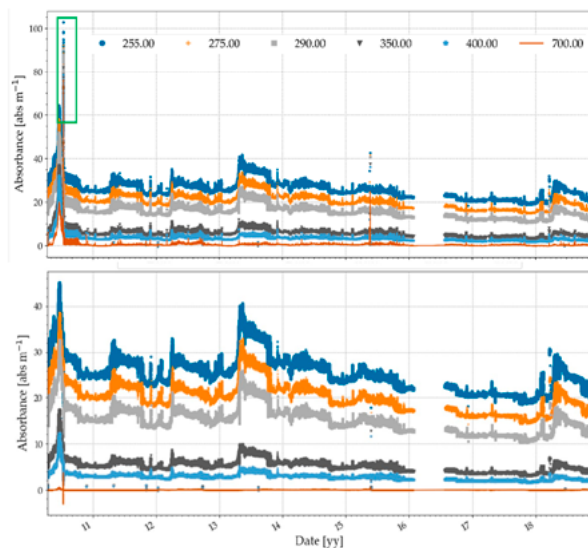


Figur 6.20

Exempel på en parameterfil (*.par) från spectro::lyser-sensorn i sjön Neden innan, under och efter höstcirkulationen i sjön under 2017. Figuren visar beräknade värden för turbiditet, nitrat, totalt och löst organiskt kol (TOC, DOC), färg och ofiltrerad och filtrerad UV-absorbans 254 nm (UV254t, UV254f) som beräknas via den interna algoritmen i spectro::lysern.

Görvål

Norrvatten tillhör till de organisationerna som har använt sig av spectro::lyser längst. Sedan mer än 10 år finns det en installerad sensor vid intaget och efter sandfiltersteget. Datamängder som sparas är så stora att de måste laddas ner två till tre gånger per år. Under 2016 gjordes inte detta varvid data skrevs över av nya data. Nedan visas resultat av hela dataserien samt resultat av en korrektionsoperation. Data från 2010 som tidigare har ansetts vara felaktiga har nu kunnat behandlas med Pythonskript som togs fram i detta projekt för att skapa en genomgående enhetlig serie.



Figur 6.21

Tidsserie av rådata för absorbans [m^{-1}] från intaget av Görvålverket under perioden våren 2010 till hösten 2019 för ett antal olika våglängder 255, 275 290, 350, 400 och 697.5 före (ovan) och efter att data från 2010 har behandlats med en baslinjekorrektion (nedan).

Dataserien är en bra sammanfattning av de förekomna förändringarna i råvatten vid Görvålverket. Data återspeglar för de mesta de hydrologiska förhållanden i Mälaren

med hög nederbörd och kort omsättningstid under perioder så som 2010, 2013 och 2018 och där det även förekom ett ökat inflöde från Ekoln samt de mer stabila förhållandena under perioder av lägre nederbörd under 2011-2012 och 2014-2017 där råvattenförhållanden var ovanligt stabila. Vissa perioder visar på snabba förändringar som orsakas av byte av intagsdjup från -22m till -4m och tillbaka.

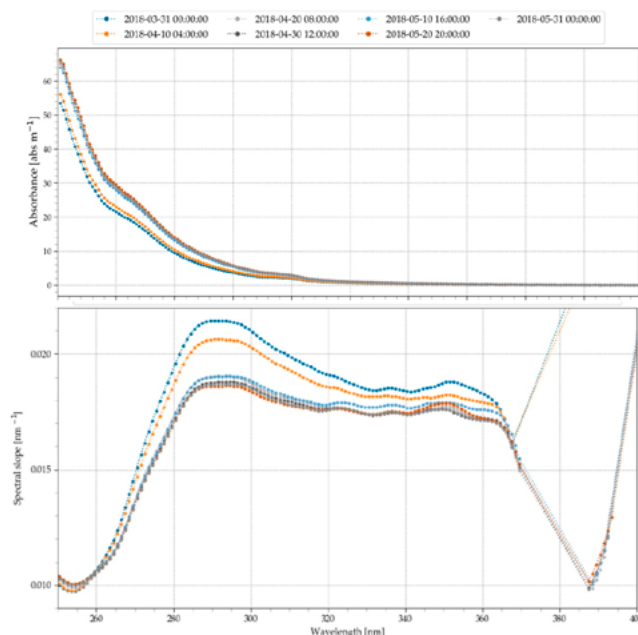
Data från råvattnet kan användas för att beskriva förändringar av de optiska egenskaperna hos det organiska materialet som i sin tur är kopplade till fällbarheten. Nedan visas data från 2018. Det är mycket anmärkningsvärt att absorptionsmätningar från labb och från spectro::lyser har så liten avvikelse. Skillnader är mindre än 0.7 m^{-1} för 95% av proverna. Absorptionsvärdena kan användas för att beräkna halten DOC. Nedan redovisas hur en modell för DOC (DOC_{eq}) som anpassades under perioden 2012-2014 skiljer sig från en modell som kalibrerats med data från 2018 och från uppmätta labb data. Modellen från den tidigare perioden avviker ca 0.5 mg L^{-1} under större delen av året men lyckas beskriva händelseförloppet under 2018 ganska bra. Baserat på dessa data kan sedan SUVA värden beräknas. Användningen av den tidigare kalibreringen av DOC underskattar SUVA med ca $0.25 \text{ [m}^{-1}]$ men data följer förändringar över året och är tillräckligt bra för att kunna bedöma att fällbarheten ökar snabbt under våren 2018 för att sedan långsamt sjunka igen under resten av året. Detta visar att kalibreringar för DOC helst ska göras under en lång period, att sonden mäter stabilt och att värden som SUVA som baseras på DOC är känsligt för förändringar av de optiska egenskaperna hos DOC.



Figur 6.22

Tidsserie av absorbans av Uv255 ● [m^{-1}] och labb värden ● (ovan), labb värden för DOC (●) [mg L^{-1}], DOCEq^* (●) och DOCEq (●) (mitten) samt jämförelse av SUVA både från labb (●) och via DOCEq^* (●) och DOCEq (●).

Förändringar av de spektroskopiska egenskaperna av DOC kan också studeras med hjälp av pythonskript där ändringar i lutningen analyseras. Nedan redovisas vilka systematiska förändringar som förekom under våren 2018. Informationen som denna kan användas för att hitta systematiska förändringar och sedan kopplas till fällning eller dålig flockbildning etc.



Figur 6.23

Absorbansspektra från ett antal olika dagar under våren 2018 samt beräknad ändring av lutningen vid samtliga våglängder för dessa dagar. Störst förändring är synlig i området mellan 280 nm till 320 nm.

6.1.3 Syntes naturliga vatten

Både absorbans och flouescens kan användas för att genomföra skattningar av DOC i rå- och processvatten (Tabell 6.3 och Tabell 6.4). Sambanden mellan fDOM_{corr} och DOC är olika i olika områden vilket beror på olika optiska egenskaper hos det organiska materialet som återspeglas av fDOM/DOC eller SUVA. Detta bekräftas av att korrelationen från Fyrisån där bara värden med hög SUVA används ger en brantare lutning än den när alla värden kommer till användning. De erhållna sambanden är platsspecifika och kan inte överföras från ett till ett annat ställe utan att det tillförs systematiska mätfel. Flouescens som bestäms med EXO2 är direkt relaterad till UV absorbans (Hoffmeister et al 2020) och kan därför användas för att skatta UV254. Skattningen av DOC via absorbans har genomgående en lite högre precision ($0,1-1,8 \text{ mg L}^{-1}$) än den som kan erhållas via flouescens ($0,2-2,2 \text{ mg L}^{-1}$). I rå- eller processvatten med höga DOC halter ($>10 \text{ mg L}^{-1}$) kan båda typer av metoder (in-situ absorbans eller in-situ flouescens) skatta DOC med en precision av runt $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ eller bättre. Bortser man från Fyrisån så ligger den uppnåbara precisionen för skattning av DOC under $0,7 \text{ mg/l}$ oavsett vilka in-situ signal som används. Denna precision är bara två gånger så stor som analysfelet för en vanlig DOC analys. Felet i precisionen stiger med ökande halt DOC, ökande halt partiklar i vatten och ökande variabilitet av egenskaper hos det organiska materialet (SUVA).

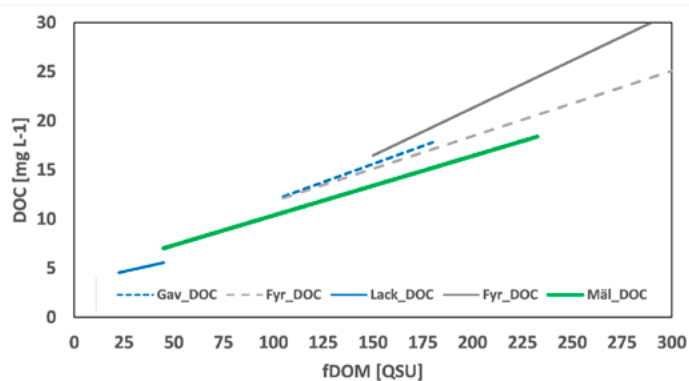
Tabell 6.3

Sammanställning av samband mellan DOC och fDOM_{corr} för alla undersökta naturliga vatten och data från Mälarens miljöövervakning (SLU) i form av linjär regression av typ $\text{DOC} = \text{offset} + \text{lutning} * \text{fDOM}_{\text{corr}}$.

DOC	offset [mg L^{-1}]	lutningen [mg m L^{-1}]	Rmse [mg L^{-1}]
Gavleån (råvatten)	$4,51 \pm 0,33$	$0,0739 \pm 0,07$	0,44
Fyrisån (råvatten)	$5,14 \pm 1,17$	$0,0665 \pm 0,01$	2,22
Fyrisån (råvatten) ^{#1}	$1,95 \pm 1,39$	$0,0968 \pm 0,07$	1,32
Göta älv (rå- och processvatten)	$3,56 \pm 0,30$	$0,0443 \pm 0,01$	0,15
Mälaren (råvatten, SLU) ^{#2}	$4,30 \pm 0,20$	$0,0606 \pm 0,01$	0,70

^{#1} Bara mätvärden för prover med SUVA > 3 inkluderar

^{#2} Resultat från Köhler et al. 2019 80% av alla värden kan beräknas med ett fel mindre än $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ och 95% av allavärden kan beräknas med ett fel mindre än 2 mg L^{-1} . Felet i prediktionen ligger mycket nära den analytiska precisionen av DOC analysen.



Figur 6.25

Samband mellan korrigerad fDOM-signal ($fDOM_{corr}$ [QSU]) och uppmätt halt DOC [$mg\ L^{-1}$] för fyra olika undersökta system. Regressionslinjerna visas bara för mätområdet där kalibreringen togs fram.

Sambanden mellan $fDOM_{corr}$ och DOC är olika i olika områden vilket beror på olika optiska egenskaper hos det organiska materialet som återspeglas av fDOM/DOC eller SUVA. Detta bekräftas av att korrelationen från Fyrisån där bara värden med hög SUVA används ger en brantare lutning än den när alla värden kommer till användning (Figur 6.25, Tabell 6.3).

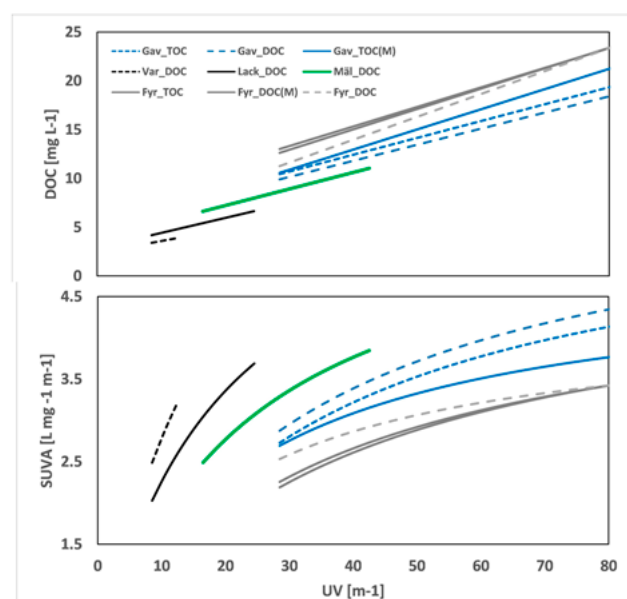
Tabell 6.4

Sammanställning av samband mellan TOC och UV för alla undersökta naturliga vatten.

TOC	Offset [$mg\ L^{-1}$]	Lutningen [$mg\ m\ L^{-1}$]	Rmse [$mg\ L^{-1}$]
Gavleån (råvatten)	$5,51 \pm 0,58$	$0,173 \pm 0,010$	0,64
Gavleån (råvatten) #1	$4,68 \pm 0,46$	$0,207 \pm 0,009$	0,46
Fyrisån (råvatten)	$4,56 \pm 0,86$	$0,235 \pm 0,016$	1,76
Klastorp (uppströms Fyrisån) #1	$7,28 \pm 0,86$	$0,201 \pm 0,016$	1,63
Göta älv (råvatten)	$2,89 \pm 0,19$	$0,153 \pm 0,013$	0,16
Neden (råvatten)	$2,42 \pm 0,42$	$0,117 \pm 0,045$	0,09
Görvåln (råvatten)	$3,82 \pm 0,26$	$0,170 \pm 0,010$	0,21

#1 Data från miljöövervakningen

Samband mellan UV254 och modellerad DOC samt mellan UV254 och SUVA visas nedan.



Figur 6.26

Samband mellan UV254 [m^{-1}] och uppmätt halt DOC [$mg\ L^{-1}$] för fem olika undersökta system (ovan) och samband mellan uppmätt UV254 [m^{-1}] och beräknad SUVA [$L\ mg^{-1}\ m^{-1}$] för dessa fem system. Regressionslinjerna visas bara för mätområdet där kalibreringen togs fram.

Regressionsanalyserna visar att olika råvatten har olika mängd DOC som inte bidrar till UV254 (t.ex. Neden 2,4 mg L⁻¹ och Klastorp 7,3 mg L⁻¹ i Tabell 6.4). Vatten med lägre SUVA har högre andel DOC som inte bidrar till UV254. Med stigande DOC stiger UV254 linjärt. De typiska linjära sambanden mellan UV254 och DOC leder därför till icke-linjära samband mellan UV254 och SUVA. Denna observation är i linje med tidigare resultat (Erlandsson et al. 2012) som visar mycket starka positiva samband mellan SUVA och TOC där högre TOC innebär mera TOC med högre specifik absorptions.

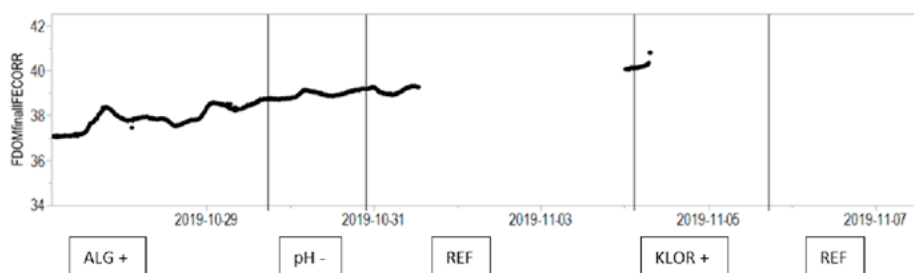
6.2 Processövervakning

6.2.1 Kolfilter och ALG-dosering (Kretslopp och vatten)

Eftersom EXO sönerna är portabla, är de mycket lämpade för punktvis analyser. I denna studie användes tre EXO sonder för att följa upp förändringar av vattenkemi i råvatten, över sedimenteringen och aktivkolfilter. Under Maj- juli 2019 genomfördes mätningar med EXO-sond efter enskilda kolfilter, KF1, 19 och 24, och i dekantat rännorna efter system 1, 7 och 8. Även data från en EXO-sond på inkommande råvatten sparades. Under maj-juli flyttades en EXO-sond mellan tre olika KF, medan den andra EXO-sonden flyttades till den dekantat rännan som i huvudsak försörjer kolfiltret som mäts. KF1 har nyare kol, medan KF19 och KF24 vid mättillfället hade de äldsta kolen på Lackarebäck. Under hela perioden driftades vattenverket som vanligt. Under perioden Oktober – november 2019 genomfördes mätningar med EXO-sond på KF1 och 19, och i dekantat rännan efter linjerna 1 och 7, och inkommande råvatten. Under hösten studerades om effekter av tre olika och små ändringar i beredningen på fullskaleanläggningen med hypotesen att resultat skulle kunna användas för att optimera kemfällningen:

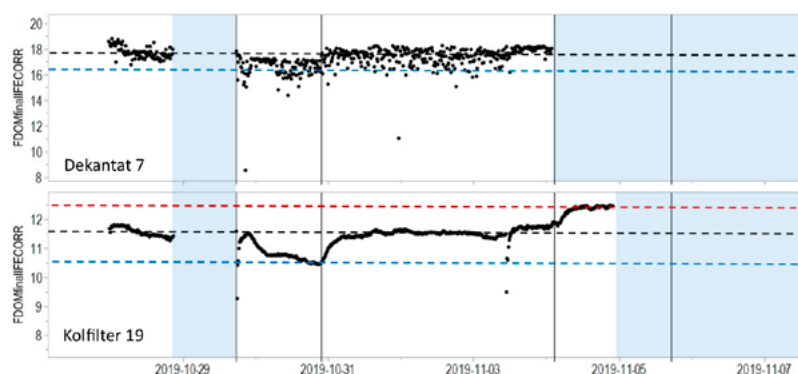
- Styrningen av aluminiumsulfatdosen ändrades genom att ändra styrmodellen från $ALG = 15 + 0,7 \cdot \text{Färg}_{\text{LAB}}$ mot normalt $ALG = 12 + 0,7 \cdot \text{Färg}_{\text{LAB}}$.
- Under en period sänktes även fällnings-pH mot 6,2 (mot vid tillfället pH=6,5).
- Förklorering 0,25 g/m³ klor (Natriumhypoklorit), mot normalt ingen förklorering.

Signalen av EXO i råvattnet redovisas nedan för hela perioden. Under första perioden ökades doseringen av fällningskemikalier (ALG +), sedan sänktes fällnings-pH (pH -), därefter kom en referensperiod (REF). I nästa steg infördes en förklorering (KLOR+) och projektet avslutades med ytterligare en referensperiod (REF).



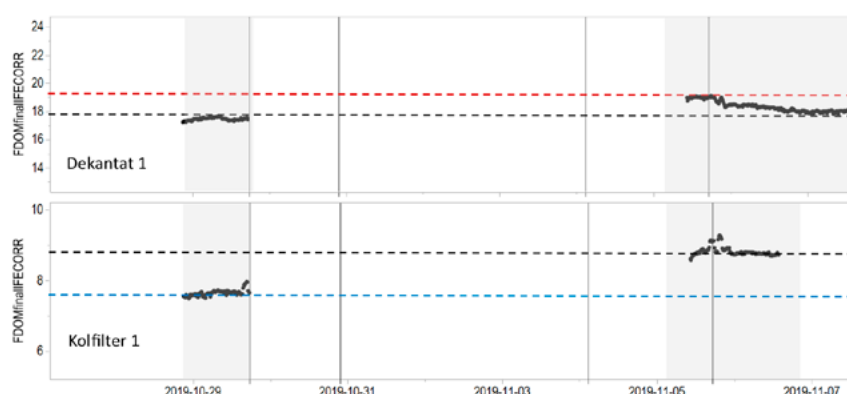
Figur 6.27

Tidsserie av fDOM i råvatten under hösten 2019 samt markerade perioder där förändringar i driften genomfördes. Under perioden varierade DOC mellan 4-6 mg L⁻¹.



Figur 6.28

Tidsserie av fDOM i dekantat 7 och kolfilter 19. Blå markerade områden markerar tidpunkter där sonden var placerad på annat håll.

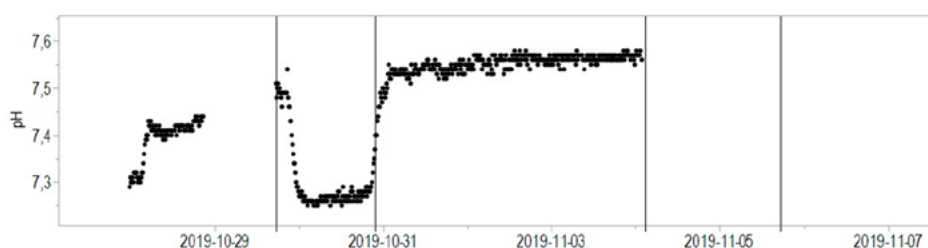


Figur 6.29

Tidsserie av fDOM i dekantat 1 och kolfilter 1. Gråmarkerade områden markerar tidpunkter där sonden var placerad på annat håll.

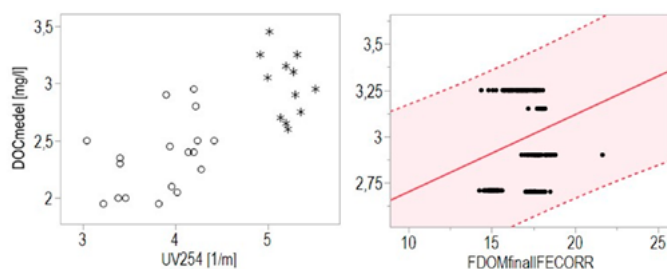
Fällning genom koagulering med aluminium minskade fDOM från 39 i råvatten till 18 i båda dekantat linjerna, värden skiljer sig åt mindre än 1 QSU enhet i medel. Det nyligen regenererade kolet i kolfilter 1 lyckas binda upp fluorescerande ämnen och reducerar fDOM ytterligare ner till under 8 medan de redan använda kolfiltren reducerade fDOM bara ner till 11,5 under samma förhållanden. Från mätserien i kolfilter 19 går det att följa hur de olika förändringarna i storskaleverk kan följas via fDOM eftersom sonden mäter så noggrant som 1 QSU eller bättre. Variationer av signalen efter kolfilter som har fungerat som ett partikelfilter är mera stabila än i dekantatet.

Ett exempel på resultat av en online pH-mätning i dekantat linje 7 visar på den stabila signalen och den snabba förändringen av pH efter justeringar i storskaleverk (Figur 6.). Det ska läggas till att elektroden under mätperioden hade en stor offset och att de absoluta pH-värden som visas är systematiskt felaktiga.



Figur 6.30

Tidsserie av pH-värden i dekantat linje 7: med ökad Al dos [ALG+] lab värden pH = 6,6-6,7 (sondens pH = 7,4), efter justerad pH i fällning lab värde = 6,5 (sondens pH värde 7,25) och efter tillbakagång till referensfällning lab-värde = 6,6 (sondens pH-värde = 7,55).



Figur 6.31

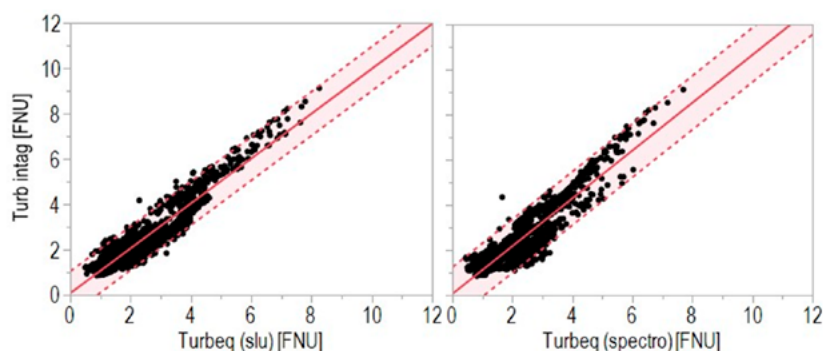
Samband mellan uppmätt halt DOC och absorbans UV254 i processvatten från Lackarebäck för GAC (■) och dekantat efter fällningen (*) och till höger samband mellan uppmätt halt DOC och fDOM: $DOC = 1,47 + 0,0895 \cdot fDOM_{CORR}$ för dekantat filter nummer 7.

Precisionen av DOC-mätningar ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$) tillåter att konstatera att variationen av DOC inom verket efter dekantat kan variera mellan $2,6\text{--}3,4 \text{ mg L}^{-1}$ samt efter GAK mellan $1,95\text{--}2,95 \text{ mg L}^{-1}$ samma dag (Figur). De sistnämnda variationerna är ett resultat av olika ålder av GAK filter medan de första skillnaderna antagligen beror på olika prestation och belastning av fällningen i olika linjer och vid olika tider på året. Den relativa skillnaden i UV254 mellan olika GAK filter (UV254: $3,0\text{--}4,4 \text{ m}^{-1}$) är större än den som uppmättes efter dekantat (UV254: $4,9\text{--}5,5 \text{ m}^{-1}$). De små observerade skillnaderna i UV antyder att fällningen har fungerat på ungefär samma sätt i olika linjer medan de större skillnaderna i DOC är ett tecken på variationer av fällbar DOC under året. Under perioder med svårfällbar DOC så uppmäts högre DOC halter i dekantat. Som resultat av större andel svårfällbar DOC så belastas GAK filter med högre DOC under dessa perioder. Alla kolfilter leder till en signifikant borttagning av UV. Varken UV254 eller fDOM är bra mått på borttagning av DOC över GAK filter. Resultat för fDOM redovisas för ett av dekantat filtren. Eftersom även fDOM bara mäter en del av all DOC så är den observerade variationen mindre för fDOM än för DOC (Figur).

Under sommaren 2019 användes två EXO sonder för att följa upp utfallet av förändringar av storskaleförsök på två olika GAK filter på Lackarebäck vattenverk. Både ökad Aluminium dos, ett förändrat pH värde och en effekt av förklorering utvärderades. Sonderna mäter tillräckligt noggrant för att kunna detektera små ändringar i Al dosen (3 mg L^{-1}), små ändringar i pH ($0,2$) eller även små ändringar i förklorering ($0,25 \text{ mg L}^{-1}$).

6.2.2 Utvärdering av absorbansspektra och fällningsprocessen (Norrvatten)

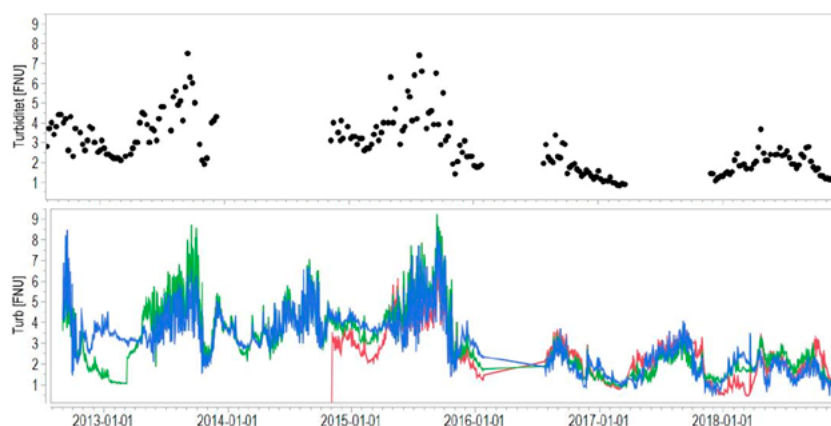
I detta delprojekt analyserades den tillgängliga långa tidsserien (2013–2018) för absorbans data för råvatten och sandfilter. Signalen för absorbans i råvatten påverkas avsevärt av turbiditet och data måste därför korrigeras. De tillgängliga spektrala data från råvatten analyserades för att hitta samband mellan turbiditet och spektraldata. Närvaro av partiklar har en mycket större effekt på absorbans på de höga ($\lambda > 450\text{nm}$) än de låga ($\lambda < 300 \text{ nm}$) våglängderna. Denna observation kan användas för att studera om förhållandet mellan två våglängder kan användas för att få en enkel skattning av turbiditet. Enligt figuren nedan så finns det ett linjärt samband mellan turbiditet uppmätt via en turbiditetsmätare och förhållandet A_{600}/A_{254} som kan användas för att enkelt skatta turbiditet ($Turb_{eq}(\text{slu}) = -2,52 + A_{600} \cdot 10 / A_{254} \cdot 7,09$) i råvatten utan att man har tillgång till beräkningsalgoritm från spectro:lyser. Även den enkla modellen har ett medelfel i prediktion som ligger under $0,6 \text{ FNU}$ (Figur 6.).



Figur 6.32

Samband mellan förhållanden av absorbans vid två våglängder ($\lambda = 254\text{nm}$ och $\lambda = 600\text{nm}$) och uppmätt turbiditet (till vänster; $\text{Turb intag} = 0,077 + 0,989 \cdot \text{Turb}(\text{slu})$; $\text{rmse} = 0,49$). Samt sambandet mellan Turb_{eq} från `spectro::lyser` och uppmätt turbiditet (till höger; $\text{Turb intag} = 0,058 + 1,059 \cdot \text{Turb}(\text{spectro})$; $\text{rmse} = 0,60$).

Sambandet används nedan och jämförs med uppmätt data från labbet, från en online mätare för turbiditet och den som kommer via `spectro::lyser`.



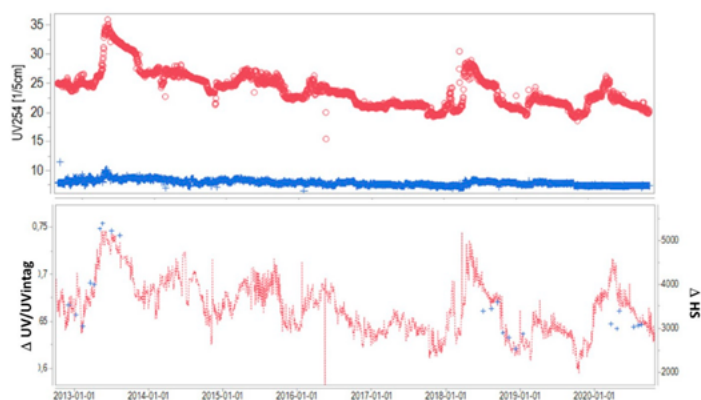
Figur 6.33

Turbiditet från labbdata (ovan) och turbiditet via onlineinstrument (-), via `spectro::lyser` (-) eller via enkel linjär regression (-).

På Görvälnverket används sedan sommaren 2016 en empiriskt baserad algoritm för dosering av aluminium fällningskemikalie för avskiljning av organiskt kol från Mälarens råvatten. Metoden togs fram av IVL under 2014-2015. Doseringen anpassades efter tidigare erfarenheter och styrs idag av ett antal sensorer bland annat två spectrolyser som mäter absorbans i råvatten och i fällt vatten. Doseringen fungerar mycket bra med en stabil utgående absorbans i sandfiltrat (Figur 6.34). Den styrande ekvationen är en kombination av ett flertal linjära signaler både från `spectro::lyser` och från en sensor för ledningsförmåga. Enstaka förändringar i en av parametrarna kan därför inte tolkas var för sig utan måste tolkas som helhet.

Nedan beskrivs hur denna signal delades upp så att den nu kan tolkas baserad på förändringar som rör buffringsförmåga i vatten och humushalten. Den stora datamängden av kemiska mätvärden, högupplösta data och specialanalyser så som `LC_OCD` gör det möjligt att analysera hur förändringar i vattenkemin hänger ihop med doseringen. Nedan redovisas hur UV signalen i råvatten och sandfiltrat har ändrats under perioden 2013-2020 samt hur borttagen UV signal över fällning kan korreleras med en förändrad halt av humusämnen (HS) som bestäms på ett oberoende sätt via `LC_OCD`.

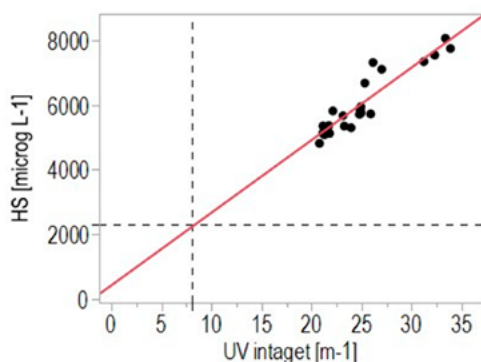
Nedan redovisas hur signalen för UV₂₅₄ förändras i råvatten och efter sandfilter. Doseringen leder till en mycket jämn utgående vattenkvalitet. Den relativa förändring av UV ($\text{DUV}/\text{UV}_{\text{Intag}}$) där DUV är skillnaden mellan signalen i råvatten och efter sandfilter är mycket bra kopplad till förändringen av humusämnen över fällningen ($d_{\text{HS}} = \text{HS}_{\text{Intag}} - \text{HS}_{\text{sandfilter}}$).



Figur 6.34

UV254 från spectrolyser som mäter vid intaget (röd) och efter sandfilter (blå) under perioden 2013 till 2020 (ovan) och den relativa förändringen av UV ($\Delta \text{UV}/\text{UV}_{\text{intag}}$) i röd och avskiljning av HS (ΔHS) i blått (+) som funktion av tid (nedan).

Nedan redovisas samband mellan halt HS i råvatten [mg L^{-1}] och förändringar av UV [m^{-1}] vid intaget i större detalj. Enligt det upprättade sambandet så ligger halten HS vid runt $2,1 \text{ mg L}^{-1}$ vid en absorbans av ca $8,0 \text{ m}^{-1}$.



Figur 6.35

Samband mellan UV254 vid intaget och halten HS är god och beskrivs med $\text{HS} [\text{microg L}^{-1}] = 431 + 224 \cdot \text{UV254 Intaget}$; $\text{rmse} = 380$. Det lägsta uppnåbara värdet för UV254 (-) i utgående vatten ligger runt en absorbans av 8 m^{-1} . Lägre värde kan i dagsläge inte uppnås.

Labbförsök i pilot- och labbskala visar att förändringar av UV-värden från råvatten över fällningen ungefär ner till ett värde av 9 är någorlunda linjär med avseende på fällningsmedel. Vid samma utgångs-pH i råvatten möjliggör detta att upprätta linjära doseringssamband mellan UV och fällningsmedel. Ska UV-absorbans uppnås därunder så måste dosen ökas avsevärt. De runt $2,3 \text{ mg L}^{-1}$ HS som ger upphov till en resterande absorbans av runt 8 m^{-1} är svårfällbara humusämnen. För Görvälnverket innebär detta också att styrning av doseringen via en linjär UV-signal är ett mycket bra och pålitligt verktyg för doseringen. För att kunna öka förståelsen av innebörden av de olika parametrarna i den nuvarande modellen analyserades data på nytt. Baserad på all tillgänglig data (2013-2018) togs en förenklad dosmodell fram där bara tre faktorer ingår:

$$\text{ALG} [\text{mg L}^{-1}] = \text{UV}_{\text{intaget}} \cdot 13,1 + \text{TOC}_{\text{eq}} \cdot 1,91 - 30,0 + \text{Kond}_{\text{intaget}} \cdot 2,07 \quad \text{ekvation 5}$$

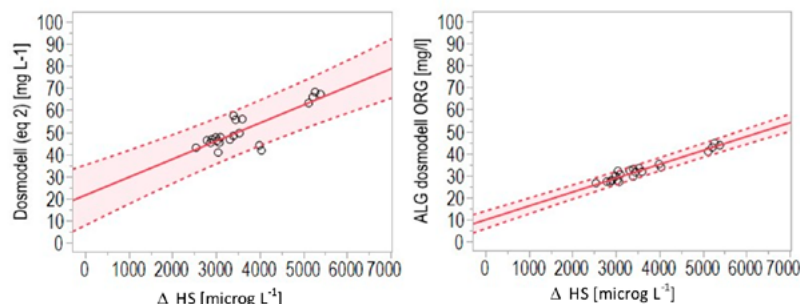
$\text{Kond}_{\text{intaget}}$ är signalen för ledningsförmågan som i sig är ett indirekt mått på alkalinitet i Görväln bassängen och därmed buffringsförmågan av vattnet. En ökad ledningsförmåga innebär ökad alkalinitet och därmed ett ökat behov av fällningskemikalier (ALG mg L^{-1}) för att uppnå optimalt pH. Denna nya linjära modell kan sedan separeras i en del som är bara kopplad till ökad humushalt (HS) i vatten:

$$\text{ALG} [\text{mg L}^{-1}] = \text{UV}_{\text{intaget}} \cdot 13,1 + \text{TOC}_{\text{eq}} \cdot 1,91 + 0,5 \quad \text{ekvation 6}$$

och en del som är nästan bara kopplad till ökad alkalinitet:

$$\text{ALG} [\text{mg L}^{-1}] = -30,03 + \text{Kond}_{\text{intaget}} \cdot 2,07 \quad \text{ekvation 7}$$

Sambanden mellan förändringar av HS över fällningen för ekvation 5 och ekvation 6 visas nedan.



Figur 6.36

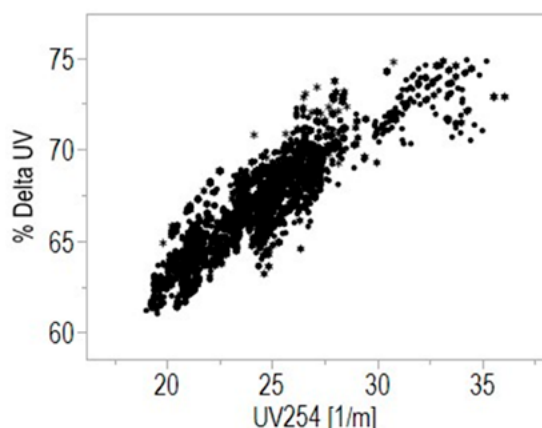
Samband mellan doserad ALG och skillnader i uppmätt halt HS över fällningen enligt ekvation 5 och ekvation 6.

Skillnaden mellan den faktiska doseringen och ekvation 3 anger hur mycket ALG som doseras enbart pga förändringar i pH.

Mälarvatten från Görväln är enklare att fälla med aluminium när TOC-halten är hög än när den är låg. Som det beskrevs ovan ökar andel färgat material och därmed även material med hög UV när totalhalten organiskt material ökar. En ökad fällbarhet kan kvantifieras med data från Norrvattens SCADA system. Den procentuella ändringen i UV254 (% Delta UV) mellan råvatten (UV254) och sandfilter (UV254_{SF}):

$$\% \text{ Delta UV} = \frac{UV254 - UV254_{SF}}{UV254} * 100$$

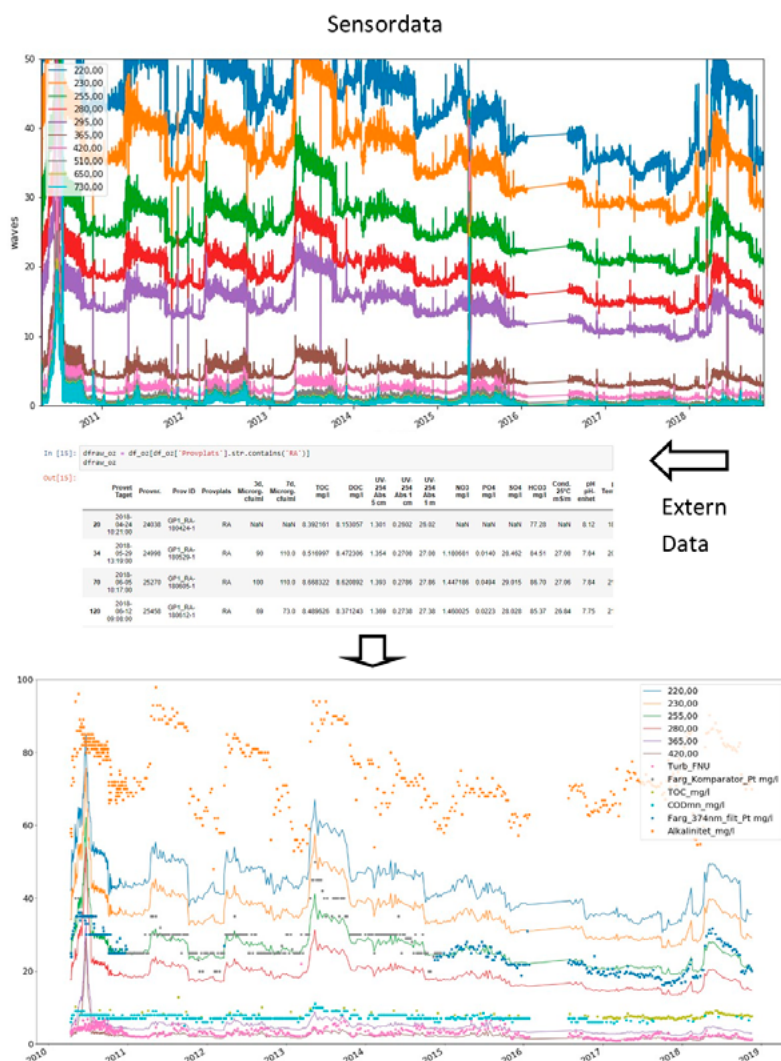
ökar med ökande UV254 i råvatten (Figur 6.3). När Mälarvatten i råvattnet har låg UV254 (UV254 = 20,5 [m⁻¹] med runt 7-8 [mg L⁻¹] DOC) så är SUVA låg (ca 2,6-2,9) och andelen fällbar UV är runt 62 % medan andelen fällbar UV kan vara 75% när råvatten har hög UV254 (UV254 = 40 med runt 11-13 [mg L⁻¹] DOC) och därmed även högre SUVA (ca 3,1-3,6). Sambandet kan möjligen användas för att minska användningen av ALG fällningskemikalie under ogynnsamma förhållanden.



Figur 6.37

Samband mellan UV254 [m⁻¹] i råvatten och procentuell borttagning av UV254 vid Görvälnverket. Data representerar resultat från perioden 2012-2018.

Under projektets gång togs även fram ett större antal skript som tillåter att koppla ihop data från spectro::lyser och labbdata. Data kopplas ihop via tidsaxeln som ett unikt TAG. Skripten är interaktiva och tillåter användaren att plotta data samt att zoom in eller ut i olika grafer. Ett exempel av en tillämpning av detta visas nedan.



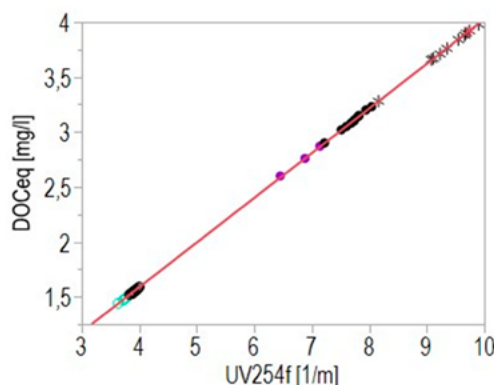
Figur 6.38

Grafisk representation av absorptionsdata under perioden 2011-2018 för ett urval av våglängder baserat på rådata som är automatiskt inhämtat från hundratals spectro::lyser filer (överst), exempel på en så kallad "data frame" som används för att koppla ihop olika datakällor (mitten) och tidserie av spectro::lyser data och ett urval av vattenverksdata som alla skapades interaktivt i Python baserad på ett antal olika datafiler.

Skripten är mycket anpassningsbara och kan användas för att interaktivt screena mycket stora datamängder (> 1Gbyte). Samma typ av skript användes för utvärdering av ultrafilterpilotförsök där data kan ha signalvärden var femte sekund. Så stora filer är icke hanterbar i praktiken i EXCEL.

6.2.3 Råvattenkontroll, sandfilter och online koagulering (Vivab)

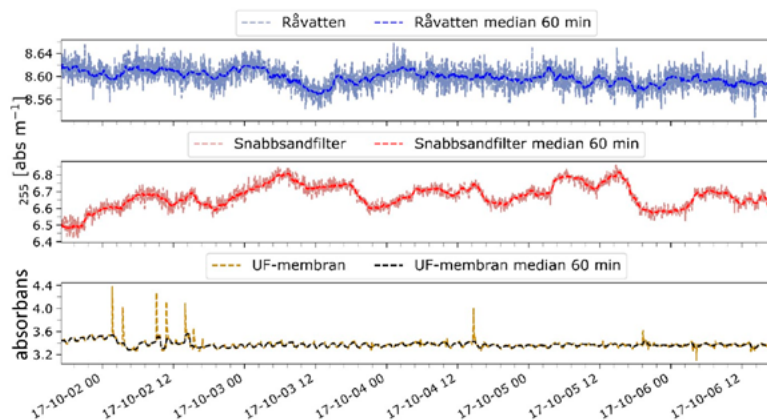
På Kvarnagårdens vattenverk används optiska sensorer för dosering av PAX-60L fällningskemikalie. Som det beskrevs ovan så är råvattenkällan Neden en sjö med lång omsättningstid och mycket stabila förhållanden med avseende på både DOC (3-4 mg L⁻¹) och SUVA (2,7-3,3). Modeller som baseras på UV₂₅₄ kan skatta DOC inom 0,1 [mg L⁻¹]. Modellen som togs fram skiljer sig signifikant från de som är installerade i spectro::lyser där DOC bara är kopplad till UV₂₅₄f. Denna kurva ($DOC_{eq} = 0,407 \cdot UV_{254}f$) ger inte en sann bild av halten löst organiskt kol däremot är det enkelt att följa hur andelen fällbar humus förändras över processen. DOC_{eq} kan i detta fall anses som den mängd organiskt kol som kan fällas. Det sanna sambandet presenterades ovan ($DOC_{eq} = 2,42 + 0,117 \cdot UV_{254}f$).



Figur 6.39

Exempel på sambandet som används i Varberg av alla tre spectro::lyser för att beräkna DOC från UV254. Råvatten, sandfilter och permeat. $\text{DOCe} [\text{mg L}^{-1}] = -0,0385 + 0,4066 \cdot \text{UV254f} [\text{m}^{-1}]$.

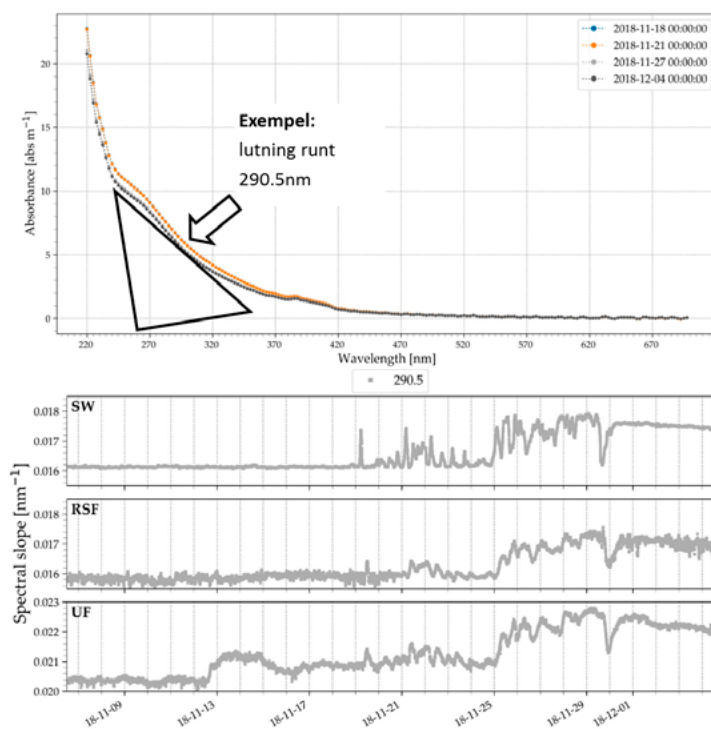
Under hela försöksperioden observerades bara ett fåtal förändringar i vattenkvaliteten. De mycket stabila förhållandena tillåter att studera kvalitén av signalen och användbarheten av filterfunktionen som togs fram i projektet. I grafen nedan visas signalen av de tre spectro::lyser i råvatten, efter snabbfilter och i permeat för en 10 dagars period. De blå, röd och svart streckade linjerna anger resultat av ett förvalt medianfilter av 60 minuter på rådata som sprider sig runt dessa linjer. Variationen i råvatten är mycket låg ($8,56\text{--}8,64 \text{ m}^{-1}$) och är ett bra exempel på den mycket stabila och reproducerbara signalen (1.1%) som kan erhållas över tid under gynnsamma förhållanden med låg turbiditet ($< 0,3 \text{ FNU}$). De observerade skillnaderna i sandfilter är större ($6,5\text{--}6,8 \text{ m}^{-1}$) och orsakas förmodligen av förändringar i blandningsförhållanden mellan grundvatten och sjön Neden och av spocykler. Eftersom signalen i grundvattnet är mycket stabil över tid så skulle sensorn förmodligen kunna användas för att räkna blandningen baklänges. Bortsett från ett fåtal spikar så är signalen i utgående vatten mycket stabilt ($3,4 \pm 0,1$). Doseringen av fällningskemikalie reagerar snabbt och skapar en mycket stabil utgående vattenkvalitet. Istället för att undersöka spektraldata från en våglängd kan även formen av spektraldata analyseras. En av metoderna riktar sig in på att kvantifiera lutningen i absorbansspektrat som ett mått på förändringar i kvalitén hos det organiska materialet.



Figur 6.40

Effekt på rådata på rullande medianfilter i råvatten (överst), efter sandfilter (mitten) och i permeatet (nederst).

Absorbansdata användes för att studera vilka optiska egenskaper som förändras över fällningsprocessen. Lutningen i absorbansspektrat kan utvärderas vid olika våglängder. Nedan visas ett exempel på $\lambda = 290,5 \text{ nm}$ för fyra olika tidpunkter för råvatten och sedan en tidsserie av lutningen över tid i de tre undersökta vattnen. För denna analys valdes ut en tidperiod där sjön Neden vänder.



Figur 6.41

Exempel på utvärderingen av lutningen av absorbansspektra för fyra olika tidpunkter för råvatten (ovan) och samma typ av data för hela perioden och de tre undersökta vatten (SW = råvatten, RSF = snabbfilter och UF permeat).

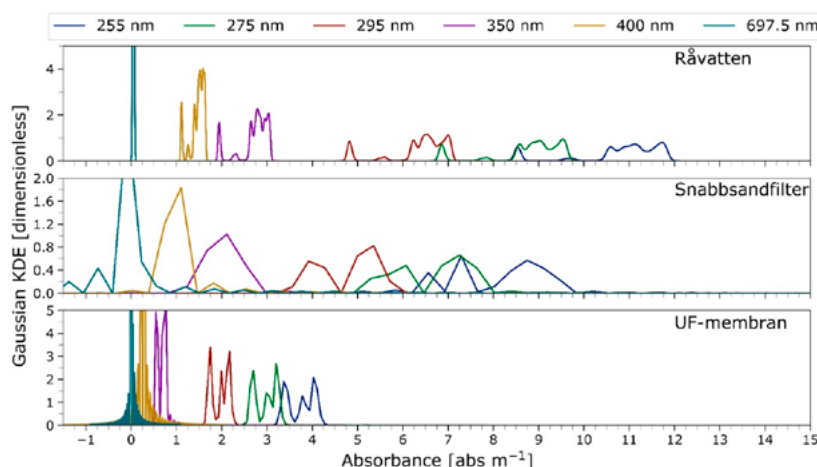
Efter mycket stabila förhållanden i råvatten (SW) orsakar en avstängning av grundvatten en ökad UV-signal i matarvatten (från 8,8 till 10,3). Eftersom dosen kontrolleras av UV så ökas Al-dosen automatiskt (från 0,5 till 0,6 mg L⁻¹) den 13 oktober. Den ökande dosen faller bort överskott av UV. Medan absorbansen ökade med 1,5 [m⁻¹] i råvatten så sjunker absorbansen i permeatet snabbt från 4,3 till 3,65 för att sedan stabiliseras runt ett nytt börvärde av 3,85. Ingen ändring i karaktären av DOC observerades i råvattnet eftersom lutningen stannar på samma värde. Däremot ”kopierar” sig effekten av den ökade dosen genom permeat vatten i form av en i en ökad lutning (13 oktober och framåt).

I slutet av november (25 november) sjönk UV i matarvattnet från 8,8 till ca 8,0 under loppet av ett par dagar samt att lutningen ökade. Fällningen hölls någorlunda konstant (den sjönk bara från 0,57 till 0,54 mg L⁻¹). Under dessa stabila förhållanden så ”kopierar” sig hela signalen genom sandfilter och ultrafilter. Analys av denna period antyder att effekten av små justeringar av dosen av fällningskemikalier kan följas genom hela processen. En ökad lutning efter den 13. oktober kan i detta fall tolkas som borttagning av en mera svårfällad komponent i DOC. En ökad lutning i råvatten efter den 25. oktober tolkas som ett mera svårfällt DOC i inkommande vatten.

En sista användning av toolbox åskådliggörs nedan. I grafen redogörs de observerade fördelningar av förekomst av absorbansvärden för olika utvalda våglängder under hela observationsperioden. För råvatten kan det observeras att absorbansen för 255nm har huvudsakligen tre olika tillstånd, en runt 8,5, en runt 9,5 och en annan mellan 10,5 till 12. Liknande mönster med tre toppar syns för de andra närliggande våglängderna 275nm och 295nm. Dessa signaler är resultat av naturliga processer i sjön och återspeglar nedbrytning och nybildning av DOC samt förändrade skiktningförhållanden (se även Figur 6.19). I permeatet är variationen mycket mindre även om tre olika ”typer” av vatten fortfarande kan observeras. Denna typ av analys ger en bild av varaktighet av råvattenkvalitet och permeatkvalitet.

I fortsättningen så skulle man kunna undersöka vilka kostnader i form av fällningsmedel som krävs för att uppnå olika typer av utgående vattenkvalitet. En möjlig feedback av analys av lutning i permeatet bör kunna vara vägledande för att undvika för höga Al doser. Kostnad i form av Al för borttagning av UV under perioden maj 2018 till april

2019 när verket har optimerats är analyserad i appendix. Analysen antyder att Al dosen per borttagen UV ökar med ca 40% när absorbans sjunker från 9,5 till under 8 i matarvatten. Detta resultat är i linje med observationer som gjordes på Görvålnverket där borttagningsprocent av UV ökar med ökande UV (Figur 6.3) och data som visas i Figur 6.26 där SUVA och därmed fällbarheten ökar med ökande UV. En möjlig automatiserad återkoppling av detta skulle möjligen kunna minska förbrukningen av fällningskemikalie i framtiden.



Figur 6.42

Analys av varaktighet av intensitet av absorbans för ett antal våglängder (255 nm, 275 nm, 295 nm, 350 nm, 400 nm och 697.5 nm) i de tre olika undersökta vatten (råvatten, snabbsandfilter och UF membran = permeat) som funktion av tid för perioden mellan september 2017 och december 2018.

6.3 Utmaningar och lärdomar

Användning av de två olika sönerna har varit framgångsrik i ett flertal olika projekt med helt olika användningsområden. Båda sönerna är robusta och mycket pålitliga och anpassade efter behov för fältmätningar även under svårare förhållanden. Bortfall av data har förekommit under ett fåtal tillfällen och för det mesta var de kopplade till en felaktig programmering av sönerna eller bortfall av ström. All registrerad data sparas på sönerna.

• Användning av optiska sensorer och fluorescensstekniker

Absorbans och fluorescens är mycket pålitliga metoder för skattning av halt organiskt kol, partikelhalt och delvis även karaktär av organiskt kol. Fluorescensindex HIX, FI och $\beta:\alpha$ har använts i svenska vattenverk till exempel vid Görvåln (Lavonen et al 2015, Köhler et al 2016) eller Lackarebäck (Keucken et al 2017). Det bedöms att parametern $\beta:\alpha$ borde tillämpas mera då det kan användas för bedömning av fällningseffektivitet eller för att beskriva andel humusämnen i råvattnet. Hoffmeister (2020) kunde visa att variationer i parametern $\beta:\alpha$ stör möjligheter att skatta DOC via fDOM. Tillgång till excitations- och emissionsspektra (EEM) ger stora möjligheter för en simultan utvärdering av ett stort antal för vattenverk relevanta parametrar så som fällbara humussubstanter, partikelhalt, antal bakterieceller, typ och antal celler samt skattning av klorfyllhalt (Figur 3.6). En vidareutveckling av pålitliga instrument som kan skanna absorbans och fluorescens skulle vara en mycket stor framgång för hela dricksvattensektorn. I väntan på detta så rekommenderas användning av EEM spektra för speciella frågeställningar i processvatten där det förekommer filtreringssteg (efter sandfilter, efter UF, efter GAC).

• Användning av sensorer i fält

Urval av placering av sönerna ska utföras noggrant. Ett antal specialtillverkade uppställningar förekom som försökte säkerställa att vatten som passerar sonden är representativt för vatten som ska analyseras och att prover kan tas från samma

vatten på ett enkelt sätt. De största utmaningarna med analysvärden och stabilitet av signalen härrör från prover med hög partikelhalt och variationer av typ av partikel. Tillgång till kontinuerlig elförsörjning begränsar användningen av spectro::lyser i fält. Båda sensorerna måste skyddas från stöld eller skadegörelse. Resultat från de olika studierna visar att spectro::lyser måste kalibrera lokalt (lokal kalibrering). Även samband mellan fDOM och DOC är platsspecifika. Ju större spridning av variation av halt och kvalitet av DOC desto mera exakta är modellerna. Efter kalibrering bör båda sensorer kunna ge noggranna värden för turbiditet (0,2-1,0 FNU) och DOC (1,0-2,5 mg L⁻¹). Korrektionsfunktioner för fDOM och turbiditet är platsspecifika och möjligen även årstidsberoende. Studien i Fyrisån visar även att modeller som baseras på fDOM är mera beroende på variationer av DOC karaktär över tid än sådana som baseras på absorbans. Däremot kan tillgång till andra elektroder som finns tillgängliga på EXO2 sonden ge värdefull information om hur andra parametrar samvarierar med förändringar i råvattenkvaliteten (syrgashalt, klorfyllhalt, ledningsförmåga). Möjligheten att dessutom kunna se värden direkt med hjälp av ett tilläggsinstrument ("handheld") är värdefull i detta sammanhang.

- **Användning av sensorer i vattenverk**

Tillgång till kontinuerliga data i vattenverk kan vara en värdefull tillgång för kontinuerlig processkontroll eller vid genomförandet av storskaleförsök i hela verket eller driftförhållanden i enstaka linjer. Resultat från de olika studierna visar att spectro::lyser måste kalibrera lokalt (lokal kalibrering) för att få pålitliga värden för DOC och turbiditet. Även samband mellan fDOM och DOC är platsspecifika. Användning av spectro::lyser är mycket värdefull för dosering av fällningsmedel och har lett till utgående vatten med en mera stabil kvalitet. Den kemiska utvärderingen som gjordes under projekts gång visar att förändringen av UV kan kopplas till förekomst av humusämnen som kan kvantifieras via LC-OCD analys. En enklare modell har tagits fram som gör att modellen är "förklarbar" och mindre empirisk. Utvärderingen som genomfördes vid Görväln verket visar också att det finns tydliga gränser för hur mycket DOC som kan avlägsnas. Denna förmåga varierar under och mellan åren. Båda sensorerna kan användas i stor omfattning för att följa upp, studera avvikelse eller kvantifiera variation i dricksvattenberedningen. EXO2 sonden är lätt att förflytta och kan enkelt installeras på olika ställen i processen. I vatten med låg halt partiklar kan EXO2 sonden mäta små förändringar (runt 2-5%) vilket kan vara mycket värdefullt i vissa processer. I laboratorie liknande arbetsmiljö ger blue tooth optionen möjligheten att se data live på en laptop eller extern dator.

- **Projektorganisation**

Rekryteringen av doktoranden tog längre tid än förväntat varför projektet kom igång senare än planerat. Projektbeskrivningar och definition av uppgifterna har tagit längre tid än förväntat och har lett till att flera delprojekt pågick samtidigt. Detta har gett upphov till en ansträngd arbetssituation. Eftersom det beviljades ett VINNOVA projekt så kunde en assistent anställas deltid som har avlastat doktoranden betydligt. Det stora antalet olika projekt som krävdes för att få till finansieringen är en verklig utmaning. Möjligen bör SLU ha en tydligare ingång för industridoktorander med annan typ av finansiering.

- **Nätverk**

Samarbetet mellan projektet Genomljusning och andra projekt har gett mervärde. Utöver VINNOVA-projektet Digidrick så har det även möjliggjort att även andra relaterade projekt har kommit igång. T.ex. så beviljades ett projekt från Havs- och vattenmyndigheten där EXO2 användes i Mälaren. Det genomfördes även ett antal mätningar för Uppsala vatten utanför Genomljusning men inom FoU nätverket DRICKS där Lunds universitet, Chalmers och SU samverkar med branschen. Samarbete mellan alla dessa projekt har lett till användning av sensorer i flera projekt med ett mycket större dataunderlag och möjlighet till test av olika användningsområden.

6.4 Rekommendationer för branschen

- **Möjliga begränsningar av optiska sonder**

Råvatten- eller processvatten med höga halter av partiklar ($Turb > 20$) försämrar möjligheten att ta fram noggranna modeller för DOC eller spektraldata. Fällning av DOC påverkas även av pH och alkalinitet och därför krävs även tillgång till andra typer av sonder eller tillgång till data för att styra optimal fällning. Noggrannheten med vilken halt av DOC kan skattas via optiska sensorer är förmodligen för dålig för att kunna koppla specifika variationer i processen eller i råvatten till förändringar av viktiga andra egenskaper i det färdiga vattnet (mikrobiologiska, nedbrytbarhet, förekomst av odlingsbara bakterier). I detta fall krävs mera avancerade analyser (AOC, LC-OCD) eller instrument så som online flödescytometri.

- **Extern data och kvalitetskontroll**

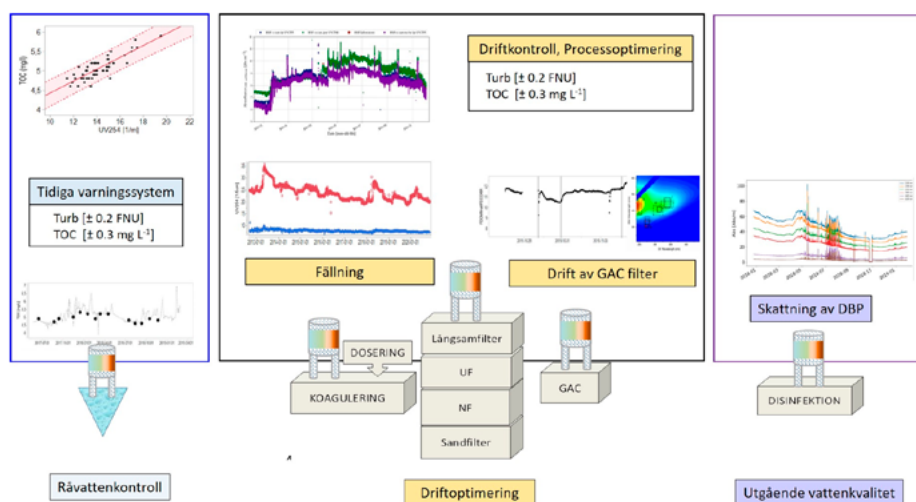
Utöver de ovan beskriva protokollen för kvalitetskontroll kan det vara angeläget att leta fram och använda sig mera av tillgänglig miljöövervakningsdata. Resultat från detta projekt visar att vattenkemiska data från närliggande stationer är oftast samstämmiga och ger värdefullt underlag. Även här kan framtiden automatiserad behandling och utvärdering av stora datamängder komma till nytta.

- **Potential för fortsatt processövervakning**

Robusta modeller för skattning av DOC inom $0.5 \text{ [mg L}^{-1}\text{]}$ förutsätter bara tillgång till UV₂₅₄. Mängd fällbar humus kan inte enbart bestämmas via UV₂₅₄ utan kräver tillgång till ett flertal våglängder utanför UV området. Efter platsspecifik kalibrering av fällbarheten kan UV₂₅₄ dock användas som styrsignal för att variera dosen inom området där fällningsdosen är linjärt korrelerad till DOC borttagning. Analysen av spektrala signaler före och efter online doseringen visar att en del optiska egenskaper hos det organiska materialet påverkas i mindre grad eller inte alls av fällningen. Analyser antyder också att det finns potential för minskad användning av fällningskemikalier under förhållanden där råvatten är mindre fällbara (låg SUVA, låg FrI, hög spektral lutning). Det rekommenderas därför att följa upp om en mera systematisk utvärdering av spektrala egenskaper i råvatten och fällt vatten enligt AbspectroPy toolbox. Det är också av intresse att koppla ihop olika typer av data för att ta fram tidiga varningssystem. Hos Norrvatten så har data från bland annat spectro::lyser med framgång använts för att ta fram en modell för tidig varning för förekomst av alger och för korrektion av en sensor för oljeprodukter (PAH) i råvatten.

7 Slutsatser

Inom projektet har det under de senaste 4 åren samlats in information om användning av sensorer för förbättrad drift av vattenverk. Ett stort antal modeller för skattning av halten NOM i olika typer av rå- och processvatten har tagits fram. Dessa modeller kan användas för att följa hur halten NOM förändras i olika steg under beredningen. Begränsningar och möjligheter för onlineskattning av halter av NOM har dokumenterats. Under projektet har det tagits fram ett stort antal metoder för semi-automatiserad databehandling som ger vattenverken möjligheter att koppla processvariabler till förändringar i både halt och karaktär av NOM.



Figur 7.1

Schematisk sammanfattning av användning av sensorer för optimerad drift indelad i tre delområden (råvattenkontroll, driftoptimering och utgående vattenkvalitet). Precision som kan uppnås för olika parametrar med antingen EXO2 eller spectro::lyser för turbiditet och TOC anges. Precisionen är lägre vid hög partikelhalt (Turb > 20 FNU).

Vi har samlat viktiga erfarenheter med praktiska problemställningar och gjort stora framsteg i semi-automatiserad behandling och utvärdering av data. Specifik återkoppling till de tre huvudmålen av projektet är följande:

- Det finns inga allmängiltiga samband mellan signaler från optiska sensorer och processvariabler avseende humushalt, fällbar och icke fällbar humus samt humuskaraktär i olika beredningssteg.
- Det kan konstateras att sambanden är platsspecifika och specifika för processen som förekommer. Borttagning av organiskt kol via fällning, membranfilter eller kolfilter skiljer sig med avseende på vilket material som tas bort. Denna selektiva borttagning påverkar de optiska egenskaperna hos NOM och därmed även sambanden mellan DOC-halt och de optiska egenskaperna. Modeller för DOC som gäller för råvatten kan inte användas i processteg efter fällning.
- För bedömningen av fällbarheten av NOM krävs det tillgång till vattenkvalitetsdata (pH och alkalinitet) samt data från hela absorbansspektrat och inte bara från UV-området. Dosering via optiska onlinesensorer bedöms vara ett mycket effektivt sätt att säkerställa stabil utgående vattenkvalitet samt att minimera användning av fällningsmedel. Det bedöms att användning av sensorer kommer att öka framöver i och med att vattenberedningen ska blir mera hållbar med avseende på både kemikalie- och strömförbrukning.
- Resultaten visar att skräddarsydda behovsinriktade typer av automatiserade analyspaket för löst kol måste tas fram för varje verk och varje processteg för sig. Små variationer av de faktiskt uppmätta halterna i processvatten (t.ex efter kolfilter eller i utgående vatten) kan begränsa hur noggrann en modell för DOC kan vara.

Sensorer är mycket värdefulla för en initial processoptimering så som fällning, analys av genombrott av NOM i kolfilter eller för att upptäcka avvikelser i processen eller skillnader mellan olika processlinjer. Både Spectro::lyser och EXO2 kan kvantifiera förändringar i processvatten som ligger efter filtersteg med stor noggrannhet ($< 2\%$). Detta ger möjligheten att upptäcka även mycket små avvikelser i processen över tid. Baserat på platsanpassade analyspaket kan processen därför styras till viss mån med olika typer av sensorer och avancerad databehandling för att minska de negativa effekterna av förekomst av NOM under dricksvattenberedningen.

Referenser

- Avagyan, A., Runkle, B.R.K. and Kutzbach, L. (2014) Application of high-resolution spectral absorbance measurements to determine dissolved organic carbon concentration in remote areas. *Journal of Hydrology* 517, 435-446.
- C. Cascone, K.R. Murphy, H. Markensten, J.S. Kern, C. Schleich, A. Keuckend, and S.J. Köhler (2021 submitted) AbspectroscOPY, a Python toolbox for absorbance-based sensor data in water quality monitoring. *Environmental Science: Water Research & Technology*.
- Downing, B.D., Pellerin, B.A., Bergamaschi, B.A., Saraceno, J.F. and Kraus, T.E.C. (2012) Seeing the light: The effects of particles, dissolved materials, and temperature on in situ measurements of DOM fluorescence in rivers and streams. *Limnology and Oceanography: Methods* 10(OCTOBER), 767-775.
- Eikebrokk, B. Vogt, R.D. and Liltved, H. (2004) NOM increase in Northern European source waters: discussion of possible causes and impacts on coagulation/contact filtration processes. *Water Supply* Vol 4 No 4 pp 47-54.
- Erlandsson, M., Futter, M.N. Kothawala, D.N. and Köhler, S.J.. (2012). Variability in spectral absorbance metrics across boreal lake waters. *Journal of Environmental Monitoring* 14: 2643-2652.doi:10.1039/C2EM30266G.
- Golea, D.M., Upton, A., Jarvis, P., Moore, G., Sutherland, S., Parsons, S.A. and Judd, S.J. (2017) THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. *Water Research* 112, 226-235.
- Goslan, E.H., Seigle, C., Purcell, D., Henderson, R., Parsons, S.A., Jefferson, B. and Judd, S.J. (2017) Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation from algal organic matter. *Chemosphere* 170(March), 1-9.
- Hoffmeister, S.M. Inter-Calibration of Optical Sensors and Implications for Water Quality Monitoring (2017). Examensarbete vid Institutionen för geovetenskaper Degree Project at the Department of Earth Sciences ISSN 1650-6553 Nr 412 <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1143805/FULLTEXT01.pdf>
- Hoffmeister, S., Murphy, K.R., Cascone, C., Ledesma, J.L.J. and Köhler, S.J. (2020) Evaluating the accuracy of two: In situ optical sensors to estimate DOC concentrations for drinking water production. *Environmental Science: Water Research and Technology* 6(10), 2891-2901.
- Hongve, D., Riise, G. and Kristiansen, J.F. (2004) Increased colour and organic acid concentrations in Norwegian forest lakes and drinking water – a result of increased precipitation? *Aquatic Sciences* 66(2), 231-238.
- Huber, S.A., Balz, A., Abert, M. and 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* 45(2), 879-885.
- Keucken, A., Heinicke, G., Persson, K.M. and Köhler, S.J. (2017) Combined Coagulation and Ultrafiltration Process to Counteract Increasing NOM in Brown Surface Water. *Water* 9(9).
- Korshin, G.V., Wu, W.W., Benjamin, M.M. and Hemingway, O. (2002) Correlations between differential absorbance and the formation of individual DBPs. *Water Research* 36(13), 3273-3282.

-
- Kothawala, D.N., Stedmon, C.A., Müller, R.A., Weyhenmeyer, G.A., Köhler, S.J. and Tranvik, L.J. (2014) Controls of dissolved organic matter quality: Evidence from a large-scale boreal lake survey. *Global Change Biology* 20(4), 1101-1114.
- Kritzberg, E.S., Hasselquist, E.M., Škerlep, M., Löfgren, S., Olsson, O., Stadmark, J., Valinia, S., Hansson, L.-A. and Laudon, H. (2020) Browning of freshwaters: Consequences to ecosystem services, underlying drivers, and potential mitigation measures. *AMBIO* 49(2), 375-390.
- Kritzberg, E.S., Hasselquist, E.M., Škerlep, M. et al. Browning of freshwaters: Consequences to ecosystem services, underlying drivers, and potential mitigation measures. *Ambio* 49, 375–390 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13280-019-01227-5>
- Köhler, S.J., Lavonen, E., Keucken, A., Schmitt-Kopplin, P., Spanjer, T. and Persson, K. (2016) Upgrading coagulation with hollow-fibre nanofiltration for improved organic matter removal during surface water treatment. *Water Research* 89, 232-240.
- Köhler, S.J. och Lavonen, E.. Löst organiskt kol i dricksvatten En syntes av erfarenheter av GenoMembranprojektet (2015) Rapport 2015-13 Svenskt vatten utveckling. http://vav.griffel.net/filer/SVU-rapport_2015-13.pdf
- Köhler, S.J., D. Kothawala, M.N. Futter, O. Liungman, and L. Tranvik. (2013). In-lake processes offset increased terrestrial inputs of dissolved organic carbon and color to lakes. *PLoS One* 8: e70598. doi:10.1371/journal.pone.0070598.
- Köhler, S.J. Hoffmeister, S.M., Kikuchi, J. och Wallman, K. (2019) Utvärdering av användningen av multielektrodsönder inom miljöövervakning av sjöar- Exempel från Mälaren SLU, Vatten och miljö: Rapport 2019:3 https://pub.epsilon.slu.se/16067/7/kohler_s_et_al_190412.pdf
- Langergraber, G., Fleischmann, N. and Hofstädter, F. (2003) A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater. *Water Science and Technology* 47(2), 63-71.
- Lavonen, E.E., Kothawala, D.N., Tranvik, L.J., Gonsior, M., Schmitt-Kopplin, P. and Köhler, S.J. (2015) Tracking changes in the optical properties and molecular composition of dissolved organic matter during drinking water production. *Water Research* 85, 286-294.
- Lavonen E.; Gonsior M.; Tranvik L. and S.J. Köhler (2013) Selective chlorination of natural organic matter - identification of previously unknown disinfection by-products. *Environmental Science and Technology*. 02/2013; DOI: 10.1021/es304669p
- Lindqvist, K. (2020) Brunifiering av Mälaren Effekter av ändrad markanvändning och klimatförändringar Examensarbete i geovetenskap, 15 hp Kandidatprogrammet i biologi och geovetenskap, 180 hp Vt 2020 <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1439142/FULLTEXT01.pdf>
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T. and Andersen, D.T. (2001) Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography* 46(1), 38-48.
- Miljödepartementet (2007). Sverige inför klimatförändringarna - hot och möjligheter. SOU 2007:60. Statens offentliga utredningar (SOU). <http://www.government.se/sb/d/8704/a/89334>. Accessed 2014-10-05.
- Murphy K.R., Butler K.D., Spencer R.G.M., Stedmon C.A., Boehme J.R. and Aiken G.R. (2010) Measurement of Dissolved Organic Matter Fluorescence in Aquatic Environments: An Interlaboratory Comparison. *Environmental Science & Technology*, 44, 9405-9412.
-

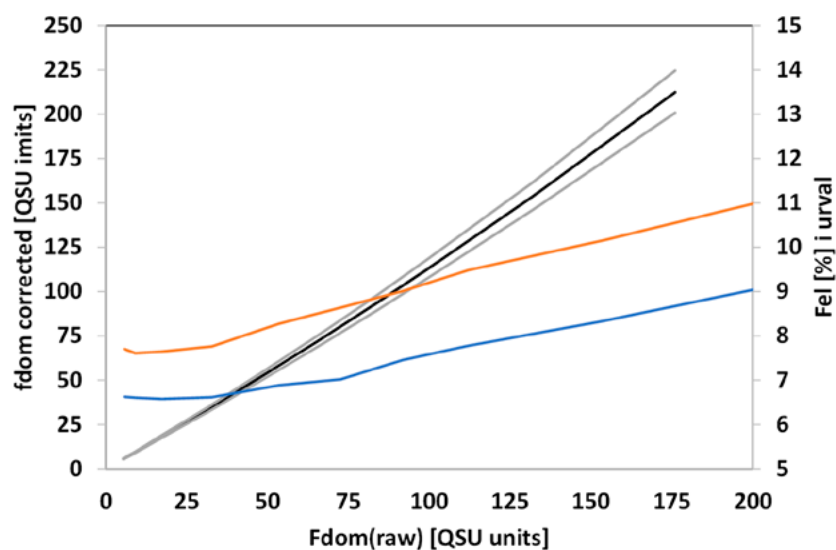
-
- Murphy, K.R. Bro, R. Stedmon, C.A. (2014) Chemometric analysis of organic matter fluorescence in Aquatic Organic matter fluorescence, Cambridge University press Book DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/CBO9781139045452>.
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Graeber, D. and Bro, R. (2013) Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. Analytical Methods 5(23), 6557-6566.
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L. and Lamotte, M. (2000) Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. Organic Geochemistry 31(12), 1765-1781.
- Parsons, S.A. Jefferson, B. Goslan, E.H. Jarvis, P.R. and Fearing, D.A. (2004) Natural organic matter – the relationship between character and treatability. Water Science and Technology: Water Supply Vol 4 No 5–6 pp 43–48^a IWA Publishing 2004.
- Pifer, A.D. and Fairey, J.L. (2014) Suitability of organic matter surrogates to predict trihalomethane formation in drinking water sources. Environmental Engineering Science 31(3), 117-126.
- SOU 2015:51 Delbetänkandet av Dricksvattenutredningen (2015) 328 sidor.
- Temnerud, J., Hytteborn, J.K., Futter, M.N. and Köhler, S.J. (2014) Evaluating common drivers for color, iron and organic carbon in Swedish watercourses. AMBIO 43(1), 30-44.
- Temnerud, Johan and Hytteborn, JuliaK and Futter, MartynN and Köhler, StephanJ (2014) Evaluating common drivers for color, iron and organic carbon in Swedish watercourses. Ambio, 43 (1). pp. 30-44. ISSN 0044-7447 DOI 10.1007/s13280-014-0560-5
- Watson, K., Farré, M., Leusch, F. and Knight, N. (2018) Using fluorescence-parallel factor analysis for assessing disinfection by-product formation and natural organic matter removal efficiency in secondary treated synthetic drinking waters. The Science of the total environment 640-641, 31-40.
- Yang, L., Kim, D., Uzun, H., Karanfil, T. and Hur, J. (2015) Assessing trihalomethanes (THMs) and N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation potentials in drinking water treatment plants using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. Chemosphere 121(February 2015), 84-91.
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B. and Saccomandi, F. (1999) Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. Chemosphere 38(1), 45-50.

Länkar

- [1] <https://www.s-can.at/products/spectrometer-probes#>
- [2] <https://www.ysi.com/EXO2?EXO2-Water-Quality-Sonde-90>
- [3] <https://www.python.org/about/gettingstarted/>
- [4] <https://jupyter.org/install>
- [5] <https://github.com/ClaCasc/AbspectroscOPY>
- [6] info@maskinotek.com

Bilagor

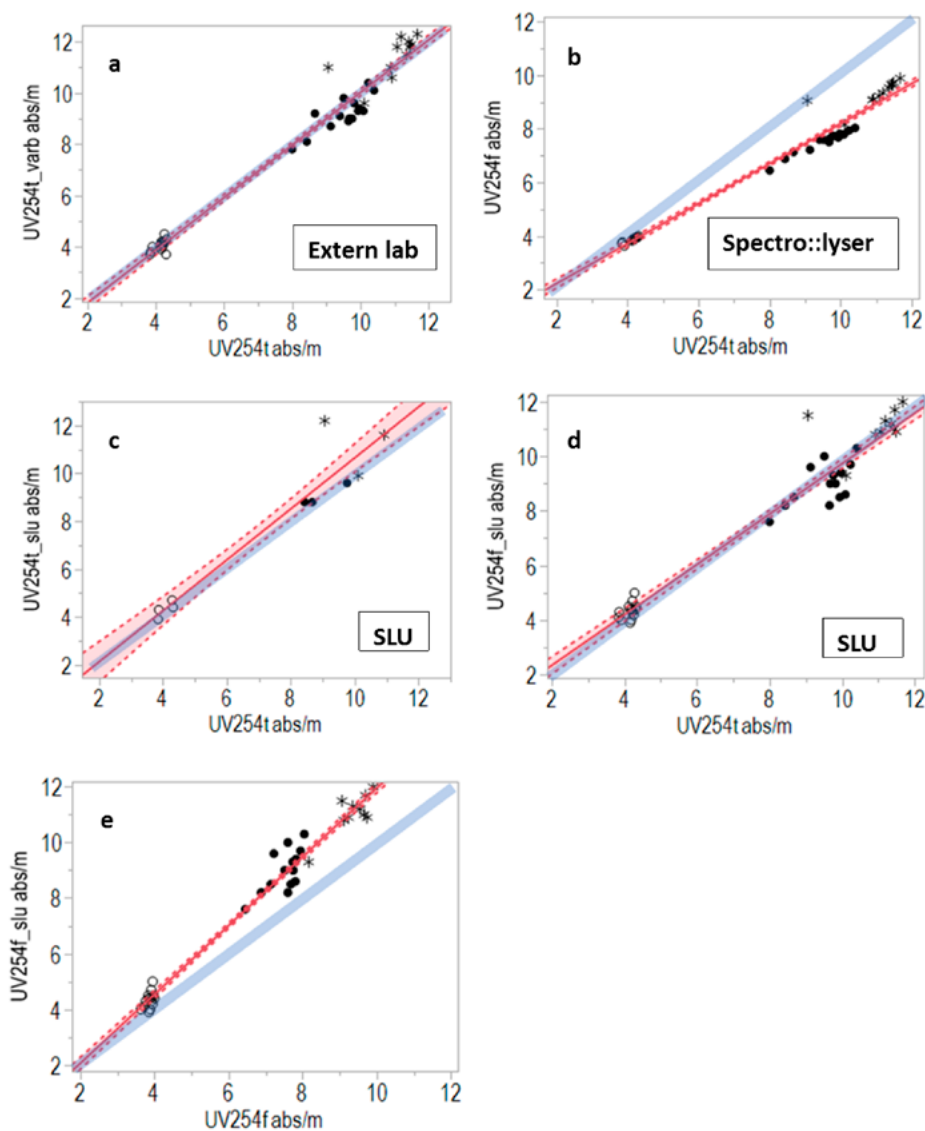
Bilaga A Osäkerhetsanalys fDOM



Figur A1

Antaganden för Monte-Carlo simulering (10000 iterationer) är att fDOM rådata varierar i medel med 3%, temperatur med 5%, Turbiditet med 100% samt att UV254 varierar med 50%. Den orange linjen (höger Y-axel) beskriver det skattade felet för fDOM_{corr} om 99% resp 95% (blå linje). Beträktas. Skattningsfelet ökar från 8% till 11% respektive från 7 till 9%. Felen domineras i båda fallen av turbiditet. Beräkningarna är i enlighet med det verkliga skattade felet som dokumenteras i Tabell E1, Bilaga E.

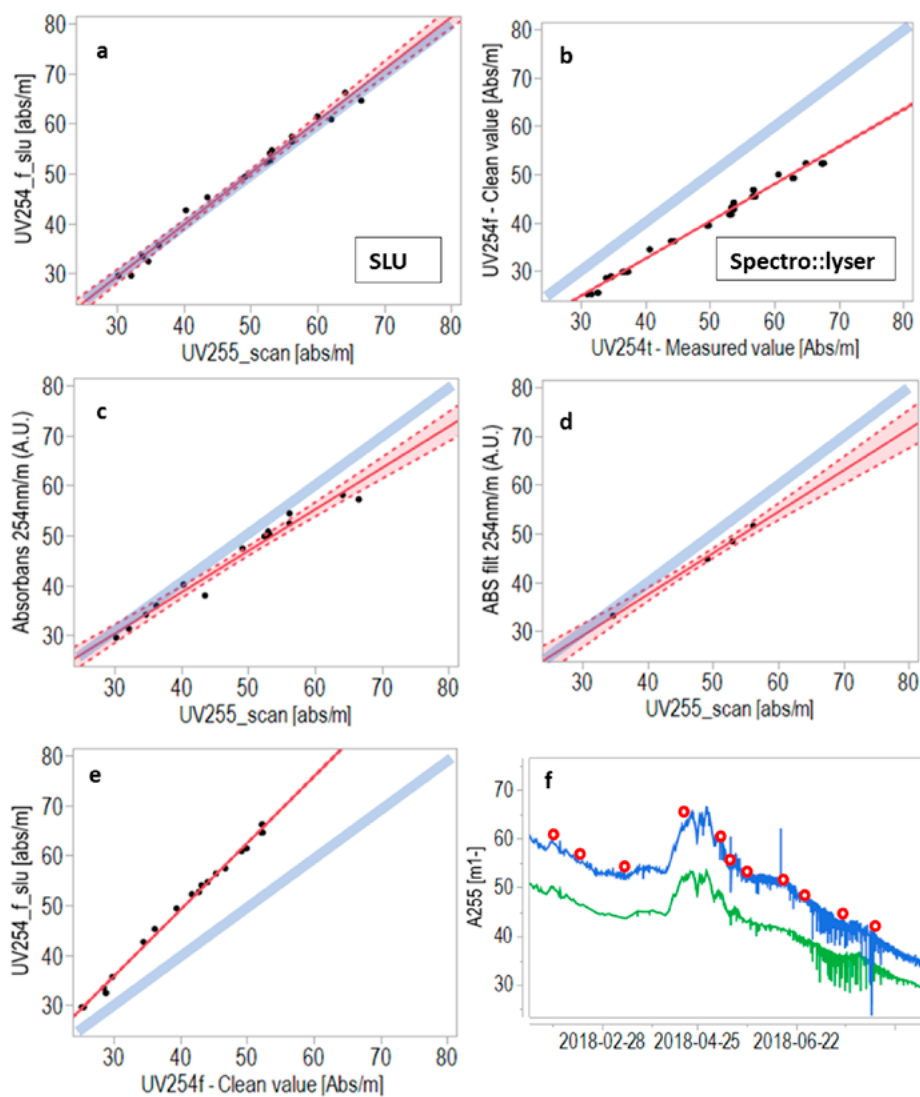
Bilaga B Jämförelse mellan mätningar av UV254 i lab och fält



Figur B1

Jämförelse mellan olika UV254 mätningar där f=filtrerad, t = total (ofiltrerad), SLU och Varberg (labvärden) och alla andra värden från spectro::lyser.

a: UV254t_varb abs/m = -0,249 + 1,03*UV254t abs/m; rmse = 0.5
b: UV254f abs/m = 0,721 + 0,748*UV254t abs/m; rmse = 0.4
c: UV254t_slv abs/m = 0,00495 + 1,06*UV254t abs/m; rmse = 0.9
d: UV254f_slv abs/m = 0,492 + 0,924*UV254t abs/m; rmse = 0.6
e: UV254f_slv abs/m = -0,411 + 1,24*UV254f abs/m; rmse = 0.4



Figur B2

Jämförelse mellan olika UV254 mätningar där f=filtrerad, t = total (ofiltrerad), SLU och Varberg (labvärden) och resultat från spectro::lyser på x-axeln.

a: $UV254_f_slu\ [abs/m] = -1,63 + 1,03 \cdot UV255_scan\ [abs/m]$ $rmse\ 1.5$

b: $UV254f - Clean\ value\ [abs/m] = 1,79 + 0,770 \cdot UV254t - Measured\ value\ [abs/m]$ $rmse = 0.9$

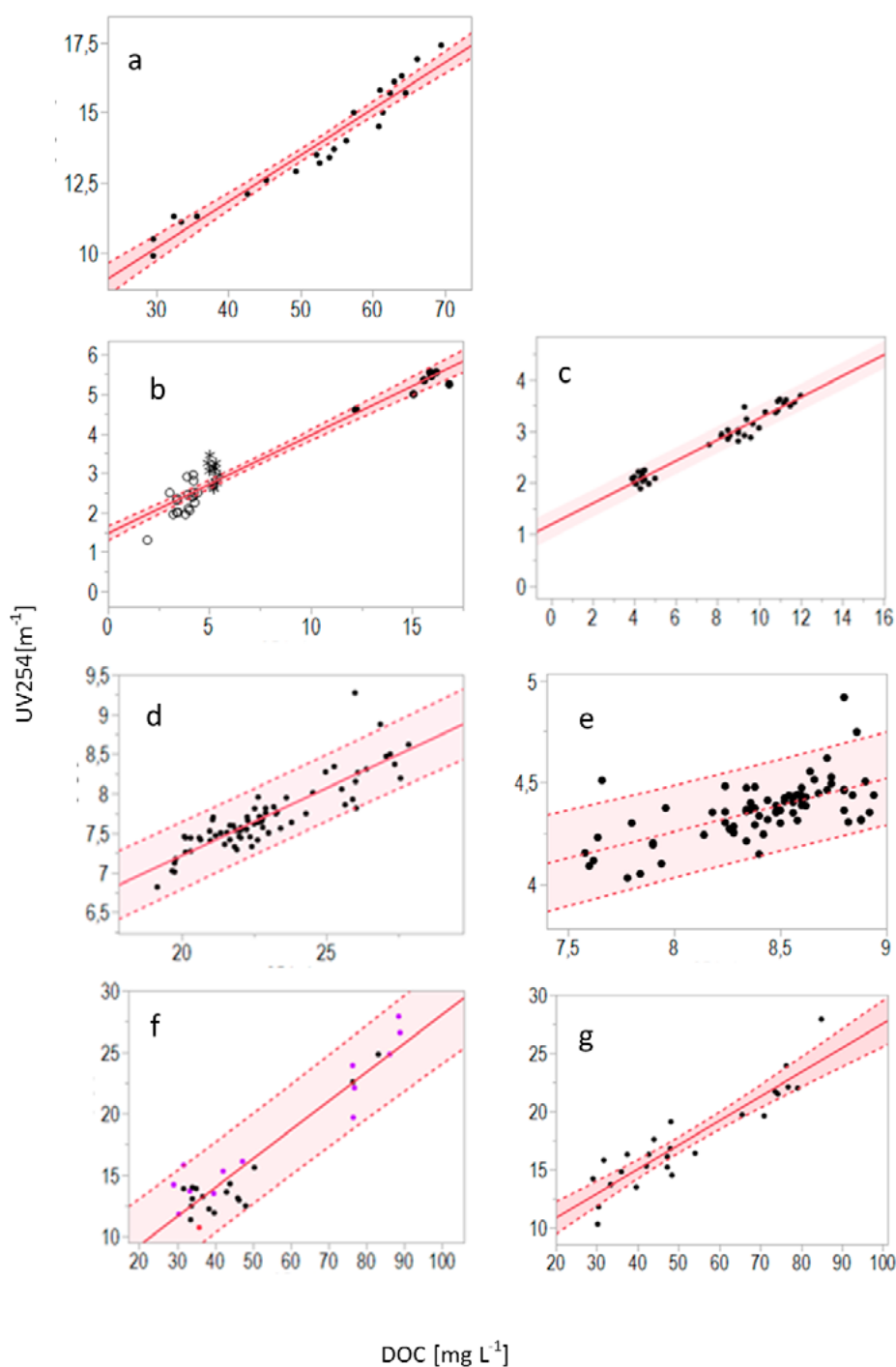
c: $Absorbans\ 254nm/m\ (A.U.) = 5,56 + 0,827 \cdot UV255_scan\ [abs/m]$ $rmse\ 1.7$

d: $ABS\ filt\ 254nm/m\ (A.U.) = 3,67 + 0,846 \cdot UV255_scan\ [abs/m]$ $rmse = 0.5$

e: $UV254_f_slu\ [abs/m] = -4,17 + 1,33 \cdot UV254f - Clean\ value\ [abs/m]$ $rmse = 0.8$

f: Tidsserie av UV254f

Bilaga C Samband DOC och UV



Figur C1

Samband mellan DOC [mg L⁻¹] och UV [m⁻¹] för olika dataset. UV = Fyrisån, GV = Gästrikevatten Gavleån. KoV = Götaälv och Lackarebäck VIV = Neden och Kvarngården, NV = Mälaren (rå) och Görvåln (fällt). MÖ = miljöövervakning SLU (både Fyrisån och Gavleån).

a: $\text{DOC} = 5,25 + 0,162 \cdot \text{UV}_{254_f_slu} [\text{m}^{-1}]$; $\text{rmse} = 0,51 [\text{mg L}^{-1}]$; [KoV]
b: $\text{DOC} [\text{mg L}^{-1}] = 1,47 \pm 0,089 + 0,249 \pm 0,011 \cdot \text{UV}_{254} [\text{m}^{-1}]$; $\text{rmse} = 0,32 [\text{mg L}^{-1}]$; [KoV]

c: $\text{DOC} [\text{mg L}^{-1}] = 1,19 + 0,206 \cdot \text{UV}_{254_f_slu} [\text{abs/m}]$; $\text{RMSE} = 0,13 [\text{mg L}^{-1}]$; [VI]

d: $\text{DOC (rå)} [\text{mg L}^{-1}] = 3,82 \pm 0,26 + 0,170 \pm 0,01 \cdot \text{UV}_{254} [\text{m}^{-1}]$; $\text{rmse} = 0,21 [\text{mg L}^{-1}]$; [NV]

e: $\text{DOC (fällt)} [\text{mg L}^{-1}] = 2,82 \pm 0,32 + 0,199 \pm 0,04 \cdot \text{UV}_{254} [\text{m}^{-1}]$; $\text{rmse} = 0,11 [\text{mg L}^{-1}]$; [NV]

f: $\text{DOC} [\text{mg L}^{-1}] = 4,56 \pm 0,86 + 0,235 \pm 0,016 \cdot \text{UV}_{254} [\text{m}^{-1}]$; $\text{rmse} = 1,76 [\text{mg L}^{-1}]$; [Fyrisån]

g: $\text{DOC} [\text{mg L}^{-1}] = 6,67 (1,02) + 0,209 (0,18) \cdot \text{A}_{254} [\text{m}^{-1}]$; $\text{rmse} = 1,64 [\text{mg L}^{-1}]$; [MÖ Fyrisån]

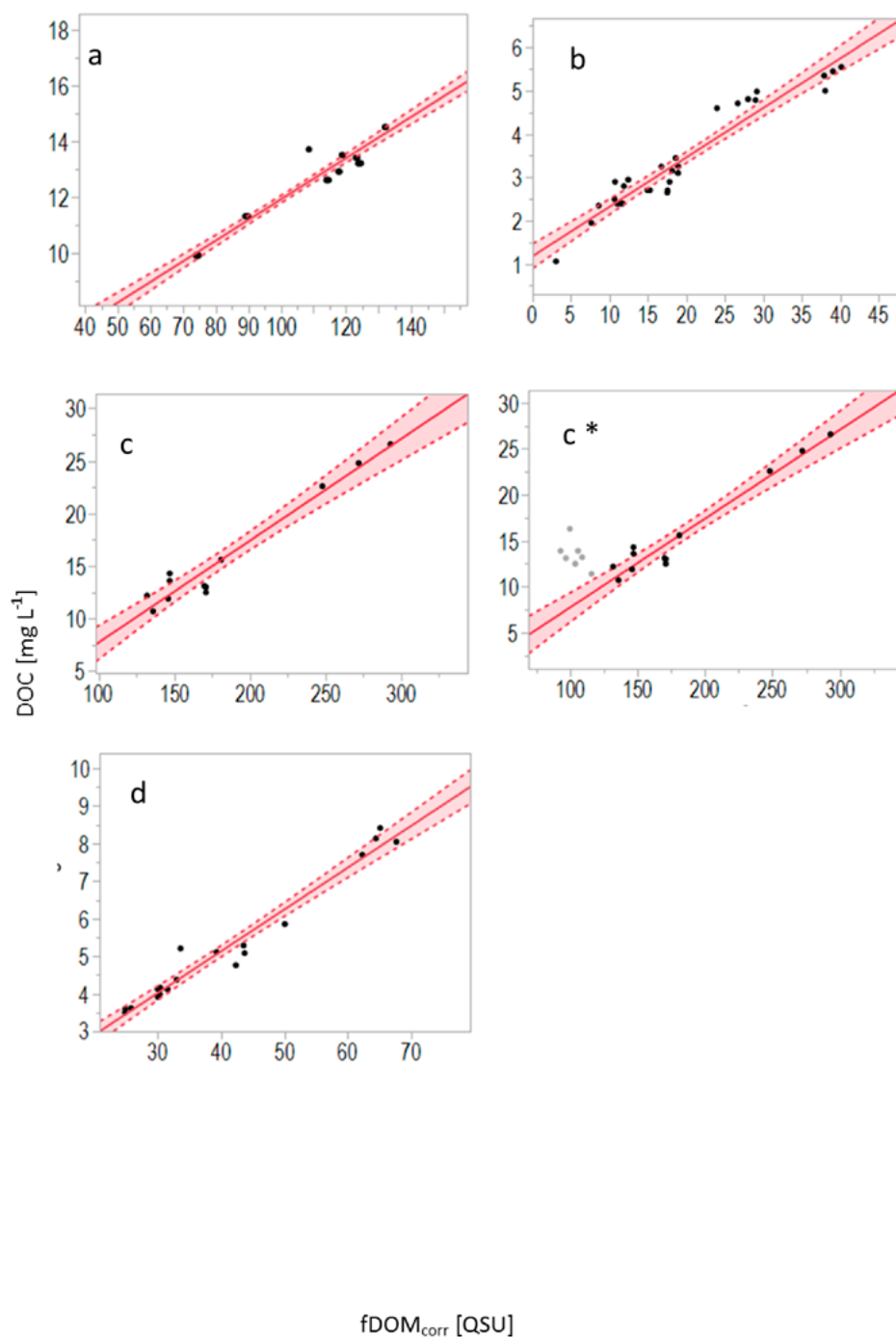
TOC	Offset [mg/l]	Lutningen [mg m L ⁻¹]	Rmse [mg/l]
Vivab (alla tre processvatten)	1.20 ± 0.05	0.211 ± 0.006	0.15
Görvåln (efter fällningen)	2.82 ± 0.32	0.260 ± 0.04	0.11

det höga värdet för skattningen av felet beror på en stor variation av SUVA under försöksperioden.

Tabell C1

Sammanställning av samband mellan TOC och UV för alla undersökta processvatten.

Bilaga D Samband fDOM och DOC



Figur D1

Samband mellan fDOM [QSU] och DOC [mg L⁻¹] för olika dataset. UV = Fyrisån, GV = Gästrikevatten Gavleån. KoV Götaälv och Lackarebäck VIV = Neden och Kvarnagården, NV = Mälaren (rå) och Görväln (fällt). MÖ = miljöövervakning SLU (både Fyrisån och Gavleån).

Bilaga E Precision EXO2

Tabell E1

Analys	Osäkerhet ¹	Enhet	Haltområde ²	$\bar{x}_{RSD}$ ³	RSD _{MIN}	RSD _{MAX}	Enhet	n ⁴
Klorofyll	16 ⁷	%	-	6,0	1,8	9,6	%	160
Ledningsförmåga	10	%	< 10 mS/m	5,9	1,8	9,6	%	160
Ledningsförmåga	5	%	> 10 mS/m	-	-	-	-	-
TOC	10	%	< 20 mg/l	-	-	-	-	-
TOC	11	%	> 20 mg/l	-	-	-	-	-
pH	0,28	pH	-	5,9	1,8	9,6	%	160
Syrgashalt	5	%	-	5,5	3,2	9,6	%	160
Turbiditet	0,42	FNU	< 5 FNU	5,9	1,8	9,7	%	160
Turbiditet	5	%	> 5 FNU	-	-	-	-	-
Temperatur ⁵	-	-	-	5,9	1,8	9,6	%	160
fDOM (QSU) ⁶	-	-	-	5,9	1,8	9,6	%	160

¹ Laboratoriets beräknade mätosäkerhet för respektive analys.

² Mätosäkerhetens relaterade haltområde för respektive analys.

³ Beräknat medelvärde för den relativa standardavvikelsen för sondens respektive analyser.

⁴ Antal laboratoriematchade provtagningsdjup som använts för beräkning av medelvärdet för den relativa standardavvikelsen.

⁵ Mätosäkerhet ej tillgänglig för laboratoriets mätningar.

⁶ Endast uppmätt av sonden.

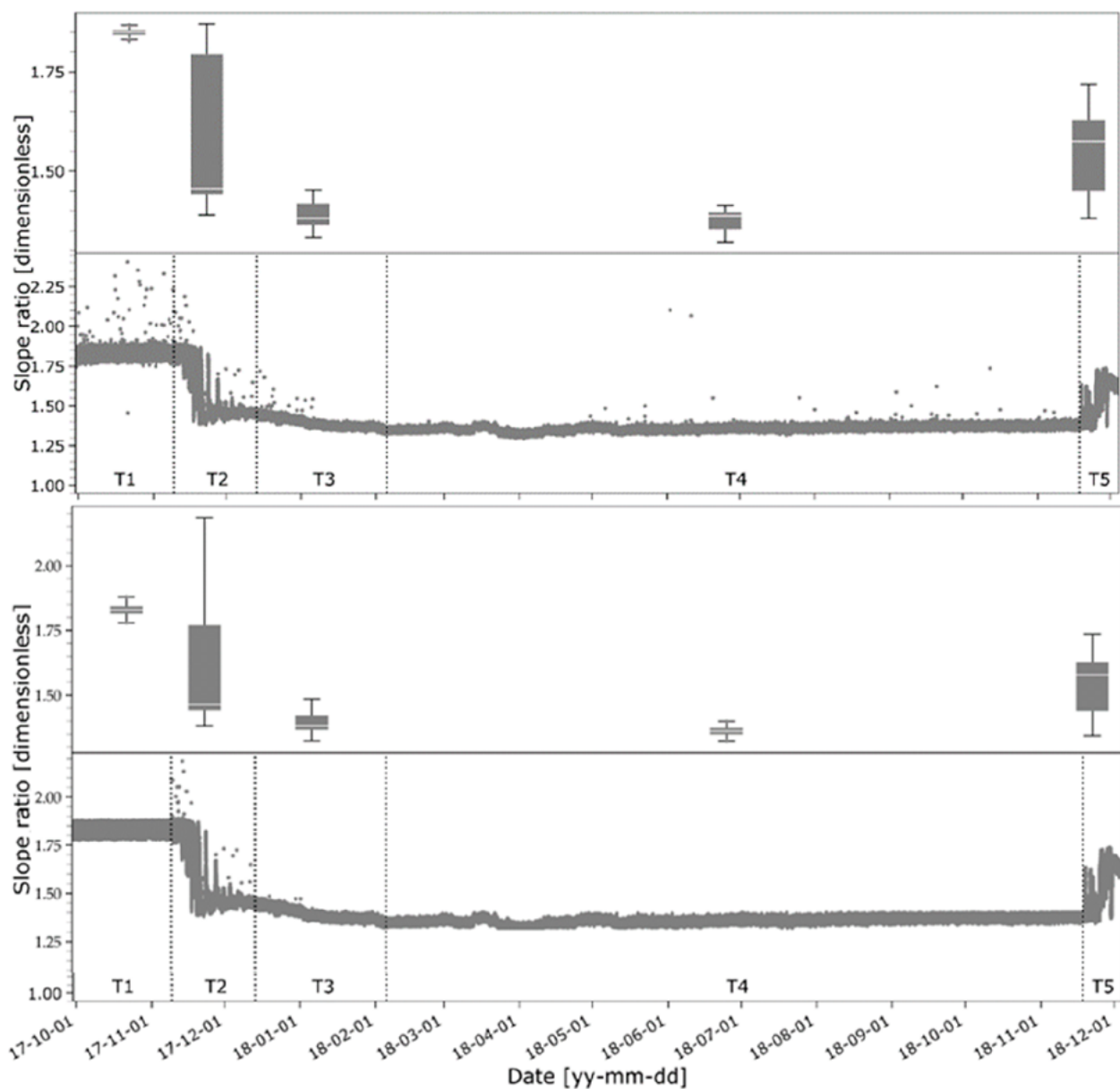
⁷ Mätosäkerheten för klorofyll ej beräknad med bias.

Hela tabellen är tagen från rapport Utvärdering av användningen av multielektrods-sonder inom miljöövervakning av sjöar – exempel från Mälaren. Författare: Stephan J. Köhler, Svenja M. Hoffmeister, Johannes Kikuchi och Karin Wallman

Bilaga F AbspectroscPy

Tabell F1

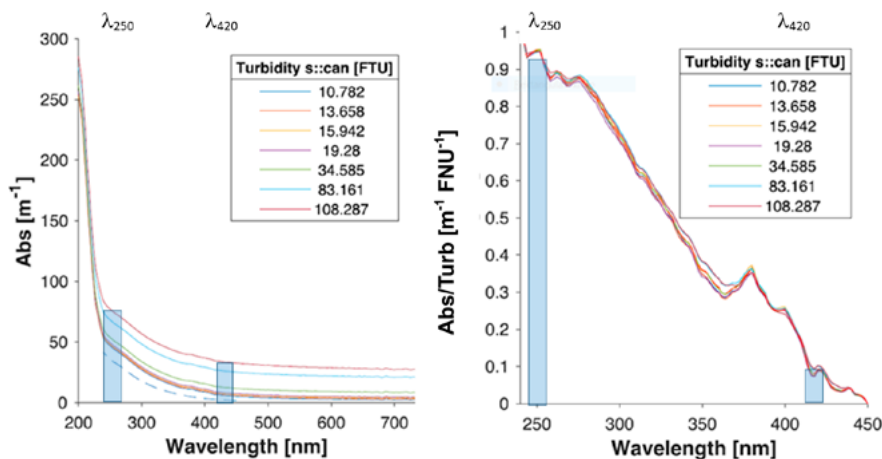
Analytical step	Analytical substep	Function name	Aim of the function
import raw data files	assemble the dataset	abs_read	load absorbance data, reading a list of files as function of time
preprocess the dataset	data type conversion	convert2dtype	convert specific data types to a different data type
	data quality assessment	nan_check	quantify missing data in rows and columns
		nan_drop	drop rows or columns containing only missing data
		dup_check	check the occurrence of duplicates in a specific column or all columns
		dup_drop	drop rows or columns which are duplicates
	*shift time axis	tshift_dst	shift the dataset in time one hour forward when the Daylight Saving Time ends
		tshift_user	shift the dataset in time
	absorbance correction	abs_pathcor	correct the absorbance according to path length
		abs_basecor	subtract the baseline from the absorbance data
	* data smoothing	abs_smooth	smooth the absorbance data
	data transformation	abs_log	perform a logarithmic transformation of the absorbance
explore the dataset	visualization of data distribution	abs_gdist	visualize the data distribution using Gaussian KDE plot
	* outliers identification	outliers_id	identify potential outliers and events
	outliers removal	outliers_drop	remove outliers
interpret the results	absorbance spectra changes	abs_fit_exponential	fit an exponential curve to the absorbance data (spectral slope)
		abs_slope_ratio	calculate the slope ratio
		abs_spectral_curve	generate the spectral curve



Figur F1

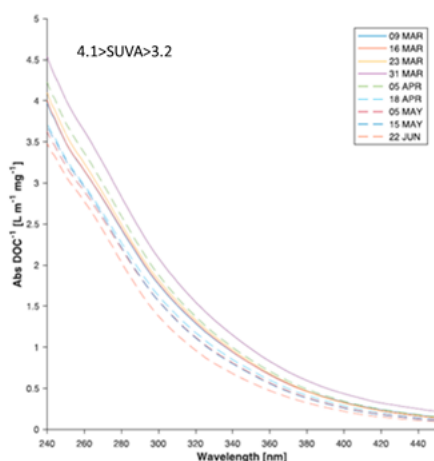
Beräknad ändring i lutning för Kvarnagårdens råvatten före (ovan) och efter borttagning av outlier (nedan). T1 –T5 signalerar specifika perioder som undersöktes och box och whisker plot representerar data under dessa perioder.

Bilaga G Effekter av turbiditet på absorbans (förenklad)



Figur G1

Uppmätta absorbansspektra i Fyrisån vid olika partikelhalt (till vänster) och normaliserat absorbansspektra per partikelhalt (till höger) för våglängdsområde $\lambda = 250\text{nm}$ till $\lambda = 450\text{ nm}$.



Figur G2

DOC specifikt absorbansspektra (Abs/DOC för varje våglängd = $SA(\lambda)$) för ett antal prover från Fyrisån under perioden mars 2017 till juni 2017.

$$A_{tot}(\lambda) = DOC_{meas} \cdot A_{DOC}(\lambda) + Turb_{meas} \cdot A_{turb}(\lambda)$$

DATA för Fyrisån: $A_{DOC}(250) = 3.7$ $A_{TURB}(250) = 0.95$ $A_{DOC}(420) = 0.3$ $A_{TURB}(420) = 0.1$

Exempel för $DOC = 10\text{ mg L}^{-1}$ och $Turb = 35\text{ [FNU]}$

$$A_{tot}(250) = 10 \cdot 3.7 + 35 \cdot 0.95 = 70.25 \quad A_{tot}(420) = 10 \cdot 0.3 + 35 \cdot 0.1 = 6.3$$

Exempel för $DOC = 10\text{ mg L}^{-1}$ och $Turb = 2\text{ [FNU]}$

$$A_{tot}(250) = 10 \cdot 3.7 + 2 \cdot 0.95 = 38.9 \quad A_{tot}(420) = 10 \cdot 0.3 + 2 \cdot 0.1 = 3.2$$

I detta fall leder en ökning av turbiditet från 2 till 35 till en dubbel så hög absorbans signal över nästan hela spektrat utan att DOC har ändrats. Dessa data kan inte överföras till andra områden utan platsspecifika spektra för turbiditet behöver tas fram.

Bilaga H Effekter av turbiditet på absorbans (avancerad behandling med Python)

En analys av effekterna av absorbansen (A) under perioder av intermittent grumlighet (turb) spikar indikerar att den relativa förändringen i signal ökar med våglängden (λ) på ett systematiskt sätt. I en första approximation antar vi att vi kan separera den sanna signalen i en obehandlad signal och en korregeringsfaktor:

$$A_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}^{untreated}}{A_{corr}(\lambda)} \quad (1)$$

I avsaknad av riktiga korregerade värden använder vi en 60-minuters medianfiltrerad dataset (A60min (λ)) som en första uppskattning av det korregerade värdet. Denna medianfiltrerade signal kommer att eliminera nästan alla större systematiska avvikelser. Korrektionsfaktorn A (λ) definieras sedan ett alfanumeriskt värde som beror på våglängden (λ), tre kalibrerings-faktorer alfa och beta och som ökar med en uppskattning av grumlighet ($turb_{eq}$) som förklaras nedan på följande sätt:

$$A_{corr(\lambda)} = \alpha_{(\lambda)} + \beta_{(\lambda)} * turb_{eq}^{\gamma} \quad (2)$$

Både alfa och beta är våglängdsberoende variabler enligt följande medan gamma valdes för att vara en fast parameter:

$$\beta = a_1 * e^{(a_2 * \lambda)} \quad (3)$$

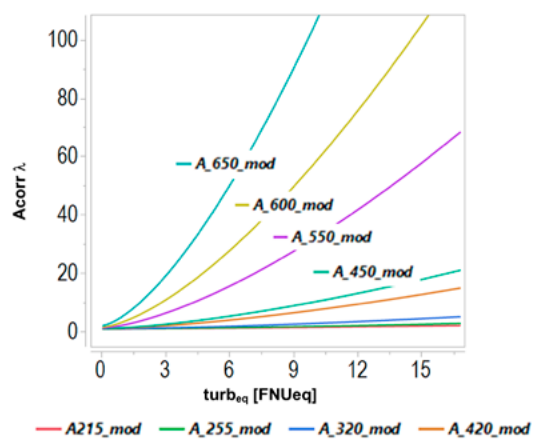
$$\alpha = b_1 + \frac{\beta}{b_2} \quad (4)$$

$$\gamma = 1.5 \quad (5)$$

Uppskattningen av grumlighet ($turb_{eq}$) baseras på förhållandet A600 / A215 och två platsspecifika korregeringsfaktorer c och d som ungefärlig grumlighet baserad på rådata från spektro :: lysern vid dessa två våglängder:

$$turb_{eq} = \frac{c * A_{600}}{A_{215}} + d \quad (6)$$

Denna procedur gör det möjligt att använda endast sex kalibreringsfaktorer (a_1 , a_2 , b_1 , b_2 , c och d) för att beräkna korrektionsfaktorer ($A_{corr}(\lambda)$) för hela absorbansspektra från 215 nm till 650 nm här. Valet av matematiska uttryck som används här, en exponentiell kurva för alfa och beta, säkerställer att alfa långsamt ökar från ett numeriskt värde på 1 som en funktion av våglängden och beta ökar snabbare från noll uppåt med stigande våglängd. Exempel på beroendet av ($A_{corr}(\lambda)$) som en funktion av uppskattad grumlighet ($turb_{eq}$) visas nedan.



Figur H1

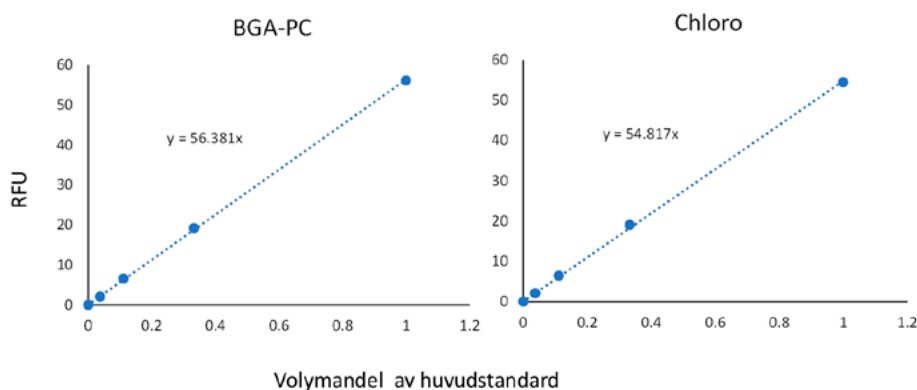
Effekt hur absorbans ökar med ökande turbiditet [FNU] för olika våglängder.

Bilaga I Mätmetodiken, kalibrering och dataanalys av EXO2

Nedanstående text är utdrag av en rapport till länsstyrelsen med titeln "Utvärdering av EXO2-sonden för snabb bestämning av klorofyllhalt och fDOM i dricksvattenberedning-Fält- och labbexperiment på Görvälnverket med fokus på processoptimering och tidig varning för algblooming" som togs fram av Stephan Köhler, Ewelina Basiak-Klingspetz och Helene Ejhed för Norrvatten (NV2020-044)

Kalibrering av elektroden följer anvisningar från EXO manualen på sida 14¹. Kalibreringen bör utföras två gånger per år. Efter kalibreringen kan parametrarna pH, ledningsförmåga, turbiditet, temperatur och redoxpotential avläses direkt från sonden.

Detta gäller inte för FDOM och klorofyllhalt som är båda resultat av en optisk mätning. Innan FDOM signalen kan utvärderas måste signalen korrigeras för ett antal parametrar. En mera utförlig beskrivning av den matematiska korrektionen av signalen finns beskrivet i appendix. I figuren nedan beskrivs schematiskt hur partikelhalt, humushalt och temperatur påverkar ljussignalen som används för att erhålla FDOM och klorofyll. För kalibrering av klorofyll används rhodaminröd "Originallösning" vilken kan beställas t.ex. via Cole Parmer². Den exakta beteckningen är Fluorescent Fwt Red Dye Concentrate, Gallon och 2 halvlitersflaskor kostar ca 2000 SEK. Alla standarder ska förvaras kallt och mörkt. Rhoadmin standarden, som kan färglägga allt från bord till arbetskläder, ska blandas i två steg och därefter späds den ut. Originallösningen späds 50 gånger (t.ex. 5mL i 250mL) och blandas om noggrant. Av denna lösning tas 2,7 mL i 1 L som fylls upp med MQ (2.7 i 1000 mL). Denna Stamlösning ska nu vara runt 625 microg/L i halt i Rhodamin (68 mg L/1 klorofyll vid 20 grader och 81.2 vid 10 grader).



Figur I1

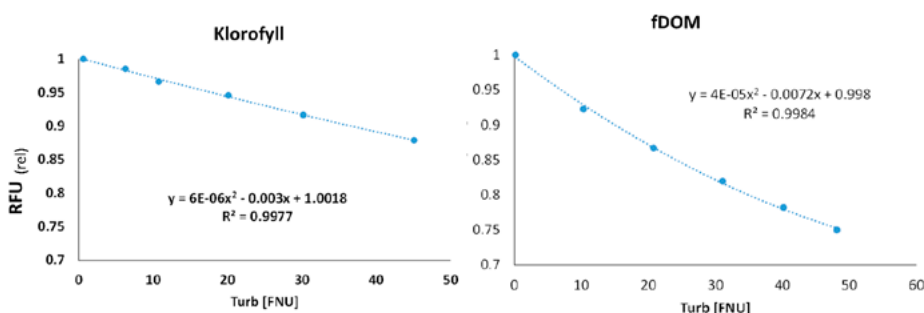
Respons RFU enhet för klorofyll och BGA-PC som funktion av utspädningen där 1 står för mätvärden i Stamlösningen.

Inköp av referenslösningar är ganska kostsamma. Därför bestämdes det att ta fram egna blandningar som kan tillverkas enkelt och reproducerbart baserad av färsk lösningar. Under försöksperioden testades att blanda till referenslösningar som skulle kunna användas som internstandarder. För att få med så många signaler som möjligt blandades en utspädd Coca-Cola (ger fDOM och påverkar pH), med en bikarbonatlösning (styr pH och ledningsförmåga), Rhodaminröd (ger en klorofyllsignal), MQ och en

1 <https://www.ysi.com/File%20Library/Documents/Manuals/EXO-User-Manual-Web.pdf>

2 <https://www.coleparmer.com/i/cole-parmer-fluorescent-fwt-red-dye-concentrate-gallon/0029806>

partikelstandard (lermineral ger turbiditet signal). Coca-Cola (först utspädd 1/5 med MQ vatten), NaHCO_3 0.1 M, Bentonit (5g/L), Rhodaminröd (630 mg/L). Resultat från dessa olika internstandarder användes för att studera effekten av närvaro av partiklar på klorofyll och fDOM signalen samt för att jämföra olika sonder med varandra. Nedan visas hur tillsats av partikelstandard påverkar klorofyllhalt och fDOM. Dessa experiment användes för att ta fram korrektionsfunktion för klorofyll och fDOM i närvaro av partiklar som sonden mäter via parametern turbiditet. Utvärderingen av den relativa signalen visar att partikelhalt påverka fDOM i större utsträckning än klorofyll. Vid en partikelhalt som motsvarar ett turbiditet på 30 FNU sänks klorofyllsignalen med ca 8% medan fDOM signalen sänks med 20%. För klorofyll kan en linjär compensation användas för fDOM måste en icke linjär korrelation kommer till användning.

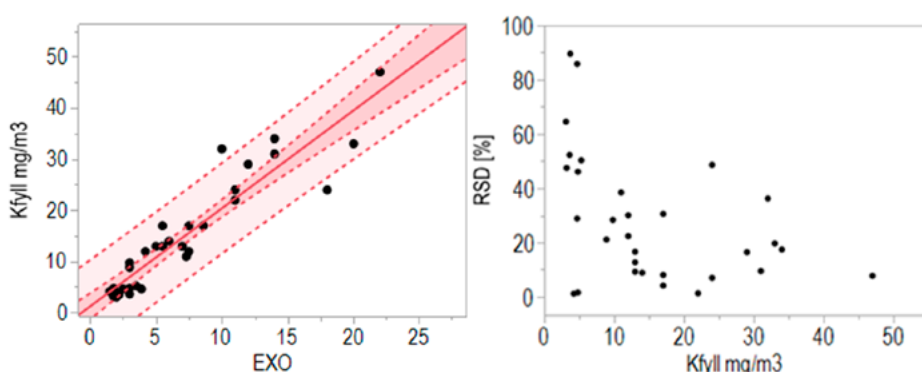


Figur 12

Effekt av tillsats av partiklar till en lösning som innehåller rhodamin eller sockerfri Coca-Cola efter att signalen har korrigerats för utspädningen.

Under augusti 2019 användes sonden för att ta upp profiler för alla parameter i 32 olika platser i Mälaren på nästan samma sätt som det redan gjordes under 2018 (Köhler et al 2019).

Här redovisas bara resultat för klorofyll. Resultaten visar att det finns ett linjärt samband mellan signalen av elektroden som kalibrerades med rhodamin och halter av klorofyll som bestämdes med standardmetoden på SLU. Sambandet kan användas för att beräkna verkliga halter av klorofyll. Den statistiska utvärderingen kan användas för att skatta rimliga felmarginaler. Den relativa standardavvikelsen verkar sjunka med högre halt. Möjligen ligger RSD runt 20% vid de halterna som är relevanta för att kunna indikera ovanligt höga halter av klorofyll (ca 20 mg m^{-3}).



Figur 13

Jämförelse mellan uppmätt halt klorofyll (y-axeln) och beräknad halt via EXO2 sonden (x-axeln), korrektionsfunktionen samt skattning av fel och anpassning (till höger). Vid högre halter finns det en indikation att det relativa standardfelet (RSD) sjunker.

Klorofyll $\text{mg m}^{-3} = 1,28 + 1,91 \cdot \text{EXO}$
 $R^2 = 0,863$ $n=32$

Relativ fel
 Medelvärde 4,2
 15

Exempel på mätresultat av internstandarden med två olika blandningsrecept
(Bland1 och Bland2)

	Chl [RFU]	Chl [mg/l]	Conds Spec [mS cm ⁻¹]	fDOM [QSU]	Turb [FNU]	pH	Temp [°C]
bland 1	12.8	14.7	261	24.2	18.5	7.06	23.3
bland 2	14.9	17.1	1291	55.4	19.5	7.14	22.4

recept bland 1	recept bland 2	
[mL]	[mL]	
75	150	CocaCola (1/5-Std) ^{#1}
20	100	NaHCO ₃ 0.1 M
20	20	Bentonit (5g L ⁻¹)
150	150	Rhodamine (630 mg L ⁻¹) ^{#2}
435	280	MQ
700	700	TOTAL

^{#1} sockerfri Coca-Cola blandad med fyra delar MQ och en del Coca-Cola.

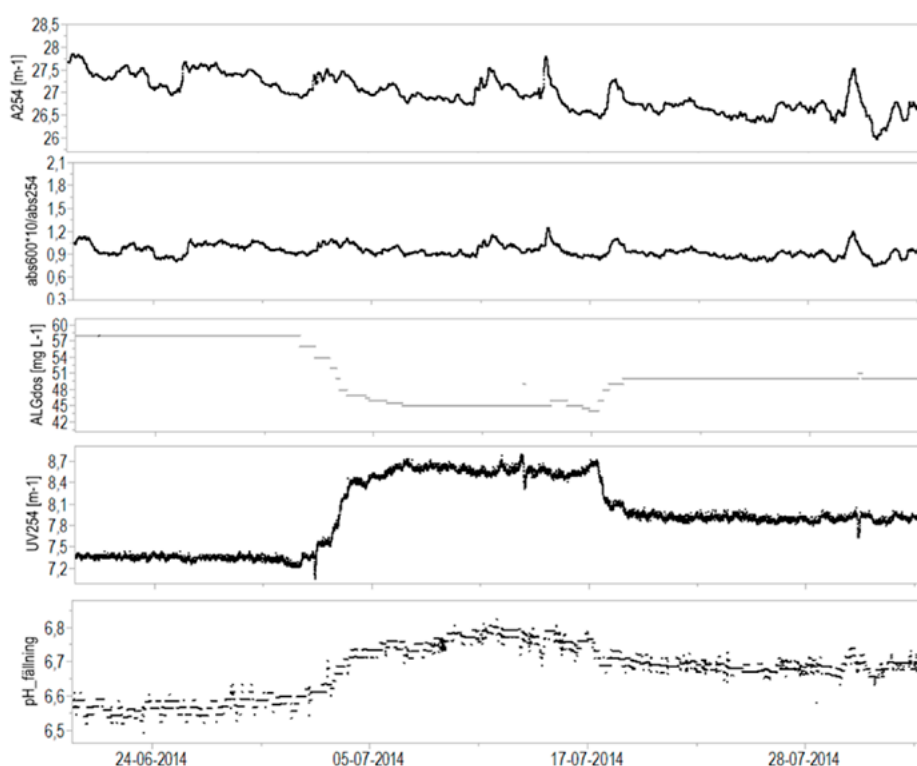
^{#2} Lerminal MX-80 (mycket finkornig smektit).

Tabell I1

Mätdata av EXO2 av två referenslösningar (bland 1 och bland 2) för ett antal parameter.

Bilaga J Utvärdering av tidigare fullskaleförsök på Görvålnverket med spectro::lyser

Under 2014 utfördes försök för att optimera fällningen. Förhållanden för råvat-
ten var mycket stabila och turbiditet låg. Dosen sänktes från ett värde av 58 mg L⁻¹
till 45 mg L⁻¹. Absorbansen i sandfiltratet ökade från 7,4 till 8,5 samt att pH ökade
från 6,55 till 6,75. Tillgång till kontinuerliga sensordata både från spectro::lyser och
pH möjliggör en utförlig utvärdering av signalen samt fördröjningen över verket.

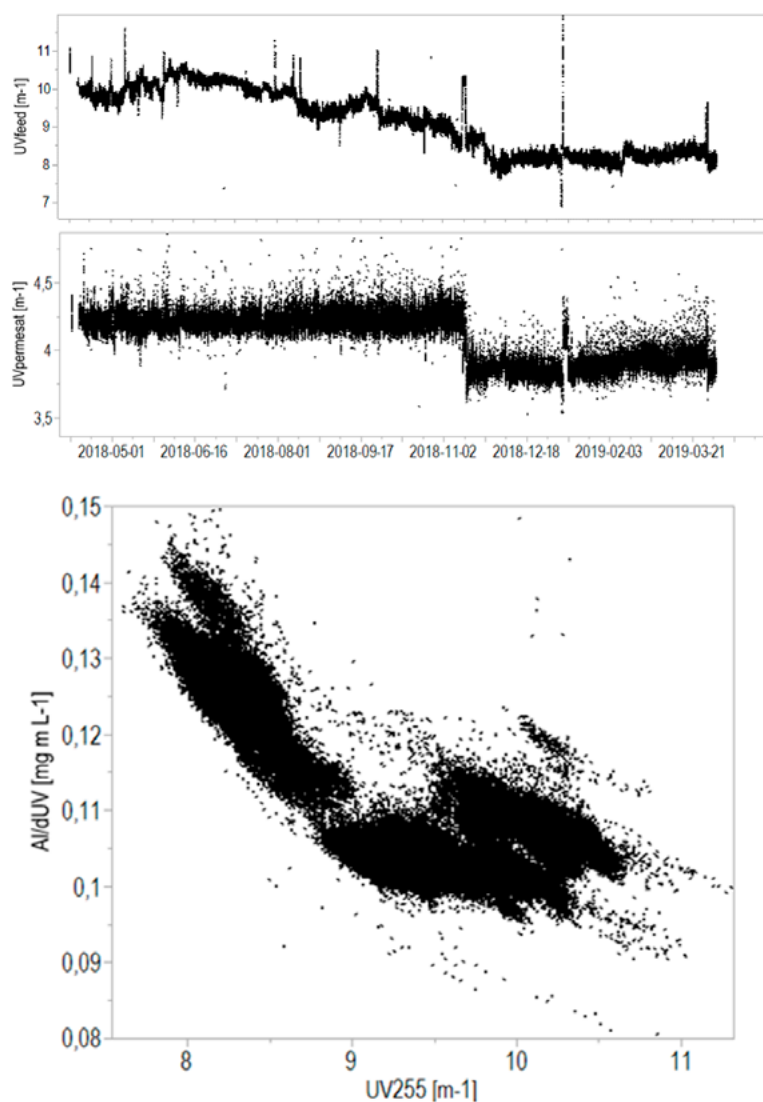


Figur J1

tidsserier för Absorbans
(A254 [m⁻¹], Abs600/A254),
ALG dos [mg L⁻¹], UV254 i
sandfilter och fällnings-pH
under sommaren 2014.

Bilaga K Utvärdering av fullskaleförsök på Kvarnagårdens vattenverk med spectro::lyser

Tillgång till onlinesensorer ger möjligheten att utvärdera effekt av ökad dos för olika inkommande vattenkvalitet. Nedan visas hur kostnaden för doskemikalien (dAl/dUV) ökar icke linjärt med sänkt UV i inkommande vatten. Hög UV i inkommande vatten innebär hög SUVA och hög andel fällbar humus medan låg UV i inkommande vatten innebär låg SUVA och mera svårfällbart vatten. En typisk sänkning av råvatten absorptions av 10 $[m^{-1}]$ i råvatten ner till 5 $[m^{-1}]$ i permeatet med en dos av 0,55 $mg\ L^{-1}$ ge dAl/dUV av 0,11. Värdet över detta indikerar behov av högre Al dos per borttagen UV. De flesta av dessa värden tillhör den senare perioden av mitten av november och därefter där råvatten hade en stabil men lägre absorptions samt att börvärdet för permeatet var lägre.



Figur K1

Tidsserie av UV₂₅₅ $[m^{-1}]$ i feed och i permeat under perioden mai 2018 till april 2019 (överst) samt beräknad mängd Al per borttagen UV $[mg\ m\ L^{-1}]$ som funktion av UV₂₅₅ i råvatten.

Svenskt Vatten

UTVECKLING

Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten AB

POSTADRESS BOX 14057, 167 14 Bromma

BESÖKSADRESS Gustavslundsvägen 12, 167 51 Bromma

TELEFON 08-506 002 00

E-MAIL svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se