

# Modellering av Ali i vattendrag

Cecilia Andrén

Department of Environmental Science and Analytical Chemistry (ACES)  
Stockholms Universitet

Stephan J. Köhler,

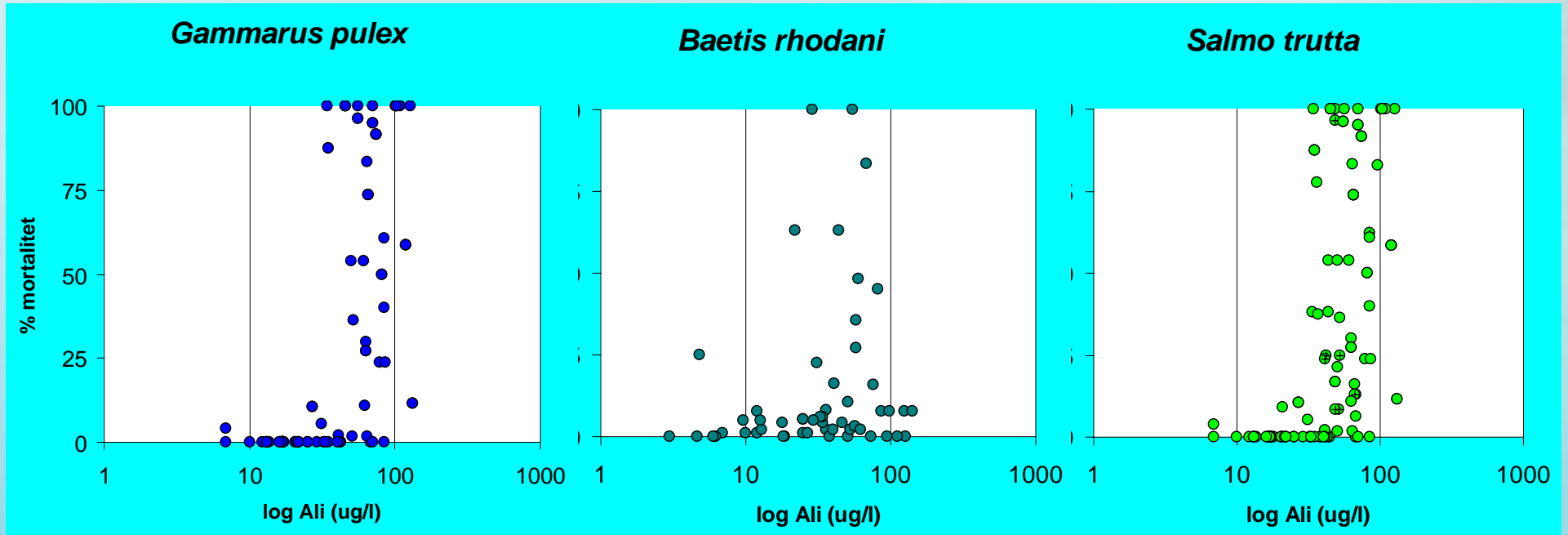
Department of Aquatic Sciences and Assessment, (IVM, SLU, Uppsala)

Kalkhandläggartreff Örebro 2015

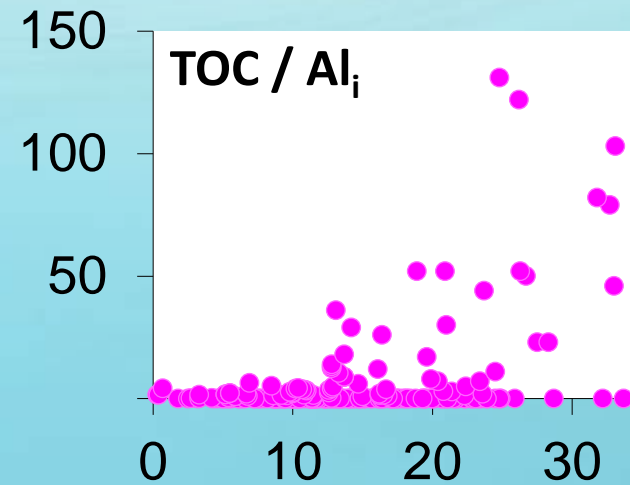
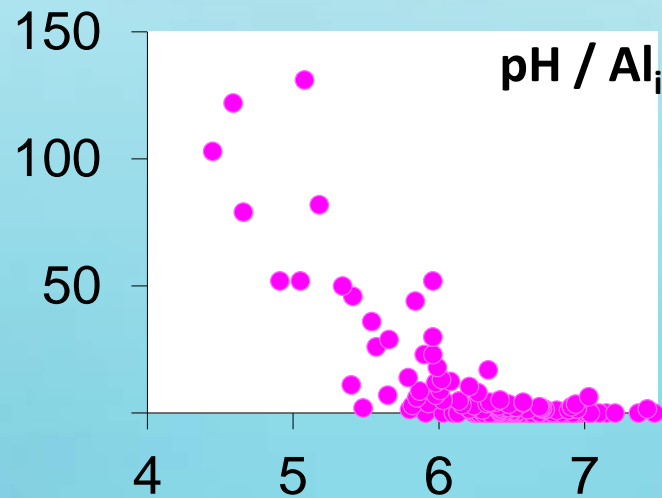
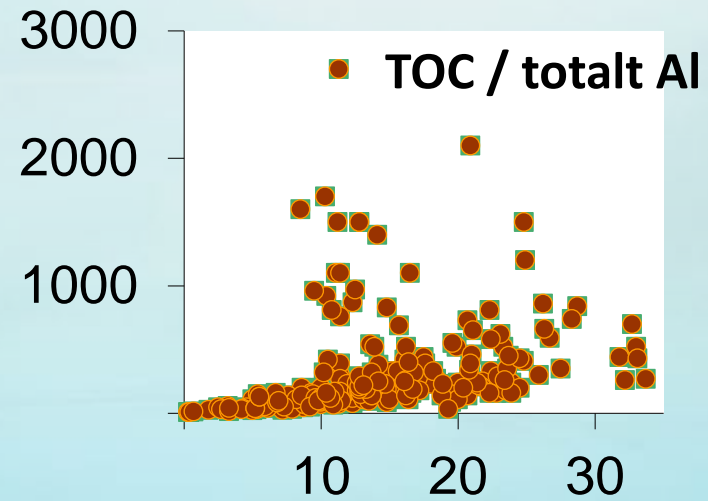
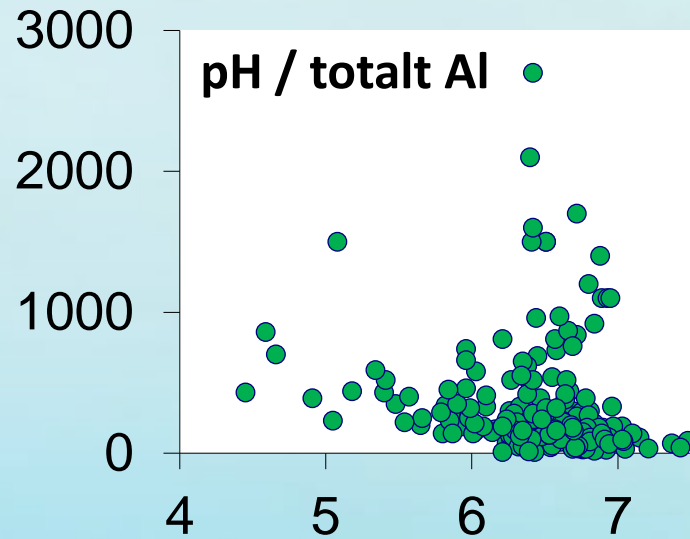
# Klassiskt upplägg:

- Bakgrund
- Målsättning
- Material och metoder
- Resultat
- Slutsatser

# Toxiska effekter av oorganiskt aluminium - Ali



# Al, surhet (pH) och brunhet (TOC)

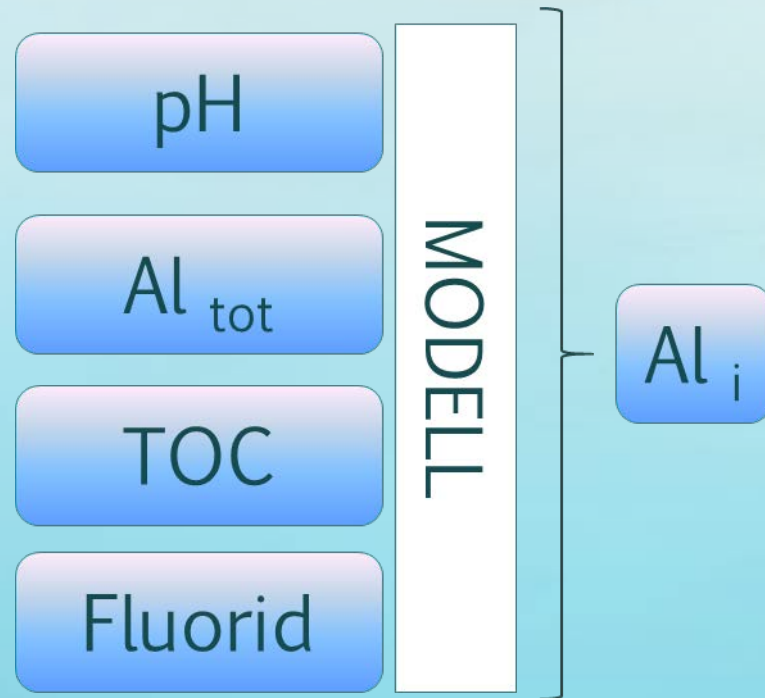


# Aluminiumfraktioner – helt kort

**Totalt Al**  
(syralösligt, pH 1,5)

<b>Monomert (lättreaktivt) Al</b> (direktbestämt, pH 4,5)		
<b>Oorganiskt monomert Al</b> (kvar i jonbytaren)	<b>Organiskt monomert Al</b> (katjonbytt eluat)	<b>Syralösligt polymert Al</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• fritt aluminium</li><li>• sulfat-, hydroxid- och fluoridkomplex</li><li>• eventuellt små Al-humuskomplex</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• monomera organiska komplex</li><li>• eventuellt negativa oorganiska Al-komplex (pH&gt;6) samt Al-humuskomplex</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• kolloider, polymerer</li><li>• starka organiska komplex</li></ul>
<b>Al<sub>i</sub></b>	<b>Al<sub>o</sub></b>	

När det inte finns mätvärden → modellering



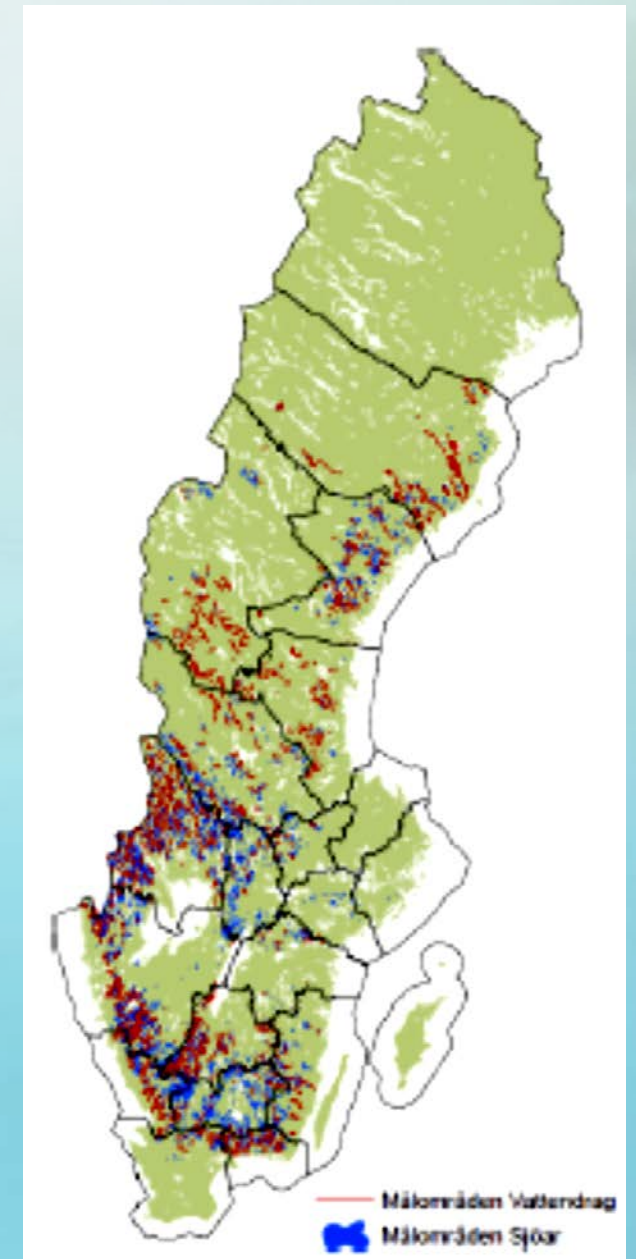
# Målsättning:

Oorganiskt aluminium (Ali) och pH modelleras som en funktion av förändringen i alkalinitet vid simulerad minskad kalkning i vattendrag

- Modelleringen baseras på vattenkemidata från målobjekt och referenser inom omdreven 2010/2011 samt 2011/2012.
- Vattendragens Ali och pH modelleras både i okalkade och kalkade vattendrag. Modellerat pH jämförs med uppmätt pH som modellkontroll.
- Simulerad stegvis reduktion av kalkgivan: kalcium 75%, 50% och 25 % samt 0% (= helt avslutad kalkning).
- Intervallet utgörs av skillnaden mellan uppmätta koncentrationer av Ca och Mg i kalkade vattendrag (100%) och närliggande referensvattendrag (0%)

# Dataset

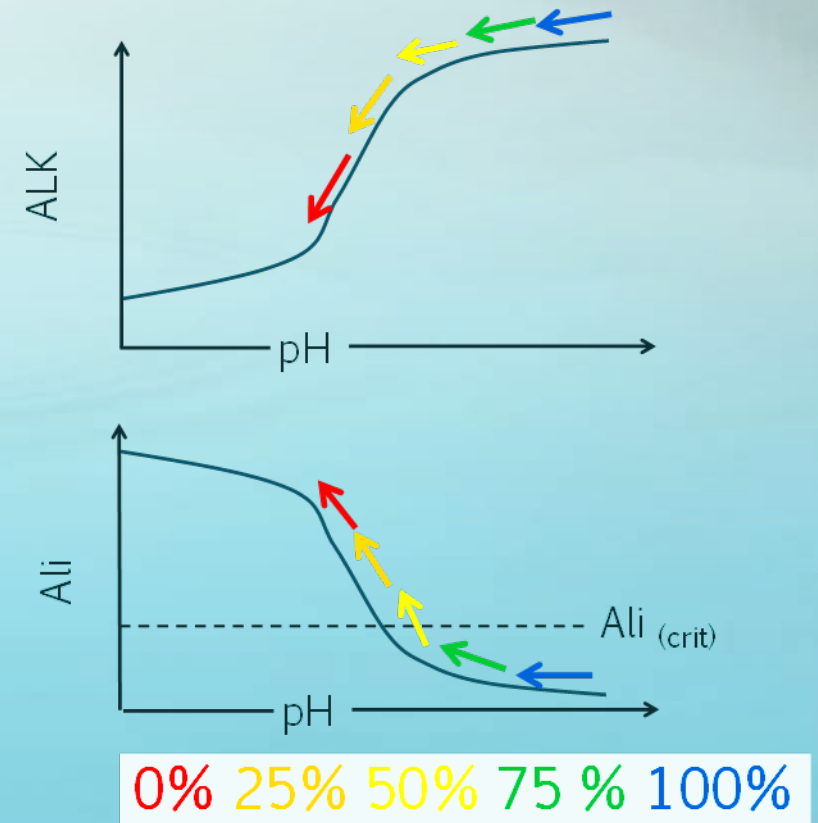
- Vid kalkomdreven 2010-2011 och 2011-2012 provtogs totalt 490 kalkade och 370 referensvattendrag.
- Provtagningsplan: 6 prov per vattendrag varav 3 prover mars, juni och november och 3 prover vid högflöden.
- Totalt analyserades 4748 prover för: pH, kond, alk/acid, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al-tot, SO<sub>4</sub>, Cl, F, NO<sub>3</sub>, Si & TOC.





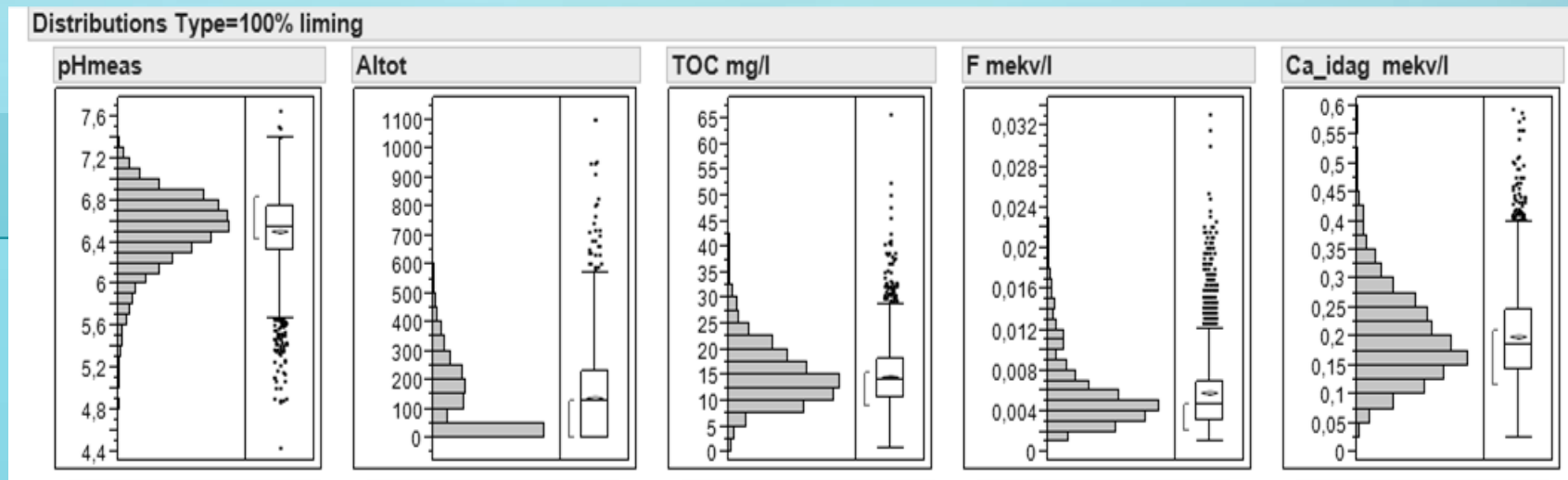
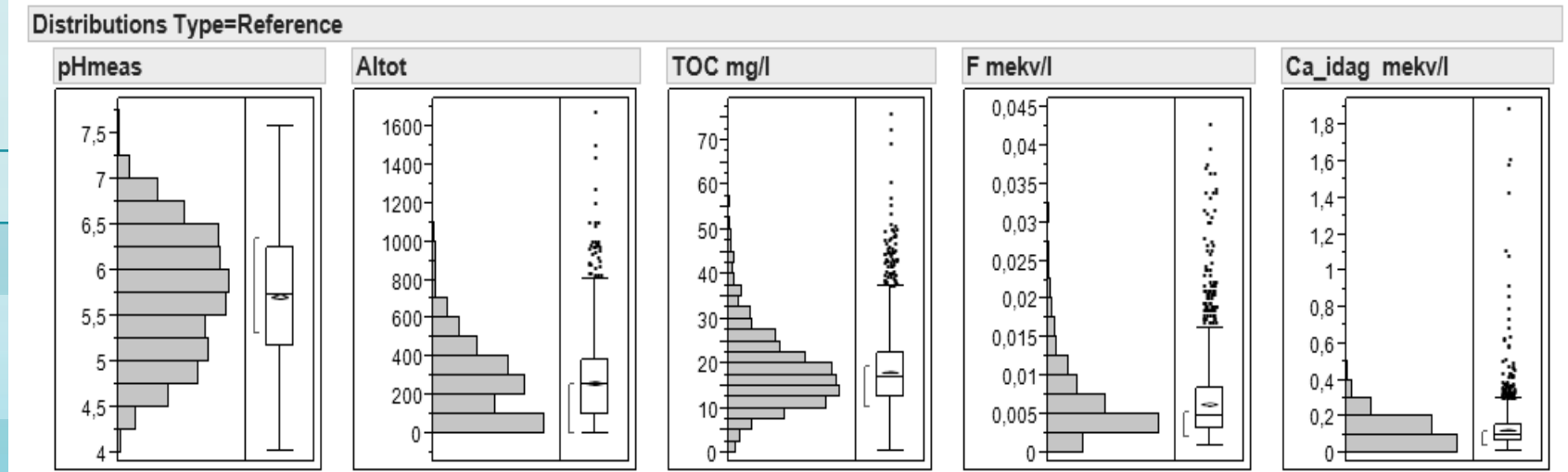
# Modellering av Ali

- Ali och pH beräknas ur laddningsbalansen för katjoner  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ; och anjoner  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ , oorganiskt kol ( $\text{HCO}_3^-$ ) och organiska syror.
- Essentiella variabler: pH, Al-tot, TOC och F.
- Visual MINTEQ med korrigering (Sjöstedt et al 2010).
- Laddningsekvivalenter för organiska syror enligt Stockholm Humic Model (SHM) (Gustafsson, 2001).
- Aktuell kemi samt stegvis reduktion av kalkgiva (Ca 75, 50 och 25% samt 0% – helt avslutad kalkning)



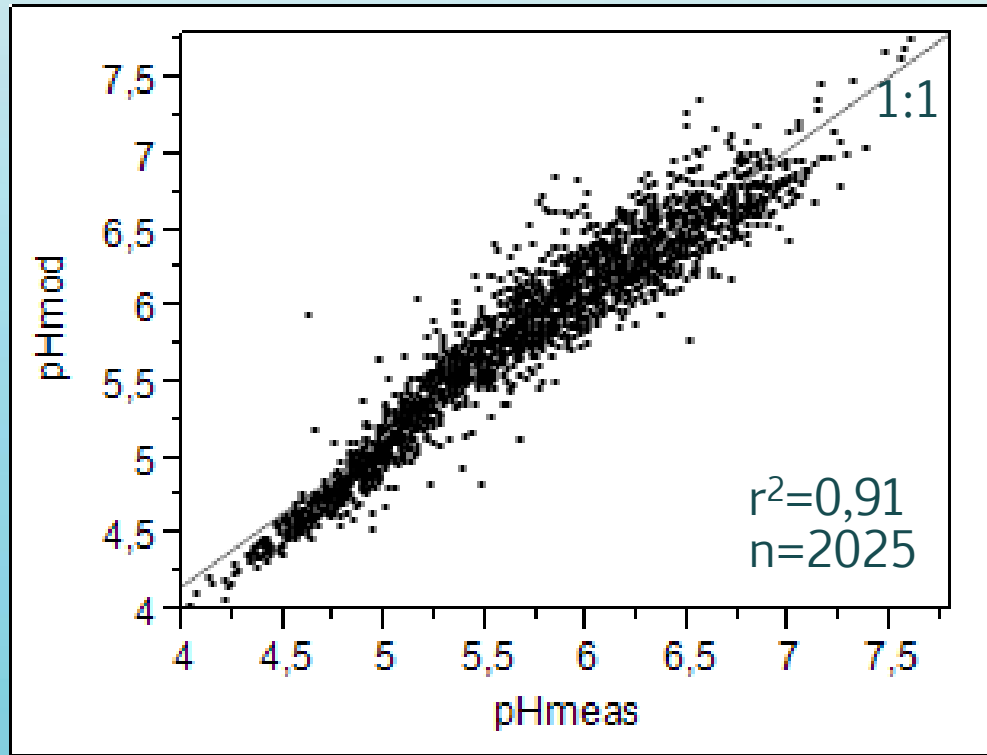
# Vattenkvalitet

Analys	Referens	Kalkad
pH	5,7	6,5
Al-total µg/l	265	138
TOC mg/l	18	15
F µekv/l	6,5	5,8
Ca mekv/l	0,13	0,20

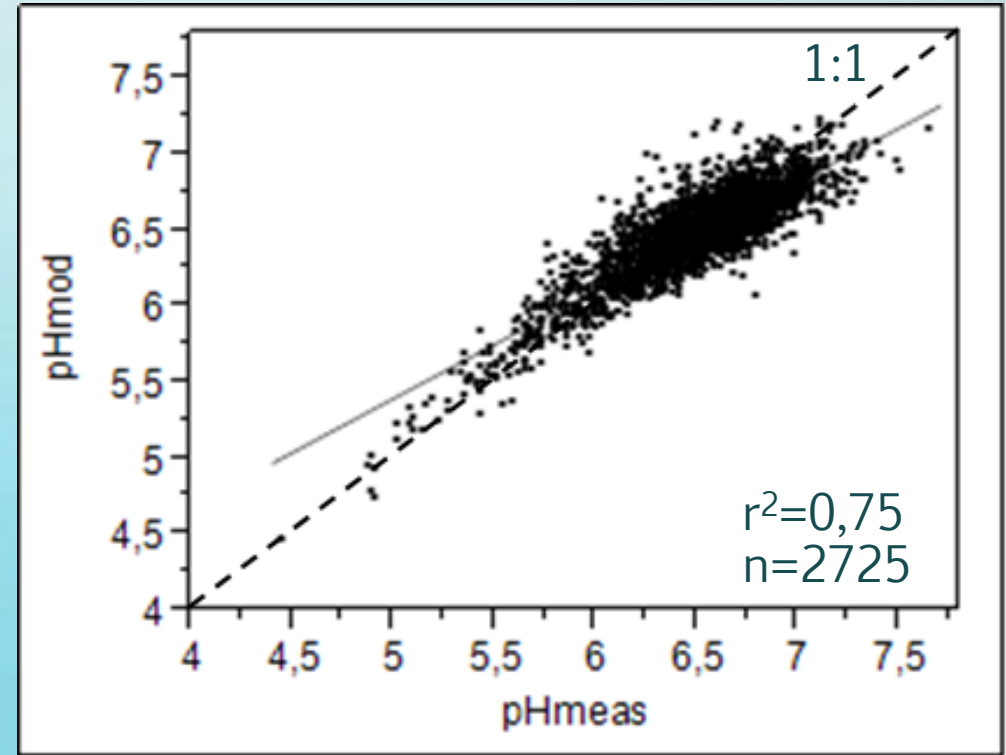


# Modellering av pH

referenser



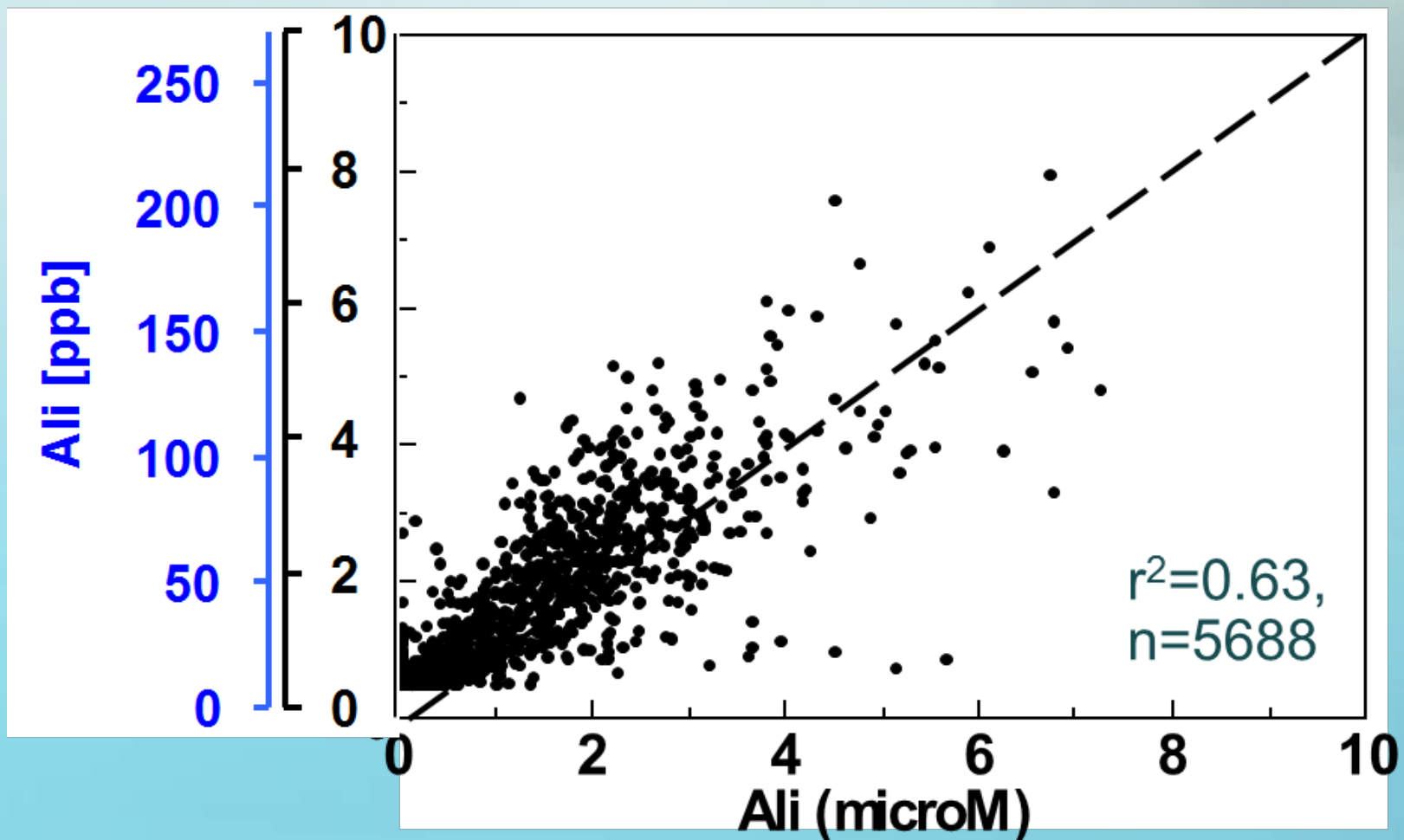
kalkade



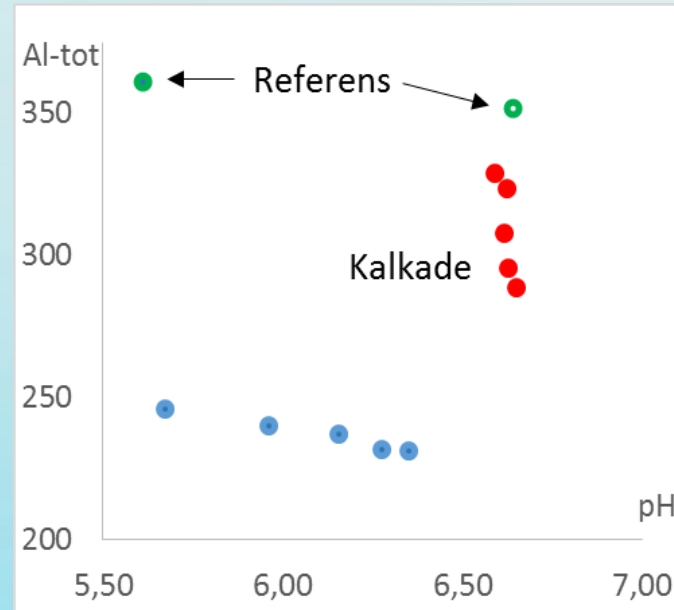
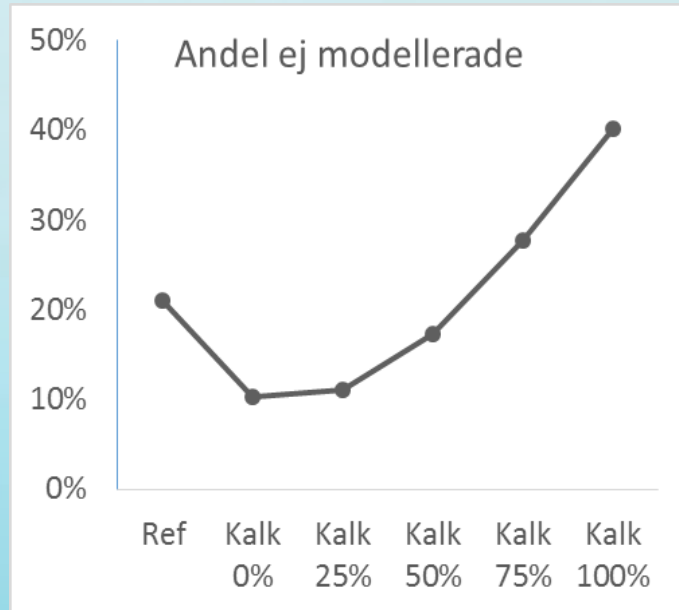
# Modellering av Ali

Tidigare har IKEU-vatten modellerats med god överensstämmelse mellan modellerat och analyserat Ali (Köhler & Andrén 2014).

Tyvärr finns inte analyserat Ali för validering här.



# Modelleringen av Ali



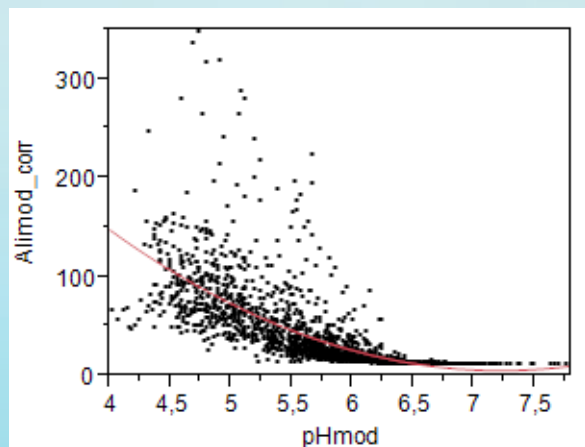
Vissa problem för modellen vid

- 1) pH över 6.2 alla typer
- 2) Altot över 280 µg/l särskilt i kalkade vatten, medan kalkade med lägre Altot funkar bättre.

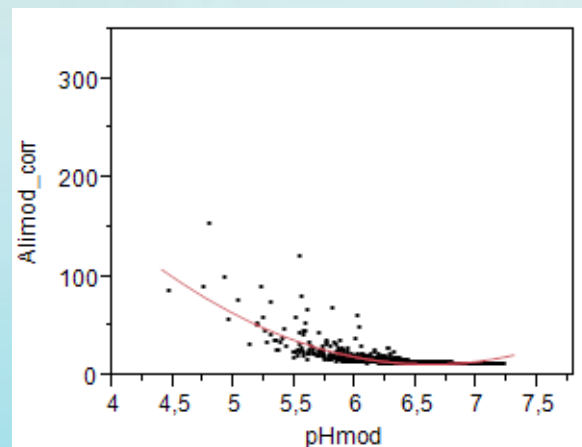
DOCK är förväntade nivåer i dessa vatten mycket låga!

# Samband modellerat pH och Ali

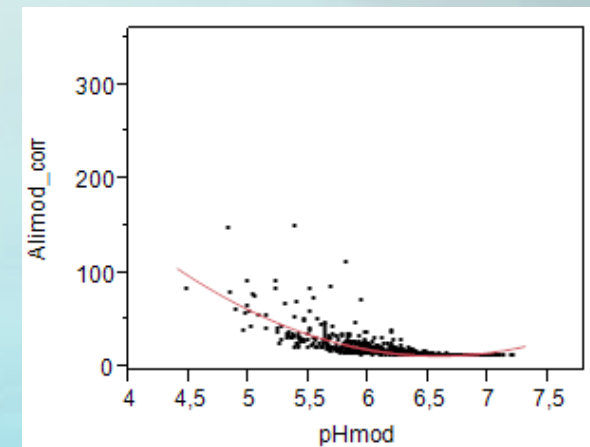
referensvatten



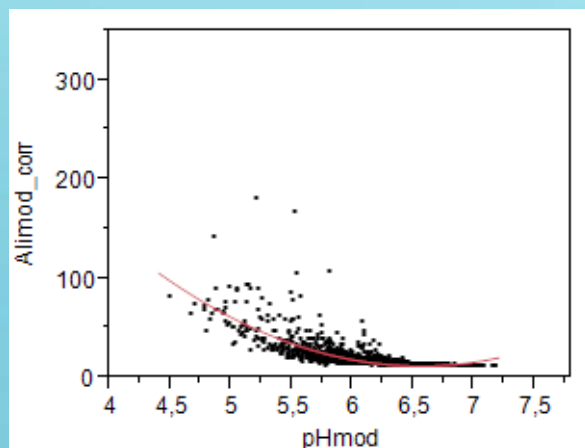
kalkade vatten (100%)



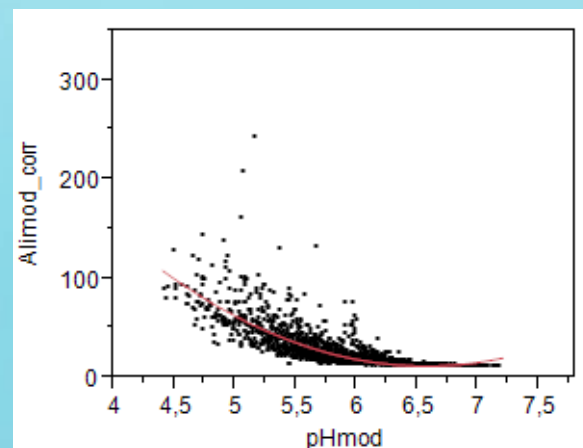
simulerat 75% kalkning



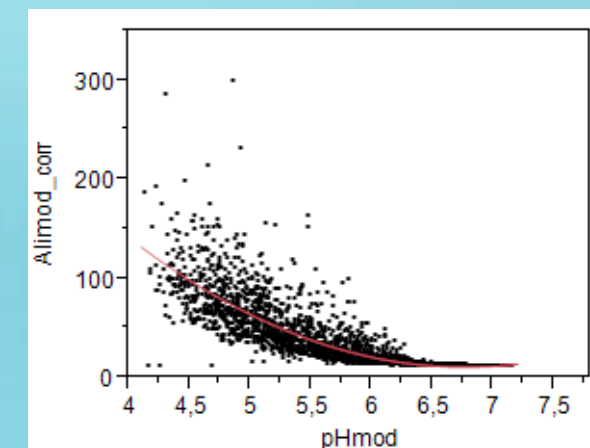
simulerat: 50%



25%



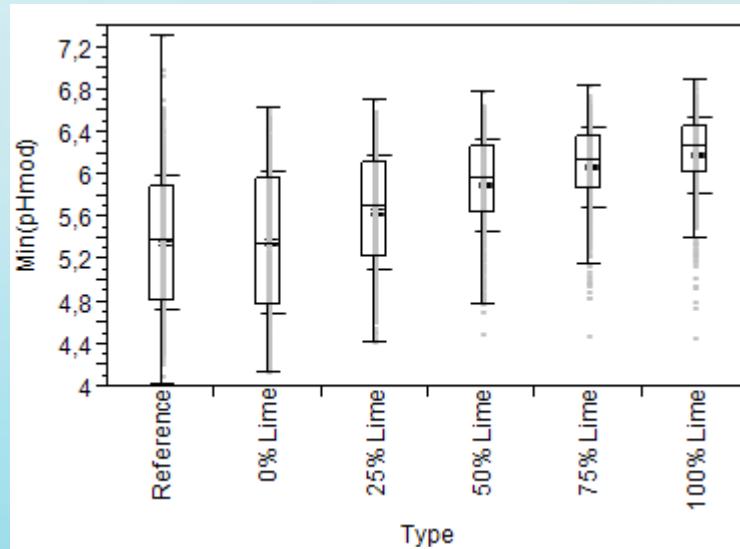
0% kalkning



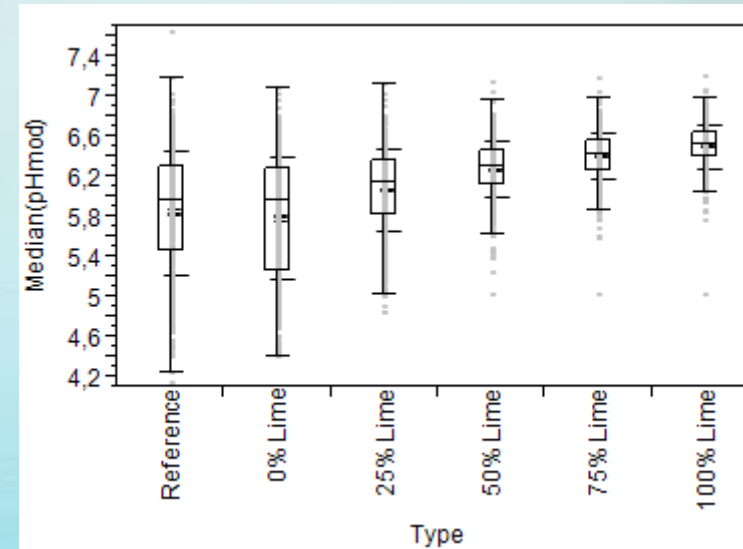
# Modellerat pH och Ali

(referenser, simulerad kalkning 0%, 25%, 50%, 75% samt kalkade)

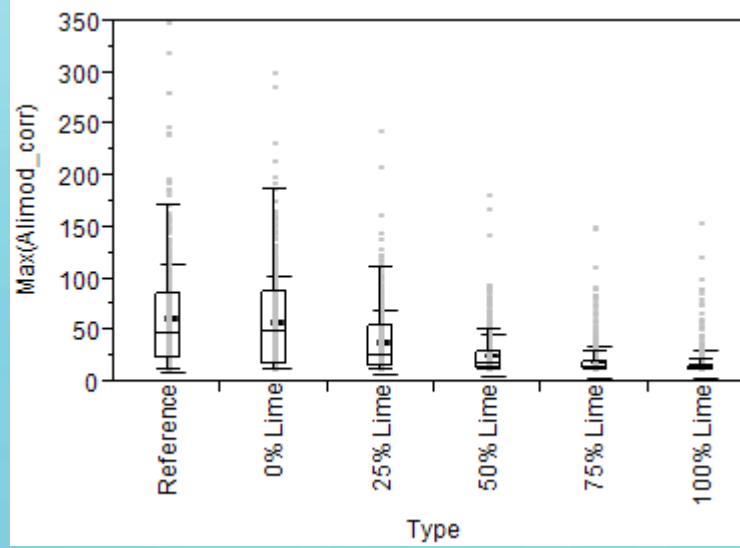
min pH



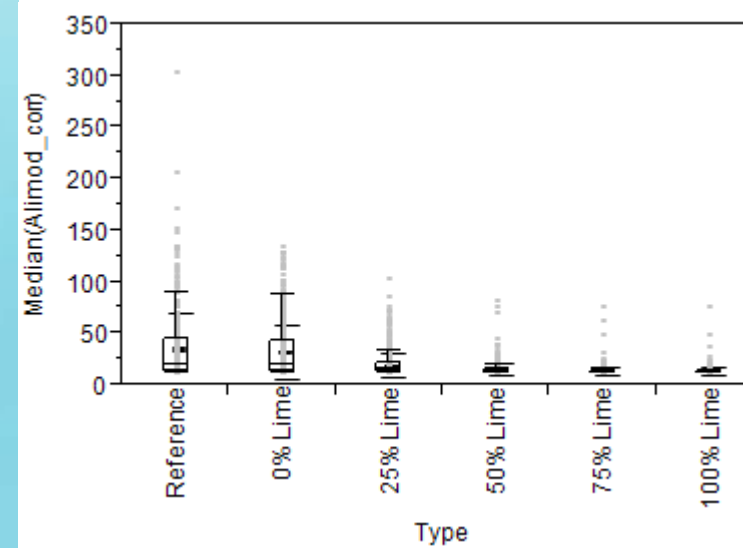
median pH



max Ali



median Ali

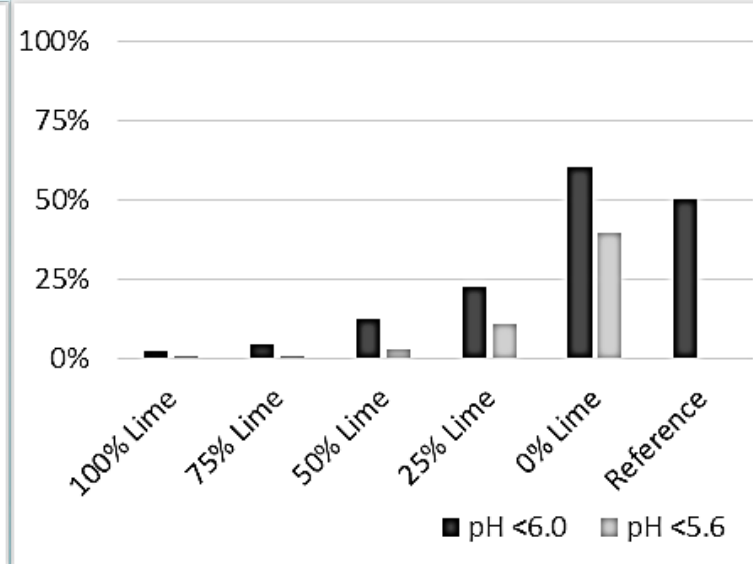
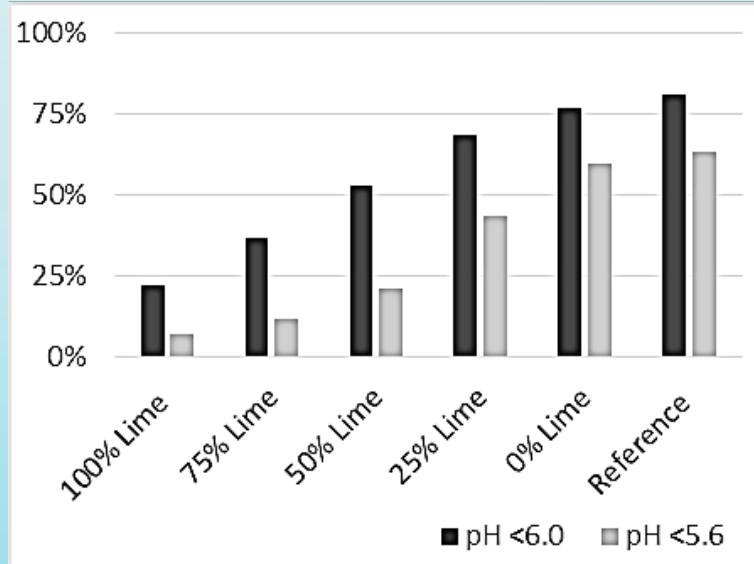


# Modellerade kritiska nivåer

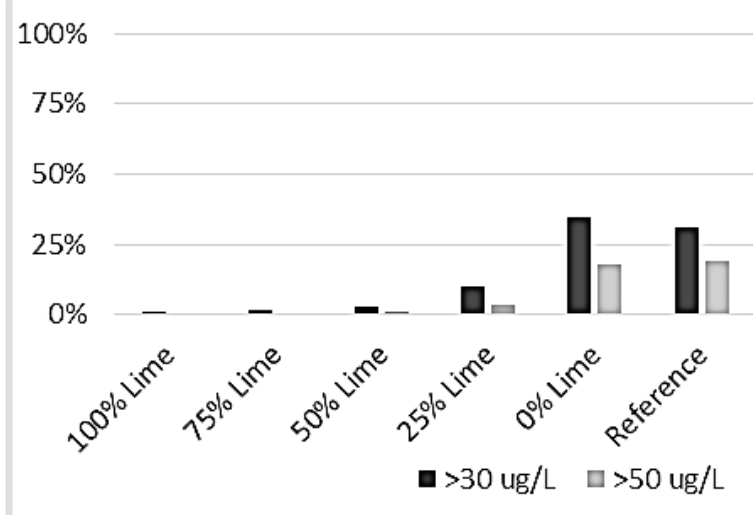
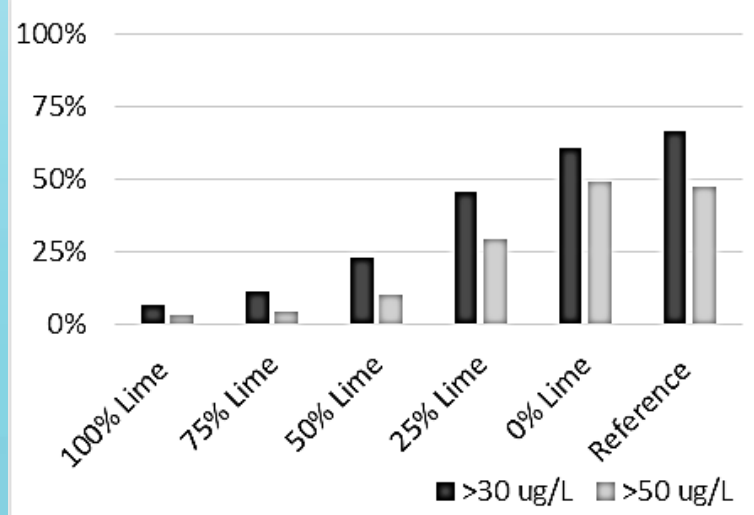
Vattendrag (6 prover)

Sjö (1 prov)\*

min pH



max Ali

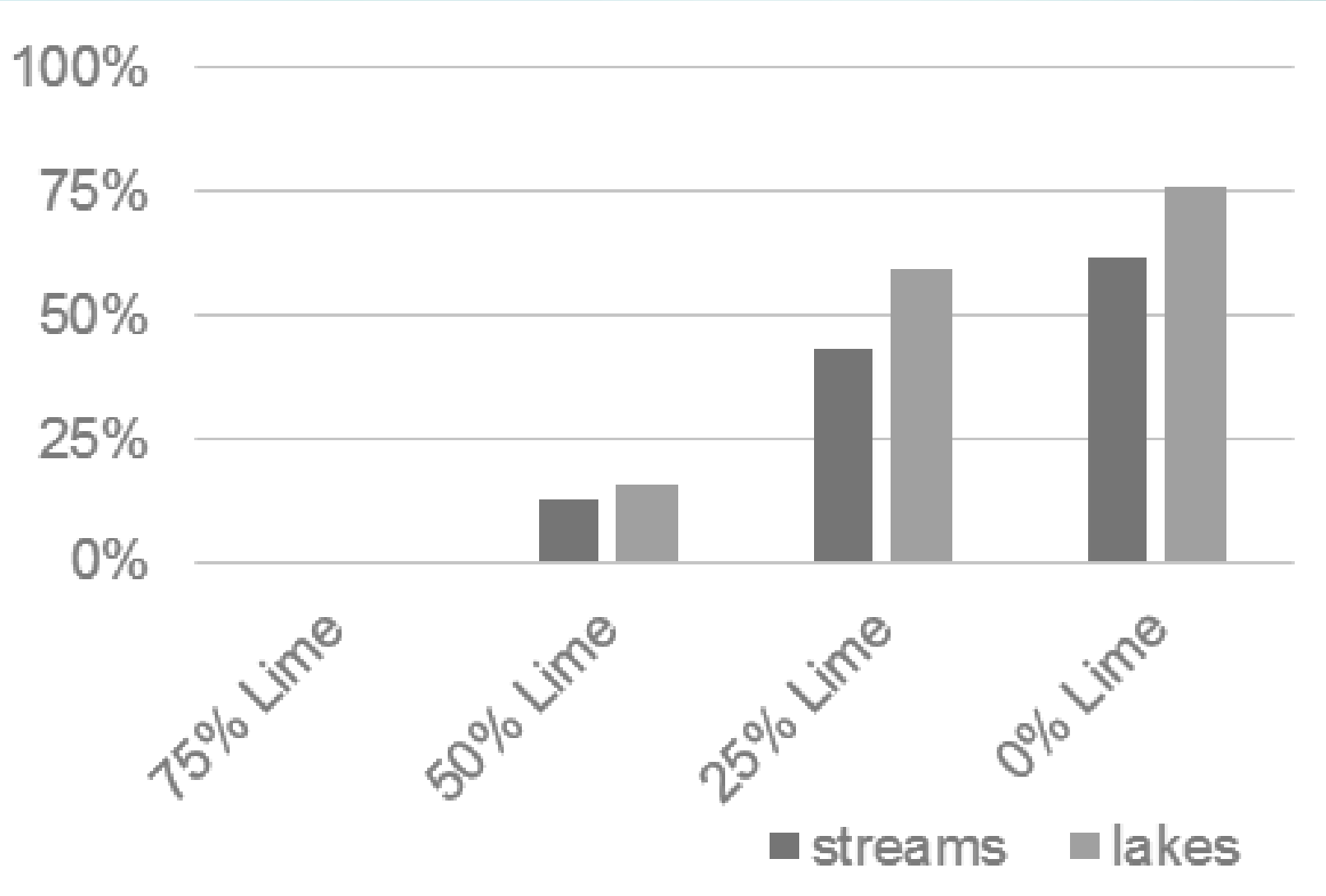


\*Målsjöinventeringen 2007/2008 Sjöstedt & Andrén 2011



# Modellerad pH sänkning

$\Delta\text{pH} > 0,4 \text{ pH}$



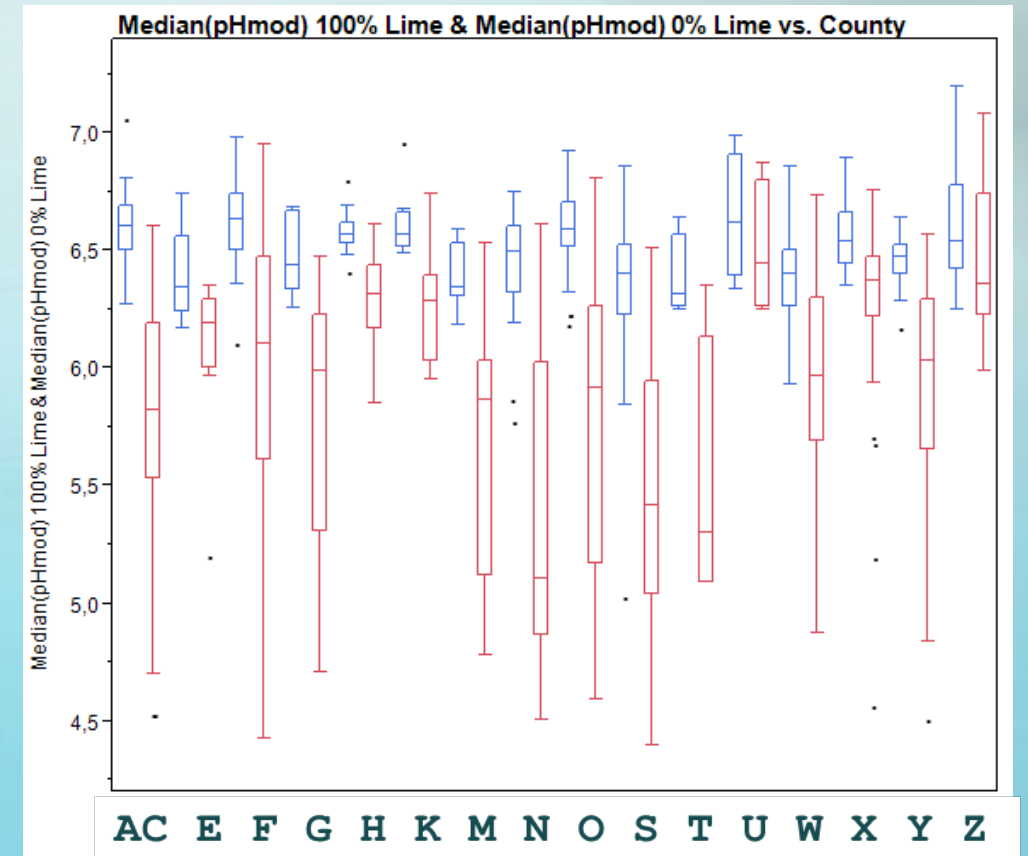
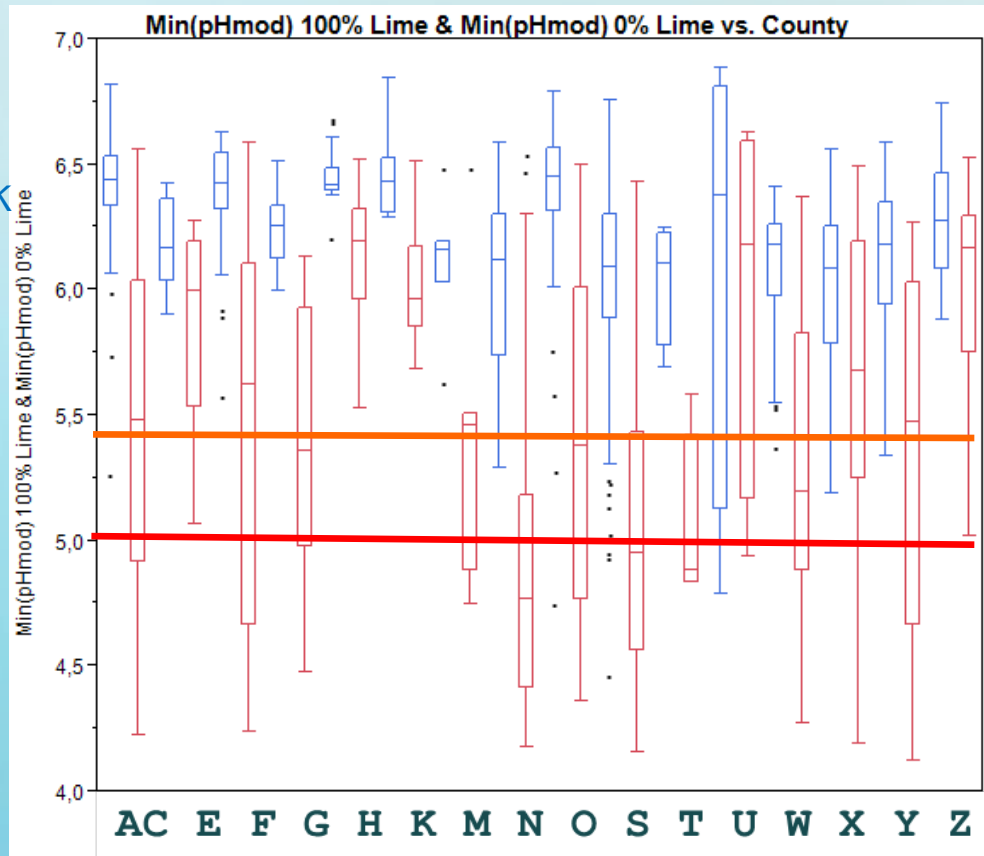
# Länsvis prognos vid reducerad kalkning

min pH

median pH

100% kalk

0% kalk



Minimi pH i snitt

<5.4 G, O, W +

<5.0 N, S, T

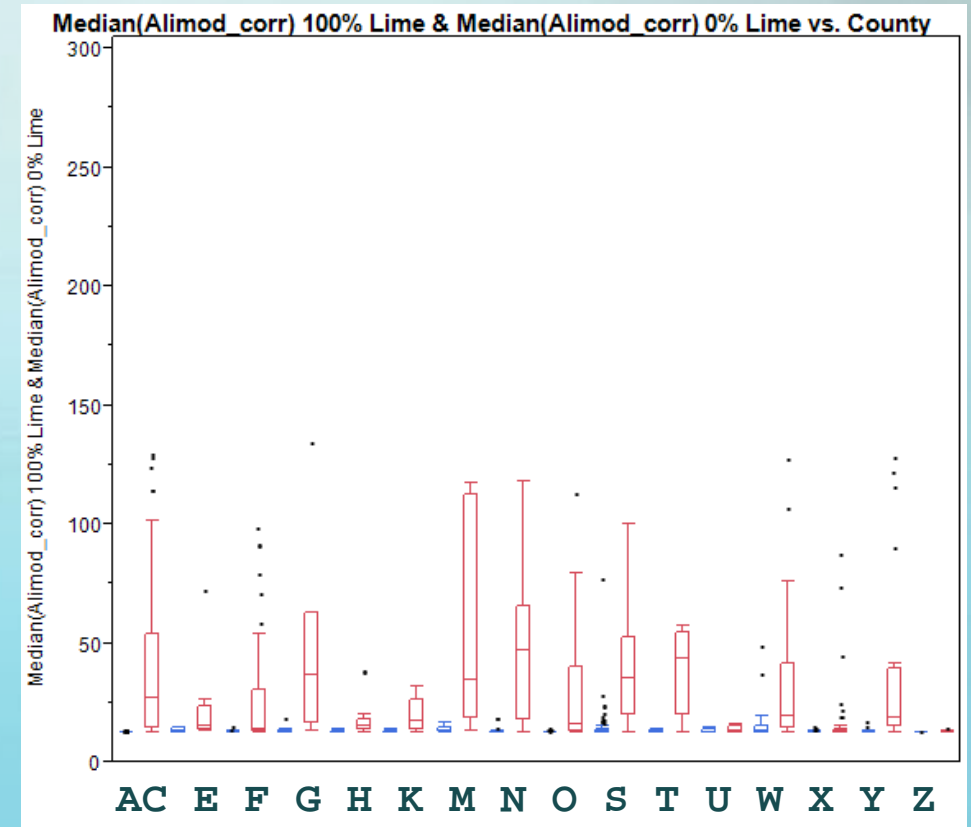
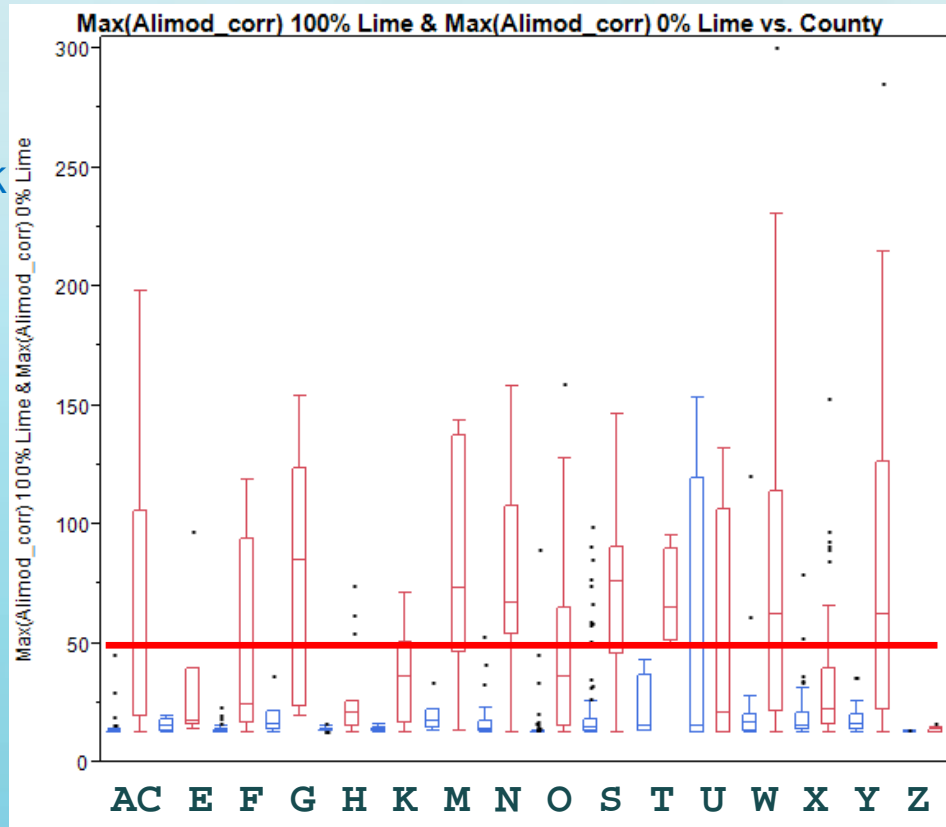
# Länsvis prognos vid reducerad kalkning

max Ali

median Ali

100% kalk

0% kalk



Ali max  $>50\mu\text{g}/\text{l}$   
AC, G, K, M, N, S, T, W, Y

## Slutsatser:

- Modellering av pH var god ( $r^2$  modellerat vs analyserat pH ref 0.91, kalkade 0,75)
- Vissa problem med modellering av låga halter Ali (pH <6.2, Al-tot >280  $\mu\text{g/l}$ )
- Stegvis minskad kalkgiva ger successivt svagare samband mellan pH och Ali.

# Slutsatser:

## Nationellt:

- helt avslutad kalkning ger pH <5.4 och Ali >50 µg/l i hälften av vattendragen.
- halverad kalkdos pH <5.6 och Ali >30 µg/l i ett av fem vattendrag
- en minskning med 25% försämrar vattenkvaliteten i ett av tio vattendrag.

Länsviis är effekterna osäkrare och varierar;

- G, N, O, S, T, W får min pH i snitt <5.4  
för Ali påverkas fler län
- AC, G, K, M, N, S, T, W, Y får Ali max i snitt >50µg/l

# Referenser:

- Carin S. Sjöstedt, Jon Petter Gustafsson, and Stephan J. Köhler (2010) Chemical Equilibrium Modeling of Organic Acids, pH, Aluminum, and Iron in Swedish Surface Waters. *ES&T* 44:8587-8593.
- Stephan J. Köhler och Cecilia Andrén (2014) Analys och riskbedömning för kemiska variabler som styr oorganiskt aluminium i ytvatten. SLU-rapport 2014:13
- Gustafsson J. P. (2001) Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model. *J. Colloid Interface Sci.* 244 (1) 102-112.
- Carin Sjöstedt och Cecilia Andrén (2011) Målsjöinventeringen 07/08 - modellering av Al<sup>3+</sup> och pH vid förändrad kalkning – projektrapport till naturvårdsverket