



UPPSALA
UNIVERSITET



UPTEC W 15046

Examensarbete 30 hp
November 2015

Utvärdering av nano- och ultrafilter för avskiljning av cyanotoxiner i dricksvatten

Effekter av membrantyp och råvattenkvalitet

Maria Takman

REFERAT

Utvärdering av nano- och ultrafilter för avskiljning av cyanotoxiner i dricksvatten – effekter av membrantyp och råvattenkvalitet

Maria Takman

Den svenska dricksvattenproduktionen står i dagsläget inför utmaningar i och med klimatförändringar, brunifiering och övergödning som bidrar till en ökning av toxiska blomningar av cyanobakterier (cyanobakterier kallas även ibland blågröna alger). Vid dessa blomningar produceras olika typer av toxiner och den vanligaste gruppen av toxiner är de hepatotoxiska mikrocystinerna (MC). Andra förekommande cyanotoxiner är anatoxin-A (ATX-A) och paralytiska skaldjurstoxiner (PST, från paralytic shellfish toxins), som båda är neurotoxiska. Flockulering och filtrering har visats avskilja cellbundet MC, men för att avskilja löst MC verkar andra tekniker krävas, såsom membranteknik, aktivt kol eller ozon. Det har visats att löst organiskt kol (DOC, från Dissolved organic carbon) kan påverka avskiljningen av MC, antingen genom att DOC upptar adsorptionsplatser på membranet, eller genom att MC binder till DOC och därefter avskiljs.

I den här studien undersöktes avskiljningen av fyra typer av tillsatt MC (mikrocystin-LR, mikrocystin-RR, mikrocystin-LY och (D-Asp3)mikrocystin-LR) med två nanofilter (NF) (med ”molecular weight cutoff” (MWCO) på 300-500 Da respektive 1000 Da) och ett ultrafilter (UF) (med MWCO på 10 000 Da). Vidare studerades sorptionen av toxin till membran eller DOC. Vattenprover från tre olika sjöar användes för att uppnå en varierande DOC-karaktär. Utöver sjövattnen studerades avskiljningen i syntetiskt vatten (pH- och konduktivitetsjusterat MilliQ-vatten), i syfte att undersöka om och i så fall hur avskiljningen av MC påverkas av närvaron av DOC. Avskiljningen av ATX-A och PST studerades i ett sjövattenprov vid filtrering med ett NF (MWCO 1000 Da). De studerade PST var saxitoxin (STX), N-sulfocarbamoyl-gonyautoxin-2 (C1) och Gonyautoxin-2 (GTX2).

MC avskiljdes till under kvantifieringsgränsen vid samtliga NF-experiment, och en låg eller ingen avskiljning iaktogs vid filtrering med UF. MC-RR var det toxin som i högst utsträckning verkade binda till membranet eller till DOC, och MC verkade generellt i högre utsträckning binda till membranet eller DOC när vattnet innehöll autoktont DOC jämfört med när DOC var alloktont. Avskiljningen av ATX-A och PST var 20 – 40 %, med högst avskiljning i början av experimentet och lägst i slutet (membranets MWCO var 1000 Da). C1, det PST som hade högst molekylvikt och lägst nettoladdning, avskiljdes i minst utsträckning medan STX, det PST med lägst molekylvikt och högst nettoladdning, avskiljdes mest. Slutsatsen var att storleksexkludering inte var en bidragande avskiljningsmekanism, utan att elektrostatiske mekanismer var avgörande.

Nyckelord: Mikrocystin, anatoxin-A, paralytiska skaldjurstoxiner, membran, nanofilter, ultrafilter, DOC

*Institutionen för mark och miljö, Biogeokemi, Sveriges lantbruksuniversitet
Lennart Hjelmns väg 9, SE-75007 Uppsala
ISSN 1401-5765*

ABSTRACT

Evaluation of nano- and ultramembranes for reduction of cyanotoxins in drinking water – effects of membrane type and raw water quality

Maria Takman

The drinking water production in Sweden is facing challenges because of climatic changes, eutrophication and brownification, which contributes to an increase of algal blooms. This can lead to a production of different types of toxins, and the most common group of algal toxins is the hepatotoxic microcystins (MC). Other algal toxins that occur in Sweden are anatoxin-A (ATX-A) and the paralytic shellfish toxins (PST), which are neurotoxic. Flocculation and filtration has been shown to reduce intracellular MC, but to reduce extracellular MC it seems like other techniques are needed, such as membrane filtration, active carbon or ozone. It has also been shown that dissolved organic carbon (DOC) might affect the reduction of MC, either through occupying adsorption spots on the membrane, or through bindings between MC and DOC.

In this project, the reduction of four types of added MC (microcystin-LR, microcystin-RR, microcystin-LY and (D-Asp3)microcystin-LR) with two nanofilters (NF) (with molecular weight cutoff (MWCO) 300-500 Da and 1000 Da) and one ultrafilter (UF) (MWCO 10000 Da) was studied. Further, the sorption between toxins and membrane or between toxins and DOC was studied. Water samples from three Swedish lakes were used to achieve a varying DOC-character. The reduction was also studied in synthetic water (MilliQ-water with adjusted pH and conductivity). This was done in order to study if the reduction was affected of the presence of DOC. The reduction of ATX-A and PST was studied in one experiment, with an NF-membrane (MWCO 1000 Da). The studied PST's were saxitoxin (STX), N-sulfocarbamoyl-gonyautoxin-2 (C1) and Gonyautoxin-2 (GTX2).

MC was reduced to under the limit of detection for all NF-experiments, while a low or no reduction was observed with UF. MC-RR was the toxin that, to the biggest extent, bound to the membrane or to DOC. MC seemed to bind to the membrane or to DOC to a higher extent when the DOC was hydrophilic and low molecular autochthonous, as compared to when the DOC was allochthonous. The reduction of ATX-A and PST was 20 – 40 %, with a reduction that declined during the experiment. C1, the PST with highest molecular weight and lowest net charge, was reduced to the lowest extent, while STX, the PST with the lowest molecular weight and the greatest net charge, was reduced to the highest extent. This implies that size exclusion was not a contributing reduction mechanism for ATX-A or PST, while electrostatic mechanisms probably were more important.

Keywords: Microcystin, anatoxin-A, paralytic shellfish toxins, membrane, nanofiltration, ultrafiltration, DOC

Department of Soil and Environment, Biogeochemistry, Swedish University of Agricultural Sciences

*Lennart Hjelm's väg 9, SE-75007 Uppsala
ISSN 1401-5765*

FÖRORD

Det här examensarbetet var det avslutande projektet inom civilingenjörsutbildningen i miljö- och vattenteknik vid Uppsala universitet och Sveriges lantbruksuniversitet (SLU). Det har delvis finansierats inom ramarna för projektet Safe Drink och utförts på SLU och Livsmedelsverket (SLV) i Uppsala.

Handledare var Stephan Köhler, professor, *Institutionen för vatten och miljö*, SLU, biträdande handledare var Heidi Pekar, kemist, *Avdelningen för undersökning och vetenskapligt stöd*, Kemienheten, SLV, och ämnesgranskare var Dan Berggren Kleja, professor, *Institutionen för mark och miljö*, SLU.

Jag skulle vilja rikta ett tack till all personal på SLU som har bidragit med sin tid och sina kunskaper för att jag skulle kunna genomföra det här projektet. Specifikt vill jag tacka Joan Pere Casas för en genomgång av membranläggningen och Elin Lavonen och Julia Tirén för hjälp med DOC- och fluorescens/absorbans-analyser.

Jag vill också tacka Britt-Marie Pott, processingenjör på Sydvatten, Tobias Salmonsson, processingenjör på Håbo kommun, och Sofia Wängdahl, processingenjör på Norrvatten, för hjälp med provtagning av vatten från Vombsjön, Ekoln respektive Görväln.

Framförallt vill jag tacka Stephan Köhler och Heidi Pekar som har funnits till hands och kommit med förslag, idéer och stöd under hela projektet.

Jag vill slutligen tacka min familj och mina vänner för att ni finns. Särskilt vill jag tacka Rasmus Pierong och Ille Westerlund.

Maria Takman
Uppsala, 2015-10-12

Copyright © Maria Takman och Institutionen för mark och miljö; Biokemi, Sveriges lantbruksuniversitet.

UPTEC-W15046, ISSN 1401-5765

Digitalt publicerad vid Institutionen för geovetenskaper, Uppsala universitet, Uppsala, 2015.

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

Utvärdering av nano- och ultrafilter för avskiljning av cyanotoxiner i dricksvatten – effekter av membran typ och råvattenkvalitet

Maria Takman

I Sverige tar människor ofta tillgången till rent och färskt dricksvatten för given. Rent och säkert kranvatten är och ska vara en självklarhet, men för att vi även i fortsättningen ska kunna ha samma tillgång till rent vatten finns vissa utmaningar. I Sverige tas ungefär hälften av dricksvattnet från sjöar och vattendrag, och om vattenmiljön i de svenska sjöarna förändras påverkas stora delar av den svenska dricksvattenproduktionen. Ett av hoten mot vattenmiljön i svenska sjöar är övergödning, som bland annat kan leda till toxiska blomningar av cyanobakterier (cyanobakterier kallas ibland blågröna alger). I en sådan blomning produceras vanligtvis olika giftiga ämnen, toxiner, som först är cellbundna, men som kan frigöras till vattnet när cellen dör. Den vanligast förekommande gruppen av algtoxiner är mikrocystin. Mikrocystiner är hepatotoxiska, vilket innebär att det främst är leverns funktioner som drabbas. Runt om i världen har dödsfall, både av människor och av andra djur, kunnat kopplas till mikrocystin producerat vid algbloomingar. Andra toxiner som produceras av cyanobakterier är anatoxin-A och gruppen paralytiska skaldjurstoxiner. Dessa toxiner är neurotoxiska, vilket innebär att det främst är nervsystemets funktioner som drabbas. När anatoxin-A upptäcktes benämndes den VFDF, från *Very fast death factor*, eftersom möss som förgiftades gick en snabb död till mötes.

Efter att ha nått av insikten om den ökande förekomsten av algbloomingar och deras påverkan på dricksvattnet kanske någon oroligt frågar sig: "Men finns det inget att göra åt det här?" Det finns det. Klassiska reningstekniker har visats kunna rena cellbundna toxiner, medan nyare tekniker, exempelvis membran teknik, kan krävas för rening av toxiner som är lösta i vattnet. Membrantechnik innebär att vatten filtreras genom ett poröst material och att ämnen avskiljs vid membranytan och därmed inte passerar genom membranet, vilket leder till ett vatten med (förhoppningsvis) lägre koncentration av de oönskade ämnena, och ett vatten med högre koncentration av de oönskade ämnena. Det finns olika typer av membran teknik, varav nanofilter och ultrafilter är två. Nanofilter har en högre avskiljningskapacitet än ultrafilter och med nanofilter är avskiljningen av små molekyler bättre än med ultrafilter. Ultrafilter har visats avskilja cellbundna toxiner, medan nanofilter är en starkare kandidat när det gäller att avskilja även lösta toxiner.

Vid första anblicken är det lätt att tro att membran helt enkelt avskiljer de molekyler och partiklar som är för stora för att kunna passera igenom membranet, medan de molekyler som är så små att de tar sig igenom porerna inte renas. Riktigt så enkelt är det inte. Den beskrivna mekanismen kallas storleksexkludering, och kan förvisso vara avgörande vid ultra- eller nanofiltrering. Däremot finns det andra faktorer som också kan vara avgörande. Laddningsskillnader mellan membran och molekyler kan spela stor roll, i och med att molekyler med motsatt laddning dras till varandra medan molekyler med samma laddning stöter ifrån varandra. Dels påverkar membranets laddning och laddningen hos de toxiner som ska renas, men också laddningen hos andra komponenter i vattnet, till exempel löst organiskt

material. Löst organiskt material har ofta en negativ laddning och eftersom membran generellt är negativt laddade kan det organiska materialet påverka reningen på olika sätt.

I det här examensarbetet testades två typer av nanofilter och ett ultrafilter för att rena fyra sorters mikrocystiner, tre sorters paralytiska skaldjurstoxiner, samt anatoxin-A. För att undersöka om, och i så fall hur, organiskt material påverkade reningen av de studerade toxinerna tillsattes toxin till tre olika sjövattnen och till ett vatten utan organiskt material. Organiskt material ser olika ut mellan olika sjöar, och eftersom vattenprover från tre sjöar användes uppnåddes en viss variation av organiskt material. I det här examensarbetet studerades också i vilken utsträckning toxinerna verkade binda till membranet eller till löst organiskt material, eftersom det ger en förståelse för vilka mekanismer det är som bidrar till avskiljningen.

Mikrocystin avskiljdes helt vid filtreringarna med nanofiltren, och lite eller inte alls med ultrafiltret. Olika typer av mikrocystin verkade binda till membranet och organiskt material i olika utsträckning, och det mikrocystin som hade minst negativ laddning verkade binda mest till membranet. Mikrocystin verkade dessutom i högre utsträckning binda till membranet när det organiska materialet hade härstammade från produktionen i sjön (det vill säga organiskt material som har producerats genom alg tillväxt).

Reningen av anatoxin-A och paralytiska skaldjurstoxiner undersöktes enbart med ett membran och ett vatten. Avskiljningen var i snitt 20 – 40 %, och var högst i början av experimentet och minst i slutet av experimentet. Resultaten tydde på att storleksexkludering inte bidrog till reningen, utan att det snarare var molekylernas och membranets laddningar som bidrog till att en viss rening kunde iakttas.

ORDLISTA

Alloktont organiskt material – Organiskt material som härrör från växtproduktion på land. Humifierat, hydrofobt och högmolekylärt.

Autoktont organiskt material – Organiskt material som härrör från den biologiska produktionen i sjön. Nyproducerat, hydrofilt och lågmolekylärt.

ATX-A – Anatoxin-A. Cyanotoxin.

β/α – Freshness index.

C1 – N-sulfocarbamoyl-gonyautoxin-2. Cyanotoxin tillhörande gruppen PST

Da – Dalton. Enhet för molekylvikt. 1 Da är lika med en tolfedel av massan för en kol-12 atom.

EEM – Excitation/Emission matrix.

FI – Fluorescensindex.

GTX2 – Gonyautoxin-2. Cyanotoxin tillhörande gruppen PST.

HIX – Humifieringsindex.

Lysering – En cells död, vilket för cyanobakterier innebär frigörande av toxiner.

Matarvatten – Vattnet som matas in i membranet: det vatten som ska renas.

MC – Mikrocystin. En grupp av cyanotoxiner.

L – Leucin.

R – Arginin.

Y – Tyrosin.

MWCO – Molecular weight cutoff. Avskiljningskapacitet med avseende på molekylvikt.

NF – Nanofilter.

Permeat – Vattnet som har gått igenom membranet: det ”rena” vattnet.

PST – Paralytiska skaldjurstoxiner, paralytic shellfish toxins. En grupp av cyanotoxiner.

Retentat – Vattnet som inte passerar igenom membranet: ”rejektvattnet”. Innehåller en högre koncentration av de avskiljda ämnena än matarvattnet.

STX – Saxitoxin. Cyanotoxin tillhörande gruppen PST.

SUVA₂₅₄ – Specifik UV-absorbans vid våglängden 254 nm.

UF – Ultrafilter.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1.	Inledning.....	1
1.1	Syfte.....	2
1.2	Avgränsningar	2
1.3	Hypoteser.....	2
2	Teori och bakgrund	4
2.1	Membranteknik.....	4
2.1.1	UF.....	5
2.1.2	NF.....	6
2.2	Cyanotoxiner	7
2.2.1	Mikrocystin	8
2.2.2	Anatoxin-A.....	9
2.2.3	Paralytiska skaldjurstoxiner	9
2.2.4	Avskiljning av cyanotoxiner med UF- och NF-teknik.....	10
2.3	Organiskt material	11
2.4	Bestämning av toxinhalt: UPLC-MS.....	12
2.5	Karaktärisering av DOC: Absorbans och fluorescens.....	12
2.5.1	Humifieringsindex (HIX).....	12
2.5.2	Fluorescensindex (FI).....	13
2.5.3	Freshness index (β/α)	13
2.5.4	Specifik UV-absorbans (SUVA).....	13
3	Material och metod.....	14
3.1	Provtagningspunkter	15
3.1.1	Vombsjön	15
3.1.2	Ekoln	16
3.1.3	Görväln.....	16
3.2	Förbehandling.....	16
3.2.1	Justering av DOC-halt genom spädning.....	17
3.2.2	Justering av konduktivitet	17
3.2.3	Justering av pH.....	17
3.2.4	Förfiltrering	19
3.2.5	Toxinlösningar	19
3.3	Analyser.....	19
3.3.1	UPLC-MS/MS.....	19

3.3.2	Fluorescens och absorbans	21
3.3.3	DOC-halt	21
3.3.4	pH	22
3.3.5	Konduktivitet.....	22
3.3.6	Kalciumhalt	22
3.4	Experiment.....	22
3.4.1	UF.....	24
3.4.2	NF.....	24
4	Resultat.....	26
4.1	Karaktärisering av DOC	26
4.2	Metodutvärdering	26
4.2.1	Mikrocystin i matarvattnet	26
4.2.2	Ökning av organiskt kol	28
4.2.3	Mikrocystin i membranläggningen.....	29
4.3	Mikrocystin.....	29
4.3.1	UF.....	29
4.3.2	NF.....	32
4.4	ATX-A och PST	38
5	Diskussion	41
5.1	Karaktärisering av DOC	41
5.2	Metodutvärdering	41
5.2.1	Mikrocystin i matarvattnet	41
5.2.2	Ökning av organiskt kol	41
5.2.3	Mikrocystin i membranläggningen.....	42
5.3	Mikrocystin.....	42
5.3.1	UF.....	42
5.3.2	NF.....	43
5.4	ATX-A och PST	45
5.5	Behov av fortsatt forskning	46
6	Slutsatser	48
7	Referenser.....	49
7.1	Publicerat Material	49
7.2	Personlig kommunikation.....	57

Appendix A. Koncentrationer, MC, ATX-A och PST	58
Appendix B. DOC-koncentrationer.....	65
Appendix C. Labprotokoll, samtliga membranexperiment	70

1. INLEDNING

Dricksvatten är centralt för människors välmående och överlevnad och i Sverige är tillgången till rent och friskt vatten direkt från kranen en självklarhet. Ungefär hälften av dricksvattnet kommer från ytvatten och ytvattenverken står bland annat för vattenförsörjningen av våra största städer (Svenskt vatten, 2015). I dagsläget står den svenska dricksvattenproduktionen inför utmaningar i och med klimatförändringar och övergödning som påverkar råvattenkvaliteten. Övergödning, brunifiering och ökade temperaturer bidrar till en ökning av toxiska blomningar av cyanobakterier (cyanobakterier kallas även ibland blågröna alger) i hav och sjöar (Hansson m.fl., 2015), och toxiner från dessa blomningar kan innebära en fara både för människor och för andra djurarter (Naturvårdsverket, 2015). Den vanligaste gruppen av cyanotoxiner i svenska sjöar kallas mikrocystiner (MC) (Livsmedelsverket, 2015). MC är hepatotoxiska, vilket innebär att de främst påverkar leverns funktioner (de Figueiredo m.fl., 2004). Jiang m.fl. (2008) urskiljde att bland annat faktorerna NaNO_3 , K_2HPO_4 och temperatur signifikant kan bidra till en ökad produktion av MC, vilket tyder på att övergödning och stigande temperaturer gynnar MC-produktionen. Andra toxin som också produceras av cyanobakterier är de neurotoxiska paralytiska skaldjurstoxinen (PST, från Paralytic shellfish toxins) (Wiese m.fl., 2010) och anatoxin-A (ATX-A) som också är neurotoxiskt (Livsmedelsverket, 2015; Carmichael m.fl., 1979).

I många svenska ytvattentäkter syns redan idag tydliga trender att algblomningar och humushalten ökar (Svenskt vatten, 2007), vilket innebär en utmaning främst för mindre vattenverk eftersom de generellt har enklare vattenreningstekniker än större verk. För att möta en ökad förekomst av MC och andra cyanotoxiner i svenska sjöar krävs nya tekniker och en utveckling av de befintliga. Flockulering och filtrering har kunnat avskilja cellbundet MC, men för att avskilja löst mikrocystin verkar andra tekniker krävas, såsom membran, aktivt kol eller ozon (de Figueiredo m.fl., 2004).

Det finns olika typer av membran och skillnaden mellan dem är att de har olika porstorlek, används för avskiljning av olika ämnen samt att olika vattentryck krävs vid driften (Crittenden m.fl., 2012a). Nanofiltrering är en membrantechnik som har stor potential för avskiljning av löst mikrocystin, medan ultrafilter har visats avskilja cellbundet MC, och i kombination med aktivt kol även har visat goda resultat för avskiljning av fritt MC. Det har iakttagits att avskiljningen av MC på olika sätt kan påverkas om naturligt organiskt material (NOM) är närvarande, bland annat genom att NOM kan ockupera adsorptionsplatser på membranet (Lee & Walker, 2006). Det finns även studier som visar att NOM har ökat avskiljningen av MC (Roegner m.fl., 2014). Även löst PST och ATX-A har kunnat avskiljas med membrantechnik (Coral m.fl., 2011; Gijsbertsen-Abrahamse m.fl., 2006).

I det här examensarbetet undersöktes förmågan hos tre typer av membran (två nanofilter och ett ultrafilter) att avskilja fyra olika typer av MC, ATX-A och tre typer av PST, samt hur avskiljningen påverkades av toxintyp och av organiskt material av olika ursprung. Vidare studerades sorptionen av toxin till membranet.

1.1 SYFTE

Syftet med examensarbetet var att studera avskiljningen av åtta typer av cyanotoxiner (fyra typer av MC, ATX-A och tre typer av PST) vid filtrering med tre olika membran samt sorptionen av toxin till membranen. Vidare syftade projektet till att undersöka om avskiljningen och sorptionen påverkades av närvaro av och karaktär på löst organiskt kol (DOC, från Dissolved organic carbon) eller av toxintyp. Effekter av skillnader i pH eller koncentrationen av kalcium (Ca) studerades också. Även sorptionen av DOC till membranen studerades för att undersöka om den följde samma mönster som sorptionen av MC till membranen.

Eftersom avskiljning av cyanotoxiner med membranteknik är ett ämne som tidigare inte har studerats på Institutionen för vatten och miljö, SLU, Uppsala, genomfördes även en utvärdering av vissa steg i metoden.

Sammanfattningsvis var målen med examensarbetet att:

- undersöka om typ av DOC, membran eller toxin påverkar avskiljningen av toxinerna och sorptionen av toxin till membranet,
- studera effekter av skillnader i pH eller Ca-koncentration,
- dra slutsatser om de olika membranteknikernas lämplighet för dricksvattenberedning vid ökade halter av algtoxiner i svenska sjöar,
- undersöka sorptionen av DOC till membranen, samt
- utvärdera vissa steg i metoden.

Sorptionen av toxin till membranet undersöktes genom att andelen av ursprungligt MC som inte kunde återfinnas i retentatet eller permeatet studerades. Det toxin som inte hamnade i permeat eller retentat band troligtvis till membranet.

De steg i metoden som utvärderades var upplösning av MC i standarderna, ökning av organiskt kol på grund av eventuell utsöndring eller tillväxt av kol i membranläggningen samt tillförsel av organiskt kol i och med tillsats av MC, ATX-A och PST.

1.2 AVGRÄNSNINGAR

I det här projektet behandlades inte energi- eller kemikalieåtgång eller de ekonomiska aspekterna av reningsteknikerna.

1.3 HYPOTESER

Mikrocystiner har en molekylvikt på 800 till 1100 Da (Rastogi m.fl., 2014). Hypotesen var att ingen avskiljning av mikrocystin skulle ske vid filtreringen med UF, att viss avskiljning skulle ske vid filtrering med NF1 och att allt toxin skulle avskiljas vid filtreringen med NF2, med anledning av membranens MWCO. Vi filtrering med NF1 var hypotesen att avskiljningen av MC påverkas av molekylernas olika laddning eftersom elektrostatiske mekanismer är av stor vikt vid filtrering med NF.

Avskiljningen av ATX-A, som har en molekylvikt på 165 Da (Gijsbertsen-Abrahamse m.fl., 2006), undersöktes endast vid filtrering med NF1, som har MWCO 1000 Da. Hypotesen var

att ATX-A inte skulle avskiljas i någon hög utsträckning vid filtreringen. Trots membranets höga MWCO var hypotesen att en viss avskiljning kunde ske på grund av elektrostatiske attraktion mellan ATX-A och membranytan.

Molekylvikten för undersökta PST varierade från 299 Da till 475,4 Da (Campbell m.fl., 2011) och avskiljningen av PST undersöktes enbart vid filtrering med NF1, vars MWCO är 1000 Da. Hypotesen var att en låg avskiljning skulle ske på grund av elektrostatiske mekanismer och variera beroende på de olika toxinernas laddning och molekylvikt. Hypotesen var att STX, som har högst nettoladdning, skulle avskiljas mest, och att C1, som har noll nettoladdning, skulle avskiljas i lägst utsträckning.

DOC-karaktären beror på det organiska materialets ursprung varför olika sjöar borde innehålla olika typer av DOC. Eftersom avskiljningen av ämnen med hjälp av membrantechnik påverkas av laddning och storleksexkludering är det troligt att det negativt laddade organiska materialet kan påverka avskiljningen av toxinerna. I tidigare studier har det iakttagits att NOM minskar avskiljningen av MC genom att adsorptionsplatser på membranet ockuperas (Lee & Walker, 2006), att NOM i kombination med Ca ökar avskiljningen av MC genom att Ca-joner fungerar som bryggor mellan stora negativa molekyler eller mellan negativa molekyler och membranet (Ribau Teixeira & Rosa, 2006), eller att NOM inte påverkar avskiljningen alls (Ribau Teixeira & Rosa, 2005). Dock är det inte troligt att förekomst eller karaktär på DOC påverkar avskiljningen när stora toxiner filtreras genom ett membran med liten MWCO (exempelvis då MC filtreras med NF2) eftersom den främsta avskiljningsmekanismen då troligtvis är storleksexkludering.

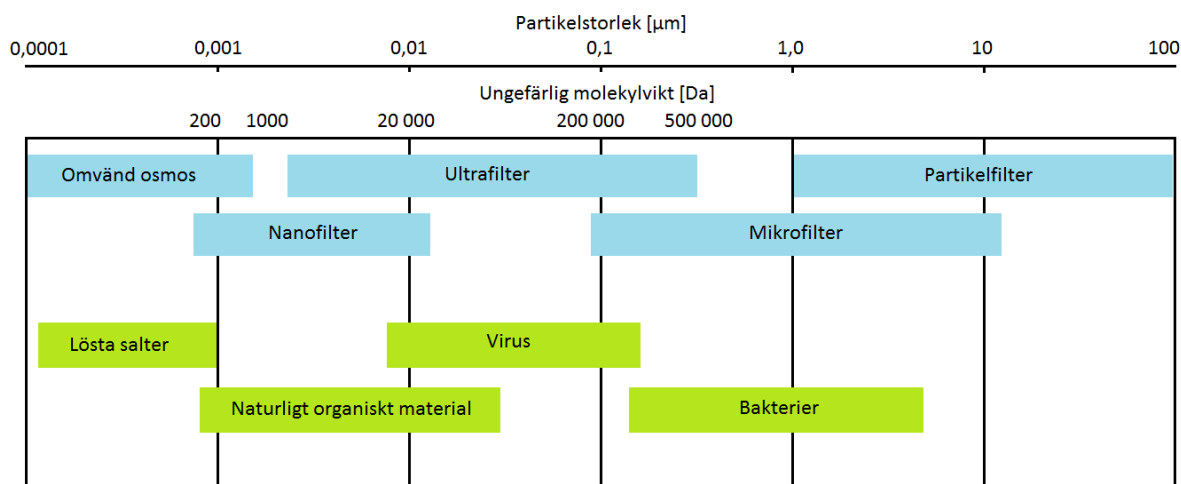
Vanligtvis löses MC upp i 100 % metanol eller etanol. Eftersom en låg tillsats av organiskt kol eftersträvades för att inte påverka den naturliga sammansättningen av DOC i vattnet valdes en lägre koncentration metanol (stycke 3.2.5). PST och ATX-A var redan i löst form, i MilliQ-vatten med en låg koncentration syra respektive 10 % metanol. Hypotesen var att MC skulle lösas upp delvis och att upplösningen skulle vara sämre för det MC som var mest hydrofobt. Vidare var hypotesen att en liten ökning i DOC-koncentration skulle ses i vattnen på grund av den extra tillförseln av kol med MC- och PST-standarderna, men att en större ökning av DOC skulle kunna iakttas på grund av ATX-A-standarderna eftersom lösningsmedlet då bestod av 10 % metanol.

2 TEORI OCH BAKGRUND

2.1 MEMBRANTEKNIK

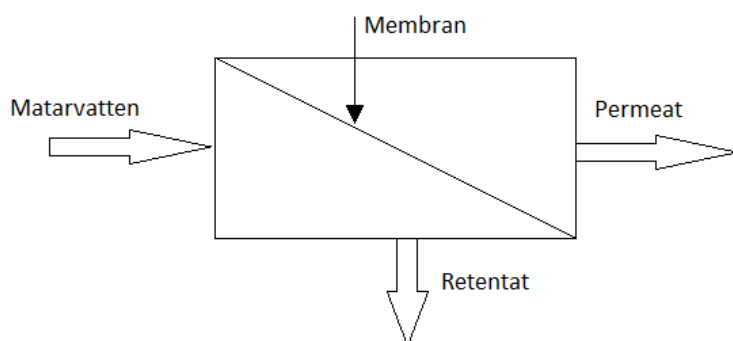
Inom vattenrening används idag fyra typer av membran tekniker: mikrofiltrering (MF), ultrafiltrering (UF), nanofiltrering (NF) och omvänd osmos (RO, från Reverse osmosis). Dessa membran tekniker delas upp i två kategorier: (1) membranfiltrering och (2) omvänd osmos. MF- och UF-membran placeras i kategori (1) medan NF- och RO-membran placeras i kategori (2) (Crittenden m.fl., 2012a).

Det som skiljer de två kategorierna av tekniker åt är att membranen renar olika substanser, har olika porstorlek samt drivs med olika tryck. Membranfiltrering avskiljer främst partikulärt och kolloidalt material medan omvänd osmos även avskiljer lösta ämnen såsom joner (figur 1) (Crittenden m.fl., 2012a). Retentionsgraden benämns som porstorleken i μm för MF och som ”molecular weight cutoff” (MWCO) i Dalton (Da) för UF, NF och RO, där Dalton är en enhet för molekylvikt och är lika med en tolfedel av massan hos en C^{12} -atom (Crittenden m.fl., 2012a).



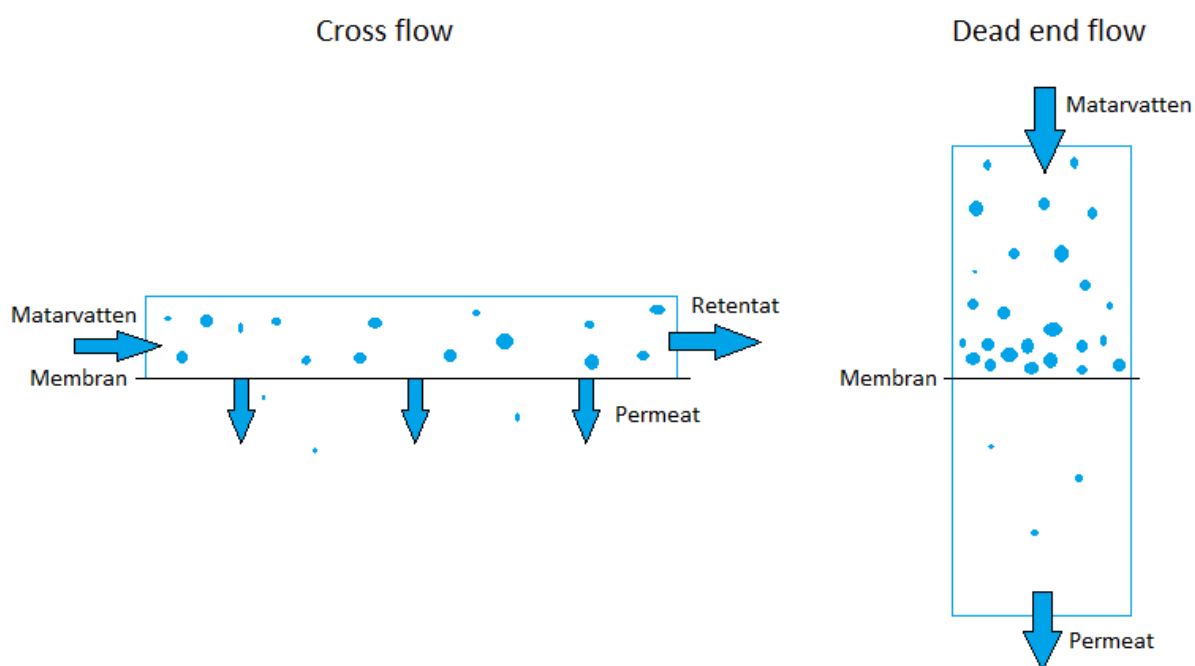
Figur 1. Approximativ avskiljning av salter, virus, bakterier och organiskt material med olika membran tekniker. Modifierad från Crittenden m.fl., 2012c, Agro Technology ATLAS, 2015 och Natural resources Canada, 2015.

Vid både membranfiltrering och omvänd osmos pumpas vatten (matarvatten) genom membranytan. Vid membranytan avskiljs vissa ämnen och partiklar, vilket resulterar i ett vatten med en (förhoppningsvis) lägre koncentration av de oönskade ämnena (permeatet) och ett vatten där koncentrationen av samma ämnen har ökat (retentatet) (figur 2), (Crittenden m.fl., 2012a; Crittenden m.fl., 2012b).



Figur 2. Principiell skiss över flödena vid membranfiltrering. De vita pilarna representerar vattenflöden.

Vattnet kan flöda genom membranet med två olika tekniker: cross flow och dead end flow (figur 3). Vid cross flow är vattenströmmen parallell med membranet, vilket minskar ansamlandet av material på membranet (även kallat kackbildning) och därmed minskar behovet av bakåtspolning och rening, och vid dead end flow är flödet vinkelrätt mot membranet (Crittenden m.fl., 2012a). Vid experimenten i den här studien var flödet cross flow vid nanofiltrering och dead end vid ultrafiltrering.



Figur 3. Flöden vid cross flow- och dead end flow-filtrering.

2.1.1 UF

UF tillhör kategorin ”membranfiltrering” (Crittenden m.fl., 2012b) och i Sverige finns idag ett antal vattenverk som använder olika typer av membranfiltrering för avskiljning av humusämnen (Svenskt vatten, 2010). Vanligtvis ligger MWCO för UF i intervallet 1000 Da –

500 000 Da (Crittenden m.fl., 2012a), vilket innebär att molekyler med en molekylvikt större än 1000 Da – 500 000 Da avskiljs.

Membranfiltreringen delas upp i två omväxlande steg: (1) filtreringssteget, då partiklar avskiljs och ackumuleras på membranytan och (2) bakåtspolningssteget, då de ackumulerade partiklarna spolats från systemet (Crittenden m.fl., 2012a).

Den primära avskiljningsmekanismen inom membranfiltrering är storleksexkludering men även adsorption och ”kakbildning” påverkar reningen (Crittenden m.fl., 2012a). Kakbildning innebär att partiklar ansamlas på membranytan vilket kan påverka reningskapaciteten och vattenflödet genom membranet. Kakbildning och adsorption ses inte som långsiktigt säkra reningsmekanismer eftersom adsorptionskapaciteten minskar snabbt då adsorptionsplatser upptas och eftersom kakans tjocklek förändras över tid i och med bakåtspolning.

Ett återkommande problem med membranfiltrering är fouling, vilket innebär en långsiktig kapacitetsminskning som inte avlägsnas vid bakåtspolning (Crittenden m.fl., 2012a). Kapacitetsminskningen beror på ansamlande av partikulärt eller löst material och biologisk tillväxt på membranets yta eller i porerna. Fouling leder till ökade kostnader i och med att ett högre tryck krävs för att ett konstant flöde ska uppnås, och kan motverkas genom kemikalietillsatser vid bakåtspolningen. För att minska risken för fouling bör vattnet förbehandlas innan membranfiltrering. Exempel på processer som kan föregå membranfiltrering är mikrofiltrering, koagulering och flockulering, sedimentering, snabbfiltrering, långsamfiltrering samt ozonering (Crittenden m.fl., 2012a).

Adsorptionen till, och därmed fouling av, UF påverkas av pH-värdet. Organiskt material har generellt en negativ nettoladdning och de flesta mikro- och ultrafilter har en negativ laddning. Förhållanden som ökar den elektrostatiske repulsionen mellan membranet och det organiska materialet minskar riskerna för fouling. Både det organiska materialets och membranets negativa laddning tenderar att öka med högre pH. Ett lågt pH ökar alltså adsorptionen av DOC till membranet, och därmed även riskerna för fouling (Crittenden m.fl., 2012a). På samma sätt kan adsorptionen av positivt laddade komponenter förväntas öka vid ett högre pH-värde.

2.1.2 NF

NF placeras i kategorin ”omvänd osmos” (Crittenden m.fl., 2012b). Med NF avskiljs tvåvärda katjoner (hårdhet) och naturligt organsikt material (NOM) medan endast en låg avskiljning sker av envärda joner.

I fullskaliga NF-anläggningar är flödet av cross flow-typ, vilket gör att regelbunden bakåtspolning inte krävs, vilket är fallet för UF (Crittenden m.fl., 2012b).

De främsta avskiljningsmekanismerna för omvänd osmos är elektrostatisk repulsion vid membranytan, löslighet och diffusivitet genom membranytan samt storleksexkludering (Crittenden m.fl., 2012b). NF-membran är ofta negativt laddade och negativt laddade joner kan därför avskiljas vid membranytan genom elektrostatisk repulsion, och positivt laddade joner kan avskiljas genom attraktion i membranet. Polära och vätebindande funktionella

grupper i membranet ökar lösligheten för polära komponenter såsom vatten jämfört med lösligheten för opolära komponenter, vilket gör att flödet av vatten ökar genom membranet jämfört med flödet av de opolära komponenterna. Stora molekyler avskiljs genom att de generellt har lägre diffusivitet (Crittenden m.fl., 2012b) och alltså ett lägre massflöde än små molekyler (Oxford dictionary of chemistry, 2008), eller så är de för stora för att över huvud taget kunna passera genom membranet (Crittenden m.fl., 2012b).

Ålder och fouling, som är problem även för nanofilter, gör att reningskapaciteten minskar med tiden (vattenflödet minskar och flödet av de lösta ämnena genom membranet ökar) (Crittenden m.fl., 2012b). Flödet av vatten och av de lösta ämnena varierar också över kortare tidsperioder beroende på bland annat matarvattnets temperatur och tryck. Även utfällning av salter på membranet kan minska reningskapaciteten, vilket kallas scaling. De främsta orsakerna till fouling och scaling av NF- och RO-membran är partikulärt material, utfällning av salter, oxidering av lösliga metaller samt biologiskt material som fastnar eller tillväxer på membranet (Crittenden m.fl., 2012b).

Förbehandling av matarvattnet är nödvändigt för att minska effekterna av fouling och scaling. Vanliga metoder för förbehandling inkluderar tillsats av syror och andra kemikalier för att minska utfällning av salter samt filtrering för att minska fouling på grund av partikulärt material (Crittenden m.fl., 2012b).

Den negativa laddningen av nanofilter har visat sig öka vid högre pH (Luo & Wan, 2013) vilket påverkar adsorptionen av negativt och positivt laddade komponenter till membranet.

2.2 CYANOTOXINER

Gifter från cyanobakterier kan delas in i fem grupper: hepatotoxiner, neurotoxiner, cytotoxiner, dermatotoxiner och irriterande toxiner (irritant toxins) (Rastogi m.fl., 2014). MC klassificeras som hepatotoxiner, vilket innebär att det främst är leverns funktioner som påverkas (de Figueiredo m.fl., 2004) och ATX-A och PST klassificeras som neurotoxiner, vilket innebär att framförallt neurologiska funktioner påverkas. Människor kan exponeras för cyanotoxiner via bland annat dricksvatten och rekreationellt vatten (badvatten) (de Figueiredo m.fl., 2004). I akvatiska ekosystem är toxiner från cyanobakterier i regel intracellulära, men kan frigöras vid lysning av cellerna (Rastogi m.fl., 2014). För dricksvatten har WHO satt ett gränsvärde på 1 µg/L för totalt MC-LR, d.v.s. intracellulärt och extracellulärt (WHO, 2003).

I det här examensarbetet studerades avskiljningen av extracellulärt MC-LR, (D-Asp3)MC-LR, MC-LY, MC-RR, ATX-A, STX, C1 och GTX2. Detaljer för dessa ämnen är sammanställda i tabell 1.

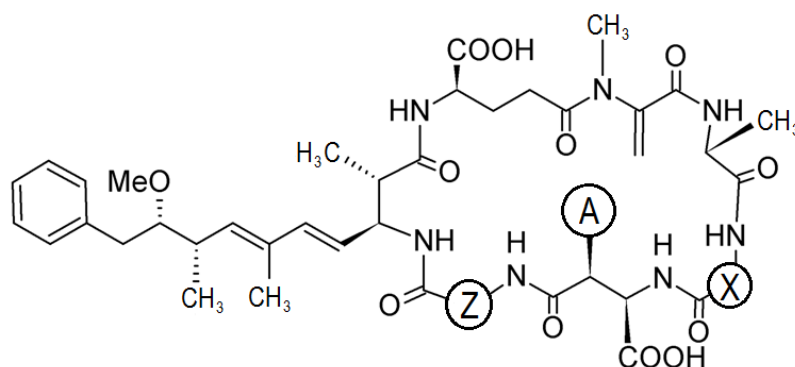
Tabell 1. Egenskaper hos de cyanotoxiner som studerades i examensarbetet

	Molekylvikt	Nettoladdning vid pH=7,5
MC-LR	995 Da ^a	-1 ^{g, h}
MC-LY	1 002 Da ^b	-2 ^{h, i}
MC-RR	1 038 Da ^c	0 ^h
(D-Asp3)MC-LR	981 Da ^d	-1 ^{g, h}
ATX-A	165 Da ^e	+1 ^j
STX	299 Da ^f	+2 ^j
C1	475 Da ^f	0 ^j
GTX2	395 Da ^f	+1 ^j

^a(Enzo, 2015a), ^b(Enzo, 2015b), ^c(Enzo, 2015c), ^d(Enzo, 2015d), ^e(Gijsbertsen-Abrahamse m.fl., 2006), ^f(Campbell m.fl., 2011), ^g(University of Zurich, 2015a), ^h(University of Zurich, 2015b), ⁱ(University of Zurich, 2015c), ^j(Berry, 2013).

2.2.1 Mikrocystin

MC är cykliska heptapeptider med en molekylvikt på 800 till 1100 Da (Rastogi m.fl., 2014). Mer än 85 varianter av MC har iakttagits i naturen (Rastogi m.fl., 2014). MC-LR, med aminosyrorna leucin (L) och arginin (R), anges ofta vara den vanligast förekommande varianten (de Figueiredo m.fl., 2004). De mikrocystin som studerades i det här projektet var MC-LR, MC-LY, MC-RR och (D-Asp3)MC-LR (tabell 2 och figur 4). Det som skiljer (D-Asp3)MC-LR från MC-LR är att en metylgrupp har avlägsnats.



Figur 4. Molekylstruktur för mikrocystin. A, X och Z för respektive MC presenteras i tabell 2.

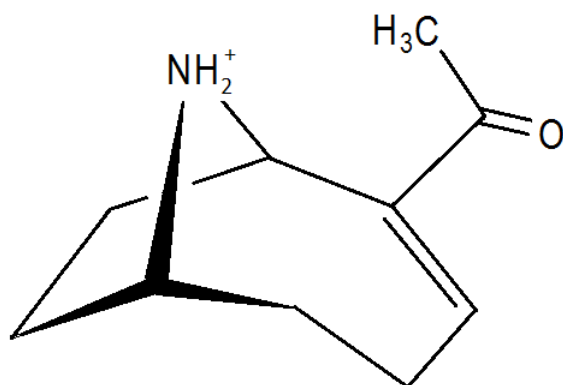
Tabell 2. Figurförklaring för de studerade typerna av mikrocystin (Enzo, 2010)

Toxin	A	X	Z
MC-LR	CH ₃	Leucin	Arginin
(D-Asp3)MC-LR	H	Leucin	Arginin
MC-LY	CH ₃	Leucin	Tyrosin
MC-RR	CH ₃	Arginin	Arginin

pKa-värdet för karboxylgrupperna på mikrocystin har visats vara ca 2,1 (Gaodao m.fl., 2010). Anledningen till mikrocystinens olika laddning är skillnader i laddning hos leucin, arginin och tyrosin. Leucin är en zwitterjon med nettoladdning 0 för 2,3 < pH < 9,7 (University of Zurich, 2015a), arginin är en katjon med laddning +1 för 2,2 < pH < 9,0 (University of Zurich, 2015b) och tyrosin är en zwitterjon med nettoladdning 0 för 2,2 < pH < 9,1 (University of Zurich, 2015c).

2.2.2 Anatoxin-A

ATX-A har en positiv nettoladdning och en låg molekylvikt jämfört med MC (figur 5) (Berry, 2013).

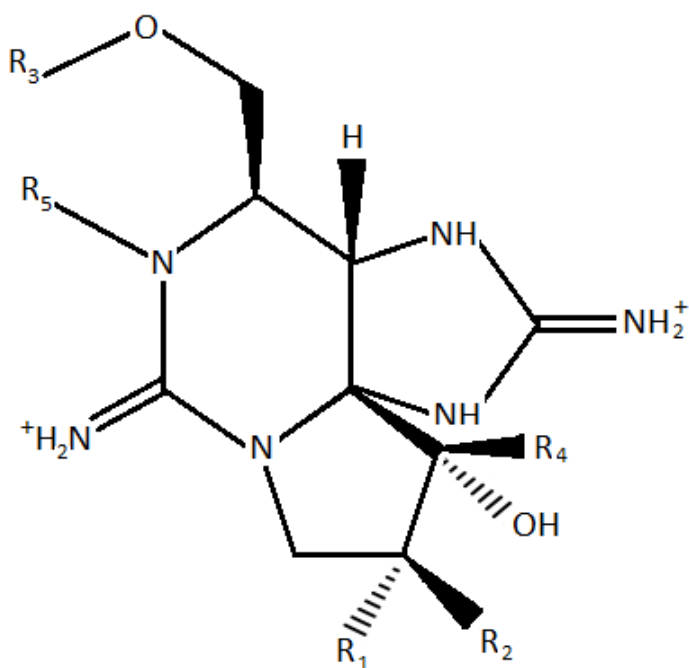


Figur 5. Molekylstruktur för anatoxin-A. Modifierad från Berry, 2013.

pKa-värdet för aminogruppen på anatoxin-A är 9,4 (Koskinen & Rapoport, 1985) och ATX-A har alltså en positiv nettoladdning för pH < 9,4.

2.2.3 Paralytiska skaldjurstoxiner

STX, C1 och GTX2 tillhör en grupp om 58 besläktade neurotoxiner som vanligtvis benämns paralytiska skaldjurstoxiner (PST, från Paralytic shellfish toxins). Laddningen varierar mellan olika PST (figur 6 och tabell 3).



Figur 6. Molekylstruktur för PST. Modifierad från Berry, 2013.

Tabell 3. Molekylstruktur för STX, GTX2, GTX3, C1 och C2 (Berry, 2013)

PST-variant	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
STX	H	H	CONH ₂	OH	H
C1	H	OSO ₃ ⁻	CONHSO ₃ ⁻	OH	H
GTX2	H	OSO ₃ ⁻	CONH ₂	OH	H

För STX har pK_{a1} visats vara 8,22 och pK_{a2}=11,28 (Rogers & Rapoport, 1980). Båda dissociationerna resulterar från guanidingrupperna.

2.2.4 Avskiljning av cyanotoxiner med UF- och NF-teknik

Enligt Roegner m.fl. (2014) verkar UF i dagsläget kunna avskilja cyanobakteriell biomassa (alltså intracellulärt MC) om bakåtspolning, rengöring och desinfektion sker mellan filtreringarna. Under korrekt hantering verkar tekniken inte leda till lysering av cellerna och den verkar vara effektiv även med varierande råvattenkvalitet. UF avskiljer enbart intracellulärt MC. I kombination med pulvriserat aktivt kol (PAC, från Powder activated carbon) kan dock även höga koncentrationer av extracellulärt MC renas. Lee & Walker (2006) iakttog att avskiljningen av MC minskade vid ultrafiltrering där organiskt material var närvarande eftersom NOM då ockuperade adsorptionsplatser. Nanofilter har däremot, enligt Roegner m.fl. (2014) visats avskilja även löst MC effektivt, också i närvaro av organiskt material. Risken finns dock att problem med fouling av membranerna uppkommer. Ribau Teixeira & Rosa (2006) skriver att NOM och Ca kan öka avskiljningen av MC vid nanofiltrering genom att positiva Ca-joner kan fungera som bryggor mellan det negativa

membranet och de negativt laddade MC- eller DOC-molekylerna, eller som bryggor mellan de stora negativt laddade molekyler.

Enligt Roegner m.fl. (2014) kan nanofiltrering vara en effektiv teknik för avskiljning av extracellulärt MC om tekniken implementeras i resursstarka samhällen och hanteras korrekt med rätt tryck och flöden i kombination med tillräcklig rengöring. Hitzfeld m.fl. (2000) studerade adsorptionen av MC-LR och ATX-A till ett nanofilter med MWCO 150 Da. Slutsatsen var att adsorptionen av MC-LR till membranet berodde på hydrofoba interaktioner mellan membranet och de negativt laddade MC-LR-molekylerna medan adsorptionen av ATX-A berodde på elektrostatiske attraktion mellan de positivt laddade ATX-A-molekylerna och membranet samt mellan ATX-A och de negativt laddade NOM-molekylerna. Även Gijbtsen-Abrahamse m.fl. (2006) iakttog att ATX-A kan avskiljas med nanofiltrering. Avskiljningen av ATX-A påverkas både av pH och av CaCl_2 på grund av pH-värdets påverkan på membranets laddning samt på kalciumjonernas förmåga att genom adsorption till membranet minska membranets negativa laddning (Ribau Teixeira & Rosa, 2006).

Coral m.fl. (2011) undersökte avskiljningen av olika PST, däribland STX, C1 och GTX2, vid filtrering med två nanofilter. Avskiljningen varierade beroende på membran och avtog under experimentets gång. Coral m.fl. (2011), menade att bland annat storleksexkludering och elektrostatiske interaktioner kan bidra till avskiljningen av PST.

2.3 ORGANISKT MATERIAL

NOM har ofta en negativ nettoladdning (Bottani & Tascón, 2008). Ågren (2007) skriver att NOM ofta är synonymt med totalt organiskt kol (TOC, från Total organic carbon) eftersom antropogena organiska föroreningar i ekosystem ofta utgör en mycket liten del av det totala organiska materialet. TOC kan delas in i löst organiskt kol (DOC, från Dissolved organic carbon) och partikulärt organiskt kol (POC, från Particulate organic carbon), där POC generellt utgör mindre än 10 % av NOM (Leenheer & Croué, 2003). Det organiska materialet kan delas upp i ytterligare två kategorier utifrån dess ursprung: alloktont organiskt material som har terrestert ursprung och autoktont organiskt material som härrör från den biologiska produktionen i sjön. Egenskaperna hos DOC beror bland annat på ursprung (alloktont eller autoktont) och molekylernas storlek och funktionella grupper (Ågren, 2007). Alloktont organiskt material är generellt humöst, hydrofobt och högmolekylärt med fler aromatiska ringar medan autoktont organiskt material är icke-humöst, hydrofilt och lågmolekylärt (Karanfil m.fl., 2002).

Skillnaden mellan POC och DOC definieras ofta på så sätt att DOC kan passera ett 0,45 μm filter medan POC avskiljs (Nebbioso & Piccolo, 2013). I det här projektet definierades DOC som det lösta organiska kolet som kan passera ett 0,7 μm filter.

Organiskt material orsakar problem med färg, lukt och smak av vattnet (Sask Water, 2015). Det finns ett antal olika reningsmetoder som är lämpliga för rening av organiskt material beroende på dess form och mängd. Vid låga halter organiskt material, lite färg och låg turbiditet kan långsamfilter användas för rening. Vid högre halt organiskt material kan flockulering eller membranteknik krävas. Andra metoder som kan användas för avskiljning av organiskt material är ozonbehandling eller jonbyte (Svenskt vatten, 2010). Nilsson och

Wängdahl (2014) iakttog att DOC med olika ursprung renas olika effektivt med olika tekniker. Alloktont material renades bättre än autoktont material med två typer av kemisk fällning, jonbyte respektive membranteknik.

Många svenska vatten kommer successivt att få en förändrad kemisk och biologisk sammansättning. Redan idag syns till exempel tydliga trender att algblomningar och humushalten i många svenska ytvattentäkter ökar (Svenskt vatten, 2007).

2.4 BESTÄMNING AV TOXINHALT: UPLC-MS

För bestämning av halten MC, ATX-A och PST användes en UPLC-MS/MS (Aquity UPLC Class I, Xevo T-QS, Waters).

UPLC är förkortningen för Ultra Performance Liquid Chromotography. UPLC är en utveckling av HPLC (High Performance Liquid Chromotography) och tekniken innebär att diametern för partiklarna i kolonnen är mindre och att vätskan färdas genom kolonnen under ett högre tryck jämfört med en HPLC. En högre hastighet kan då uppnås genom kolonnen och fler ämnen kan detekteras per tidsenhet, vilket gör att analysen går snabbare utan att noggrannheten påverkas negativt (Schwartz, 2005).

2.5 KARAKTÄRISERING AV DOC: ABSORBANS OCH FLUORESCENS

Fluorescens- och absorbansanalys kan användas för kvantifiering och karaktärisering av organiskt material i vatten (Dahlberg m.fl., 2009). För analys av fluorescens och absorbans användes en Aqualog (Horiba Scientific), som är en kombinerad spektrofoto- och fluorometer.

Absorbans är ett mått på absorptionen av ljus i en gas, vätska eller fast substans och definieras som:

$$\alpha = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (1)$$

där I_0 är ljusintensiteten innan ljuset passerar ämnet och I är ljusintensiteten efter att ljuset har passerat ämnet (NE, 2015a).

Vid adsorptionen tillförs energi till materialet vilket gör att dess elektroner exciteras. Detta tillstånd av excitation är instabilt, och när de exciterade molekylerna återgår till det normala tillståndet avges energi i form av strålning: fluorescens (NE, 2015b).

En aqualog mäter simultant både absorbansspektrum och fluorescensexceptions/emissionsmatriser (EEM, från Excitation Emission Matrices) (Horiba Scientific, 2015). Fluorescens EEM-spektroskopi möjliggör karaktärisering av olika typer av organiskt material från olika miljöer (terrestert, marint, från sötvatten och från flodmynningar) (Bierzoa m.fl., 2012).

2.5.1 Humifieringsindex (HIX)

Humifieringsindex (HIX) definieras som den procentuella andelen humifierat organiskt kol (HAC, från Humic acid carbon) av TOC och beräknas som $HAC/TOC \times 100$ (Bernai m.fl., 1998; Sánchez–Monedero m.fl., 1999). HIX är ett mått på graden av humifiering av det

organiska materialet och på så sätt ett mått på det organiska materialets mognad (Bernai m.fl., 1998). Ett högt värde på HIX indikerar att det organiska materialet till en hög grad är humifierat, och alltså alloktont.

Enligt Ohno (2002) bör HIX beräknas enligt ekvation 2.

$$HIX = \frac{\Sigma I_{435 \rightarrow 480}}{(\Sigma I_{300 \rightarrow 345} + \Sigma I_{435 \rightarrow 480})} \quad (2)$$

där I är fluorescensintensiteten för våglängderna 435-480 nm respektive 300-345 nm vid exempelvis excitationsvåglängden 254 nm (vilken användes i det här projektet).

2.5.2 Fluorescensindex (FI)

McKnight m.fl. (2001) definierade fluorescensindex (FI) som kvoten mellan emissionsintensiteten vid våglängden 450 nm och 500 nm, erhållna vid excitationen 370 nm. Vidare visade McKnight m.fl. (2001), att FI kan användas för att bestämma om det organiska materialet har alloktont eller autoktont ursprung. Alloktont organiskt material hade ett FI-värde kring 1,4 medan autoktont material hade ett FI-värde kring 1,9.

2.5.3 Freshness index (β/α)

Freshness index (β/α) är, som namnet antyder, ett mått på andelen nyproducerat organiskt material (Fellman m.fl., 2010). β är emissionsintensiteten vid våglängden 380 nm och α är den maximala emissionsintensiteten mellan våglängderna 420 och 435 nm, samtliga erhållna vid excitationsvåglängden 310 nm. β och α representerar mängden nyproducerat respektive mängden mer nedbrutet organiskt material (Fellman m.fl., 2010). Ett högt β/α indikerar mer nyproducerat organiskt material och därmed mer autoktont material (Fasching m.fl., 2014).

2.5.4 Specifik UV-absorbans (SUVA)

SUVA _{λ} är kvoten mellan UV-absorbansen av våglängden λ (ofta 254 nm) och DOC-koncentrationen i vattnet, det vill säga UV [m^{-1}]/DOC [mg/L]. Naturliga vatten med högt SUVA₂₅₄-värde (≥ 4) har visats ha relativt högt innehåll av alloktont DOC, medan vatten med lågt SUVA₂₅₄-värde (≤ 3) typiskt innehåller autoktont DOC (Karanfil m.fl., 2002; Luider m.fl., 2003).

3 MATERIAL OCH METOD

14 experiment genomfördes, där avskiljningen av cyanotoxiner analyserades för fyra vatten och tre membran (tabell 4). Det UF som användes i den här studien var ett O.S. UFC-LE och dess MWCO var 10 000 Da, vilket innebär att membranet avskiljer molekyler som har en molekylvikt större än eller lika med 10 000 Da. De två nanofilter som användes i den här studien var av typen HFW 1000 (benämns i den här rapporten NF1) och NF T4 (benämns i den här rapporten NF2), och hade en MWCO på 1000 respektive 300-500 Da. Pentair har däremot meddelat att NF1 har en lägre MWCO än vad som är angivet i dokumentationen och på hemsidan. Samtliga membran var hydrofila och tillverkade av polyetersulfon.

För syntetvattnet och membranen NF2 och UF undersöktes avskiljningen av MC-LR vid två olika pH. MixMC innebär toxinerna MC-LR, MC-RR, MC-LY och (D-Asp3)MC-LR och MixTot innebär MixMC plus ATX-A, STX, C1 och GTX2. Mängden ATX-A, STX, C1 och GTX2 räckte endast till ett experiment. Eftersom Görvälverket har en pilotanläggning med ett membran av samma modell som NF1 (HFW1000) ansågs det mest relevant att tillsätta dessa toxiner till vatten från Görväl och undersöka avskiljningen vid filtrering med NF1.

Tabell 4. Totalt genomfördes 14 experiment. 3 membran och 4 vatten studerades. För syntetvattnet och membranen NF2 och UF undersöktes avskiljningen av MC-LR vid olika pH. MixMC innebär toxinen MC-LR, MC-RR, MC-LY och (D-Asp3)MC-LR och MixTot innebär MixMC plus ATX-A, STX, C1 och GTX2

Experiment #	Vatten	Membran	Toxin
1	Syntet, lågt pH	UF	MC-LR
2	Syntet, lågt pH	NF2	MC-LR
3	Syntet	UF	MC-LR
4	Syntet	NF2	MC-LR
5	Syntet	NF1	MixMC
6	Vombsjön	UF	MC-LR
7	Vombsjön	NF2	MixMC
8	Vombsjön	NF1	MixMC
9	Ekoln	UF	MC-LR
10	Ekoln	NF2	MixMC
11	Ekoln	NF1	MixMC
12	Görväl	UF	MixMC
13	Görväl	NF2	MixMC
14	Görväl	NF1	MixTot

5,0 µg/L av respektive MC tillsattes vid samtliga experiment förutom 7 och 14 (tabell 5). Anledningen till att en annan mängd tillsattes vid dessa experiment var att toxinlösningarna tog slut. Vid samtliga experiment var den totala vattenvolymen 2,5 L. Det hade inte varit möjligt att genomföra experimenten med en mycket mindre volym vatten eftersom luft då skulle riskera att komma in i systemet.

Tabell 5. Tillsatt cyanotoxin, experiment 7 och 14

	Experiment # 7	Experiment # 14
MC-LR	2,0 µg/L	5,0 µg/L
MC-LY	5,0 µg/L	2,0 µg/L
MC-RR	5,0 µg/L	2,0 µg/L
(D-Asp3)MC-LR	5,0 µg/L	2,0 µg/L
ATX-A	-	0,96 µg/L
STX	-	3,5 µg/L
C1	-	7,8 µg/L
GTX2	-	5,2 µg/L

3.1 PROVTAGNINGSPUNKTER

Vattenprover togs vid inloppet till Vombverket, Skoklosters vattenverk och Görvälnverket. Verken är belägna vid Vombsjön, Ekoln respektive Görväln (figur 7). De tre sjöarna valdes med anledning av att det finns vattenverk vid respektive sjö och eftersom DOC-karaktären skiljer sig åt mellan sjöarna på grund av skillnader i biomassaproduktionen i sjöarna och skillnader i avrinningsområdena. Görvälnverket har även en pilotanläggning med ett HFW1000-membran och Vombsjön är extra intressant på grund av återkommande algbloomningar.



Figur 7. Ungefärlig placering för de undersökta sjöarna. Redigerad från SMHI (2015).

3.1.1 Vombsjön

Vombsjön ligger i Skåne 20 km öster om Lund (NE, 2015c) och större delen av avrinningsområdet består av jordbruksmark (Ekologgruppen, 2011). Sjön har otillfredsställande ekologisk status och uppnår ej god kemisk status. Miljöproblemen består av övergödning, syrefattiga förhållanden, miljögifter (kvicksilver) och förändrade habitat genom fysisk påverkan (Viss, 2015c). Sjöns status avseende cyanobakterier klassas som otillfredsställande. Andelen cyanobakterier av den totala biomassan år 2009 – 2011 var hög (44 %) (Viss, 2015c). TOC-halten är generellt lägre än i Ekoln och Görväln: perioden 2004 – 2013 var årsmedelvärdena för TOC ungefär 8 mg/L, undantaget år 2007, då TOC-halten var något högre (Sydvatten, 2013). Konduktiviteten i Vombsjön är ca 380 µS/cm med variation mellan 340 och 480 µS/cm och pH är ca 8,3 med variation mellan 8,2 och 8,9 (Pott, 2015a, personlig kommunikation).

Vattnet från Vombsjön hämtades den 8 juni 2015.

3.1.2 Ekoln

Ekoln är en vik av Mälaren, belägen i Mälarens nordöstra del (NE, 2015d). Ungefär 30 % av avrinningsområdet består av jordbruk, 62 % är skogsområden och ca 2 % är bebyggda områden som främst består av Uppsala stad (Willem m.fl., 2011). Ekoln uppnår måttlig ekologisk status och de miljöproblem som förekommer är övergödning, syrefattiga förhållanden och miljögifter (kvicksilver). Andelen cyanobakterier av den totala biomassan perioden 2007 till 2011 var liten, varför sjön har en hög status avseende cyanobakterier (Viss, 2015a). TOC-halten och konduktiviteten är generellt hög. Årsmedelhalten för TOC år 2012 var ungefär 16 mg/L och medelvärdet för konduktiviteten var ungefär 300 – 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ALcontrol AB, 2013). Medelvärdet för pH i inloppet till Skoklosters vattenverk var 8,1 perioden februari 2010 till april 2014 (Salmonsson, 2015a, personlig kommunikation) och Ca-halten i Ekoln var år 2012 ca 2,5 mekv/L (ALcontrol AB, 2013).

Vattnet från Ekoln hämtades den 22 juni 2015.

3.1.3 Görvältn

Görvältn är en vik i Mälaren som sträcker sig från Ekerö och Drottningholm i söder till Kungsängen och Upplands Bro i norr (Viss, 2015b). Avrinningsområdet består till största delen av skog (51 %) och i övrigt av jordbruk (29 %) och urbana områden (14 %) (Gustafsson, 2013). Görvältn uppnår god ekologisk status men på grund av för höga halter kvicksilver uppnås ej god kemisk status. Statusen för andel cyanobakterier anges vara god (Viss, 2015b). Årsmedelhalten för TOC var år 2012 ca 10 mg/L (ALcontrol AB, 2013) och medelvärdet för konduktiviteten samma år var ungefär 200 - 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ALcontrol AB, 2013). Medelvärdet för pH i södra Görvältn var 7,7 perioden 1964-2012, och i norra Görvältn 7,8 perioden 1964-1996 (SLU, 2013a) och Ca-halten i Görvältn var år 2012 ca 1,5 mekv/L (ALcontrol AB, 2013).

Vattnet från Görvältn hämtades den 1 juli 2015.

3.2 FÖRBEHANDLING

Förbehandlingen bestod av förfiltrering samt justering av DOC-halt, konduktivitet och pH. Syftet med förfiltreringen var att skydda membranet från partikulärt material och syftet med justeringen av DOC-halt, konduktivitet och pH var att vattnen skulle ha liknande egenskaper utöver DOC-karaktär. DOC-karaktär var den parameter för vilken variation eftersträvades, eftersom studiens syfte var att studera effekter av DOC-karaktär på avskiljningen. Vattenprov från sjöarna togs vid olika tillfällen för att de skulle vara så färska som möjligt vid experimenten. Därför skedde förbehandlingen vid olika tillfällen för de olika vattnen.

Förbehandlingen utfördes i följande ordning:

1. justering av DOC-halt genom spädning med MilliQ-vatten (Ekoln och Görvältn),
2. justering av konduktivitet (Ekoln och Görvältn),
3. justering av pH,
4. förfiltrering (sjövattnen), samt
5. tillsats av MC, ATX-A och PST.

Förfiltreringen utfördes efter pH-justeringen för att avskilja eventuellt järn som fällt ut. Tillsatsen av MC, ATX-A och PST skedde inför respektive experiment för att dessa ämnen skulle hållas så färska som möjligt.

De första experimenten genomfördes med syntetvatten och eftersom det var önskvärt att alla sjövattnen var så färska som möjligt vid experimentets genomförande baserades önskat pH och konduktivitet i syntetvattnen på litteraturvärden för de tre sjöarna.

3.2.1 Justering av DOC-halt genom spädning

Sjövattnen spädades med MilliQ-vatten för att ha liknande DOC-halt (tabell 6).

Tabell 6. DOC-halt före och efter spädning

Sjö	DOC innan spädning	Spädning	DOC efter spädning
Vombsjön	6,48 mg/L	Ingen spädning	6,48 mg/L
Ekoln	11,76 mg/L	6,06 L spädades till 11 L	6,32 mg/L
Görväln	7,80 mg/L	9,02 L spädades till 11 L	6,22 mg/L

3.2.2 Justering av konduktivitet

Konduktiviteten i syntetvattnen justerades genom tillsats av Na_2SO_4 (1 M). Vombsjön, Ekoln och Görväln har alla naturligt en konduktivitet (ungefär 200 - 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$) som är högre än genomsnittsvärdet för sjöar i Sverige. Medelvärde för svenska sjöar är ungefär 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Lydersen m.fl., 2014). För att syntetvattnet skulle vara jämförbart med sjövattnen eftersträvades en konduktivitet kring 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, trots att det är betydligt högre än konduktiviteten i svenska sjöar generellt.

Tabell 7. Konduktivitet innan och efter justering

Vatten	Konduktivitet innan justering [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Tillsats 1 M Na_2SO_4 [mL/L]	Konduktivitet efter justering [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
Syntetvatten, lågt pH	0	1,4	310
Syntetvatten	0	1,3	296
Vombsjön	288	Ingen justering	288
Ekoln	165	0,67	288
Görväln	133	0,91	283

3.2.3 Justering av pH

pH-värdet i vattnen justerades genom tillsats av HNO_3 (1 M) då pH-värdet ansågs vara för högt, eller genom tillsats av Na_2CO_3 (0,25 M) i de fall då pH-värdet ansågs vara för lågt (tabell 8).

Tabell 8. pH innan och efter justering

Vatten	Ursprungligt pH	Tillsats	pH vid experimentstart
Syntetvatten, lågt pH	9,0	Ingen tillsats	6,1
Syntetvatten NF1	9,0	0,23 mL Na ₂ CO ₃ /L [0,25 M]	8,0
Syntetvatten NF2	9,0	0,22 mL Na ₂ CO ₃ /L [0,25 M]	7,7
Syntetvatten UF	9,0	0,20 mL Na ₂ CO ₃ /L [0,25 M]	8,3
Vombsjön	8,4	0,14 mL HNO ₃ /L [1 M]	8,0
Ekoln	7,8	Ingen tillsats	7,7 - 7,8
Görväln	7,6	3,6·10 ⁻² mL Na ₂ CO ₃ /L [0,25 M]	7,7 - 7,8

För de två syntetvattnen med lågt pH skedde ingen tillsats av Na₂CO₃ eller HNO₃. Anledningen till förändringen i pH-värde (från ursprungligt pH till pH vid experimentstart) för syntetvattnen och vattenprovet från Ekoln tros vara koldioxidupptag från luften som leder till en sänkning av pH (ekvation 3-6). Sänkningen av pH blir större om buffertkapaciteten är låg.



De första experimenten genomfördes med syntetvatten med lågt pH. Därefter genomfördes tre experiment med syntetvatten med Na₂CO₃-tillsats, och alltså med högre pH. Sjövattnen hämtades efterhand för att vattnen skulle vara så fräska som möjligt och pH-värden för sjövattnen fanns därför inte tillgängliga när syntetvattnen förbereddes. Därför baserades det önskade pH-intervallet för syntetvattnen på litteraturvärden för sjöarna. Ett pH mellan 7,7 och 8,3 eftersträvades.

Under experimenten minskade pH i snitt 0,5 pH-enheter för de tre syntetvattnen med Na₂CO₃-tillsats. Mest minskade pH-värdet vid NF1-experimentet med syntetvatten, där pH-värdet i slutet av experimentet var 7,0. Anledningen till denna variation tros vara samma som för de två syntetvattnen utan Na₂CO₃-tillsats, det vill säga koldioxidupptag från luften och låg buffertkapacitet hos vattnet, trots tillsats av Na₂CO₃. Omrörningen under experimenten varierade mycket beroende på membrantyp. Detta innebar bland annat att pH värdet för syntetvattnet vid UF-experimentet blev högt jämfört med NF1 och NF2-experimenten, trots en lägre tillsats av Na₂CO₃. För sjövattnen varierade pH i snitt 0,1 pH-enheter under experimenten, med störst variation (en ökning med 0,2 pH-enheter) vid NF2-experimentet med vatten från Görväln.

3.2.4 Förfiltrering

Förfiltrering av sjövattnen skedde med brända GF/F (glasfiberfilter) vars effektiva porstorlek var 0,7 µm. Syftet med förfiltreringen var att få bort fasta partiklar, mikroorganismer och eventuellt utfällt järn från pH-justeringen.

3.2.5 Toxinlösningar

Tre vialer innehållandes 100 µg MC-RR, 100 µg MC-LY respektive 100 µg (D-Asp3)MC-LR samt två vialer som vardera innehöll 100 µg MC-LR löstes med 1 mL 1 % metanollösning. I vanliga fall späds MC med 100 % metanol eller etanol, men för att undvika en alltför stor tillsats av kol valdes en lägre koncentration. ATX-A, STX, C1 och GTX2 var lösta i metanol (9:91) med 0,1 % ättiksyra, vattenlöst HCl (3 mM), vattenlöst ättiksyra (17 mM) respektive vattenlöst HCl (3mM).

3.3 ANALYSER

MC-, ATX-A- och PST-halt analyserades med en UPLC-MS/MS (Aquity UPLC Class I, Xevo T-QS, Waters) på SLV:s labb i Uppsala. Absorbans och fluorescens analyserades med en Aqualog (Horiba Scientific) och DOC- halt analyserades med en TOC-VCPH Analyzer (Shimadzu) på SLU:s labb i Ultuna, på institutionen för vatten och miljö.

3.3.1 UPLC-MS/MS

Den UPLC-MS/MS som användes var en Aquity UPLC Class I, Xevo T-QS, Waters. Olika metoder användes för analys av MC och ATX-A och för analys av PST.

Halten toxin analyserades i retentat, matarvatten och permeat. För Vombsjön analyserades retentat från genomsköljningen innan experimentet och från rengöringen efter experimentet och för Ekoln analyserades retentatet från genomsköljningen innan experimentet. Detta gjordes för att undersöka om membranläggningen blev helt fri från MC vid rengöringen.

3.3.1.1 Mikrocystin och anatoxin-A

För analys av MC och ATX-A användes SLV:s ackrediterade metod SLV-m252-f.1.

Den mobila fasen bestod av två lösningar, (A) och (B). Andelen mobilfas (A) respektive (B) förändrades under analysens gång.

Mobilfas (A): 1000 mL MilliQ-vatten buffrat med 1 mL myrsyra.

Mobilfas (B): 1000 mL acetonitril buffrat med 1 mL myrsyra.

Fem standardlösningar med koncentrationerna 0,1, 0,5, 1,0, 5,0 och 10,0 µg/L av respektive toxin bereddes till en kalibreringskurva. Spädningen skedde med en blandning av metanol och MilliQ-vatten (97 % metanol och 3 % MilliQ-vatten).

Mätosäkerheten för ATX-A och respektive MC presenteras i tabell 9. För utvidgad mätosäkerhet var konfidensnivån 95 %.

För varje ATX-A- och MC-koncentration togs hänsyn till en toxinspecifik medelmatriseffekt, enligt SLV-v252-f.1 (tabell 10). Detta gjordes genom multiplikation med en faktor f, för att

motverka effekten av organiskt material och andra molekyler som kan störa detekteringen av toxinerna.

Tabell 9. Mätosäkerhet för ATX-A, MC-LR, MC-RR, MC-LY och (D-Asp3)MC-LR (SLV-v252-f.1)

Toxin	Standard-osäkerhet, dricksvatten [%]	Utvidgad mätosäkerhet, dricksvatten [%] (k=2)	Standard-osäkerhet, råvatten [%]	Utvidgad mätosäkerhet, råvatten [%] (k=2)
ATX-A	12,6	25	30,4	25
MC-LR	4,8	10	13,1	26
MC-RR	3,0	6	4,6	9
MC-LY	4,8	10	6,9	14
(D-Asp3)MC-LR	5,9	12	17,9	36

Tabell 10. Medelmatriiseffekt för ATX-A, MC-LR, MC-RR, MC-LY och (D-Asp3)MC-LR (SLV-v252-f.1)

Toxin		Medelmatriiseffekt [%]	Multiplikationsfaktor f
ATX-A	Dricksvatten	-16	1,16
	Råvatten	-10	1,10
MC-LR	Dricksvatten	-24	1,24
	Råvatten	-22	1,22
MC-RR	Dricksvatten	-22	1,22
	Råvatten	-17	1,17
MC-LY	Dricksvatten	-30	1,30
	Råvatten	-32	1,32
(D-Asp3)MC-LR	Dricksvatten	-23	1,23
	Råvatten	-17	1,17

3.3.1.2 PST

För analys av PST användes metoden som beskrivs av Turner m.fl., 2015.

Den mobila fasen bestod av två lösningar, (A) och (B). Andelen mobilfas (A) respektive (B) förändrades under analysens gång.

Mobilfas (A): 1000 mL MilliQ-vatten buffrat med 0,6 mL ammoniak och 0,15 mL myrsyra.

Mobilfas (B): 70 mL acetonitril, 30 mL MilliQ-vatten buffrat med 0,1 mL myrsyra.

För C1 och GTX2 bereddades sex standardlösningar med koncentrationerna 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 10,0 och 20,0 µg/L av respektive toxin.

För STX bereddades fem standardlösningar med koncentrationerna 0,091, 0,45, 0,91, 4,5 och 9,1 µg/L. Anledningen till de till synes udda koncentrationerna var felspädning.

Mätosäkerheten för studerade PST presenteras i tabell 11. För utvidgad mätosäkerhet är konfidensnivån 95 %.

Tabell 11. Mätosäkerhet för STX, C1 och GTX2 (Turner m.fl., 2015)

Toxin	Standardosäkerhet [%]	Utvidgad mätosäkerhet [%] (k=2)
STX	21	41
C1	28	56
GTX2	15	30

3.3.2 Fluorescens och absorbans

Fluorescens och absorbans analyserades med en Aqualog (Horiba Scientific) kopplad till en autosampler (CETAC, ASX-260). Ljuskällan var en 150 W xenon arc-lampa. Mätningar gjordes för våglängdsintervallet 240-450 nm för excitation och 211-620 nm för emission. För att minimera bruset användes olika integrationstid beroende på DOC-koncentrationen i provet. Integrationstiden varierade mellan 1 s och 8 s med längre tid för proverna med låg DOC-koncentration (exempelvis permeatproverna). Vid analyserna var proverna vid rumstemperatur (20°C).

För varje EEM gjordes fyra korrigeringar:

1. instrumentspecifika korrektionsfaktorer för excitation och emission,
2. subtraktion av blankvärde som tagits fram med en RM-H₂O-kyvett (Starna Scientific),
3. IFE-korrektion (från Inner filter effect) för att korrigera för molekylers förmåga att återabsorbiera ljus som emitteras från en annan exciterad molekyl, samt
4. korrektion för Rayleigh-spridning.

Fluorescens och absorbans analyserades av retentat, matarvatten, permeat samt förbehandlat vatten utan tillsats av algtoxin. För Vombsjön analyserades retentat från genomsköljningen innan experimentet och från rengöringen efter experimentet och för Ekoln analyserades retentatet för genomsköljningen innan experimentet. Detta gjordes för att undersöka eventuellt organiskt material som blev kvar i membranläggningen efter rengöringen samt om något organiskt material tillkom mellan experimentet exempelvis genom tillväxt eller genom utsöndring från plastslangar.

3.3.3 DOC-halt

DOC-halt mättes i filtrerade prover med en TOC-VCPH Analyzer (Shimadzu). 0,2 mL HCl (2 M) tillsattes till varje vial för att uppnå ett pH under 2. Det låga pH-värdet gjorde att allt oorganiskt kol var i form av kolsyra och på så sätt kunde avdrivas genom luftning med koldioxidfri luft (ekvation 7 och 8). På så sätt avdrevs allt oorganiskt kol så att endast organiskt kol fanns kvar i proven. DOC bestämdes således som "non purgeable organic carbon".



Tre mätningar per prov gjordes av instrumentet och ett medelvärde beräknades. Om variationskoefficienten för dessa tre värden var större än 2 % gjordes ytterligare mätningar (maximalt fem mätningar per prov) och ett medelvärde beräknades av de tre med lägst variationskoefficient. En kalibreringskurva med fem punkter från 0 till 20 mg C/L späddes av en standardlösning bestående av 200 ppm KH-ftalat. Som kontroll användes etylendiamintetraättiksyra (EDTA) med koncentrationen 10 mg C/L. pH-värdet var under 2 även för kalibreringslösningen och kontrollösningen. En magnet placerades i varje vial för omrörning. Osäkerheten för instrumentet var ca $\pm 0,4$ mg C/L.

3.3.4 pH

pH mättes med en pH-meter av märket Orion 3 star, pH portable (Thermo electron corporation).

3.3.5 Konduktivitet

Konduktiviteten mättes med en konduktivitetsmätare av märket EC 300 (VWR International).

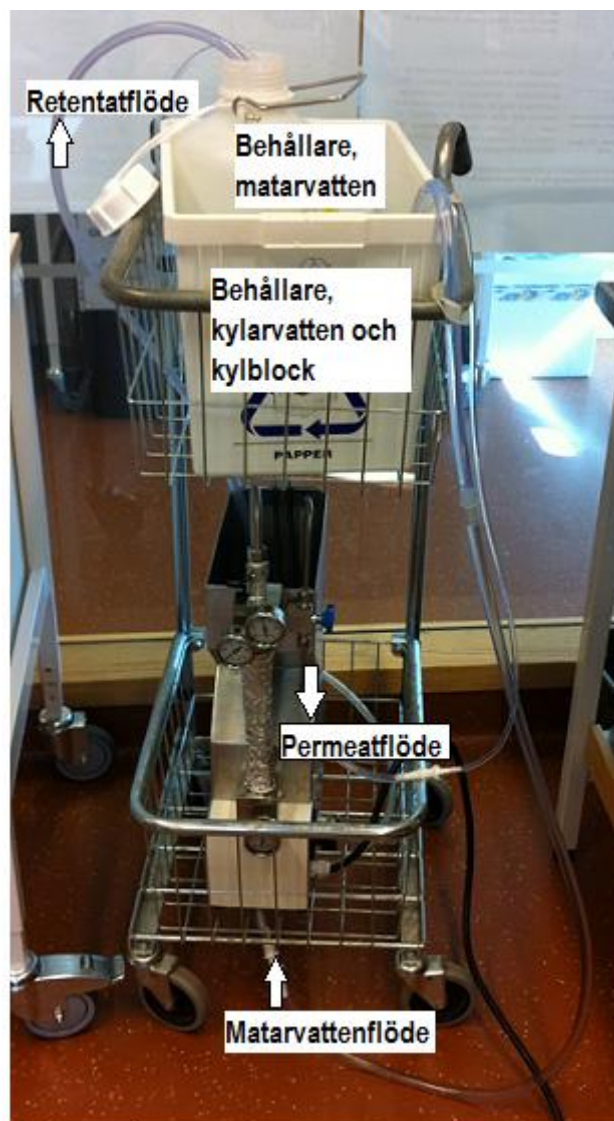
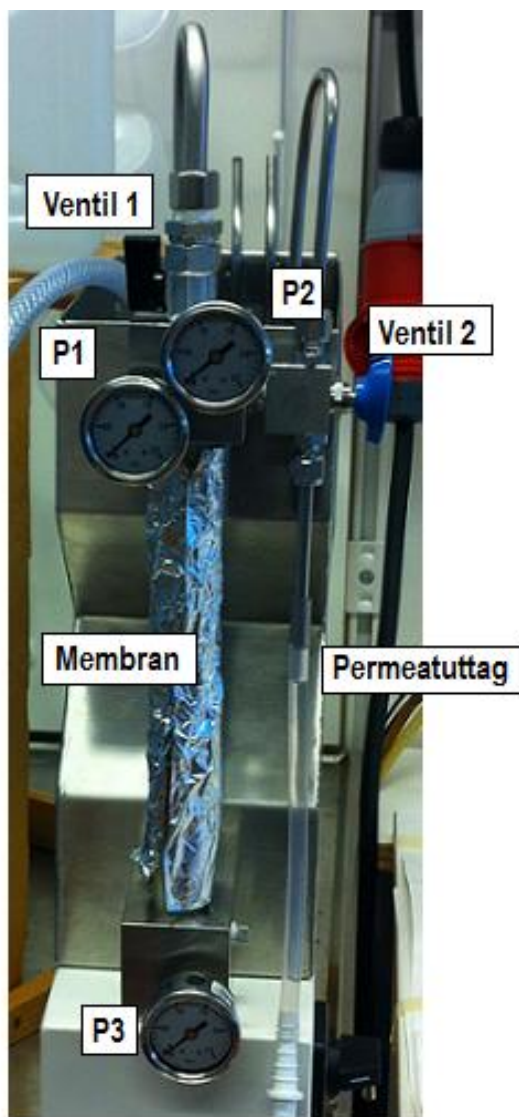
3.3.6 Kalciumhalt

Mätvärden för Ca-koncentrationen ungefär vid provtagningsdatumet för Vombsjön, Ekoln och Görväln tillhandahölls av Pott (2015b), personlig kommunikation, Salmonsson (2015b) personlig kommunikation, respektive Wängdahl (2015), personlig kommunikation.

3.4 EXPERIMENT

Volymen i matarvattenbehållaren vid varje experiments start var 2,5 L och valdes utifrån mängden tillgängligt toxin och vilken volym vatten som är möjlig att genomföra experimentet med. Det hade varit svårt att genomföra experimenten med en mindre volym vatten eftersom luft då skulle komma in i systemet. Experimenten slutade då 50 % av ursprungsvolymen var uttagen som permeat. Om koncentrationen efter experimentet i så fall var samma i retentatet och i permeatet innebar det att hälften av den totala massan MC hamnat i permeatet och hälften i retentatet.

Membranen monterades var för sig i en membranläggning av modellen T/RX 300 (figur 8). Permeattryck (P1), retentattryck (P2) och matarvattentryck (P3) kan avläsas under hela experimentet. Ventil 1 reglerar retentatflödet och ventil 2 reglerar permeatflödet.



Figur 8. T.v.: Membrananläggningen (T/RX 300). T. h.: Experimentuppställning för membranfiltreringen. P1: Permeattryck, P2: retentattryck, P3: matarvattentryck. Ventil 1 reglerar retentatflödet och ventil 2 reglerar permeatflödet. Ett retentatflöde skapas endast vid cross flow-filtrering. Vid dead end-filtrering stannar retentatet i behållaren för matarvatten, och ventil 1 är stängd.

Behållaren för matarvatten placerades över membrananläggningen för att med gravitationens hjälp underlätta vattenmättnad av hela systemet (figur 8, t.h.). Den placerades i en plastlåda som fylldes med vatten och kylblock för att motverka en temperaturhöjning under experimentets gång. Även metalllådan bakom membranet fylldes med vatten i syfte att reglera temperaturen. Metallfolie placerades kring membranet och en svart plastkasse täckte matarvattenbehållaren under experimentet för att förhindra fotooxidering av organiskt material och algtoxiner eller tillväxt av organiskt material. Vid cross flow-filtrering återfördes retentatet till matarvattenbehållaren via en plastslang som ledde från membranet. Vid dead end-filtrering stannade retentatet i matarvattenbehållaren och inget retentatflöde skapades. Temperaturen mättes kontinuerligt under experimenten för att en temperaturökning skulle kunna motverkas.

Det transmembrana trycket (TMP, från Transmembrane pressure) beräknas enligt ekvation (9), och påverkas bland annat av pumpintensitet, fouling och membranets MWCO. Olika TMP eftersträvas vid dead end-filtrering och cross flow-filtrering. För förklaring av P1, P2 och P3, se figur 8.

$$TMP = \frac{P2+P3}{2} - P1 \quad (9)$$

Innan varje experiment spolades membranet med MilliQ-vatten i totalt 15 minuter. Därefter kopplades behållaren med det aktuella vattenprovet till anläggningen och en 45 minuter lång jämviktning genomfördes för att systemet skulle stabiliseras. Under jämviktningen återfördes permeatet till matarvattenbehållaren. Vid jämviktningens slut började permeatet tas ut. Efter varje experiment rengjordes membranet genom 30 minuter filtrering av 200 ppm natriumhypoklorit (NaClO_4) följt av 30 minuter filtrering av MilliQ-vatten, båda i cross flow-läge både för NF och UF. Bakåtspolning var inte möjlig att genomföra med denna uppsättning av membranläggningen, trots att det är brukligt vid dead end-filtrering.

3.4.1 UF

UF opereras generellt med ett dead end-flöde (Crittenden m.fl., 2012a), vilket också var fallet vid experimenten i den här studien. För att uppnå dead end-flöde stängdes ventil 1 (figur 8) helt och inget retentatflöde skapades. Retentatet stannade istället i matarvattenbehållaren.

För Pentairs UF ska TMP enligt tillverkaren vara 1 bar eller mindre (Pentair), varför detta eftersträvades under samtliga experiment. Flödet som pumpades genom membranet reglerades med en spänningsregulator vid eluttaget för att uppnå önskat TMP. Permeatflödet mättes i början av experimentet och precis innan experimentets slut. Detta gjordes för att kunna upptäcka en eventuell kapacitetsminskning under experimentets gång.

Prover för senare analys togs av:

1. matarvattnet innan jämviktningen,
2. matarvattnet efter jämviktningen,
3. permeatet vid experimentets start,
4. permeatet vid experimentets slut
5. retentat- och matarvattenblandningen vid experimentets slut.

Två permeatprover togs för att undersöka om reningsgraden förändrades under experimentets gång.

3.4.2 NF

Flödet vid nanofiltreringarna var av cross flow-typ och retentatet återfördes under hela experimentet till behållaren för matarvatten. Innehållet blev därför en blandning av det ursprungliga matarvattnet och av retentatet.

I membranläggningens manual rekommenderas för nanofilter ett transmembrant tryck kring 1 bar (Pentair, 2006), varför detta eftersträvades under alla experiment. Permeatflödet och retentatflödet reglerades med ventil 1 respektive 2 (figur 8) samt med en spänningsregulator vid eluttaget för att uppnå önskat TMP. Permeatflödet mättes i början av experimentet, efter

att 25 % av den ursprungliga matarvattenvolymen hade tagits ut som permeat samt precis innan experimentets slut. Detta gjordes för att kunna upptäcka eventuell kapacitetsminskning under experimentets gång.

Prover för senare analys av DOC och toxin togs av:

1. matarvattnet innan jämviktningen,
2. matarvattnet efter jämviktningen,
3. permeatet vid experimentets start,
4. permeatet efter att 25 % av den ursprungliga volymen tagits ut som permeat,
5. permeatet vid experimentets slut,
6. retentat- och matarvattenblandningen vid experimentets slut.

Tre permeatprover togs för att undersöka om reningsgraden förändrades under experimentets gång. Utöver dessa togs retentatprover var 20 minut för analys av toxinhalt. Anledningen till att olika antal prover togs vid experimenten med UF respektive NF var att UF-experimenten gick betydligt snabbare (ungefär 15 minuter) än NF-experimenten (ungefär 1,5 – 2 h). Det fanns under UF-experimenten inte tid att ta tre permeatprov eller retentatprov var 20 minut.

4 RESULTAT

Den generella trenden var att allt MC avskiljdes till under kvantifieringsgränsen (0,1 µg/L för MC-LR, MC-RR och (D-Asp3)MC-LR, 0,5 µg/L för MC-LY) med NF1 och NF2 medan en låg eller ingen avskiljning skedde vid filtrering med UF. ATX-A och PST undersöktes endast med NF1, och avskiljdes delvis.

I texten som följer avser ”retentat” retentatet i slutet av experimentet om inget annat anges, det vill säga retentatet då hälften av det ursprungliga matarvattnet tagits ut som permeat.

4.1 KARAKTÄRISERING AV DOC

Spridningen i var låg avseende HIX och FI, men betydande avseende SUVA₂₅₄ och β/α. Därför kommer fokus att läggas på skillnader beroende på SUVA₂₅₄ och β/α. Det förbehandlade vattenprovet från Ekoln var det vatten som hade högst SUVA₂₅₄-värde (tabell 12) vilket antyder att DOC i vattenprovet från Ekoln var alloktont. β/α indikerar att DOC i vattenproverna från Vombsjön och Görväln var autoktont. Även Ca-koncentrationen varierade mellan vattnen, eftersom detta var en faktor som inte justerades.

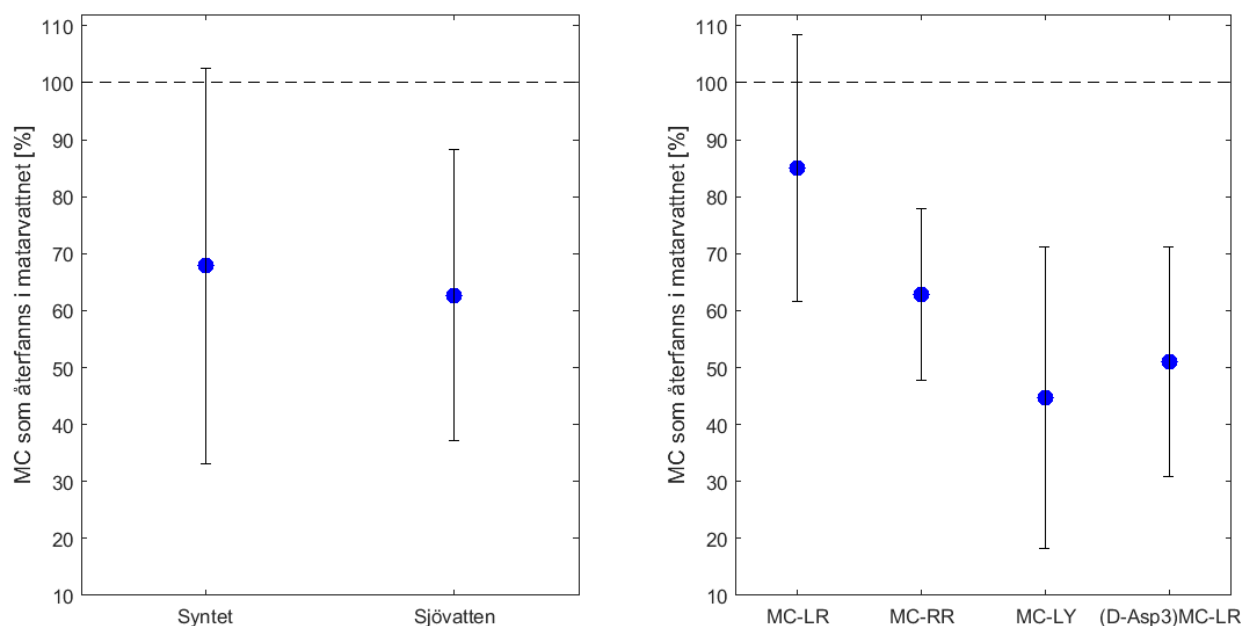
Tabell 12. SUVA₂₅₄, HIX, FI, β/α, DOC, pH och konduktivitet för förbehandlat sjövattnet. Ca-halten gäller obehandlat sjövattnet ungefär vid provtagningsdatumet

	SUVA ₂₅₄ [mg x L ⁻¹ m ⁻¹]	HIX	FI	β/α	Ca [mg/L]	DOC [mg/L]	Konduktivitet [µS/cm]	pH
Vombsjön	2,82	0,92	1,57	0,65	72	6,48	288	8,0
Ekoln	3,46	0,93	1,53	0,57	48	6,32	288	7,7 – 7,8
Görväln	2,71	0,91	1,47	0,63	32	6,22	283	7,7 – 7,8

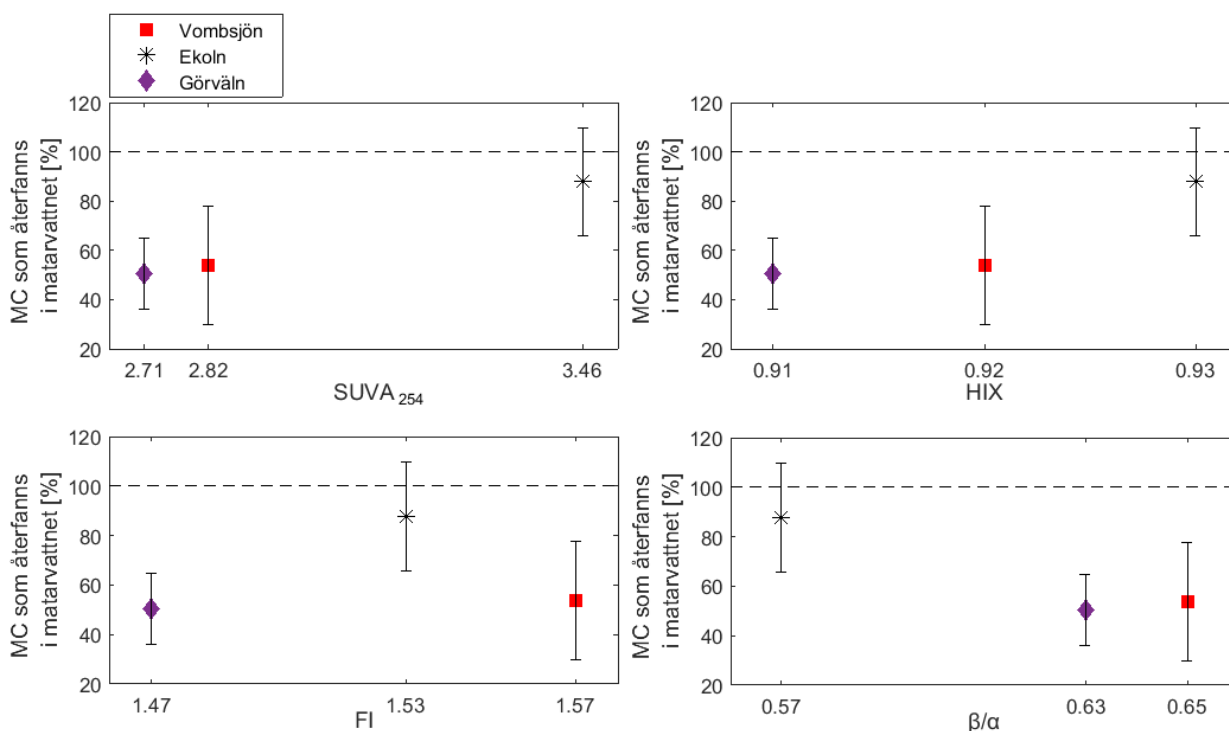
4.2 METODUTVÄRDERING

4.2.1 Mikrocystin i matarvattnet

Den uppmätta koncentrationen MC i matarvattnet innan experimenten varierade beroende på toxin och vatten trots att samma mängd MC tillsattes (figur 9). Ingen tydlig skillnad i andelen MC som återfanns i matarvattnet sågs mellan syntetvatten och sjövattnet. Däremot återfanns en lägre andel MC-LY i matarvattnet jämfört med övriga toxiner, och MC-LR var det toxin som i högst utsträckning återfanns i matarvattnet (figur 9). Beräkningarna av andelen MC som återfanns i matarvattnet baserades på den uppmätta koncentrationen i matarvattnet innan jämviktning och på tillsatt volym av en toxinstandard med känd koncentration. Andelen av tillsatt MC som återfanns i matarvattnet var högre vid högre SUVA₂₅₄ och lägre vid lägre β/α (figur 10).



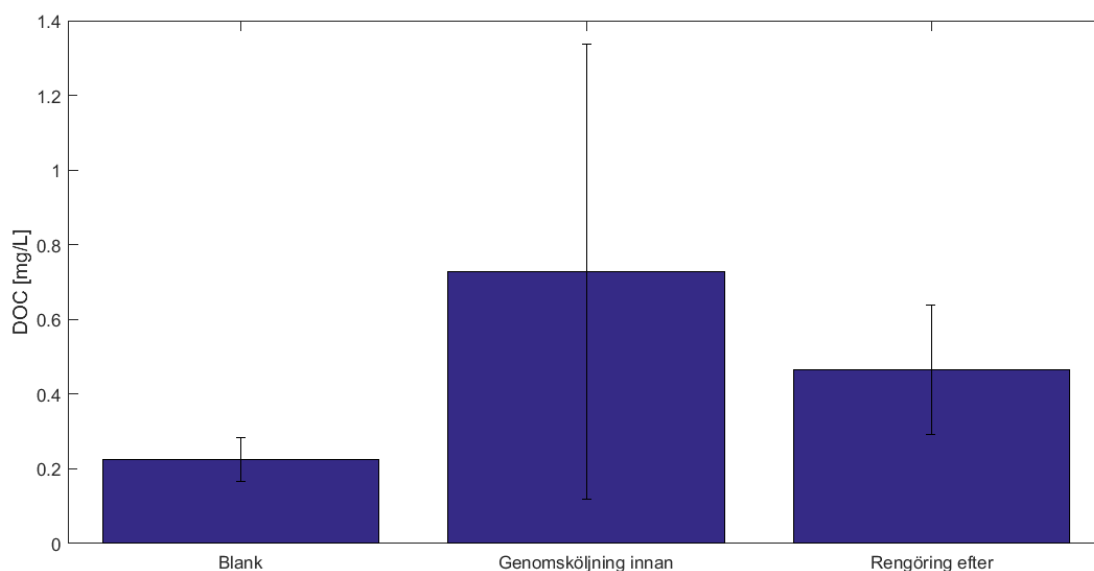
Figur 9. T. v.: Medelvärde och standardavvikelse för procentuell andel MC som återfanns i matarvattnet (innan jämviktning), uppdelat utifrån vatten. T. h.: Medelvärde och standardavvikelse för respektive MC som återfanns i matarvattnet (innan jämviktning), uppdelat utifrån toxintyp.



Figur 10. Medelvärde och standardavvikelse för procentuell andel MC som återfanns i matarvattnet (innan jämviktning), uppdelat utifrån SUVA₂₅₄, HIX, FI och β/α. Koncentrationer i syntetvattnen är ej medräknade.

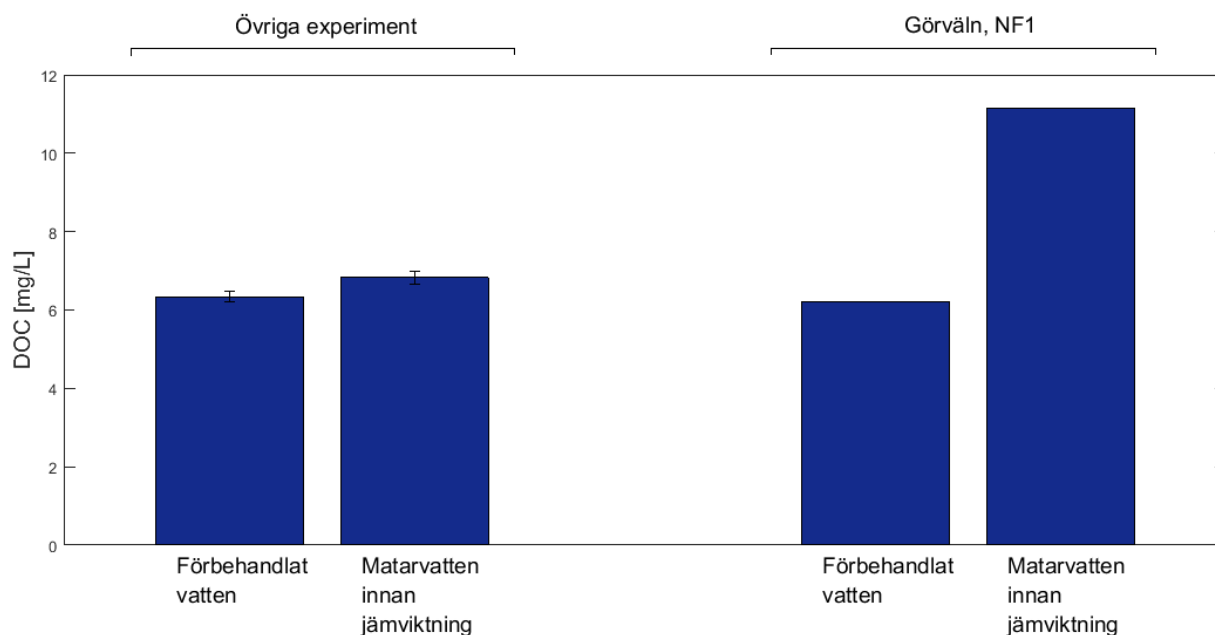
4.2.2 Ökning av organiskt kol

Halten organiskt kol ökade i vattnet under genomsköljningen innan experimentet vilket tyder på att kol antingen frigjordes från slangar eller membran mellan experimenten alternativt att någon form av tillväxt skedde i membranet eller i anläggningen. Det fanns även organiskt kol i retentatet från rengöringen efter experimentet (figur 11).



Figur 11. DOC i blankprover (MilliQ), retentat från genomsköljningar innan experiment samt retentat från rengöringar efter experiment. De svarta linjerna anger standardavvikelsen.

Utöver det DOC som kan ha tillväxt i anläggningen eller frigjorts från slangar så tillsattes vid varje experiment även en liten mängd organiskt kol i form av metanol, eftersom lösningsmedlet i MC-standarderna bestod av 1 % metanol (figur 12). Vid experimentet med ATX-A och PST (Görväln, NF1) tillsattes en större mängd kol, motsvarande ungefär 45 % av DOC i vattenprovet, i och med att ATX-A-standarderna var löst i en lösning med högre metanolkoncentration (figur 12).



Figur 12. DOC-koncentration i matarvattnet innan jämviktning jämfört med förbehandlat vatten. De svarta linjerna anger standardavvikelsen.

4.2.3 Mikrocytin i membranläggningen

Inga halter MC detekterades i retentatet från genomsköljning innan experiment eller i retentatet från rengöring efter experiment vilket tyder på att inget eller mycket låga halter MC var kvar i membranläggningen efter ett experiment.

4.3 MIKROCYSTIN

Samtliga MC avskiljdes till under kvantifieringsgränsen (0,1 µg/L för MC-LR, MC-RR och (D-Asp3)MC-LR, 0,5 µg/L för MC-LY) vid NF1- och NF2-experimenten medan en låg avskiljning kunde iakttas för UF. MC-LY var det MC som hade längst kromatografisk retentionstid och därmed det toxin som behövde störst andel acetonitril i vätskefasen för att transporteras genom kolonnen. Utifrån detta kan slutsatsen dras att MC-LY är det MC som är mest hydrofobt.

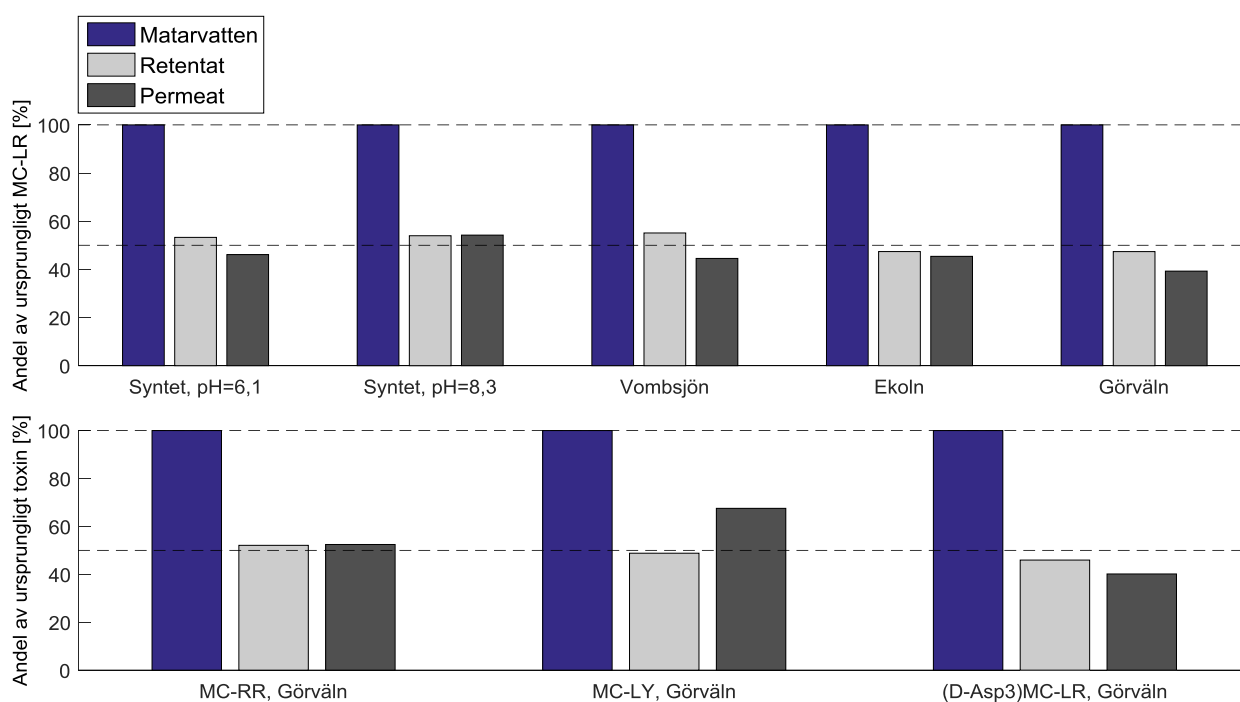
Eftersom avskiljningen av MC var total (under kvantifieringsgränsen) vid samtliga NF-experiment kunde inte påverkan av DOC-karaktär på avskiljningen undersökas för NF. Däremot undersöktes andelen av ursprungligt MC som inte kunde återfinnas i retentatet eller i permeatet (vilket hädanefter kommer att benämnas "ej återfunnet MC"). Det MC som inte återfanns i permeatet eller i retentatet band troligtvis till membranet eller till andra delar av membranläggningen. Det säger alltså något om hur stor påverkan sorption mellan MC och membranläggningen kan ha på avskiljningen och analysresultaten.

4.3.1 UF

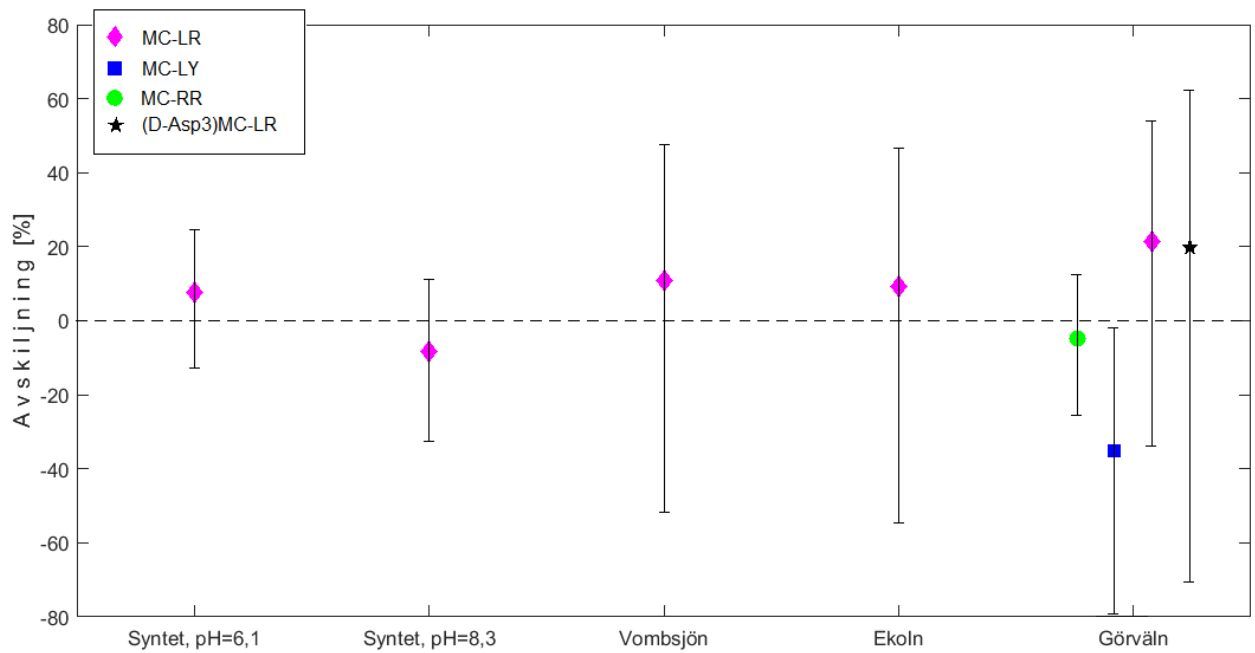
Generellt var koncentrationen i permeatet och retentatet samma som i matarvattnet, vilket innebär att i princip ingen avskiljning skedde. Eftersom hälften av den ursprungliga vattenvolymen togs ut som permeat innebär det också att ungefär hälften av den ursprungliga MC-massan hamnade i retentatet och hälften i permeatet (figur 13). Viss avskiljning av MC-LR kunde dock observeras i syntetvattnet med pH=6,1, i proverna från Vombsjön, Ekoln

och Görväln, samt av (D-Asp3)MC-LR i Görväln. I vissa fall var avskiljningen av MC negativ, vilket innebär att halten ökade i vattnet under membranfiltreringen (figur 14). MC-LY i vattenprovet från Görväln var det toxin där störst andel hamnade i permeatet. Summan av andelen MC-LY i permeatet och retentatet överstiger dessutom 100 % vilket skulle innebära att MC-LY tillkom under experimentet. 100 % ligger däremot inom intervallet för den utvidgade mätosäkerheten. Den sammanlagda mängden MC i permeatet och retentatet överstiger 100 % av den ursprungliga mängden även för MC-LR i syntet (pH=8,3) och MC-RR i vattenprovet från Görväln. Dessa skillnader ligger också inom intervallet för den utvidgade mätosäkerheten.

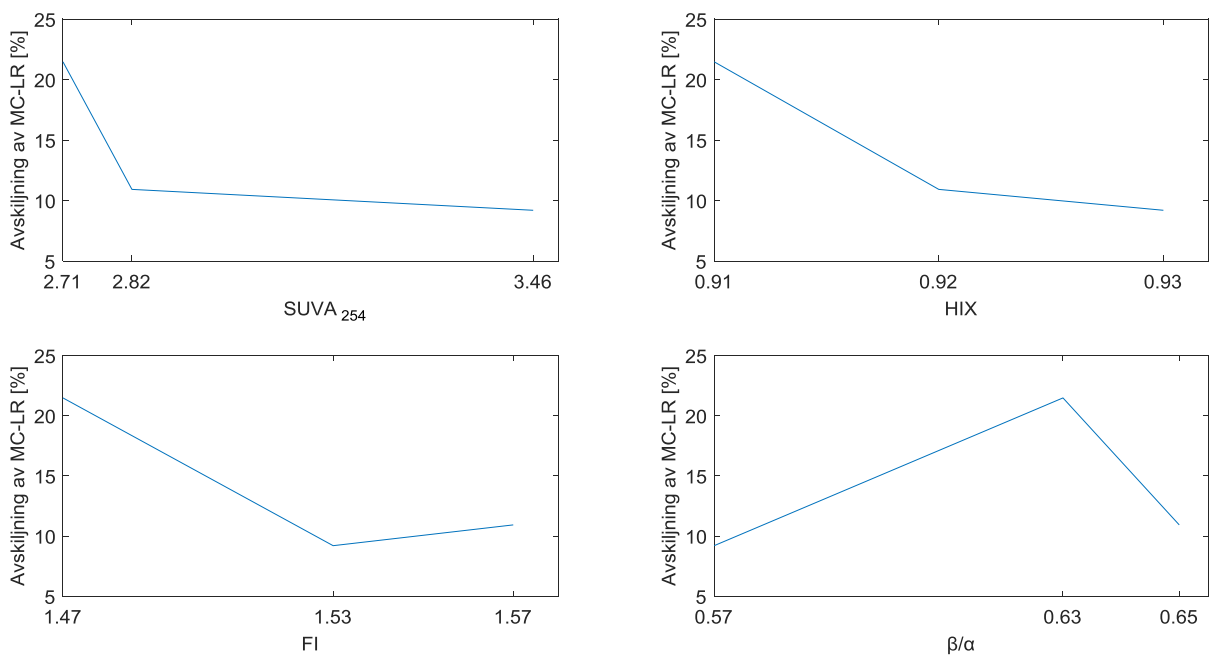
Avskiljningen av MC-LR verkade vara något högre för syntetvattnet vid pH=6,1 jämfört med pH=8,3 (figur 13). Även dessa värden ligger inom intervallet för den utvidgade mätosäkerheten. Avskiljningen av MC skiljde sig märkbart åt mellan vattenproverna från Vombsjön respektive Görväln, trots att DOC-karaktären var liknande i dessa vattenprover. Eftersom spridningen av HIX och FI var låg och inga tydliga mönster kunde ses utifrån $SUVA_{254}$ och β/α (figur 15) är det inte möjligt att dra några slutsatser utifrån dessa resultat.



Figur 13. Andel av ursprungligt MC i matarvatten, permeat och retentat, UF.



Figur 14. Avskiljning av MC vid filtrering med UF. De svarta linjerna motsvarar den utvidgade mätosäkerheten för respektive toxin. För syntetvattnen användes utvidgad mätosäkerhet för dricksvatten och för sjövattnen användes utvidgad mätosäkerhet för råvattnen.



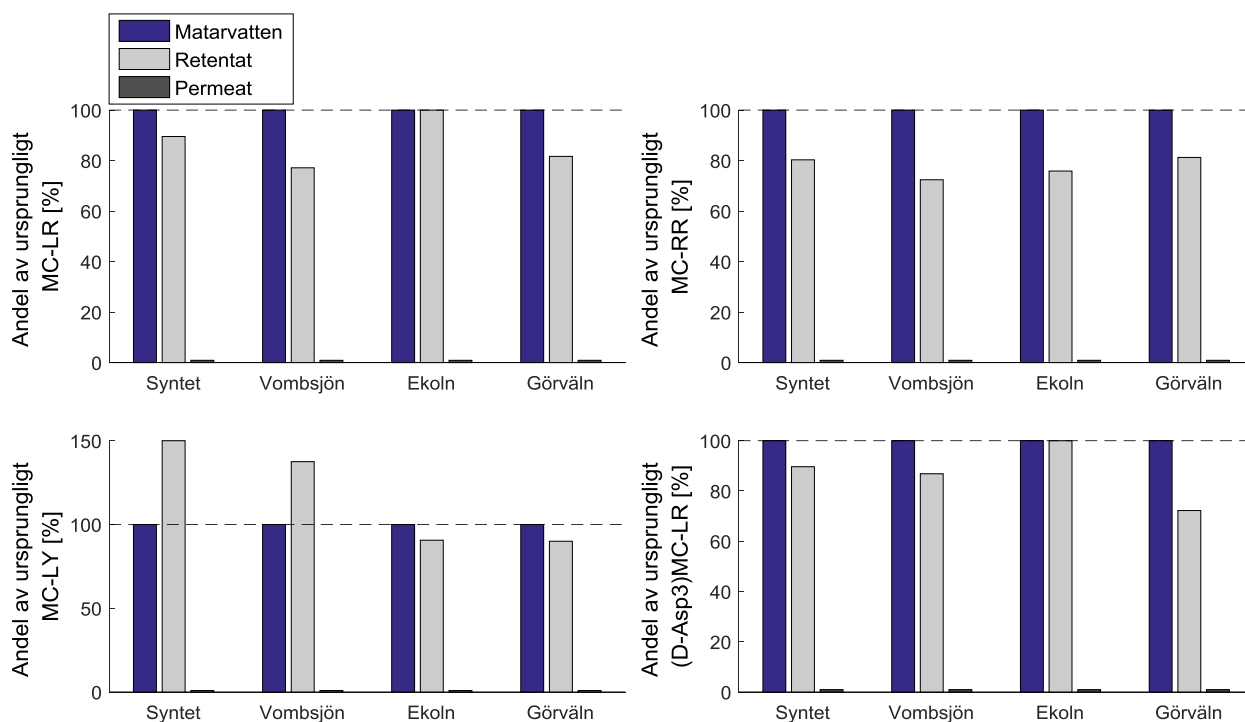
Figur 15. Avskiljning av MC-LR mot SUVA₂₅₄, HIX, FI och β/α .

4.3.2 NF

Andelen MC som inte kunde återfinnas i retentatet eller i permeatet verkade variera mellan UF och NF men inte mellan NF1 och NF2. Utifrån data från NF1- och NF2-experimenten verkade andelen MC som inte återfanns i retentatet eller i permeatet variera mest beroende på toxin och minst beroende på membran, vilket troligtvis innebär att andelen MC som binder till NF-membranen beror mest på toxintyp och minst på membrantyp.

4.3.2.1 NF1

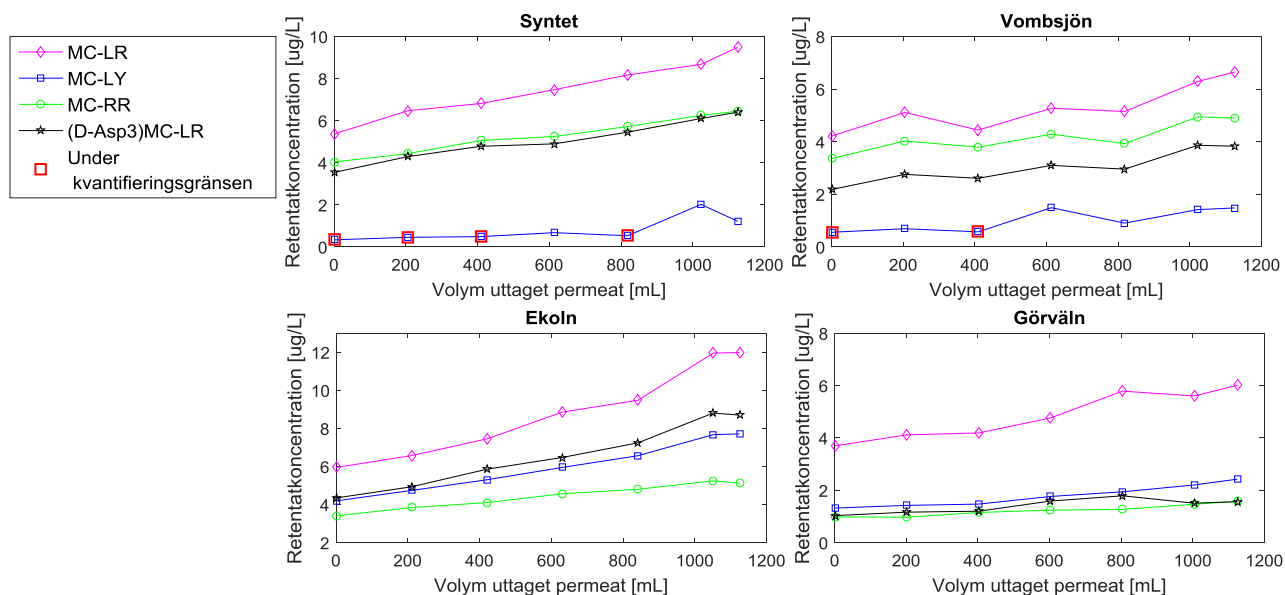
MC-koncentrationen i permeatet var under kvantifieringsgränsen för samtliga NF1-experiment (figur 16). Andelen av ursprungligt MC som återfanns i retentatet varierade beroende på vatten och toxin. Generellt återfanns en liten andel MC-RR i retentatet jämfört med övriga toxiner och andelen av ursprungligt MC som återfanns i retentatet skiljde sig inte märkbart åt mellan syntetvatten och sjövattnen. Andelen av ursprungligt MC-LY som återfanns i retentatet vid experimenten med syntetvatten och vatten från Vombsjön var betydligt större än 100 %, vilket tyder på att MC-LY skulle ha tillkommit under experimentens gång. Dessa värden är däremot inte tillförlitliga eftersom koncentrationen i matarvattnen vid dessa experiment var under kvantifieringsgränsen för MC-LY.



Figur 16. Andel av ursprungligt MC i matarvatten, permeat och retentat, NF1. Värdena för MC-LY, syntet och Vombsjön, är ej tillförlitliga eftersom koncentrationen i matarvattnet var under kvantifieringsgränsen.

Toxinkoncentrationen i retentatet ökade generellt under experimentets gång (figur 17). Koncentrationen av MC-LY i experimentet med syntetvatten och vatten från Vombsjön var tidvis under kvantifieringsgränsen, vilket gör att de värdena inte är tillförlitliga. Vid experimentet med vatten från Görväl var halterna MC-LY, MC-RR och (D-Asp-3)MC-LR

generellt låga, vilket beror på att en mindre mängd toxin tillsattes till vattnet vid detta experiment eftersom mängden toxin tog slut.

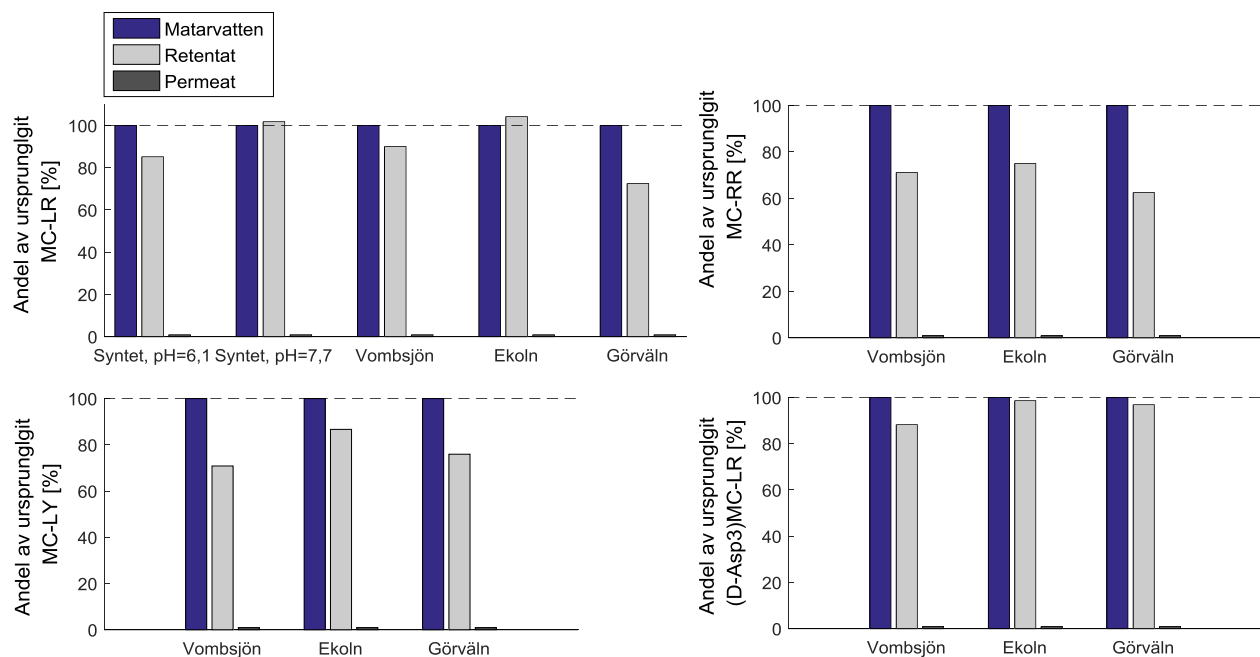


Figur 17. MC-koncentrationen i retentatet under experimentets gång, NF1. Inga tydliga förändringar sågs i permeatflöde under något experiment och utifrån antagandet om konstant permeatflöde beräknades x-axeln om till volym uttaget permeat [mL] istället för tid [min].

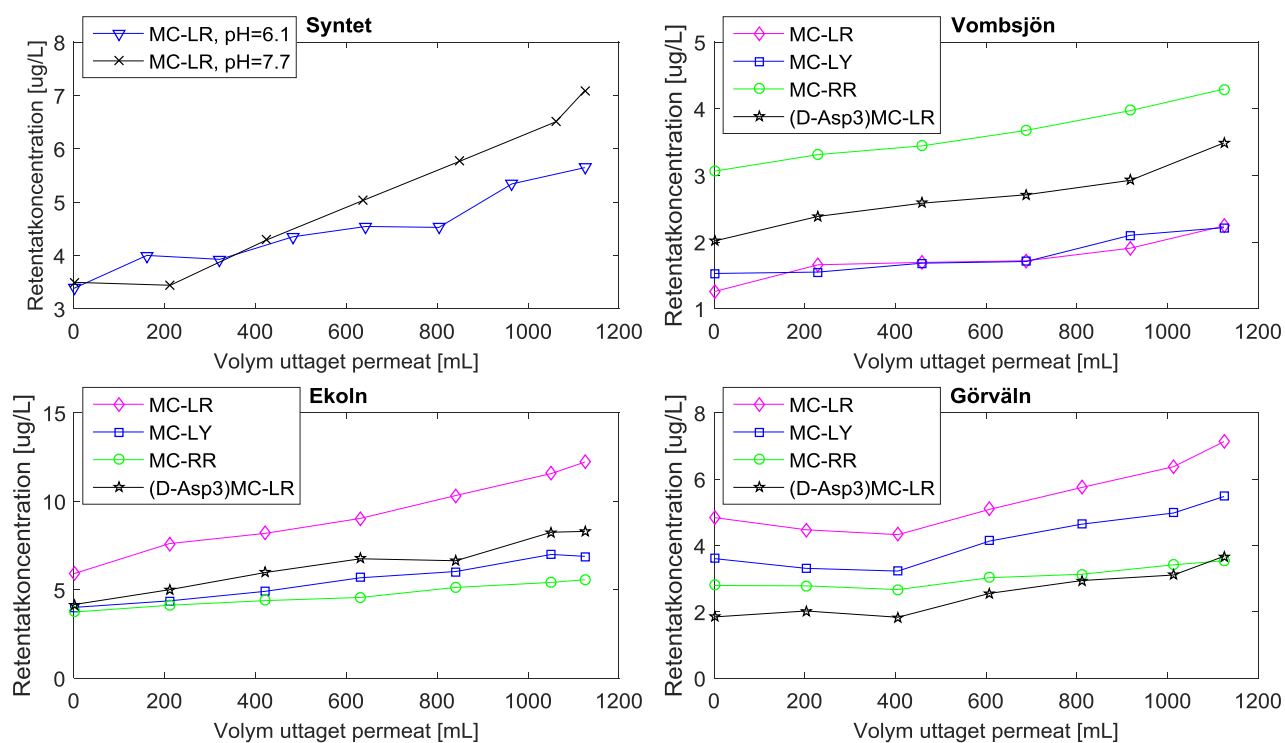
4.3.2.2 NF2

MC-koncentrationen i permeatet var under kvantifieringsgränsen för samtliga NF2-experiment (figur 18). MC-koncentrationen i retentatet gick generellt upp under experimentets gång (figur 19) och MC-koncentrationen i retentatet efter experimentets slut relativt den ursprungliga MC-koncentrationen i matarvattnet varierade beroende på vatten och toxin. Det var generellt en större andel av ursprungligt MC i retentatet vid experimenten med vatten från Ekoln jämfört med vatten från Görväl och Vombsjön, och andelen MC-RR och MC-LY som återfanns i retentatet var generellt låg jämfört med MC-LR och (D-Asp3)MC-LR.

Andelen MC som återfanns i retentatet vid experimentet med syntetvatten och Ekolnvatten var något över 100 %. Detta skulle innebära att MC-LR tillkom under experimentets gång. 100 % ligger däremot inom intervallet för den utvidgade mätosäkerheten. Andelen av ursprungligt MC-LR i retentatet skiljde inte märkbart mellan syntetvattnen och sjövattnen. Däremot kunde en skillnad ses beroende på pH. En större andel MC-LR hamnade i retentatet vid pH=7,7 jämfört med pH=6,1, vilket följer samma mönster som resultaten för UF-experimenten.



Figur 18. Andel av ursprungligt MC i matarvatten, permeat och retentat, NF2.

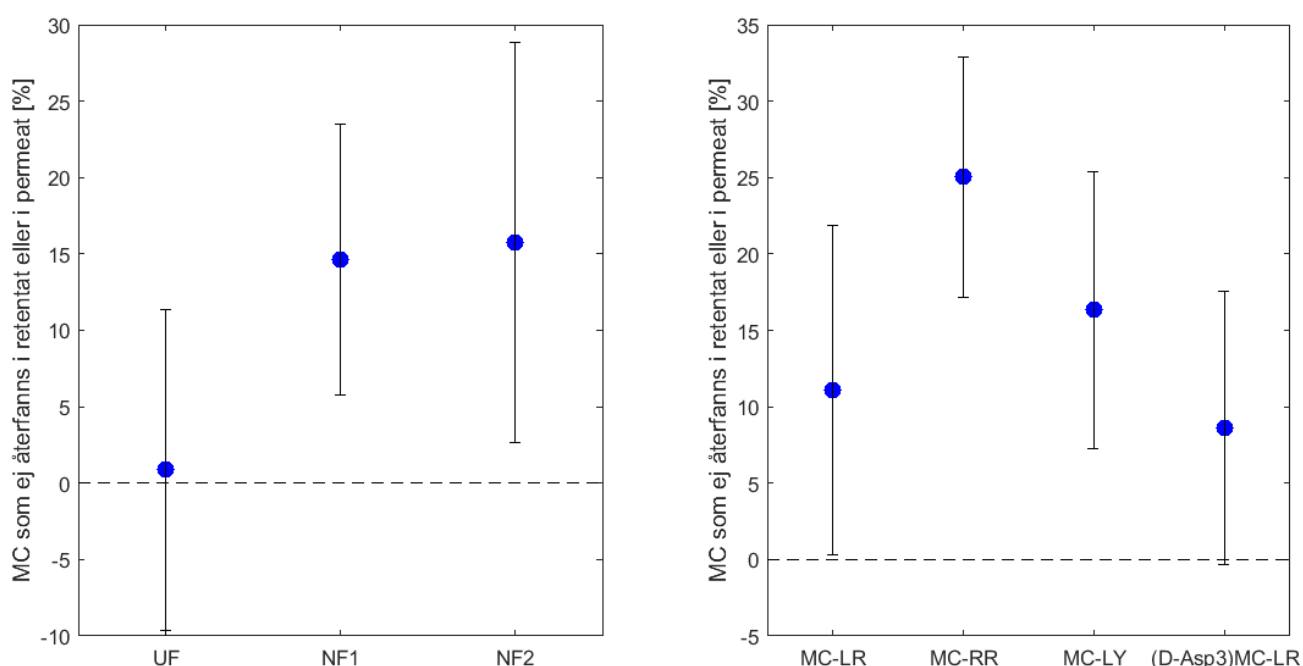


Figur 19. MC-koncentrationen i retentatet under experimentets gång, NF2. Inga tydliga förändringar sågs i permeatflöde och utifrån antagandet om konstant flöde beräknades x-axeln om till volym uttaget permeat [mL] istället för tid [min].

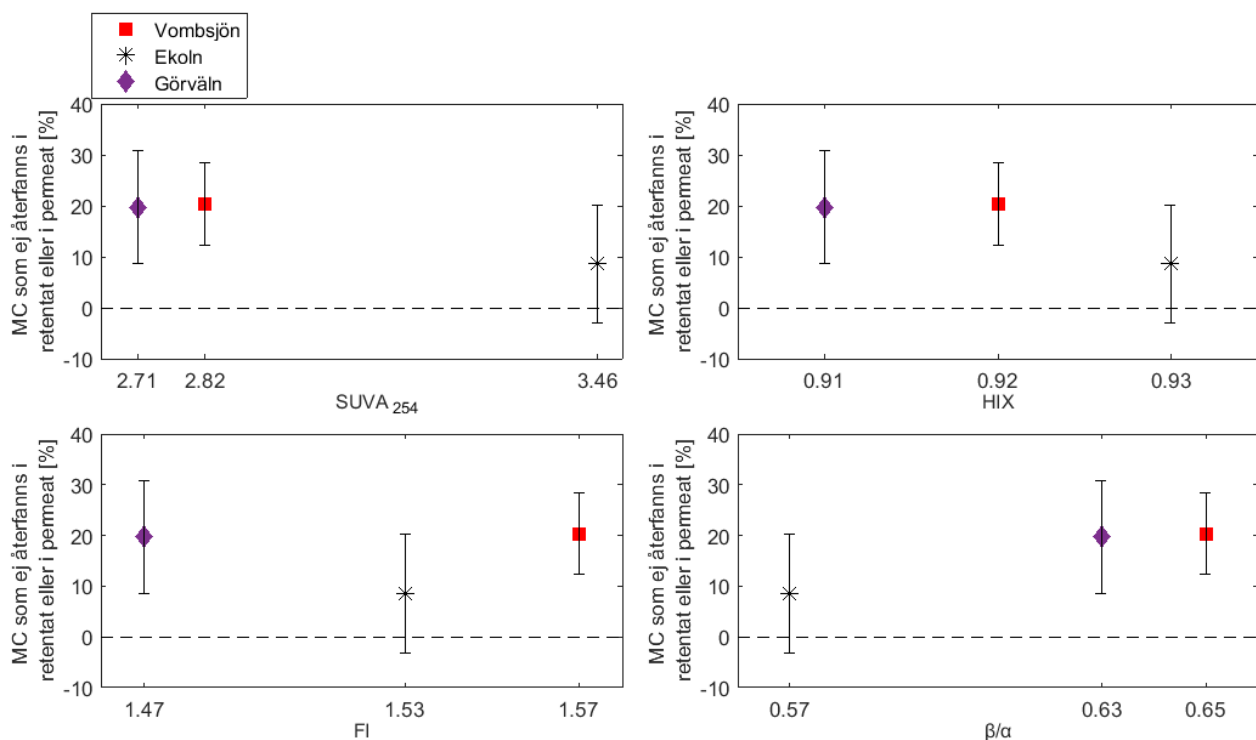
4.3.2.3 Jämförelse utifrån membran, DOC-karaktär och toxin

Mellan NF1 och NF2 sågs ingen skillnad i avskiljning eftersom MC i permeatet var under kvantifieringsgränsen för samtliga experiment. Hur stor andel av ursprungligt MC som återfanns i retentatet, och alltså andelen som inte kunde återfinnas, verkade inte heller skilja mellan de två nanofiltren (figur 20). Däremot verkar andelen ej återfunnet MC skilja mellan ultrafiltret och de två nanofiltren (figur 20). Värdena för MC-LY i syntetvattnet och vattenprovet från Vombsjön vid NF1-experimenten är borttagna i figur 20 – 21 eftersom halten i matarvattnet var under kvantifieringsgränsen, varför värdena inte var tillförlitliga.

En mindre mängd MC-RR verkade kunna återfinnas jämfört med övriga toxiner, medan värdet för resterande toxiner låg närmre varandra (figur 20). Andelen ej återfunnet MC vid NF-experimenten verkade inte tydligt bero på DOC-karaktär. Möjligtvis återfanns mer MC vid höga värden på β/α och mindre vid högre värden på $SUVA_{254}$ (figur 21).



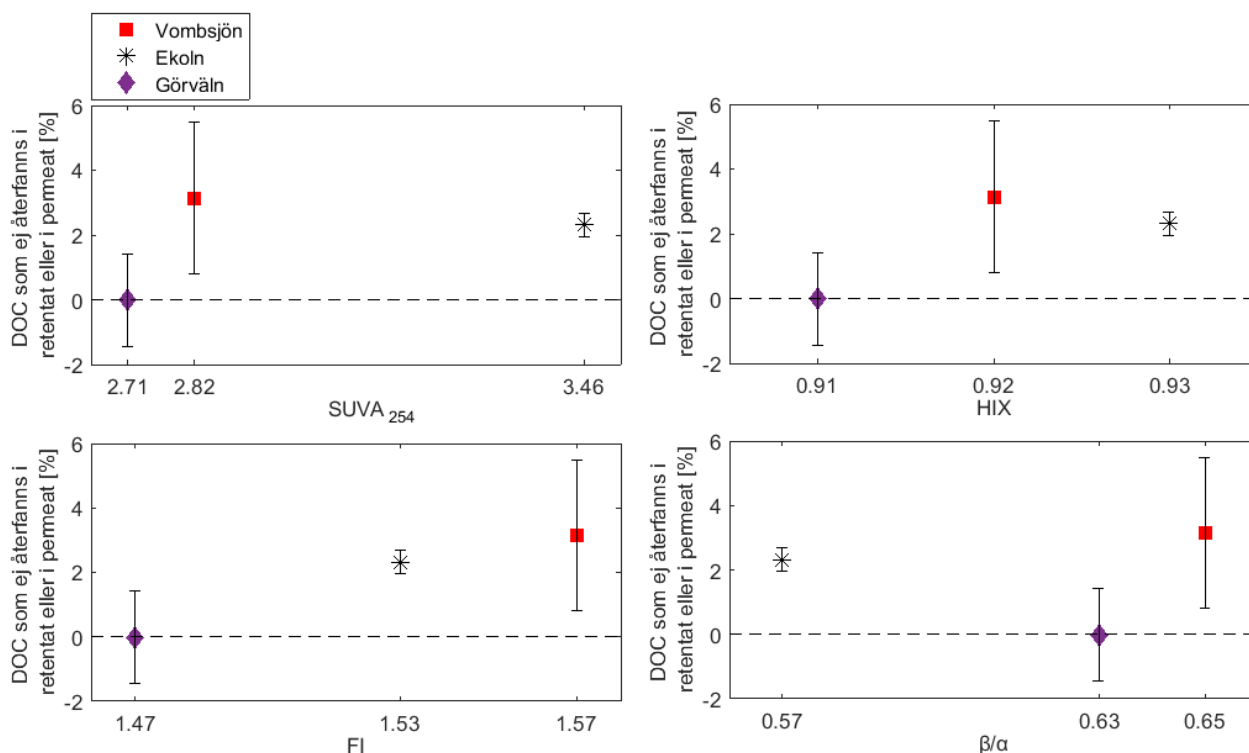
Figur 20. T. v.: Medelvärde och standardavvikelse för procentuell andel MC som inte återfanns i permeat eller i retentat vid UF-, NF1- och NF2-experimenten, uppdelat utifrån membrantyp. T. h.: Medelvärde och standardavvikelse för respektive MC som inte återfanns i permeat eller i retentat vid NF1- och NF2-experimenten, uppdelat utifrån toxintyp. Koncentrationer i syntetvattnen är ej medräknade.



Figur 21. Medelvärde och standardavvikelse för procentuell andel MC som inte återfanns i retentat eller i permeat vid NF1- och NF2-experimenten, uppdelat utifrån SUVA₂₅₄, HIX, FI och β/α. Koncentrationer i syntetvattnen är ej medräknade.

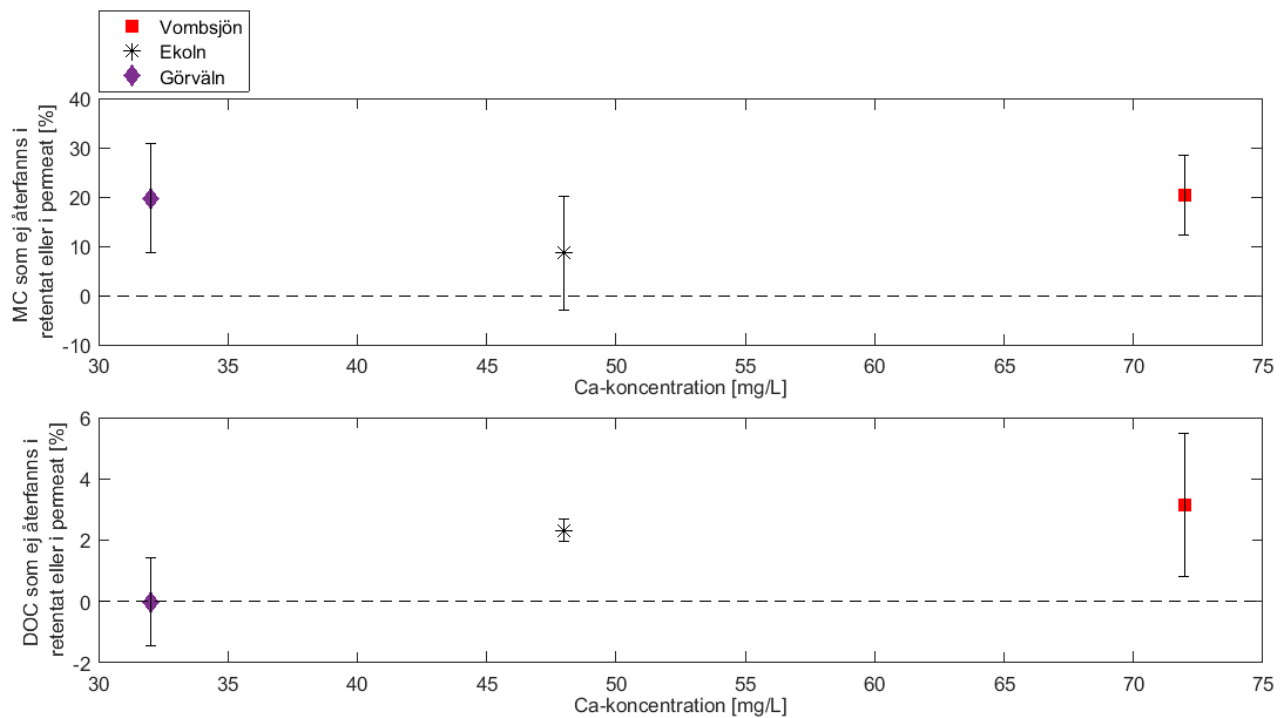
4.3.2.4 DOC-halt och Ca

Avseende andelen ej återfunnet DOC kunde inga tydliga mönster ses utifrån SUVA₂₅₄ eller β/α (figur 22). Eftersom endast två mätvärden fanns för respektive vatten (från NF1 respektive NF2-experimenten) kan inga säkra slutsatser dras utifrån detta.



Figur 22. Medelvärde och standardavvikelse för procentuell andel DOC som inte återfanns i retentat eller i permeat vid NF1- och NF2 experimenten, uppdelat utifrån $SUVA_{254}$, HIX, FI och β/α . Koncentrationer i syntetvattnen är ej medräknade.

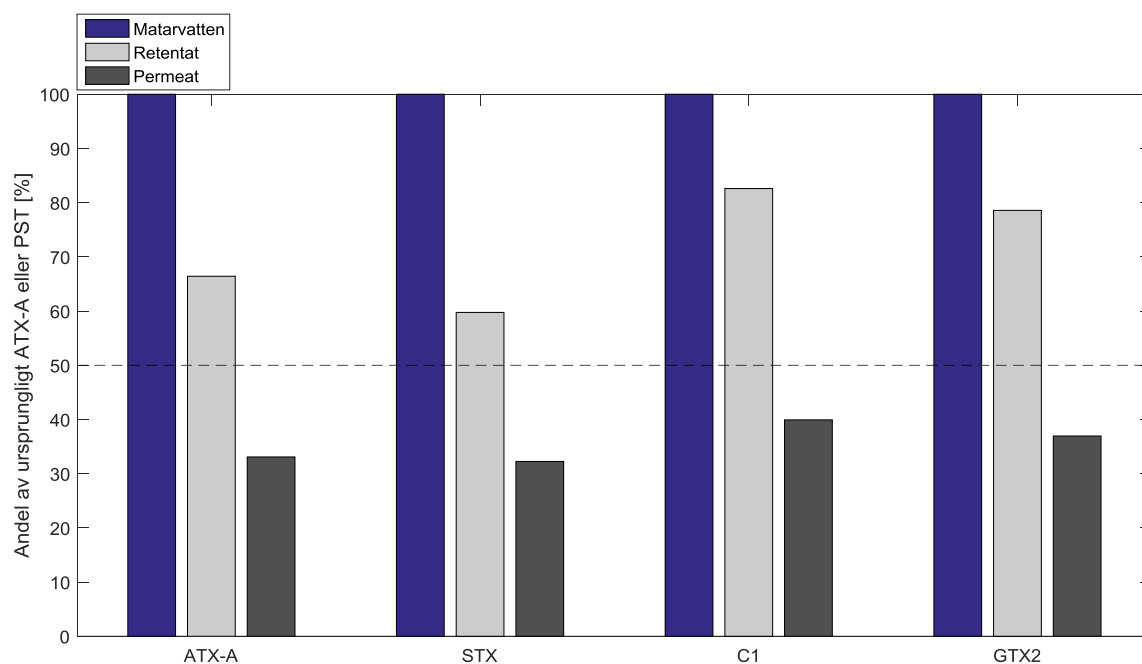
Eftersom Ca-koncentrationen varierade mellan vattnen är det svårt att dra några slutsatser om vilka faktorer som hade störst påverkan på andelen av ursprungligt MC eller DOC som inte återfanns i retentat eller permeat. Andelen MC som ej återfanns för NF1- och NF2-experimenten verkade inte följa Ca-koncentrationen, medan andelen DOC som inte återfanns verkade öka med Ca-koncentrationen (figur 23). För DOC-koncentrationen fanns endast två mätvärden för respektive sjö, varför dessa resultat är osäkrare än för MC, där det fanns sju (Vombsjön) eller åtta (Ekoln och Görväl) mätvärden för varje vattenprov.



Figur 23. Medelvärde och standardavvikelse för procentuell andel DOC och MC som inte återfanns i retentat eller i permeat vid NF1- och NF2 experimenten, uppdelat utifrån Ca-koncentration. Koncentrationer i syntetvattnen är ej medräknade.

4.4 ATX-A OCH PST

ATX-A och samtliga PST avskiljdes delvis och avskiljningen varierade beroende på toxin. Även andelen toxin som återfanns i retentatet respektive i permeatet varierade beroende på toxin (figur 24). Summan av andelen C1 respektive GTX2 i retentatet och permeatet översteg 100 %. I båda fallen ligger 100 % inom intervallet för den utvidgade mätosäkerheten.

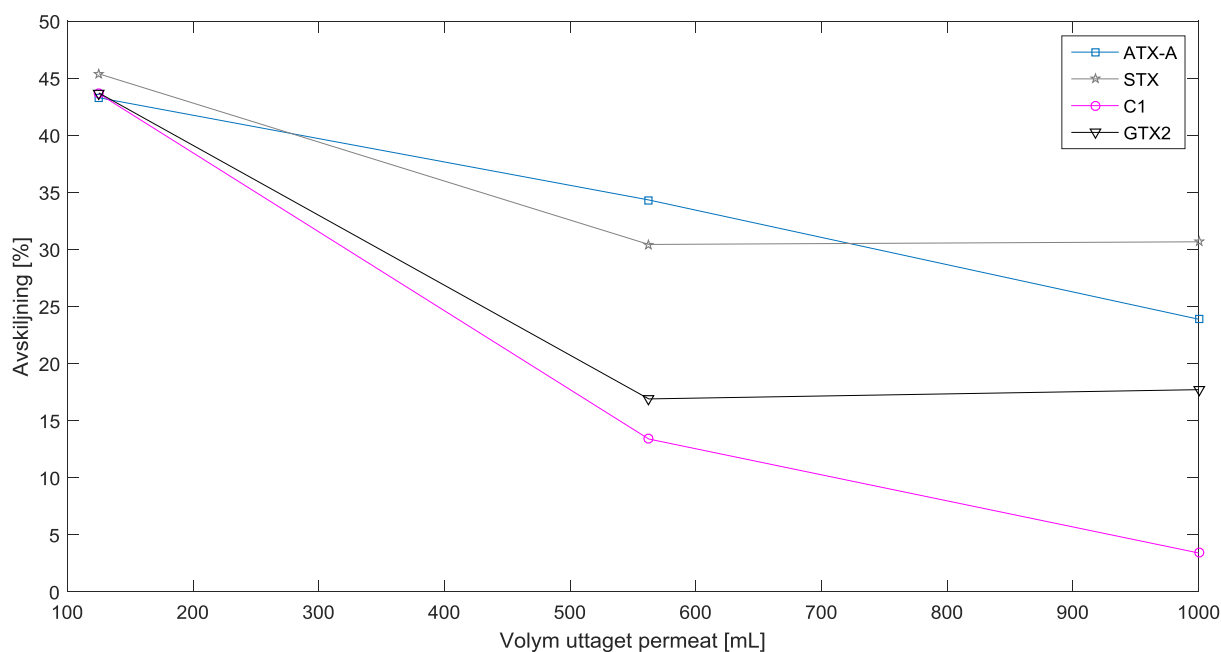


Figur 24. Andel av ursprungligt ATX-A eller PST i matarvatten, retentat och permeat, Görväln, NF1.

I snitt avskiljdes 20-36 % av ATX-A och PST (tabell 13), med högst avskiljning i början av experimentet och lägst i slutet av experimentet (figur 25).

Tabell 13. Genomsnittlig avskiljning av ATX-A och PST

Toxin	Genomsnittlig avskiljning [%]
ATX-A	33,8
STX	35,5
C1	20,1
GTX2	26,1



Figur 25. Avskiljning av ATX-A och PST under experimentets gång.

Massbalans för respektive toxin visar att en låg andel ATX-A och STX inte kunde återfinnas i retentat eller i permeat, medan C1 och GTX2 verkade tillkomma under experimentets gång (tabell 14). Att inget C1 och GTX tillkom (det vill säga att 0 % eller mer inte återfanns) är däremot inom intervallet för den utvidgade mätosäkerheten.

Tabell 14. Andel ej återfunnet ATX-A och PST

Toxin	Andel ej återfunnet toxin [%]
ATX-A	0,50
STX	8,00
C1	-22,53
GTX2	-15,52

5 DISKUSSION

5.1 KARAKTÄRISERING AV DOC

En låg spridning i pH, DOC och konduktivitet uppnåddes i de förbehandlade vattenproverna, vilket eftersträvades. Spridningen i Ca-koncentration var hög, vilket inte eftersträvades. Den stora spridningen i Ca-koncentration berodde på att det var en faktor som inte justerades. Spridningen var låg även avseende HIX och FI, och vattenproverna från Vombsjön och Görvåln liknade varandra avseende SUVA₂₅₄ och β/α . Det hade varit fördelaktigt med en generellt större spridning i HIX, SUVA₂₅₄, FI och β/α för att tydligare kunna urskilja eventuella skillnader mellan vattnen. På grund av den låga spridningen avseende HIX och FI har fokus i diskussionen lagts på eventuella mönster utifrån SUVA₂₅₄ och β/α .

DOC-karaktären i en sjö varierar beroende på årstid och om algbloomning förekommer i sjön eller inte. Vattenproverna som användes i den här studien hämtades på våren innan någon algbloomning hade börjat, varför DOC-karaktären när det är aktuellt att avskilja MC, ATX-A eller PST kommer att vara annorlunda i de berörda sjöarna.

5.2 METODUTVÄRDERING

Toxinerna återfanns i olika utsträckning i matarvattnet, och det är möjligt att de löstes upp i olika utsträckning med metanol/MilliQ-lösningen. MC-LY kan i så fall vara det toxin som löstes i minst utsträckning eftersom det är det toxin som är mest hydrofobt. Metanol/MilliQ-lösningen orsakade en liten tillförsel av organiskt kol, vilket var önskvärt. Skulle en högre andel metanol användas skulle tillförseln av organiskt kol bli större, men upplösningen av MC möjligtvis bättre.

5.2.1 Mikrocystin i matarvattnet

Att andelen av tillsatt MC som återfanns i matarvattnet varierade kan bero på två saker: antingen löstes inte toxinerna fullständigt, så att koncentrationen i standarderna varierade, eller så kvantifierades inte allt MC som fanns i matarvattnet. Att MC-LY inte kvantifierades i matarvattnet i samma utsträckning som övriga toxiner kan således bero på att metanol/MilliQ-lösningen inte innehöll tillräcklig koncentration metanol för att lösa upp MC-LY. De låga MC-LY-koncentrationerna i matarvattnet skulle också kunna förklaras av att MC-LY är svårare att kvantifiera, eftersom responsen för denna typ av MC är lägre i masspektrometern.

Andelen MC som återfanns i matarvattnet verkade inte skilja mellan syntetiskt vatten och sjövattnet, vilket antyder att förekomsten av DOC inte skulle ha någon påverkan på hur mycket MC som återfanns. Däremot verkade mer MC återfinnas i matarvattnet DOC var mer alloktont (hydrofobt) jämfört med när DOC var mer autoktont (hydrofilt), vilket antyder att DOC ändå skulle kunna ha en effekt.

5.2.2 Ökning av organiskt kol

Halten organsikt kol ökade i vattnet under genomsköljning innan experiment och det fanns även organiskt kol i retentatet från rengöringar efter experiment. Detta tyder dels på att någon typ av tillväxt eller utsöndring av organiskt kol skedde från exempelvis membran eller slangar i anläggningen mellan experimenten, och också på att anläggningen inte blir helt fri från organiskt kol under rengöringen.

Att organiskt kol fanns kvar i anläggningen efter rengöring och tillväxte mellan experimenten ledde till att även syntetvattnen innehöll låga halter DOC, och också till att DOC-halten varierade mellan olika experiment, trots att vattenprover från samma sjö användes. Alltså var DOC-halterna i de förbehandlade vattnen inte samma som DOC-halterna i matarvattnet efter jämviktningen, och DOC-halten kan också ha förändrats under experimentet av fler anledningar än den avskiljning som sker på grund av själva filtreringen. Det extra kol som kan ha adderats från membranläggningen till vattnet under experimenten var däremot av så låg koncentration att det inte bedöms ha påverkat resultaten.

Den mängd organiskt kol som tillsattes med MC-standarderna var troligtvis så liten att den inte hade någon påverkan på resultaten. Det DOC som tillsattes med ATX-A-standarderna kom däremot att utgöra ca 45 % av totalt DOC i det vattenprovet. Det innebär att det inte går att utesluta att det tillsatta kolet påverkade resultaten för den laborationen, varför dessa data bör ses som mer osäkra än de från övriga laborationer.

Troligtvis hade den tillsatta metanolen en större effekt på DOC än på MC, men eftersom tillsatsen av metanol innebar en relativt stor tillsats av lågmolekylärt DOC går det inte att utesluta att också MC påverkades av metanolkomplexerna.

5.2.3 Mikrocystin i membranläggningen

Inget MC detekterades i retentat från genomsköljning innan experiment eller från rengöring efter experiment. Det är alltså inte troligt att MC vid något tillfälle tillkom under experimentets gång. I de fall då summan av mängden MC i retentatet och i permeatet översteg mängden MC i matarvattnet beror det troligtvis enbart på mätfel.

5.3 MIKROCYSTIN

Det finns en mängd olika faktorer som påverkar membranfiltreringen. Storleksexkludering är ofta avgörande för avskiljningen, men elektrostatisk attraktion eller repulsion kan också spela roll och påverkar även om och hur MC binder till membranet eller DOC (Crittenden m.fl., 2012a; Crittenden m.fl., 2012b). Avskiljningen av MC och i hur stor utsträckning MC binder till membranet varierade i den här studien beroende på membrantyp, toxin, DOC-karaktär och pH.

5.3.1 UF

Att en väldigt liten andel MC avskiljdes vid filtreringen med UF stämmer med litteraturen. Roegner m.fl. (2014) skriver att extracellulärt MC generellt inte avskiljs vid UF-filtrering. Den lilla avskiljning som trots allt skedde vid filtreringarna med UF skulle kunna bero på sorption av negativt laddade MC-molekyler till den negativt laddade membranytan genom Ca-bryggor. Även mellan DOC och negativt laddade MC-molekyler kan Ca-joner ha fungerat som bryggor. Dessa molekylkomplex kan därefter ha avskilts genom storleksexkludering. Lee & Walker (2006) drog slutsatsen att närvaron av NOM minskade avskiljningen av MC vid ultrafiltrering på grund av att NOM-molekyler ockuperade adsorptionsplatser på membranet. Ribau Teixeira & Rosa (2006), har däremot skrivit att NOM i kombination med Ca kan öka avskiljningen av MC vid nanofiltrering genom att Ca-joner fungerar som bryggor mellan negativt laddade MC och det negativt laddade membranet eller mellan MC och DOC. Om Ca kan ha den effekten vid nanofiltrering är det troligt att samma effekt kan iakttas vid

ultrafiltrering. Utöver eventuell sorption till DOC genom Ca-bryggor är det inte troligt att storleksexkludering var en bidragande avskiljningsmekanism, på grund av membranets höga MWCO.

En lägre avskiljning av MC-LR iaktogs vid högre värden på $SUVA_{254}$, vilket antyder att avskiljningen var högre i vatten med en högre andel färskt, lågmolekylärt, autoktont DOC och en lägre andel humifierat, högmolekylärt, alloktont DOC. En förklaring till att avskiljningen var högre när DOC var hydrofilt skulle kunna vara att MC-LR var tillräckligt hydrofilt för att i högre utsträckning binda till autoktont DOC, och därefter möjligtvis avskiljdes genom storleksexkludering. Inga konsekventa mönster sågs för avskiljningen beroende på β/α . På grund av det lilla datamaterialet är det inte möjligt att dra några säkra slutsatser om och i så fall hur avskiljningen av MC-LR beror på DOC-karaktär.

Vid experimenten med syntetvattnet återfanns en högre andel MC-LR i retentatet och permeatet vid pH=8,3 jämfört med pH=6,1. Troligtvis band mer MC-LR till membranet vid det lägre pH-värdet. Detta skulle kunna förklaras av att vätejonerna neutraliserade membranets negativa laddning och minskade den elektrostatiske repulsionen mellan membranet och MC-LR-molekylerna. MC-LR-molekylerna kan då i högre utsträckning ha bundit till membranet. Enligt Crittenden m.fl. (2012a) leder ett lägre pH till en minskad negativ laddning av membranet samt ökad adsorption av DOC till membranet. Eftersom både MC-LR och DOC har en negativ laddning borde ett lägre pH-värde påverka adsorptionen av MC-LR till membranet på samma sätt som det påverkar adsorptionen av DOC, och alltså öka adsorptionen av MC-LR till membranet. Ett lägre pH-värde skulle också kunna leda till ökad adsorption mellan DOC och MC-LR, eftersom även det organiska materialets laddning ökar med högre pH (Crittenden m.fl., 2012a).

5.3.2 NF

5.3.2.1 NF1

Avskiljningen av MC var total för NF1. Hypotesen var att inte allt MC skulle avskiljas vid filtreringarna med NF1. En anledning till att allt avskiljdes kan vara att elektrostatiske mekanismer spelade en stor roll. Ungefär 0-30 % av MC i matarvattnet efter jämviktning gick inte att hitta i retentatet eller i permeatet, och kan ha bundit till membranet genom Ca-bryggor

Eftersom membranet har en negativ laddning är det troligt att elektrostatisk repulsion var en bidragande avskiljningsmekanism. Eftersom det fanns Ca i vattnet kan även en del negativt laddade MC ha bundit till membranet via Ca-bryggor. Ribau Teixeira & Rosa (2006) observerade att DOC och Ca kan öka avskiljningen av MC vid nanofiltrering genom att Ca-joner fungerar som bryggor mellan det negativa membranet och de negativt laddade MC-molekylerna, eller som bryggor mellan MC-molekylerna och NOM-molekyler. En möjlighet är alltså också att Ca-joner fungerade som bryggor mellan DOC och MC, vilka därefter avskiljdes genom storleksexkludering. Pentair har också meddelat att NF1 har en lägre MWCO än det som är angivet i dokumentationen och på hemsidan. Detta skulle kunna vara en del av förklaringen eller hela förklaringen, beroende på hur mycket mindre MWCO membranet har.

5.3.2.2 NF2

Hypotesen var att allt MC skulle avskiljas vid filtreringarna med NF2 på grund av membranets MWCO, vilket också var fallet. Ungefär 0 – 30 % av MC i matarvattnet efter jämviktning gick inte att hitta i retentat eller i permeat. Det MC som inte återfanns kan ha bundit till membranet genom Ca-bryggor.

På grund av membranets låga MWCO är det troligt att storleksexkludering var en viktig avskiljningsmekanism. Membranets negativa laddning kan ha spelat en mindre roll för NF2 än för NF1, på grund av NF2:s troligtvis lägre MWCO.

För syntetvattnet hamnade mer MC-LR i retentatet vid pH=7,7 jämfört med pH=6,1, vilket följer samma mönster som för UF. Troligtvis adsorberade alltså mer MC till membranet vid lägre pH. Detta skulle, precis som för UF-membranet, kunna förklaras med att vätejonerna neutraliserar membranets negativa laddning och minskar den elektrostatiske repulsionen mellan membranet och MC-LR-molekylerna. MC-LR-molekylerna kan då i högre utsträckning ha bundit till membranet. Enligt Luo & Wan, 2013, minskar den negativa laddningen vid lägre pH också för NF-membran.

5.3.2.3 Jämförelse utifrån membran, DOC-karaktär och toxin

Mellan NF1 och NF2 observerades ingen skillnad i avskiljning, vilket var förvånande eftersom membranens MWCO enligt tillverkaren skiljer sig åt. Den totala avskiljningen av MC för NF2 berodde troligtvis mycket på storleksexkludering, och för NF1 spelade möjligtvis elektrostatiske mekanismer större roll. De elektrostatiske mekanismerna kan ha varit elektrostatisk repulsion på grund av membranets och MC:s (generellt) negativa laddning, eller sorption mellan membranet och MC-molekyler genom Ca-bryggor. MC-molekyler kan även ha bundit till negativt laddat DOC genom Ca-bryggor, och på så sätt avskiljts genom storleksexkludering.

Andelen MC som inte återfanns i retentat eller i permeat verkade inte heller skilja mellan NF1 och NF2. Mellan NF och UF sågs däremot en skillnad i hur mycket MC som återfanns. För UF-experimenten var det en betydligt lägre andel MC (mellan 0 och 5 %) som inte kunde återfinnas i retentat eller permeat. Det beror troligtvis på att membranerna har något olika kemiska egenskaper, till exempel avseende laddning eller hydrofobicitet. Av den anledningen användes endast data från NF-experimenten när effekter av toxintyp och råvattenkvalitet studerades.

MC-RR var det enda av de studerade MC som inte hade en negativ laddning och var också det toxin som i minst utsträckning återfanns i retentat eller permeat. Det skulle kunna innebära att MC-RR i större utsträckning än övriga toxiner band till membranet eftersom det inte bör ha funnits någon elektrostatisk repulsion mellan MC-RR och membranet, till skillnad från de MC-molekyler som hade en negativ laddning.

Ingen skillnad i avskiljning av MC beroende på DOC-karaktär kunde iakttagas vid NF-experimenten, eftersom MC-halten i permeatet var under kvantifieringsgränsen för samtliga experiment. Däremot verkade andelen ej återfunnet MC öka med β/α och minska med ökande SUVA₂₅₄. Detta indikerar att MC i högre utsträckning band till membranet om en större andel

av det organiska materialet var lågmolekylärt, hydrofilt och icke-humöst (autoktont) och en mindre andel av det organiska materialet var högmolekylärt, hydrofob och humöst (alloktont). Eftersom NF1 och NF2 är hydrofila band troligtvis hydrofilt (autoktont) organiskt material bättre till membranet. MC som via Ca-bryggor band till autoktont organiskt material kan därmed i högre utsträckning ha bundit till membranet, via det autoktona organiska materialet.

5.3.2.4 DOC-halt och Ca

Andelen DOC som inte återfanns i retentatet eller permeatet varierade mellan de olika sjöarna men följde inte samma mönster som MC. Andelen DOC som inte kunde återfinnas var låg, och inga mönster kunde ses utifrån SUVA₂₅₄ eller β/α .

Andelen MC och andelen DOC som inte kunde återfinnas i retentat eller permeat följde inte samma mönster vid ökande Ca-koncentration. För MC sågs inget samband med Ca, medan andelen ej återfunnet DOC verkade öka med Ca-koncentrationen. Det skulle i så fall kunna innebära att sorptionen mellan MC och membranet inte påverkas av Ca-koncentration, medan sorptionen mellan DOC och membranet ökade med Ca-koncentrationen. Att sorptionen mellan DOC och membranet ökade med Ca-koncentrationen kan ha berott på att Ca-molekyler fungerade som bryggor mellan DOC och membranet, och att antalet möjliga bryggor ökade vid högre Ca-koncentration. Eftersom både MC och DOC är stora molekyler med negativ laddning skulle det kunna förväntas att de följer samma mönster. En anledning till att MC inte verkade påverkas av Ca-koncentrationen medan DOC gjorde det skulle kunna vara att DOC har större negativ laddning så att det behövs fler Ca-joner för att binda upp DOC jämfört med MC. Det skulle också kunna vara så att värdena är felaktiga eftersom varje punkt baserades på enbart två mätvärden.

5.4 ATX-A OCH PST

Av ATX-A och PST var STX det toxin som i genomsnitt avskiljdes mest (36 %). STX var också ett av de minsta toxinerna och det toxin som hade störst nettoladdning (+2). C1 var det största toxinet, men det toxin som avskiljdes minst (20 % i genomsnitt). C1 var också det enda toxin utan nettoladdning. ATX-A och GTX2 hade en genomsnittlig avskiljning som låg mellan STX och C1 och de hade en positiv nettoladdning (+1) som var mindre än STX:s. Resultaten tyder på att storleksexkludering inte var den mest bidragande faktorn vid avskiljningen. Snarare avgjorde troligtvis toxinmolekylernas laddning eller brist på laddning i hur stor utsträckning de avskiljdes. Troligtvis var alltså den positiva laddningen hos ATX-A, STX och GTX2 den viktigaste faktorn till avskiljningen av respektive toxin och troligtvis spelade toxinernas molekylvikt en mindre roll. Anledningen till att STX avskiljdes i högre utsträckning än ATX-A och GTX2 skulle kunna vara att toxinet har en större nettoladdning än de andra, och att elektrostatisk attraktion mellan membran och toxin eller mellan DOC och toxin därmed påverkade STX mer än det påverkade ATX-A och GTX2. C1 kan ha påverkats av elektrostatiska krafter trots dess brist på nettoladdning eftersom molekylen är en zwitterjon med negativ laddning på två ställen och positiv laddning på två ställen.

Den största andelen (99,5 %) av ATX-A gick att återfinna i retentatet eller permeatet, vilket tyder på att en liten andel band till membranet. STX var det toxin som i högst utsträckning

band till membranet (8 %). Av C1 och GTX2 verkade toxin tillkomma under experimentets gång, eftersom andelen som inte kunde återfinnas var negativ. Däremot är mätosäkerheten stor för dessa toxiner, och 100 % eller mindre återfunnet är inom intervallet för mätosäkerheten. Troligtvis band inte något av toxinerna till membranet i någon hög utsträckning, vilket är förvånande för de positivt laddade ATX-A STX och GTX2, som hade väntats binda till det negativt laddade membranet. Anledningen till att STX var det toxin som i högst utsträckning band till membranet kan vara att STX har störst positiv nettoladdning, och därmed möjligtvis attraheras till membranet mer än övriga toxiner.

Avskiljningen av ATX-A, C1 och GTX2 var ungefär samma i början av experimentet, men under experimentets gång avtog avskiljningen av C1 mer än avskiljningen av övriga toxiner. Coral m.fl. (2011) iakttog också en minskad avskiljning av olika PST under experimentets gång vid filtrering med NF. Detta kopplades till en ökad koncentrationsskillnad över membranet under experimentets gång, vilket ökade det osmotiska trycket över membranet, vilket i sin tur kan ha påverkat avskiljningen negativt. Den minskade kapaciteten som iaktogs i den här studien kan ha berott på samma fenomen, och en anledning till att avskiljningen av C1 minskade mest skulle kunna vara att C1 påverkades mindre av elektrostatiska krafter jämfört med övriga toxiner, så att det eventuella osmotiska trycket påverkade C1 mest.

Eftersom en relativt stor andel av DOC i vattnet var tillsatt metanol är det inte säkert att resultaten är direkt överförbara på naturliga vatten. Dessutom skiljer sig DOC-karaktären åt beroende på årstid och om algbloomning förekommer i sjön eller inte. Vattenproverna som användes i den här studien hämtades på våren innan någon algbloomning hade börjat, varför DOC-karaktären när det är aktuellt att avskilja ATX-A och PST, precis som för MC, kommer att vara annorlunda i de berörda sjöarna.

5.5 BEHOV AV FORTSATT FORSKNING

Eftersom Ca-halten varierade mellan sjövattnen är det inte säkert att de skillnader som sågs mellan vattnen berodde på DOC-karaktär. Även andra variabler skiljde mellan vattnen, såsom toxinsammansättning och i viss mån pH. Troligtvis var koncentrationerna av toxinerna så låga att olika sammansättning inte påverkade resultaten, och troligtvis var även pH-variationen så liten att DOC-karaktär hade större påverkan på resultaten. Däremot var skillnaden i Ca-koncentration relativt stor. Koncentrationen i provet från Vombsjön var ungefär dubbel jämfört med koncentrationen i provet från Görväln. I naturliga vatten är det svårt att kontrollera och utreda den exakta kemiska sammansättningen och för att undersöka hur DOC-karaktär påverkar avskiljningen av MC skulle helt syntetiska vatten kunna framställas med tillsatt organiskt material av olika karaktär. Detta gjordes bland annat av Lee & Walker (2006) där ”Suwannee river fulvic acid” var det DOC som användes. Även Ribau Teixeira & Rosa (2006) tillsatte organiskt material, men då i form av salicylsyra (SA, från Salicylic acid) och aldrisk humussyra (AHA, från Aldrich humic acid). SA är hydrofilt och lågmolekylärt medan AHA är hydrofob och högmolekylärt. För att jämföra effekterna av autoktont (hydrofilt och lågmolekylärt) och alloktont (hydrofob och högmolekylärt) DOC skulle därför möjligtvis vatten med olika kombinationer av SA och AHA kunna studeras. En nackdel med den typen av tillvägagångssätt är att vattnets kemiska sammansättning inte är naturlig, och det blir svårare att överföra resultaten till naturliga vatten.

Tre sjöar utgör dessutom ett mycket litet dataunderlag för att dra några slutsatser om DOC-karaktärens inverkan på avskiljningen av MC. Dessutom är de tre sjöarna från vilka vattenprover togs till denna studie inte representativa för Sverige avseende pH, konduktivitet och Ca-koncentration. För att kunna dra säkrare slutsatser är det nödvändigt att ha fler sjöar med en större spridning av HIX, SUVA₂₅₄, FI och β/α . Det skulle också kunna vara av intresse att ytterligare studera effekter av pH eller Ca på avskiljningen, bland annat för att veta om det skulle kunna vara av intresse att justera pH eller tillsätta kalk innan nano- eller ultrafiltrering.

MC avskiljdes helt med både NF1 och NF2. Att studera DOC-karaktärens påverkan på avskiljningen blev därmed omöjligt med dessa membran. Det hade därför varit av större intresse att studera DOC-karaktärens påverkan på avskiljningen av till exempel ATX-A eller PST. I det här projektet studerades avskiljningen av ATX-A och PST enbart för ett experiment, varför det inte var möjligt att undersöka om DOC-karaktären påverkade avskiljningen.

6 SLUTSATSER

- Avskiljningen av MC var total för NF1 och NF2 och låg för UF. NF1 och NF2 anses därmed vara lämpliga tekniker för avskiljning av både cellbundet och fritt MC.
- MC löstes delvis upp med metanol/MilliQ-lösningen, och tillsatsen orsakade en liten ökning av organiskt kol. En högre koncentration metanol leder troligtvis till bättre upplösning av MC, men också till en större tillförsel av organiskt kol.
- Mindre MC band till UF jämfört med NF.
- Mer MC band till NF-membranen när DOC var autoktont jämfört med när DOC var alloktont.
- MC-RR var det toxin som i högst utsträckning band till membranet.
- Avskiljningen av ATX-A och PST var ofullständig vid filtrering med NF1. STX avskiljdes mest och C1 minst. NF1 anses därmed inte vara tillförlitlig för avskiljning av ATX-A och PST. Vidare studier krävs för att avgöra om NF1 kan ge en högre avskiljning vid annan vattensammansättning (exempelvis annorlunda pH eller Ca-koncentration).
- Elektrostatiska mekanismer var troligtvis avgörande för avskiljningen av ATX-A och PST. Storleksexkludering var troligtvis en mindre viktig faktor för avskiljningen.

7 REFERENSER

7.1 PUBLICERAT MATERIAL

ALcontrol AB, 2013. Mälaren 2012. Alcontrol Laboratories. Mälarens vattenvårdsförbund. Tillgänglig via: <http://media.malaren.org/2014/03/M%C3%A4laren-2012.pdf> [Hämtad 2015-05-05].

Agro Technology ATLAS, 2015. Treatment of the liquid fraction. Tillgänglig via: <http://agro-technology-atlas.eu/techdescs.aspx?techgroup=800> [Hämtad 2015-04-22].

Andrew D Turner, P.S.M., 2015. Single-Laboratory Validation of a Multitoxin Ultra-Performance LC-Hydrophilic Interaction LC-MS/MS Method for Quantitation of Paralytic Shellfish Toxins in Bivalve Shellfish. *J. AOAC Int.* 98, 609–621. doi:10.5740/jaoacint.14-275.

Bernai, M.P., Paredes, C., Sánchez-Monedero, M.A., Cegarra, J., 1998. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes. *Bioresour. Technol.* 63, 91–99. doi:10.1016/S0960-8524(97)00084-9.

Berry, J., 2013. Cyanobacterial Toxins in Food-Webs: Implications for Human and Environmental Health, in: Rodriguez-Morales, A. (Ed.), *Current Topics in Public Health*. InTech.

Bieroza, M., Baker, A., Bridgeman, J., 2012. Exploratory analysis of excitation–emission matrix fluorescence spectra with self-organizing maps—A tutorial. *Educ. Chem. Eng.* 7, e22–e31. doi:10.1016/j.ece.2011.10.002.

Bottani, E.J., Tascón, J.M.D., 2008. *Adsorption by Carbons - Novel Carbon Adsorbents*. Elsevier.

Campbell, K., Rawn, D.F.K., Niedzwiadek, B., Elliott, C.T., 2011. Paralytic shellfish poisoning (PSP) toxin binders for optical biosensor technology: problems and possibilities for the future: a review. *Food Addit. Contam. Part Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess.* 28, 711–725. doi:10.1080/19440049.2010.531198.

Carmichael, W.W., Biggs, D.F., Peterson, M.A., 1979. Pharmacology of anatoxin-a, produced by the freshwater cyanophyte *Anabaena flos-aquae* NRC-44-1. *Toxicon Off. J. Int. Soc. Toxinology* 17, 229–236.

Chromatography today, 2015. What is the Difference Between UHPLC and UPLC? Tillgänglig via: http://www.chromatographytoday.com/news/hplc-uhplc-lc-ms/31/breaking_news/what_is_the_difference_between_uhplc_and_uplc/30754/ [Hämtad 2015-05-29].

Coral, L.A., Proença, L.A. de O., Bassetti, F. de J., Lapolli, F.R., 2011. Nanofiltration membranes applied to the removal of saxitoxin and congeners. *Desalination Water Treat.* 27, 8–17. doi:10.5004/dwt.2011.2034.

Crittenden, J.C., Rhodes Trussel, R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoulous, G., 2012a. 819-902 MWH - Water treatment principles and design, 3rd ed. John Wiley & sons, Inc, New Jersey.

Crittenden, J.C., Rhodes Trussel, R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoulous, G., 2012b. 1335-1414 MWH - Water treatment principles and design, 3rd ed. John Wiley & sons, Inc, New Jersey.

Crittenden, J.C., Rhodes Trussel, R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoulous, G., 2012c. 17-72 MWH - Water treatment principles and design, 3rd ed. John Wiley & sons, Inc, New Jersey.

Cronberg, G., Annadotter, H., Lawton, L.A., 1999. The occurrence of toxic blue-green algae in Lake Ringsjön, southern Sweden, despite nutrient reduction and fish biomanipulation. *Hydrobiologia* 404, 123–129. doi:10.1023/A:1003780731471.

Dahlberg, K., Knutsson, J., Heinicke, G., 2009. Råvattenkaraktisering med inriktning på igensättningar av membran och avskiljning av organiskt material i kemisk fällning. Svenskt Vatten Utveckling, Rapport nr 2009-10.

de Figueiredo, D.R., Azeiteiro, U.M., Esteves, S.M., Gonçalves, F.J.M., Pereira, M.J., 2004. Microcystin-producing blooms—a serious global public health issue. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 59, 151–163. doi:10.1016/j.ecoenv.2004.04.006.

Ekologgruppen, 2011. Ekologgruppen i Landskrona AB. Vombsjön - Redovisning från Sjödatabasen. Länsstyrelsen i Skåne län. Tillgänglig via: <http://www.lansstyrelsen.se/skane/SiteCollectionDocuments/Sv/miljo-och-klimat/vatten-och-vattenanvandning/Fakta%20om%20sk%C3%A5nska%20sj%C3%B6ar/Vombsj%C3%B6n.pdf> [Hämtad 2015-05-04].

Enzo, 2010. Microcystins & other cyanobacterial toxins. Tillgänglig via: http://www.enzolifesciences.com/fileadmin/files/minicatalog/flyer_microcystine_np_final.pdf [Hämtad 2015-05-05].

Enzo, 2015a. Microcystin-LR. Tillgänglig via: <http://www.enzolifesciences.com/ALX-350-012/microcystin-lr/> [Hämtad 2015-04-22].

Enzo, 2015b. Microcystin-LY. Tillgänglig via (Enzo, 2015b) <http://www.enzolifesciences.com/ALX-350-148/microcystin-ly/> [Hämtad 2015-04-22].

Enzo, 2015c. Microcystin-RR. Tillgänglig via: <http://www.enzolifesciences.com/ALX-350-043/microcystin-rr/> [Hämtad 2015-04-22].

Enzo, 2015d. [D-Asp3]microcystin-LR. Tillgänglig via: <http://www.enzolifesciences.com/ALX-350-173/d-asp3-microcystin-lr/> [Hämtad 2015-04-22].

Fasching, C., Behounek, B., Singer, G.A., Battin, T.J., 2014. Microbial degradation of terrigenous dissolved organic matter and potential consequences for carbon cycling in brown-water streams. *Sci. Rep.* 4. doi:10.1038/srep04981.

Fellman, J.B., Hood, E., Spencer, R.G.M., 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnol. Oceanogr.* 55, 2452–2462. doi:10.4319/lo.2010.55.6.2452.

Fleming, L., E., 2015. Paralytic Shellfish Poisoning. NIEHS Marine and Freshwater Biomedical Sciences Center. Tillgänglig via: <http://www.who.edu/science/B/redtide/illness/psp.html> [Hämtad 2015-08-31].

Gaodao, L., Ping, X., Jun, C., Ting, Y., 2010. Comparative Studies on the pH Dependence of DOW of Microcystin-RR and -LR using LC-MS. *The Scientific World Journal* 11, 20-26. ISSN: 1537-744X; doi:10.1100/tsw.2011.17.

Gijsbertsen-Abrahamse, A.J., Schmidt, W., Chorus, I., Heijman, S.G.J., 2006. Removal of cyanotoxins by ultrafiltration and nanofiltration. *J. Membr. Sci.* 276, 252–259. doi:10.1016/j.memsci.2005.09.053.

Gustafsson, A., 2013. Objektdatablad för Mälaren-Görväln, tillhörande Vattenplan för Upplands-Bro kommun. Naturvatten AB. Tillgänglig via: <http://www.upplands-bro.se/download/18.10c8f20a1451c7c7d744f408/1396438335751/Bilaga+18.+Sj%C3%B6ar+-+M%C3%A4laren-G%C3%B6rv%C3%A4ln.pdf> [Hämtad 2015-05-04].

Hansson, L.A., Brönmark, C., Carlsson, P., Collvin, L., Granéli, W., Kritzberg, E., Nicolle, A., Persson, A., Sorby, L., Hallgren, P., 2015. Vårt framtida vatten är varmt och brunt. Miljöforskning – Formas tidning för ett hållbart samhälle. Tillgänglig via: <http://miljoforskning.formas.se/sv/Nummer/Juni-2009/Innehall/Temaartiklar/Vart-framtida-vatten-ar-varmt-och-brunt/> [Hämtad 2015-06-30].

Hitzfeld, B.C., Höger, S.J., Dietrich, D.R., 2000. Cyanobacterial toxins: removal during drinking water treatment, and human risk assessment. *Environ. Health Perspect.* 108, 113–122.

Horiba Scientific, 2015. Aqualog® - Our compact, Benchtop Fluorometer for CDOM. Tillgänglig via: <http://www.horiba.com/scientific/products/fluorescence-spectroscopy/steady-state/aqualog/aqualog-r-our-compact-benchtop-fluorometer-for-cdom-13031/> [Hämtad 2015-04-24].

Jiang, Y., Ji, B., Wong, R.N.S., Wong, M.H., 2008. Statistical study on the effects of environmental factors on the growth and microcystins production of bloom-forming cyanobacterium—*Microcystis aeruginosa*. *Harmful Algae* 7, 127–136. doi:10.1016/j.hal.2007.05.012.

Karanfil, T., Schlautman, M.A., Erdogan, I., 2002. survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination. *J. Am. Water Works Assoc.* 94, 68–80.

- Kleinteich, J., Wood, S.A., Puddick, J., Schleheck, D., Küpper, F.C., Dietrich, D., 2013. Potent toxins in Arctic environments – Presence of saxitoxins and an unusual microcystin variant in Arctic freshwater ecosystems. *Chem. Biol. Interact.* 206, 423–431. doi:10.1016/j.cbi.2013.04.011.
- Koskinen, A. M. P., Rapoport, H., 1985. Synthetic and conformational study on Anatoxin-a: A Potent Acetylcholine Agonist. *J. Med. Chem.*, 1985, 28, 1301-1309.
- Lee, J., Walker, H.W., 2006. Effect of Process Variables and Natural Organic Matter on Removal of Microcystin-LR by PAC-UF†. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7336–7342. doi:10.1021/es060352r.
- Leenheer, J.A., Croué, J.-P., 2003. Peer Reviewed: Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 18A–26A. doi:10.1021/es032333c.
- Livsmedelsverket, 2015. Cyanobakterier – blågröna alger. Tillgänglig via: <http://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/oonskade-amnen/cyanobakterier-blagrona-alger/> [Hämtad 2015-04-22].
- Luider, C., Peticrew, E., Curtis, P.J., 2003. Scavenging of dissolved organic matter (DOM) by amorphous iron hydroxide particles Fe(OH)3(S), in: Kronvang, B. (Ed.), *The Interactions between Sediments and Water, Developments in Hydrobiology*. Springer Netherlands, pp. 37–41.
- Luo, J., Wan, Y., 2013. Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review. *J. Membr. Sci.* 438, 18–28. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.029.
- Lydersen, E., Löfgren, S., Fölster, J., Futter, M., Johnsson R. K., 2014. Fifty years of freshwater monitoring in Sweden. *AMBIO* 43(Supplement 1): 1-18.
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46, 38–48. doi:10.4319/lo.2001.46.1.0038.
- Natural resources Canada, 2015. 4 new efficient technologies that are applicable to manufacturing processes. Tillgänglig via: <http://www.nrcan.gc.ca/energy/publications/efficiency/industrial/6843> [Hämtad 2015-04-22].
- Naturvårdsverket, 2015. Ingen övergödning. Tillgänglig via: <http://www.naturvardsverket.se/Miljoarbete-i-samhallet/Sveriges-miljomal/Miljokvalitetsmalen/Ingen-overgodning/> [Hämtad 2015-04-22].
- NE, 2015a. Nationalencyklopedin, absorbans. Tillgänglig via: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/absorbans> [Hämtad 2015-04-23].
- NE, 2015b. Nationalencyklopedin, fluorescens. Tillgänglig via: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/fluorescens> [Hämtad 2015-04-23].

- NE, 2015c. Nationalencyklopedin, Vombsjön. Tillgänglig via:
<http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/vombsj%C3%B6n>
 [Hämtad 2015-10-12].
- NE, 2015d. Nationalencyklopedin, Ekoln. Tillgänglig via:
<http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/ekoln> [Hämtad 2015-10-12].
- Nebbioso, A., Piccolo, A., 2013. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review. *Anal. Bioanal. Chem.* 405, 109–124. doi:10.1007/s00216-012-6363-2.
- Newcombe, G., Cook, D., Brooke, S., Ho, L., Slyman, N., 2003. Treatment options for microcystin toxins: similarities and differences between variants. *Environ. Technol.* 24, 299–308. doi:10.1080/09593330309385562.
- Nilsson, S., Wängdahl, S., 2014. Reducering av DOC beroende av karaktär med fyra dricksvattenberedningstekniker : Jämförelse mellan fällning (FeCl₃ och Al₂(SO₄)₃), membranfiltrering och jonbyte med MIEX®. Institutionen för vatten och miljö, Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala. Examensarbete, Civilingenjör i miljö- och vattenteknik, Uppsala universitet.
- Ohno, T., 2002. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 36, 742–746.
- Oxford dictionary of chemistry, 2008. Fick's law. 6th edition, Oxford University Press. ISBN: 9780199204632. eISBN: 9780191726569.
- Pentair, Set up of lab scale HFW 100-0.07 pilot. Chamber of Commerce 06050907 (Enschede). VAT nr: NL006541483B01.
- Pentair, 2006. User manual T/RX-300. Pentair X-Flow, Enschede, Nederländerna.
- Pentair, 2015a. X-Flow HFW 1000 Nanofiltration membrane. Membrane element datasheet. Enschede, Nederländerna.
- Pentair, 2015b. X-Flow XIGA. Tillgänglig via: <http://xflow.pentair.com/products/Xiga>
 [Hämtad 2015-09-15].
- Rapala, null, Sivonen, null, 1998. Assessment of Environmental Conditions That Favor Hepatotoxic and Neurotoxic *Anabaena* spp. Strains Cultured under Light Limitation at Different Temperatures. *Microb. Ecol.* 36, 181–192.
- Rastogi, R.P., Sinha, R.P., Incharoensakdi, A., 2014. The cyanotoxin-microcystins: current overview. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 13, 215–249. doi:10.1007/s11157-014-9334-6.
- Ribau Teixeira, M.R., Rosa, M.J., 2005. Microcystins removal by nanofiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* 46, 192–201. doi:10.1016/j.seppur.2005.05.013.

- Ribau Teixeira, M., Rosa, M.J., 2006. Neurotoxic and hepatotoxic cyanotoxins removal by nanofiltration. *Water Res.* 40, 2837–2846. doi:10.1016/j.watres.2006.05.035.
- Roegner, A.F., Brena, B., González-Sapienza, G., Puschner, B., 2014. Microcystins in potable surface waters: toxic effects and removal strategies. *J. Appl. Toxicol.* 34, 441–457. doi:10.1002/jat.2920.
- Rogers, R.S., Rapoport, H., 1980. The pKa's of saxitoxin. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 7335–7339. doi:10.1021/ja00544a030.
- Sask water, 2009. Dissolved organic carbon (DOC). Government of Saskatchewan. Tillgänglig via: <http://www.sask2o.ca/PDF-WaterCommittee/DissolvedOrganicCarbon.pdf> [Hämtad 2015-04-22].
- Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A., Cegarra, J., Bernal, M.P., 1999. Relationships between water-soluble carbohydrate and phenol fractions and the humification indices of different organic wastes during composting. *Bioresour. Technol.* 70, 193–201. doi:10.1016/S0960-8524(99)00018-8.
- Schwartz, 2005. Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC): An Introduction. Separation science redefined. Tillgänglig via: http://images.alfresco.advanstar.com/alfresco_images/pharma/2014/08/22/0ebf99b9-8cfb-413b-8f66-a134d1b34c59/article-164646.pdf [Hämtad 2015-05-29].
- Simonsen, F., 2005. Analysteknik - instrument och metoder. Studentlitteratur, Lund.
- SLU, 2013a. Institutionen för vatten och miljö – Databank – Databank för vattenkemi. Tillgänglig via: <http://webstar.vatten.slu.se/db.html> [Hämtad 2015-05-21].
- SLU, 2013b. Institutionen för vatten och miljö – Databank – Omdrevssjöar från 2012. Tillgänglig via: <http://webstar.vatten.slu.se/db.html> [Hämtad 2015-05-18].
- SLU, 2013c. Institutionen för vatten och miljö – Omdrevssjöar. Tillgänglig via: <http://www.slu.se/sv/institutioner/vatten-miljo/miljoanalys/sjoar-och-vattendrag/omdrevssjoar/> [Hämtad 2015-05-18].
- SLV-m252-f.1, 2015. Analys av akvatiska biotoxiner i råvatten och dricksvatten med LC-MS/MS. Livsmedelsverket.
- SLV-v252-f.1, 2015. Validering av: Analys av akvatiska biotoxiner i råvatten och dricksvatten med LC-MS/MS. Livsmedelsverket.
- SMHI, 2015. Kustobservationer i Sverige. Tillgänglig via: <http://www.smhi.se/vadret/hav-och-kust/kustobservationer> [Hämtad 2015-10-27].
- Steglich, W., Fugmann, B., Lang-Fugmann, S., 2000. Microcystins. *RÖMPP Encycl. Nat. Prod.*

- Svenskt vatten, 2015. Vattenverk i Sverige. Tillgänglig via:
<http://www.svensktvatten.se/Vattentjanster/Dricksvatten/For-dig-som-soker-information/Vattenverk/> [Hämtad 2015-04-22].
- Svenskt vatten, 2007. Dricksvattenförsörjning i ett förändrat klimat - Underlagsrapport till Klimat- och sårbarhetsutredningen. Meddalande M135. Östervåla: Svenskt Vatten AB.
- Svenskt vatten, 2010. Dricksvattenteknik 3 – Ytvatten. Publikation U8. Solna: Svenskt vatten AB.
- Sydvatten, 2013. Produktionsrapport. Vattenkvalitet 2013. Tillgänglig via:
<http://www.sydvatten.se/file/produktionsrapport-2013.pdf> [Hämtad 2015-05-04].
- Turner, A. D., 2015. Single-Laboratory Validation of a Multitoxin Ultra-Performance LC-Hydrophilic Interaction LC-MS/MS Methods for Quantitation of Paralytic Shellfish Toxins in Bivalve Shellfish. *Journal of AOAC International*, Vol. 98, No. 3. 609-621.
- University of Zurich, 2015a. Leucin. Department of Biochemistry. Tillgänglig via:
<http://www.bioc.uzh.ch/blexon/l:leucin> [Hämtad 2015-09-09].
- University of Zurich, 2015b. Arginin. Department of Biochemistry. Tillgänglig via:
<http://www.bioc.uzh.ch/blexon/a:arginin> [Hämtad 2015-09-09].
- University of Zurich, 2015c. Tyrosin. Department of Biochemistry. Tillgänglig via:
<http://www.bioc.uzh.ch/blexon/t:tyrosin> [Hämtad 2015-09-09].
- Viss, 2015a, Vatteninformationssystem Sverige, Mälaren-Ekoln. Tillgänglig via:
<http://www.viss.lansstyrelsen.se/waters.aspx?waterEUID=SE662707-160167>
[Hämtad 2015-05-04].
- Viss, 2015b, Vatteninformationssystem Sverige, Mälaren-Görväln. Tillgänglig via:
<http://www.viss.lansstyrelsen.se/Waters.aspx?waterEUID=SE659147-160765>
[Hämtad 2015-05-04].
- Viss, 2015c, Vatteninformationssystem Sverige, Vombsjön. Tillgänglig via:
<http://www.viss.lansstyrelsen.se/Waters.aspx?waterEUID=SE617666-135851>
[Hämtad 2015-05-04].
- Wallman, K., Wallin, M., Tjällén, C., 2010. Synoptisk undersökning av Mälarens vattenkemi 2010-08-23 samt en jämförelse mellan åren 2008 -2010. Rapport 2010:16, Uppsala: Institutionen för vatten och miljö, SLU.
- WHO, 2003. Methachlor in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality.
- Wiese, M., D'Agostino, P.M., Mihali, T.K., Moffitt, M.C., Neilan, B.A., 2010. Neurotoxic Alkaloids: Saxitoxin and Its Analogs. *Mar. Drugs* 8, 2185–2211. doi:10.3390/md8072185.

Willem, G., Naddafi, R., Grandin, U., 2011. Retention of N and P by zebra mussels (*Dreissena polymorpha* Pallas) and its quantitative role in the nutrient budget of eutrophic Lake Ekoln, Sweden. *Biol. Invasions* 13, 1077–1086. doi:10.1007/s10530-011-9950-9.

Willén, E., 2001. Phytoplankton and water quality characterization: experiences from the Swedish large lakes Mälaren, Hjälmaren, Vättern and Vänern. *Ambio* 30, 529–537.

Willén, T., Mattsson, R., 1997. Water-blooming and toxin-producing cyanobacteria in Swedish fresh and brackish waters, 1981–1995. *Hydrobiologia* 353, 181–192. doi:10.1023/A:1003047019422.

Yoo, R.S., 1995. Cyanobacterial (blue-green Algal) Toxins: A Resource Guide. American Water Works Association.

Zhang, T.C., Surampalli, R.Y., Lai, K.C., Hu, Z., Tyagi, R.D., Lo, I.M.C., 2009. Nanotechnologies for water environmental applications. American Society of Civil Engineers (ASCE).

Ågren, A., 2007. Seasonal variation and landscape regulation of dissolved organic carbon concentrations and character in Swedish boreal streams [Elektronisk resurs]. *Ekologi, miljö och geovetenskap*, Umeå.

7.2 PERSONLIG KOMMUNIKATION

Pott, Britt-Marie, 2015a. Processingenjör, Sydvatten. Mailkonversation, 2015-04-28.

Pott, Britt-Marie, 2015b. Processingenjör, Sydvatten. Mailkonversation, 2015-09-04.

Salmonsson, Tobias, 2015a. Processingenjör, Håbo kommun. Mailkonversation, 2015-04-22.

Salmonsson, Tobias, 2015b. Processingenjör, Håbo kommun. Mailkonversation, 2015-07-09.

Wängdahl, Sofia, 2015. Processingenjör, Norrvatten. Mailkonversation, 2015-08-11.

APPENDIX A. KONCENTRATIONER, MC, ATX-A OCH PST

Tabell A1. Förklaring, provkoder

Kod	Förklaring
S	Syntetvatten
V	Vattenprov från Vombsjön
E	Vattenprov från Ekoln
G	Vattenprov från Görväln
MCLR	MC-LR
Mix	MC-LR, MC-RR, MC-LY, (D-Asp3)MC-LR
Mix1	Mix + ATX-A, STX, C1, GTX2
NF1	Nanofilter, MWCO 1000 Da
NF2	Nanofilter, MWCO 300 -500 Da
UF	Ultrafilter, MWCO 10 000 Da
Blank	Prov med MilliQ-vatten från experimentdagen
Mv	Matarvatten
St	Start – i början av experimentet
H	Halva – efter halva experimentet
Sl	Slut – i slutet av experimentet
Ik	Innan jämviktning (från ”innan kalibrering”)
Ek	Efter jämviktning (från ”efter kalibrering”)
P	Permeat
R	Retentat
r_20_x	Retentat x minuter efter experimentstart

Tabell A2. MC-koncentrationer vid experimenten med syntetvatten

Kommentar	Provkod	MC- LR (ug/L)	MC- LY (ug/L)	MC- RR (ug/L)	(D-Asp3)MC- LR [ug/L]
pH=6,1, NF2	s_MCLR_NF2_blank	0,09	–	–	–
	s_MCLR_NF2_mv_st_ik	3,42	–	–	–
	s_MCLR_NF2_mv_st_ek	2,73	–	–	–
	s_MCLR_NF2_p_st	0,09	–	–	–
	s_MCLR_NF2_p_h	ND	–	–	–
	s_MCLR_NF2_p_sl	0,09	–	–	–
	s_MCLR_NF2_r_20_1	3,23	–	–	–
	s_MCLR_NF2_r_20_2	3,17	–	–	–
	s_MCLR_NF2_r_20_3	3,51	–	–	–
	s_MCLR_NF2_r_20_4	3,66	–	–	–
	s_MCLR_NF2_r_20_5	3,65	–	–	–
	s_MCLR_NF2_r_20_6	4,31	–	–	–
	s_MCLR_NF2_r_sl	4,55	–	–	–
pH=6,1, UF	s_MCLR_UF_blank	ND	–	–	–
	s_MCLR_UF_mv_st_ik	1,5	–	–	–
	s_MCLR_UF_mv_st_ek	0,92	–	–	–
	s_MCLR_UF_p_st	0,87	–	–	–
	s_MCLR_UF_p_sl	0,82	–	–	–
	s_MCLR_UF_r_sl	0,98	–	–	–
pH=8,3, UF	s_MCLR_UF_blank	0,09	–	–	–
	s_MCLR_UF_mv_st_ik	2,57	–	–	–
	s_MCLR_UF_mv_st_ek	2,55	–	–	–
	s_MCLR_UF_p_st	2,73	–	–	–
	s_MCLR_UF_p_sl	2,8	–	–	–
	s_MCLR_UF_r_sl	2,75	–	–	–
pH=7,7, NF2	s_MCLR_NF2_blank	ND	–	–	–
Har stått i kyl, det frysta provet tog slut	s_MCLR_NF2_mv_st_ik	2,7	–	–	–
Har stått i kyl, det frysta provet tog slut	s_MCLR_NF2_mv_st_ek	2,82	–	–	–
	s_MCLR_NF2_p_st	ND	–	–	–
	s_MCLR_NF2_p_h	ND	–	–	–
	s_MCLR_NF2_p_sl	ND	–	–	–
	s_MCLR_NF2_r_20_1	2,77	–	–	–
	s_MCLR_NF2_r_20_2	3,46	–	–	–
	s_MCLR_NF2_r_20_3	4,06	–	–	–
	s_MCLR_NF2_r_20_4	4,65	–	–	–

	s_MCLR_NF2_r_20_5	5,25	–	–	–
	s_MCLR_NF2_r_sl	5,72	–	–	–
	S_MCLR_NF2_r_rengöring efter exp	0,01	–	–	–
NF1	s_mix_NF1_blank	ND	ND	ND	ND
	s_mix_NF1_r_rengöring efter exp	ND	ND	ND	0,05
	s_mix_NF1_mv_st_ik	4,49	0,26	3,54	2,92
	s_mix_NF1_mv_st_ek	4,33	0,26	3,31	2,88
	s_mix_NF1_p_st	ND	ND	ND	0,04
	s_mix_NF1_p_h	ND	ND	ND	0,04
	s_mix_NF1_p_sl	ND	ND	0,02	ND
	s_mix_NF1_r_20_1	5,22	0,35	3,63	3,49
	s_mix_NF1_r_20_2	5,5	0,38	4,15	3,89
	s_mix_NF1_r_20_3	6,03	0,52	4,3	3,98
	s_mix_NF1_r_20_4	6,59	0,41	4,69	4,43
	s_mix_NF1_r_20_5	7	1,55	5,12	4,96
	s_mix_NF1_r_sl	7,65	0,94	5,29	5,21

Tabell A3. MC-koncentrationer vid experimenten med vatten från Vombsjön

Kommentar	Provkod	MC- LR [ug/L]	MC- LY [ug/L]	MC- RR [ug/L]	(D-Asp3)MC- LR (ug/L)
NF1	V_mix_NF1_blank	ND	ND	ND	0,04
	V_mix_NF1_r_rengöring efter exp	0,03	ND	ND	0,04
	V_mix_NF1_r_genomskölj ning innan exp	0,04	ND	ND	0,04
	V_mix_NF1_mv_st_ik	3,52	0,41	2,85	1,86
	V_mix_NF1_mv_st_ek	3,46	0,42	2,87	1,87
	V_mix_NF1_p_st	ND	ND	ND	ND
	V_mix_NF1_p_h	0,03	ND	ND	0,04
	V_mix_NF1_sl	0,05	ND	0,03	0,05
	V_mix_NF1_r_20_1	4,19	0,53	3,44	2,36
	V_mix_NF1_r_20_2	3,64	0,44	3,24	2,23
	V_mix_NF1_r_20_3	4,32	1,13	3,66	2,65
	V_mix_NF1_r_20_4	4,22	0,69	3,36	2,53
	V_mix_NF1_r_20_5	5,16	1,08	4,22	3,3
	V_mix_NF1_r_sl	5,45	1,12	4,18	3,27
NF2	V_mix_NF2_blank	0,03	ND	ND	0,04
	V_mix_NF2_r_rengöring efter exp	0,03	ND	ND	0,04

	V_mix_NF2_r_genomskölj ning innan exp	0,04	ND	ND	0,05
	V_mix_NF2_mv_st_ik	1,14	1,29	2,75	1,58
	V_mix_NF2_mv_st_ek	1,03	1,16	2,62	1,72
	V_mix_NF2_p_st	ND	ND	ND	0,04
	V_mix_NF2_p_h	0,03	ND	ND	ND
	V_mix_NF2_p_sl	0,03	ND	ND	ND
	V_mix_NF2_r_20_1	1,36	1,17	2,83	2,04
	V_mix_NF2_r_20_2	1,39	1,28	2,94	2,21
	V_mix_NF2_r_20_3	1,41	1,29	3,14	2,32
	V_mix_NF2_r_20_4	1,56	1,59	3,4	2,5
	V_mix_NF2_r_sl	1,84	1,68	3,67	2,98
UF	V_MCLR_UF_blank		–	–	–
	V_MCLR_UF_r_rengöring efter exp	0,03	–	–	–
	V_MCLR_UF_r_genomskö ljning innan exp	0,04	–	–	–
	V_MCLR_UF_mv_st_ik	3	–	–	–
	V_MCLR_UF_mv_st_ek	2,93	–	–	–
	V_MCLR_UF_p_st	2,66	–	–	–
	V_MCLR_UF_p_sl	2,56	–	–	–
	V_MCLR_UF_r_sl	3,23	–	–	–

Tabell A4. MC-koncentrationer vid experimenten med vatten från Ekoln

Kommentar	Provkod	MC- LR [ug/L]	MC- LY [ug/L]	MC- RR [ug/L]	(D-Asp3)MC- LR [ug/L]
UF	E_MCLR_UF_blank		–	–	–
	E_MCLR_UF_r_genomskölj ning innan exp	0,06	–	–	–
	E_MCLR_UF_mv_st_ik	4,48	–	–	–
	E_MCLR_UF_mv_st_ek	4,76	–	–	–
	E_MCLR_UF_p_st	4,31	–	–	–
	E_MCLR_UF_p_sl	4,33	–	–	–
	E_MCLR_UF_r_sl	4,51	–	–	–
NF1	E_mix_NF1_blank	0,05	ND	ND	ND
	E_mix_NF1_r_genomskölj ning innan exp	0,06	ND	ND	ND
	E_mix_NF1_mv_st_ik	4,7	3	3,01	3,02
	E_mix_NF1_mv_st_ek	4,88	3,18	2,91	3,72
	E_mix_NF1_p_st	ND	0		ND
	E_mix_NF1_p_h	ND	0	0,02	ND

	E_mix_NF1_p_sl	0,08	0	0,05	ND
	E_mix_NF1_r_20_1	5,39	3,59	3,29	4,22
	E_mix_NF1_r_20_2	6,11	4,02	3,51	5,01
	E_mix_NF1_r_20_3	7,26	4,51	3,9	5,53
	E_mix_NF1_r_20_4	7,77	4,97	4,1	6,19
	E_mix_NF1_r_20_5	9,8	5,81	4,48	7,53
	E_mix_NF1_r_sl	9,82	5,84	4,38	7,43
NF2	E_mix_NF2_blank	ND	0	ND	ND
	E_mix_NF2_r_genomsköljning innan exp	0,06	ND	ND	ND
	E_mix_NF2_mv_st_ik	5,13	2,7	3,19	3,2
	E_mix_NF2_mv_st_ek	4,84	3,03	3,19	3,55
	E_mix_NF2_p_st	0,06	0	ND	ND
	E_mix_NF2_p_h	ND	0	ND	ND
	E_mix_NF2_p_sl	0,05	ND	ND	ND
	E_mix_NF2_r_20_1	6,23	3,31	3,52	4,27
	E_mix_NF2_r_20_2	6,71	3,72	3,75	5,1
	E_mix_NF2_r_20_3	7,4	4,3	3,9	5,77
	E_mix_NF2_r_20_4	8,47	4,57	4,39	5,67
	E_mix_NF2_r_20_5	9,48	5,3	4,63	7,05
	E_mix_NF2_r_sl	10,01	5,22	4,75	7,09

Tabell A5. MC-, ATX-A- och PST-koncentrationer vid experimenten med vatten från Görväln

Kommentar	Provkod	MC- LR [ug/L]	MC- LY [ug/L]	MC- RR [ug/L]	(D-Asp3) MC-LR [ug/L]	ATX-A [ug/L]	STX [ug/L]	C1 [ug/L]	GTX2 [ug/L]
NF1	G_mix1_NF1 _blank	ND	ND	0,02	ND	0,02	ND	ND	ND
	G_mix1_NF1 _mv_st_ik	2,79	0,92	0,9	0,94	0,73	5,04	5,84	5,12
	G_mix1_NF1 _mv_st_ek	3,03	1	0,84	0,88	0,67	5,19	5,4	5,44
	G_mix1_NF1 _p_st	ND	0,03	0,02	ND	0,38	2,84	3,04	3,06
	G_mix1_NF1 _p_h	ND		0,03	ND	0,44	3,61	4,68	4,52
	G_mix1_NF1 _p_sl	ND	0,03	0,04	ND	0,51	3,60	5,22	4,48
	G_mix1_NF1 _r_20_1	3,37	1,08	0,83	1	0,76	4,83	6,12	6,26
	G_mix1_NF1 _r_20_2	3,43	1,12	0,99	1,03	0,73	5,19	6,86	6,50
	G_mix1_NF1 _r_20_3	3,9	1,34	1,06	1,36	0,77	6,34	7,08	6,94
	G_mix1_NF1 _r_20_4	4,74	1,47	1,09	1,53	0,8	5,85	7,58	6,64
	G_mix1_NF1 _r_20_5	4,59	1,67	1,25	1,29	0,82	6,79	8,56	8,14
	G_mix1_NF1 _r_sl	4,93	1,84	1,35	1,34	0,89	6,20	8,94	8,54
NF2	G_mix_NF2_ blank	ND	0,03	0,02	ND	–	–	–	–
	G_mix_NF2_ mv_st_ik	2,46	1,68	1,84	0,89	–	–	–	–
	G_mix_NF2_ mv_st_ek	3,97	2,73	2,39	1,58	–	–	–	–
	G_mix_NF2_ p_st	ND	0,03	0,02	ND	–	–	–	–
	G_mix_NF2_ p_h	ND	0,03	0,02	ND	–	–	–	–
	G_mix_NF2_ p_sl	ND	0,03	0,02	ND	–	–	–	–
	G_mix_NF2_ r_20_1	3,67	2,51	2,38	1,73	–	–	–	–

	G_mix_NF2_r_20_2	3,55	2,45	2,28	1,57	–	–	–	–
	G_mix_NF2_r_20_3	4,17	3,13	2,59	2,19	–	–	–	–
	G_mix_NF2_r_20_4	4,71	3,52	2,68	2,52	–	–	–	–
	G_mix_NF2_r_20_5	5,23	3,77	2,92	2,66	–	–	–	–
	G_mix_NF2_r_sl	5,85	4,15	3,03	3,14	–	–	–	–
UF	G_mix_UF_blank	0,18	0,03	0,02	0,21	–	–	–	–
	G_mix_UF_mv_st_ik	2,93	1,92	1,92	1,46	–	–	–	–
	G_mix_UF_mv_st_ek	3,23	1,68	1,84	1,82	–	–	–	–
	G_mix_UF_p_st	2,53	2,27	1,9	1,47	–	–	–	–
	G_mix_UF_p_sl	2,55	2,27	1,95	1,45	–	–	–	–
	G_mix_UF_r_sl	3,06	1,64	1,91	1,67	–	–	–	–

APPENDIX B. DOC-KONCENTRATIONER

Tabell B1. DOC-koncentration vid experimenten med syntetvatten

	Kod	DOC [mg/L]
NF1	Blank	0,23
	Blank	0,18
	Kalibrering	
	Blank	0,25
	EDTA10	9,76
	Blank	0,23
	s_mix_NF1_p_st	0,93
	s_mix_NF1_p_h	0,91
	s_mix_NF1_p_sl	0,92
	s__NF1_r_rengöring efter exp	0,32
	s_NF1_genomsköljn innan exp	0,34
	s_mix_NF1_mv_st_ik	0,86
	s_mix_NF1_mv_st_ek	1,03
	s_mix_NF1_r_sl	1,24
	Blank	0,14
	Blank	0,1
	EDTA10	9,61
	Blank	0,19
NF2, pH=6,1	Blank	0,34
	Blank	0,25
	Kalibrering	
	Blank	0,31
	EDTA10	9,7
	Blank	0,28
	s_MCLR_NF2_MV_ek_sl	1,18
	s_MCLR_NF2_p_st	1,43
	s_MCLR_NF2_p_h	1,39
	s_MCLR_NF2_p_sl	1,35
	s_MCLR_NF2_r_sl	1,54
UF, pH=6,1	Blank	0,19
	s_MCLR_UF_MV_st_ek	2,36
	s_MCLR_UF_p_st	2,49
	s_MCLR_UF_p_sl	2,55
	s_MCLR_UF_r_sl	2,37
	Blank	0,22
	Blank	0,18
	EDTA10	9,74
	Blank	0,24

NF2, pH=7,7	Blank	0,24
	Blank	0,17
	Kalibrering	
	Blank	0,25
	EDTA10	9,77
	Blank	0,25
	s_MCLR_NF2_p_st	0,63
	s_MCLR_NF2_p_h	0,53
	s_MCLR_NF2_p_sl	0,55
	NF2_r_rengöring_efter exp	0,35
	Blank	0,16
	s_MCLR_NF2_MV_st_ek	0,73
	s_MCLR_NF2_MV_st_ik	0,32
	s_MCLR_NF2_r_sl	0,94
	NF2_r_rengöring_innan exp	0,4
	Blank	0,16
	Blank	0,17
	EDTA10	9,79
	Blank	0,21
UF, pH=8,3	s_MCLR_UF_p_st	1,12
	s_MCLR_UF_p_sl	1,14
	s_MCLR_UF_MV_st_ek	1,06
	s_MCLR_UF_r_sl	1,11

Tabell B2. DOC-koncentrationer vid experimenten med vatten från Vombsjön

	Kod	DOC [mg/L]
NF1	blank	0,24
	blank	0,19
	kalibrering	
	blank	0,29
	EDTA10	9,77
	blank	0,29
	V_mix_NF1_r_rengöring efter exp	0,66
	V_mix_NF1_r_genomsköljning innan exp	0,37
	V_mix_NF1_p_st	1,51
	V_mix_NF1_p_h	1,61
	V_mix_NF1_p_sl	1,83
	V_mix_NF1_mv_st_ik	7,05
	V_mix_NF1_mv_st_ek	7,07
	V_mix_NF1_r_sl	12,28
	blank	0,16

NF2	blank	0,21
	V_mix_NF2_r_rengöring efter exp	0,34
	V_mix_NF2_r_genomsköljning innan exp	0,34
	V_mix_NF2_p_st	1,44
	V_mix_NF2_p_h	1,59
	V_mix_NF2_p_sl	1,82
	V_mix_NF2_mv_st_ik	6,88
	V_mix_NF2_mv_st_ek	7,03
	V_mix_NF2_r_sl	11,77
	blank	0,17
UF	blank	0,23
	V_MCLR_UF_r_rengöring efter exp	0,65
	V_MCLR_UF_r_genomsköljning innan exp	1,95
	V_MCLR_UF_p_st	6,43
	V_MCLR_UF_p_sl	6,49
	V_MCLR_UF_mv_st_ik	6,58
	V_MCLR_UF_mv_st_ek	6,58
	V_MCLR_UF_r_sl	6,62
Övrigt	V_förfilterat_inget MC	6,48
	Blank	0,2
	Blank	0,15
	EDTA10	9,68
	Blank	0,17

Tabell B3. DOC-koncentrationer vid experimenten med vatten från Ekoln

	Kod	DOC [mg/L]
NF1	Blank	0,2
	E_mix_NF1_r_genomsköljning innan exp	0,52
	E_mix_NF1_p_st	1,3
	E_mix_NF1_p_h	1,33
	E_mix_NF1_p_sl	1,53
	E_mix_NF1_mv_st_ik	6,95
	E_mix_NF1_mv_st_ek	7,05
	E_mix_NF1_r_sl	12,35
NF2	Blank	0,26
	Blank	0,19
	E_mix_NF2_r_genomsköljning innan exp	0,49
	E_mix_NF2_p_st	1,19
	E_mix_NF2_p_h	1,3
	E_mix_NF2_p_sl	1,46

	E_mix_NF2_mv_st_ik	6,92
	E_mix_NF2_mv_st_ek	7,11
	E_mix_NF2_r_sl	12,61
	Blank	0,23
UF	Blank	0,38
	Blank	0,28
	kalibrering	
	Blank	0,31
	EDTA10	9,76
	Blank	0,33
	E_MCLR_UF_r_genomsköljning innan exp	1,41
	E_MCLR_UF_p_st	6,44
	E_MCLR_UF_p_sl	6,5
	E_MCLR_UF_mv_st_ik	6,64
	E_MCLR_UF_mv_st_ek	6,5
	E_MCLR_UF_r_sl	6,5
Övrigt	Blank	0,21
Spädd och förbehandlad	E_förbehandlad och föfiltrerad	6,32
Analyserades med Vombvattnet	E_föfiltrerat_inget MC	11,76

Tabell B4. DOC-koncentrationer vid experimenten med vatten från Görväln

	Kod	DOC [mg/L]
NF1	Blank	0,13
	G_mix_NF1_p_st	5,38
	G_mix_NF1_p_h	5,47
	G_mix_NF1_p_sl	5,68
	G_mix_NF1_mv_st_ik	11,14
	G_mix_NF1_mv_st_ek	11,07
	G_mix_NF1_r_sl	16,41
	Blank	0,21
NF2	blank	0,49
	blank	0,19
	kalibrering	
	blank	0,28
	EDTA10	9,5
	blank	0,32
	Blank	0,19
	G_mix_NF2_p_st	1,15
	G_mix_NF2_p_h	1,23

	G_mix_NF2_p_sl	1,41
	G_mix_NF2_mv_st_ik	6,79
	G_mix_NF2_mv_st_ek	7,07
	G_mix_NF2_r_sl	13,02
	Blank	0,21
UF	Blank	0,13
	G_mix_UF_p_st	6,59
	G_mix_UF_p_sl	6,55
	G_mix_UF_mv_st_ik	6,8
	G_mix_UF_mv_st_ek	6,66
	G_mix_UF_r_sl	6,69
	Blank	0,24
Övrigt	Görvaln spädd och förbehandlad	6,22
Analyserades med	Gövaln_förfilterad	7,8
Ekolnvattnet		

APPENDIX C. LABPROTOKOLL, SAMTLIGA MEMBRANEXPERIMENT

Experimentdatum: 2015-06-03 **Membran:** NF1

Toxin: MC-LR, MC-RR, MC-LY, (D-Asp3)MC-LR

Vatten: Syntet

Tid	Kommentar	Temp [°C]	Kond [µS/cm]	pH	Permeatflöde	Retentatflöde	TMP [bar]
15.00	Jämviktning start	22,8	307	9,10		2,7 L/min	1,2
15.45	Jämviktning slut	21,8	296	8,02			1,2
15.45	Exp. start	21,8	296	8,02	10,3 mL/min		1,2
16.05	r_20_1	22,0	330	7,77			1,2
16.25	r_20_2	22,1	350	7,63			1,2
16.26	Exp. halva (starta provtagning av permeat halva)	22,2	366	7,55	10,1 mL/min		1,2
16.45	r_20_3	22,3	389	7,45			1,2
17.05	r_20_4	22,6	440	7,27			1,2
17.13	Exp. slut (starta provtagning av permeat slut)	22,4	464	7,19	9,4 mL/min		1,2
17.25	r_20_5	22,4	430	7,02			1,2
17.35	SLUT	22,5	543	6,95			1,2
	Rengöring start				4,2 mL/min		0,45
	Rengöring slut				4,5 mL/min		0,43

Experimentdatum: 2015-05-27

Membran: NF2

Toxin: MC-LR

Vatten: Syntet

Tid	Kommentar	Temp [°C]	Kond [µS/cm]	pH	Permeatflöde	Retentatflöde	TMP [bar]
8.42	Jämviktning start	22,1	307	9,10		2,58 L/min	1,2
9.27	Jämviktning slut	21,5	296	6,13			1,2
9.27	Exp. start	21,5	296	6,13	8,8 mL/min		1,2
9.47	r_20_1	22,4	330	6,07			1,15
10.07	r_20_2	22,4	350	6,07			1,2
10.24	Exp. halva (starta provtagning av permeat halva)	22,5	366	6,05	8,5 mL/min		1,2
10.29	r_20_3	22,5	389	6,04			1,15
10.47	r_20_4	22,6	440	6,04			1,2
11.07	r_20_5	22,8		6,02			
11.17	Exp. slut (starta provtagning av permeat slut)	22,7	464	6,00	8,1 mL/min		1,2
11.27	r_20_6	22,6	430	5,99			1,2
11.47	SLUT	22,6	520	5,98			1,2
12.30	Rengöring start				3,0 mL/min		0,32
13.43	Rengöring slut				4,0 mL/min		0,35

Experimentdatum: 2015-06-01**Membran:** NF2**Toxin:** MC-LR**Vatten:** Syntet

Tid	Kommentar	Temp [°C]	Kond [µS/cm]	pH	Permeatflöde	Retentatflöde	TMP [bar]
10.50	Jämviktning start	22,3	296	9,00		2,58 L/min	1,2
11.35	Jämviktning slut	21,4	296	7,67			1,2
11.35	Exp. start	21,4	296	7,67	12,1 mL/min		1,2
11.55	r_20_1	22,3	324	7,53			1,2
12.15	r_20_2	22,2	354	7,45			1,2
12.20	Exp. halva (starta provtagning av permeat halva)	22,3	365	7,42	11,6 mL/min		1,2
12.35	r_20_3	22,5	399	7,34			1,2
12.55	r_20_4	22,7	459	7,31			1,25
12.57	Exp. slut (starta provtagning av permeat slut)				11,3 mL/min		1,2
13.15	r_20_5	22,5	526	7,27			1,15
13.21	SLUT	22,4	543	7,28			1,2
13.49	Rengöring start				5,1 mL/min		0,5
15.05	Rengöring slut				6,4 mL/min		0,5

Experimentdatum: 2015-05-28

Membran: UF

Toxin: MC-LR

Vatten: Syntet

Tid	Kommentar	Temp [°C]	Kond [µS/cm]	pH	Permeatflöde	TMP [bar]
8.58	Jämviktning start	21,7	300	8,01	108 mL/min	0,1
9.43	Jämviktning slut	21,5	300	6,05		0,15
	Exp. start (starta provtagning av permeat start)	21,5	297	6,05	120 mL/min	0,15
	Exp. slut (starta provtagning av permeat slut)	21,0	291	6,01	125 mL/min	0,125
10.00	SLUT	21,0	295	6,01		0,15
	Rengöring start					
	Rengöring slut					

Experimentdatum: 2015-05-30

Membran: UF

Toxin: MC-LR

Vatten: Syntet

Tid	Kommentar	Temp [°C]	Kond [µS/cm]	pH	Permeatflöde	TMP [bar]
9.48	Jämviktning start	21,9	296	8,99	92 mL/min	0,4
10.33	Jämviktning slut	21,9	288	8,3		0,4
10.33	Exp. start (starta provtagning av permeat start)	20,9	288	8,3	120 mL/min	0,4
10.43	Exp. slut (starta provtagning av permeat slut)	18,1	282	8,24	131 mL/min	0,45
	SLUT					
	Rengöring start					
	Rengöring slut					

Experimentdatum: 2015-06-11 **Membran:** NF1
Toxin: MC-LR, MC-RR, MC-LY, (D-Asp3)MC-LR
Vatten: Vombsjön

Tid	Kommentar	Temp [°C]	Kond [µS/cm]	pH	Permeatflöde	Retentatflöde	TMP [bar]
12.32	Jämviktning start	16,8	340	8,03		2,61 L/min	1,2
13.20	Jämviktning slut	22,3	380	8,07			1,2
13.20	Exp. start	22,3	380	8,07	10,9 mL/min		1,2
13.40	r_20_1	22,1	383	8,07			1,2
14.00	r_20_2	22,3	360*	8,08			1,2
14.05	Exp. halva (starta provtagning av permeat halva)	22,3	360*	8,08	10,9 mL/min		1,2
14.20	r_20_3	22,3	401	8,16			1,2
14.40	r_20_4	22,6	407	8,14			1,2
14.41	Exp. slut (starta provtagning av permeat slut)	22,7	408	8,15	11,0 mL/min		1,2
15.00	r_20_5	23,0	418	8,21			1,2
15.10	SLUT	23,3	423	8,22			1,2
	Rengöring start				2,5 mL/min		0,4
	Rengöring slut				2,6 mL/min		0,4

* Troligtvis ett felaktigt värde eftersom konduktivitetsmätaren inte var helt under vattnet.

Experimentdatum: 2015-06-12 **Membran:** NF2
Toxin: MC-LR, MC-RR, MC-LY, (D-Asp3)MC-LR
Vatten: Vombsjön

Tid	Kommentar	Temp [°C]	Kond [µS/cm]	pH	Permeatflöde	Retentatflöde	TMP [bar]
10.20	Jämviktning start	15,5	330	8,05		2,70 L/min	1,2
11.05	Jämviktning slut	22,1	376	8,07			1,2
11.05	Exp. start	22,1	376	8,07	12,3 mL/min		1,2
11.25	r_20_1	21,5	380	8,07			1,2
11.45	r_20_2	21,8	387	8,11			1,2
11.46	Exp. halva (starta provtagning av permeat halva)	21,8	390	8,12	11,9 mL/min		1,2
12.03	r_20_3	22,2	401	8,15			1,2
12.24	Exp. slut (starta provtagning av permeat slut)	22,1	416	8,18	11,5 mL/min		1,2
12.25	r_20_4	22,1	416	8,18			
12.43	SLUT	22,5	430	8,26			1,2
	Rengöring start				5,0 mL/min		0,5
	Rengöring slut				5,4 mL/min		0,5

Experimentdatum: 2015-05-30 **Membran:** UF
Toxin: MC-LR
Vatten: Syntet

Tid	Kommentar	Temp [°C]	Kond [µS/cm]	pH	Permeatflöde	TMP [bar]
14.32	Jämviktning start	12,9	308	7,97	84 mL/min	0,425
15.17	Jämviktning slut	22,4	380	8,03		0,85
15.17	Exp. start (starta provtagning av permeat start)	22,4	380	8,03	94,7 mL/min	0,75
15.28	Exp. slut (starta provtagning av permeat slut)	22,3	373	8,06	96,8 mL/min	0,75
15.30	SLUT	22,3	373	8,04		
15.55	Rengöring start				76,9 mL/min	0,425
	Rengöring slut				94,7 mL/min	0,425

Experimentdatum: 2015-06-26

Membran: NF1

Toxin: MC-LR, MC-RR, MC-LY, (D-Asp3)MC-LR

Vatten: Ekoln

Tid	Kommentar	Temp [°C]	Kond [µS/cm]	pH	Permeatflöde	Retentatflöde	TMP [bar]
10.05	Jämviktning start	17,2	275	7,74		2,68 L/min	1,2
10.50	Jämviktning slut	21,9	300	7,75			1,2
10.50	Exp. start	21,9	300	7,75	10,6 mL/min		1,2
11.10	r_20_1	22,1	313	7,77			1,2
11.30	r_20_2	22,3	324	7,78			1,15
11.33	Exp. halva (starta provtagning av permeat halva)	22,6	326	7,78	10,5 mL/min		1,2
11.50	r_20_3	22,6	338	7,80			1,2
12.10	r_20_4	22,9	355	7,81			1,2
12.14	Exp. slut (starta provtagning av permeat slut)	22,9	360	7,82	10,6 mL/min		1,2
12.30	r_20_5	23,2	370	7,84			1,2
12.37	SLUT	23,3	382	7,85			1,2
12.57	Rengöring start				4,0 mL/min		0,37
	Rengöring slut				4,3 mL/min		0,37

Experimentdatum: 2015-06-27 **Membran:** NF2
Toxin: MC-LR, MC-RR, MC-LY, (D-Asp3)MC-LR
Vatten: Ekoln

Tid	Kommentar	Temp [°C]	Kond [µS/cm]	pH	Permeatflöde	Retentatflöde	TMP [bar]
9.13	Jämviktning start	18,9	263	7,63		2,70 L/min	1,2
9.58	Jämviktning slut	22,0	303	7,69			1,2
9.58	Exp. start	22,0	303	7,69	10,6 mL/min		1,2
10.18	r_20_1	22,0	318	7,71			1,2
10.38	r_20_2	22,2	334	7,73			1,2
10.40	Exp. halva (starta provtagning av permeat halva)	22,3	337	7,74	10,4 mL/min		1,2
10.58	r_20_3	22,0	356	7,76			1,2
11.18	r_20_4	22,3	378	7,77			
11.22	Exp. slut (starta provtagning av permeat slut)	22,6	391	7,78	10,3 mL/min		1,2
11.38	r_20_5	23,1	413	7,78			
11.45	SLUT	23,2	426	7,79			1,2
12.01	Rengöring start				4,1 mL/min		0,4
13.09	Rengöring slut				3,4 mL/min		0,37

Experimentdatum: 2015-05-30 **Membran:** UF
Toxin: MC-LR
Vatten: Ekoln

Tid	Kommentar	Temp [°C]	Kond [µS/cm]	pH	Permeatflöde	TMP [bar]
9.29	Jämviktning start	12,9	250	7,80	84 mL/min	0,35
10.14	Jämviktning slut	22,4	317	7,83		0,55
10.14	Exp. start (starta provtagning av permeat start)	22,4	316	7,83	105 mL/min	0,55
10.29	Exp. slut (starta provtagning av permeat slut)	22,3	320	7,85	105 mL/min	0,55
10.31	SLUT	22,3	320	7,86		
10.50	Rengöring start				56,2 mL/min	0,35
	Rengöring slut				75 mL/min	0,35

Experimentdatum: 2015-07-08

Membran: NF1

Toxin: MC-LR, MC-RR, MC-LY, (D-Asp3)MC-LR, ATX-A, STX, C1, GTX2

Vatten: Görvåln

Tid	Kommentar	Temp [°C]	Kond [µS/cm]	pH	Permeatflöde	Retentatflöde	TMP [bar]
11.20	Jämviktning start	18,9	300	7,57		2,70 L/min	1,2
12.05	Jämviktning slut	21,6	340	7,82			1,15
12.05	Exp. start	21,6	340	7,82	10,1 mL/min		1,15
12.25	r_20_1	21,9	352	7,83			1,15
12.45	r_20_2	22,1	364	7,83			1,15
12.52	Exp. halva (starta provtagning av permeat halva)	22,2	371	7,84	10,3 mL/min		1,15
13.05	r_20_3	22,3	381	7,85			1,15
13.25	r_20_4	22,4	401	7,86			1,15
13.34	Exp. slut (starta provtagning av permeat slut)	22,6	412	7,86	10,3 mL/min		1,15
13.45	r_20_5	22,7	427	7,86			1,15
13.57	SLUT	23,5	450	7,88			1,15
	Rengöring start				4,1 mL/min		0,37
	Rengöring slut				4,4 mL/min		0,4

Experimentdatum: 2015-07-06 **Membran:** NF2
Toxin: MC-LR, MC-RR, MC-LY, (D-Asp3)MC-LR
Vatten: Görvåln

Tid	Kommentar	Temp [°C]	Kond [µS/cm]	pH	Permeatflöde	Retentatflöde	TMP [bar]
10.37	Jämviktning start	16,3	291	7,64		2,58 L/min	1,2
11.22	Jämviktning slut	22,9	351	7,65			1,2
11.22	Exp. start	22,9	351	7,65	10,5 mL/min		1,2
11.42	r_20_1	22,1	360	7,71			1,2
12.02	r_20_2	22,4	380	7,74			1,2
12.05	Exp. halva (starta provtagning av permeat halva)	22,6	390	7,75	10,7 mL/min		1,2
12.22	r_20_3	23,0	411	7,77			1,2
12.42	r_20_4	23,8	450	7,78			1,2
12.49	Exp. slut (starta provtagning av permeat slut)	23,9	467	7,85	10,1 mL/min		1,2
13.02	r_20_5	24,0	497	7,84			1,2
13.13	SLUT	24,4	525	7,87			1,2
13.31	Rengöring start				4,1 mL/min		0,4
14.44	Rengöring slut				4,4 mL/min		0,4

Experimentdatum: 2015-07-07 **Membran:** UF
Toxin: MC-LR, MC-RR, MC-LY, (D-Asp3)MC-LR
Vatten: Görvåln

Tid	Kommentar	Temp [°C]	Kond [µS/cm]	pH	Permeatflöde	TMP [bar]
9.50	Jämviktning start	15,7	280	7,61	88 mL/min	0,425
10.35	Jämviktning slut	23,9		7,65		
	Exp. start (starta provtagning av permeat start)	23,9	360	7,65	106 mL/min	0,65
	Exp. slut (starta provtagning av permeat slut)	22,2	360	7,66	120 mL/min	0,675
10.52	SLUT	22,2	360	7,66		0,675
11.19	Rengöring start				72 mL/min	0,35
12.26	Rengöring slut				90 mL/min	0,35