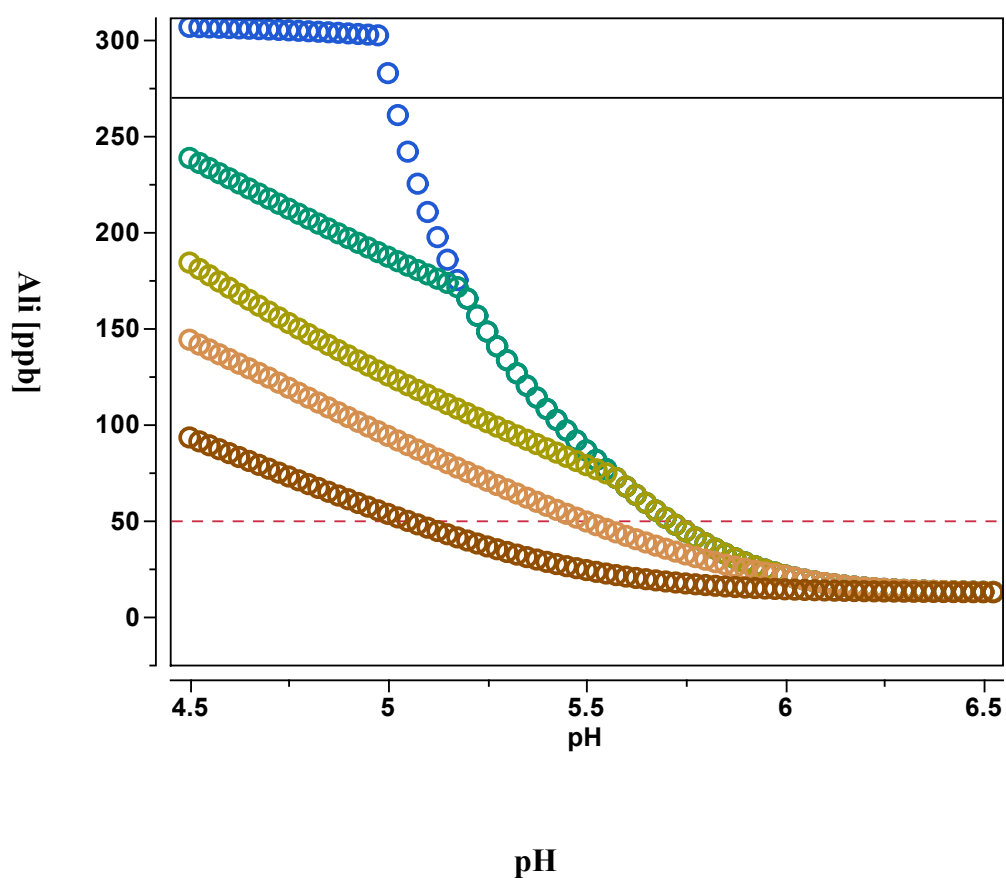


ANALYS OCH RISKBEDÖMNING FÖR KEMISKA VARIABLER SOM STYR OORGANISKT ALUMINIUM I YTVATTEN

Stephan J. Köhler (SLU, Uppsala) och Cecilia Andrén (ITM, Stockholm)



Institutionen för vatten och miljö, SLU
Box 7050
750 07 Uppsala
Tel. 018 – 67 31 10
<http://www.ma.slu.se>

Tryck: Institutionen för vatten och miljö, SLU

Uppsala, 2014

Bildtext: Exempel för nomogram för skattning av förekomst av Ali i vatten som funktion av pH och organiskt kol.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

BAKGRUND OCH SYFTE	5
MATERIAL OCH METODER	6
MATERIAL	6
METODER	8
RESULTAT OCH DISKUSSION	13
JÄMFÖRELSE MELLAN UPPMÄTT OCH MODELLERAT ALI	13
SKILLNADER FÖRDELADE I PH-KLASSER	14
SYSTEMATISKA SKILLNADER	15
ANALYS AV DRIVVARIABLER FÖR FÖREKOMST AV ALI	17
KOPPLING TILL VATTENKVALITETEN	17
OMGIVNINGENS PÅVERKAN	18
VATTENKVALITETEN DÅ KRITISKA GRÄNSER ÖVERSKRIDS	18
FÖREKOMST AV ALI	20
FÖREKOMST AV ALI GENTEMOT TOC OCH PH	20
PÅVERKAN AV ALKALINITET	21
JÄMFÖRELSE MELLAN PÅVERKAN AV PH OCH ALKALINITET	24
ANDEL MODELLBERÄKNAD FLUORIDKOMPLEX VID OLIKA PH	25
FÖREKOMST AV AL_{TOT}	26
AL _{TOT} SOM FUNKTION AV TOC OCH PH	26
MODELLERING	28
MODELLERING AV TYPER AV SJÖAR	28
REDOGÖRELSE FÖR EN MÖJLIG SKATTNING AV AL _{TOT} OCH ALI UTIFRÅN PH OCH ABS	31
SLUTSATSER:	35

REFERENSER:	36
APPENDIX	37
STATISTISK UTVÄRDERING AV MODELLERNA	37
SAMBAND MELLAN FÖREKOMST AV ALI OCH OLIKA KEMISKA VARIABLER	40
PÅVERKAN AV KVOTEN AL PER TOC VID OLIKA PH	44
OMRÅDESvisa JÄMFÖRSELE MELLAN MODELLERAT OCH UPPMÄTT ALI	45

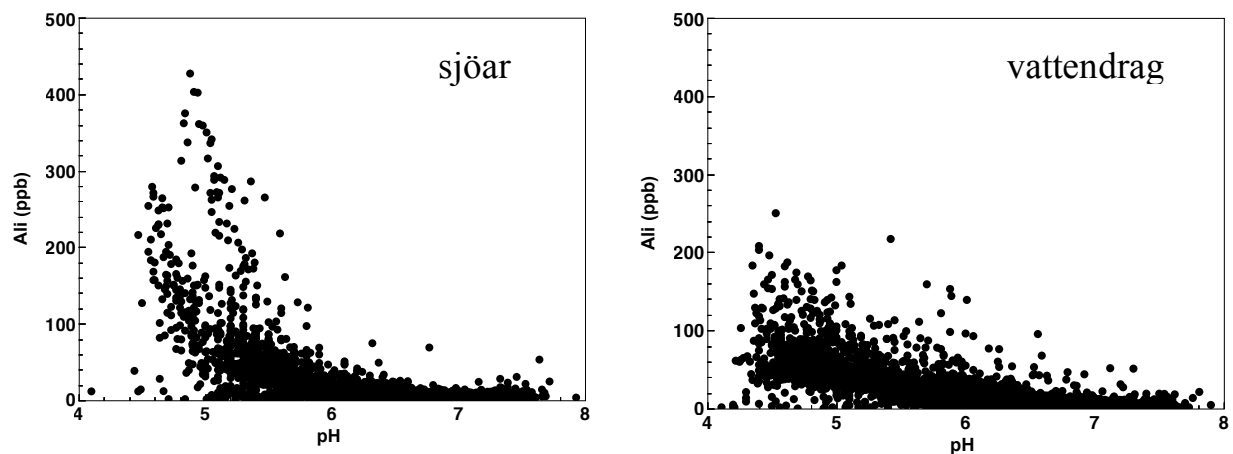
Förord

Rapporten interngranskades av Anders Wilander. Vi tackar Anders för många värdefulla kommentarer.

Bakgrund och syfte

Förekomst av aluminium (Al) i ytvatten och särskilt höga halter (> 50 ppb) av oorganiskt aluminium (Al_i) är vid sidan av låga pH-värden och skador på biologin ett skäl för fortsatt kalkning.

Halten oorganiskt aluminium styrs av en rad olika faktorer såsom pH, halten organiskt kol och halten fluorid. I en tidigare rapport (Köhler 2011) har en kemisk jämviktsmodell använts för att ta fram modellerade värden för koncentrationerna av oorganiskt aluminium i tidsseriesdata i sjöar.



Figur 1: Samband mellan pH och oorganiskt aluminium (Al_i) för sjöar (till vänster) och vattendragen (till höger). Oorganiskt Al (Al_i) i mikrogram per liter (ppb = $\mu\text{g/l}$).

Denna rapport ska belysa följande frågor:

- a) kan modellen även användas i vattendragen?
- b) vilka kemiska faktorer styr förekomst av oorganiskt aluminium i sjöar och vattendrag?
- c) kan modellen användas för att enkelt skatta risk för förekomst av höga halter Al_i ?

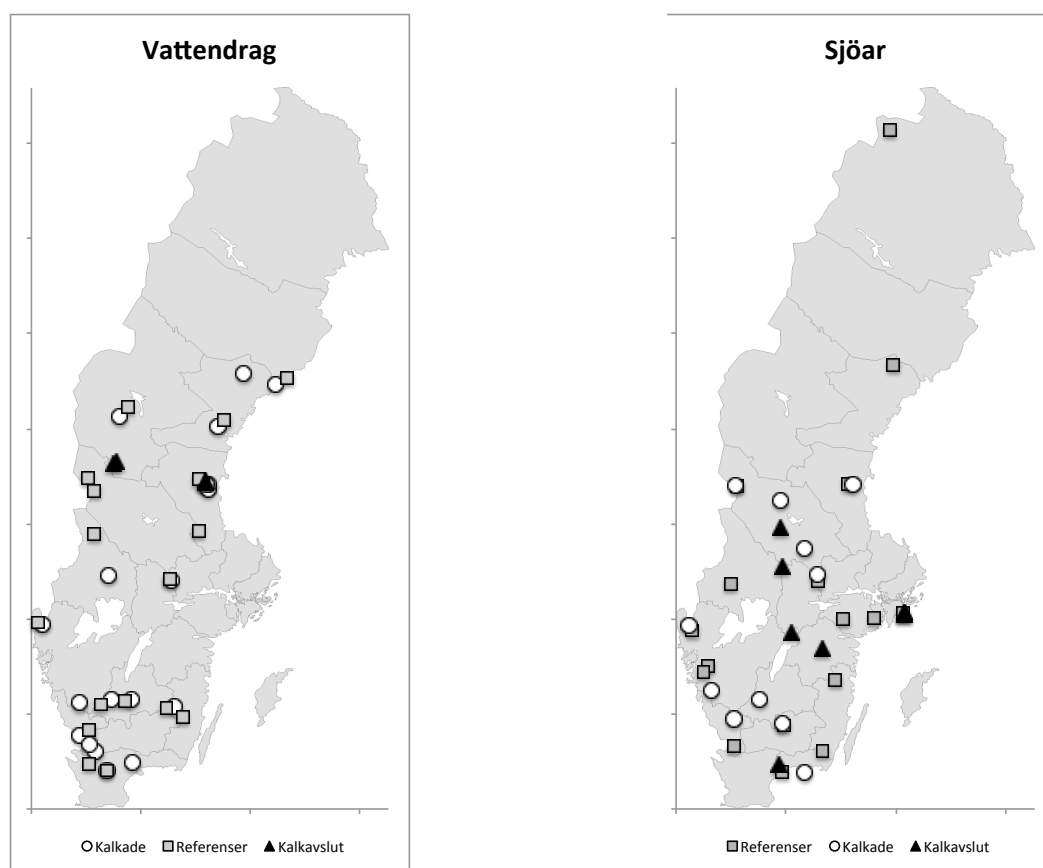
Rapporten är indelad i fem större delar: "bakgrund och syfte", "material och metoder", "resultat och diskussion", "referenser" och "appendix". Små sammanfattningar av de olika kapitlen kan hittas i gråfärgade informationsfält som denna.

Material och metoder

Material

I denna del av rapporten beskrivs vilket dataunderlaget som användes. Läsare som är bekanta med IKEU dataseten sjöar och vattendrag kan hoppa över denna del.

För att få ett homogent datamaterial där inte resultatet påverkas av ett skevt objektsurval har följande skärningar gjorts av IKEU-databasen. Inledningsvis uteslöts de överkalkade sjöarna (atypiska och kortare tidsperiod) och även extensivprogrammet i både sjöar och vattendrag (begränsad och avvikande tidsperiod). Därefter skapades så jämförliga dataseten som möjligt. För sjöarna har perioden 1998-2011 analyserats vilken omfattar 36 sjöar varav 5 kalkavslutsobjekt tillkom ca 2006. Och för vattendragsprogrammet som reviderats mer så valdes perioden 2006-2011 vilken omfattar 41 vattendrag. Placeringen av objekten framgår av kartorna nedan.

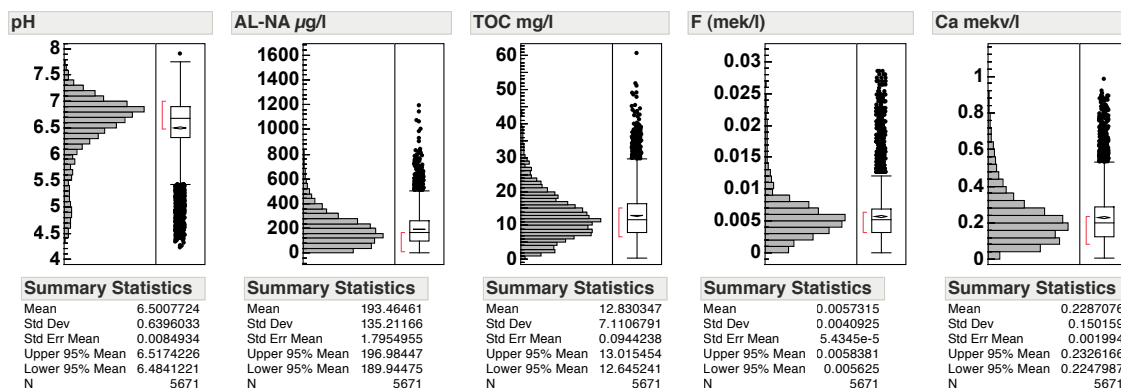


Figur 2: IKEU lokalerna som ingår i utvärderingen, vattendrag till vänster och sjöar till höger.

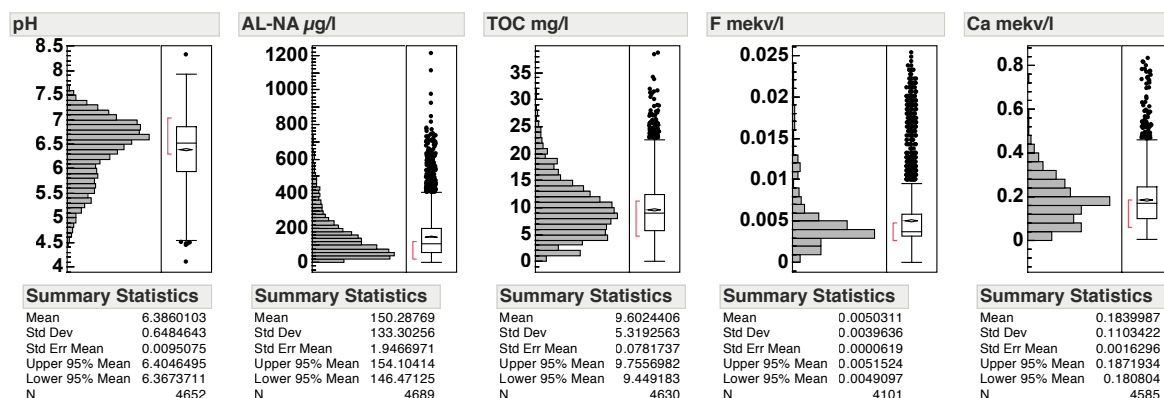
Dataseten omfattade därefter ca 4600 sjövattnenprover och 5700 prover från vattendrag vilka har analyserats i denna rapport. Objekten har i vissa bearbetningar indelats i olika typer (neutral respektive sura referenser, kalkade vatten samt kalkavslutsvatten).

Att det är lämpligt att analysera sjöar och vattendrag var för sig är uppenbart redan i diagram över fem utvalda karakteriserande variabler i rådata (Figur 3). Sjöarna har fler höga värden i kalkade vatten för fluorid och kalcium medan det i vattendragen istället är neutrala vatten som har högre halter. I vattendragen med större påverkan av humus var pH-fördelningen mer uttalat bimodal än i sjöarna som dock har högre värden för Al_i .

Vattendrag



Sjöar



Figur 3: Distributionen av mätvärden för pH, Al_i [ppb], TOC [mg/l], fluorid F [mekv/l] och kalcium Ca [mekv/l] för sjöarna (övre) och vattendragen (nedre). Boxarna redovisar för median värden, 25% och 75% percentilerna som omfatta hälften av dataintervallet. Övre och nedra sträck anger områden som beskriver 90% av intervallet. Punkterna ovanför eller nedför dessa linjer anses vara extremvärden som bara förekommer i enstaka objekt. Observera att skalorna är olika för sjöar respektive vattendrag.

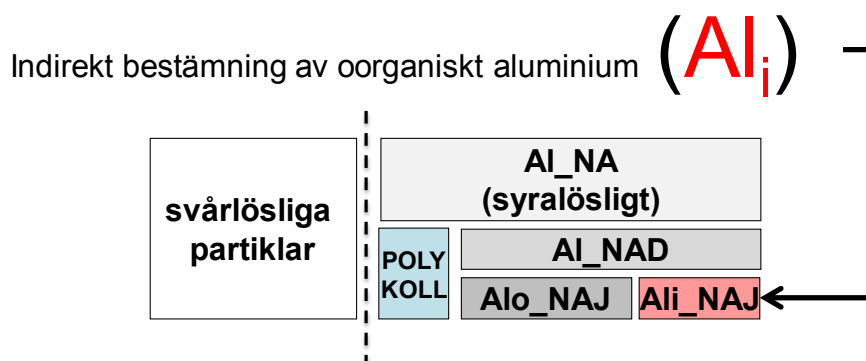
Metoder

Detta kapitel är uppdelat i tre delar. Första delen ("Bestämning av Al_i ") beskriver hur Al_i bestäms analytisk och vilka beteckningar (Al_{tot} , Al_NAD , Al_o_NAJ , Al_i_NAJ , Al_i , Al_{MOD} , $Al_{MOD}(corr)$, AlF , Al_{part}) som används i rapporten. Den andra delen ("Data till modelleringen") beskriver hur datasetet har används i modellen (VisualMinteq) och i sista delen ("Avvikelser mellan de uppmätta och modellerade värden") beskrivs hur data delas i olika klasser (pH, Al_i , TOC och F) beroende på hur mät- och modelleringsvärden skiljer sig. Läsare som är bekanta med beteckningarna och med modellen för jämviktsberäkningen av förekomst av Al_i kan hoppa över denna del.

Bestämning av Al_i

Bestämningen av de olika aluminiumfraktionerna som behandlas i denna rapport är beskriven på olika ställen (Driscoll 1984, Andren och Rydin 2009) och huvuddragen är (Figur 4):

- Al_{tot} (Al_NA) = totalt syralösligt Al (Al som efter syralakning vid pH 1.5 reagerar med pyrokatekolviolett, PCV).
- Al_NAD = totalt monomert Al (lättreaktivt Al som utan syratillsats reagerar med PCV).
- Al_o (Al_o_NAJ) = organiskt monomert Al (Al som är kvar i provet och har passerat katjonbyteskolonnen och som reagerar med PCV utan syratillsats).
- Al_i (Al_i_NAJ) = oorganiskt monomert Al. Fraktionen Al_i_NAJ stannar i kolonnen beräknas som differensen ($Al_NAD - Al_o_NAJ$) och är således en indirekt bestämd halt Al som anses representera oorganiskt Al (Al_i).



Figur 4: Schema över de analyserade aluminiumfraktionerna.

Den totala mängden Al i vattnet innehåller även Al som inte reagerar med PCV i närvaro av svavelsyra. Dessa svårslösliga partiklar kan utgöras av lerpartiklar eller andra mineraler. Att Al_{NA} är större än Al_{NAD} beror på att en del kolloidalt eller polymert aluminium löses upp av svavelsyralakningen och reagerar (fraktionen betecknas som "POLYKOLL").

Modellering av Ali

För att kunna använda sig av modelleringsverktyget enligt Sjöstedt et al. (2010) krävs data för pH, TOC, Al_{tot} , kalcium, magnesium, natrium, kalium, sulfat, klorid, fluorid och järn. I avsaknad av värden på fluorid användes det empiriska samband mellan fluorid och natrium där de var tillräckligt starka. Exempel av dessa samband redovisas i appendix (Figur 41). Utifrån dessa krav och utgående data fanns det sammanlagt 5688 prover för vattendragen och 4024 prover för sjöar som kunde användas för att beräkna modellerat Ali (Ali_{MOD}).

Tabell 1: Översikt av antal prover för vattendragen.

Totalt	Ali och Ali_{MOD}	Ali_{MOD}	Ali
8 821	5 688	5 690	7 686

Tabell 2: Översikt av antal prover för sjöarna

Totalt	Ali och Ali_{MOD}	Ali_{MOD}	Ali
15 536	4 024	4 044	4 703

I rapporten används ett flertal förkortningar vilka sammanfattas i Tabell 3.

Tabell 3: Översikt av beteckningar som rör Al och som används i figurer, tabeller och i texten

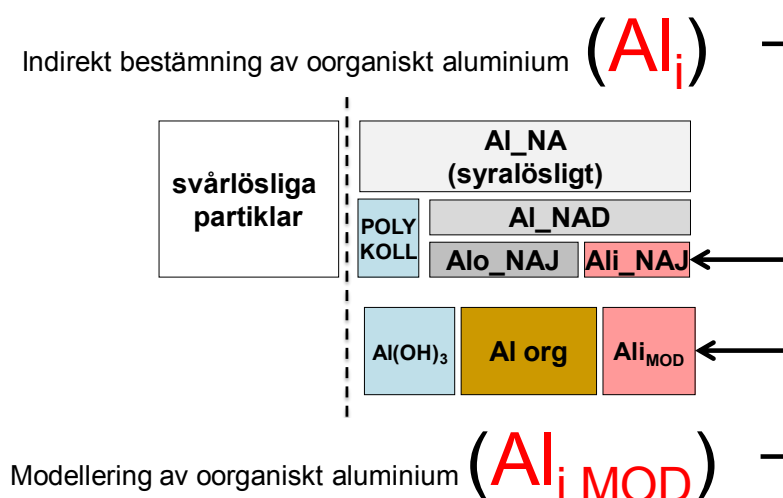
Förkortning	Beskrivning	Enhet
Ali	Oorganiskt monomert aluminium(Ali_{NAJ})	μM
Ali_{MOD}	Modellerat oorganiskt monomert aluminium	μM
$Ali_{MOD(corr)}$	Korrigerad modellerat oorganiskt monomert aluminium	μM
AlF	Andel av aluminium bundet i form av fluoridkomplex av summan av modellerat oorganiskt monomert aluminium	%
Al_{part}	Modellerat partikulärt aluminium	μM

I denna rapport klassades proverna utifrån pH, TOC, F och Ali värden. För detta infördes klassgränser för pH med 0.5 pH intervaller och för TOC med 5 mg L^{-1} intervaller (Tabell 4).

Tabell 4: Klassgränser för klassning av TOC, pH, F och Ali som används i denna rapport.

[]	< 4.5	4.5 < x < 5	5 < x < 5.5	5.5 < x < 6	6 < x < 6.5	6.5 < x < 7	7 < x
pH_{class}	4.25	4.75	5.25	5.75	6.25	6.75	7.25
[mg L ⁻¹]	< 5	5 < x < 10	10 < x < 15	15 < x < 20	20 < x < 25	25 < x < 30	> 30
TOC_{class}	2.5	7.5	12.5	17.5	22.5	27.5	32.5
[μM]	< 1.5	1.5 < x < 3	3 < x < 4.5	4.5 < x < 6	6 < x < 7.5	7.5 < x < 9	9 < x
F_{class}	0.75	2.25	3.75	5.25	6.75	8.25	9.75
[μM]	< 0.25	0.25 < x < 0.5	0.5 < x < 1	1 < x < 2	2 < x < 4	4 < x < 8	8 < x
Ali_{class}	0	0.25	0.5	1	2	4	8

I denna rapport använder vi oss aluminiummodelleringen med Visual Minteq som beskrivits i Sjöstedt et al. (2010). Modellen beräknar tre olika fraktioner av Al (Figur 5) : Partikulärt Al i form av Al(OH)₃, organiskt bundet Al (Al_o) och oorganiskt bundet Al (Ali = Ali_{MOD}). Denna sistnämnda omfattar de oorganiska komplexen Al³⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)⁺, Al(SO₄)₂⁻, AlSO₄⁺, AlF₂⁺ och AlF₂. Summan av de två fluoridkomplexen betecknas i denna rapport som AlF.



Figur 5: Tre fraktioner som beräknas enligt modellen Visual Minteq (Sjöstedt et al. 2010). Övre delen visar analyschemat och nedre delen hur programmet Visual_Minteq fördelar de tre olika fraktionerna. Lägg märke till att modellen bedömer att en del av Al(OH)₃ ingår i fraktionen Al_NAD och att det beräknade Ali MOD är mindre än Ali_NAJ. Detta korrigeras för enligt Formel 1.

Modellen visade sig kunna korrespondera med två vanligen använda analysmetoderna (nämligen fraktionering som beskrivs här samt en jonbytesmetod som används i miljöövervakningen; Sjöstedt et al. 2010) för bestämning av Ali med hjälp av enkla korrigeringar. För den ena metoden överskattades Ali för den andra underskattades Ali.

Systematiska skillnader för halten Ali gentemot en annan modell (WHAM 6) var mindre än 15% i pH intervallet 4.5 till 5.0 och under 2% när pH är över 5.5. En variation av bindningskonstanterna för Al av så mycket som med en faktor 2 påverkade lutningen (1.1) i formel 1 med mindre än 12 % medan skärningspunkten (0.46) i ekvationen inte skilde sig signifikant. Därför bedömdes att konstanterna som beskriver Al bindning till organiska syror hade jämförbar precision som analyserat Ali. Modellerat oorganiskt aluminium betecknas som Ali_{MOD} och det korrigerade modellerade värde som Ali_{MOD(corr)} enligt Sjöstedt et al. (2010) :

$$\text{Ali}_{\text{MOD(corr)}} = \text{Ali}_{\text{MOD}} * 1.1 + 0.46 \text{ } [\mu\text{M}] \quad \text{Ekvation 1}$$

Modellen ger även ett beräknad värde för partikulärt aluminium ($\text{Al}_{\text{part}} = \text{Al}(\text{OH})_3$). Vid skapandet av modellen (Sjöstedt et al. 2010) anpassades pH och till viss del Ali_{MOD} för att ta fram en jämviktsmodell där både pH och Ali kan beräknas utifrån samma indata. Modellen kalibrerades genom att antalet karboxylgrupper ($-\text{COO}^-$) per gram organiskt kol varierades och dessutom förändrades bindning av järn till humus gentemot tidigare konstanter i modellen. Prover med fyllda symboler är sådana där modellen inte prediktera förekomst av $\text{Al}(\text{OH})_3$ medan prover som inte är ifyllda (○) är sådana där $\text{Al}(\text{OH})_3$ bör finnas enligt modellen.

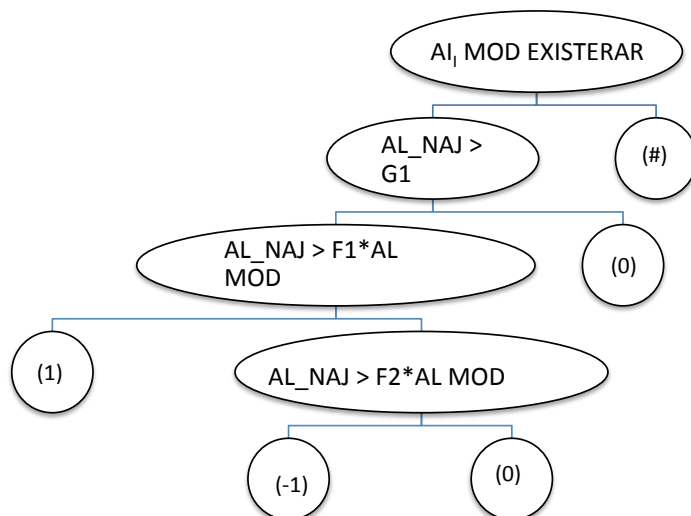
Avvikelser mellan de uppmätta och modellerade värden

För att analysera orsaker till skillnader mellan analyserade och modellerade Ali-värden indelades avvikelserna i olika grupper baserat på både halten Ali och storleken på differensen. För öring uppträder fysiologiska effekter och viss dödlighet från 20 ppb och en markant ökad dödlighet över 50 ppb Ali identifierats (Andrén och Rydin, 2012) och för två bottenfaunaarter var vattnen toxiska redan vid 15-20 ppb Ali (Andrén och Eriksson Wiklund 2013). Analysen av Ali har en rapporteringsgräns vid 3 ppb. Värden som är runt tre gånger högre (10 ppb) visar att Ali förekommer och räknas som tillförlitliga. Vi valde här att prioritera proverna där tröskelvärden av 30 ppb respektive 10 ppb överskrids.

- I första omgången identifieras höga uppmätta Ali värden ($> 1 \mu\text{M} \approx 30 \text{ ppb}$ och modellvärden (Ali_{MOD}) avvika med mer än 30% ("1" Ali_{MOD} $> 1.3 \text{ Ali}$) eller som ligger minst 30% under de modellerade värden (-1 Ali_{MOD} $< 0.769 * \text{Ali}$). Prover som klassas i grupp "1" anses vara de mest kritiska eftersom modellen inte lyckas beräkna höga halter av labilt monomert aluminium.
- I den andra omgången identifieras höga uppmätta Ali värden ($> 1 \mu\text{M} \approx 10 \text{ ppb}$ och modellvärden (Ali_{MOD}) avvika med mer än 50% ("1" Ali_{MOD} $> 1.5 * \text{Ali}$) eller som ligger minst 50% under de modellerade värden (-1 Ali_{MOD} $< 0.67 * \text{Ali}$). Analysen av avvikelser mellan de uppmätta och modellerade värden beskrivs schematiskt i Figur 6.

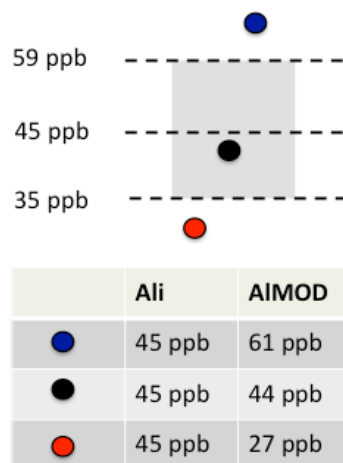
Proverna med uppmätta värden över G1 och som modellerades minst F1 (antingen 1.3 eller 1.5) gånger för lågt klassas som 1, proverna som klassades minst F2 (antingen 0.67 eller 0.5) gånger för högt klassas som -1 alla andra prover klassas som 0 om de modellerades annars

klassas de som # (inget värde). Detta gjordes i två omgångar i första med $G1 = 1$, $F1 = 1.3$ och $F2 = 0.769$ samt i andra för $G2 = 0.3$, $F1 = 1.5$ och $F2 = 0.67$.



Figur 6: Logiskt flödesschema för analys av systematiska skillnader mellan uppmätt Ali (Ali_NAJ) och AliMOD. Om proverna var modellerade och de uppmätta värden låg över ett gränsvärde $G1$ samt att de uppmätta värden var minst $F1$ gånger högre än de modellerade så klassas de som "1" etc.

Prover som modelleras för högt enligt detta schema färgades lila medan prover som modelleras för lågt färgades rött. Alla andra prover färgades svart (Figur 7).



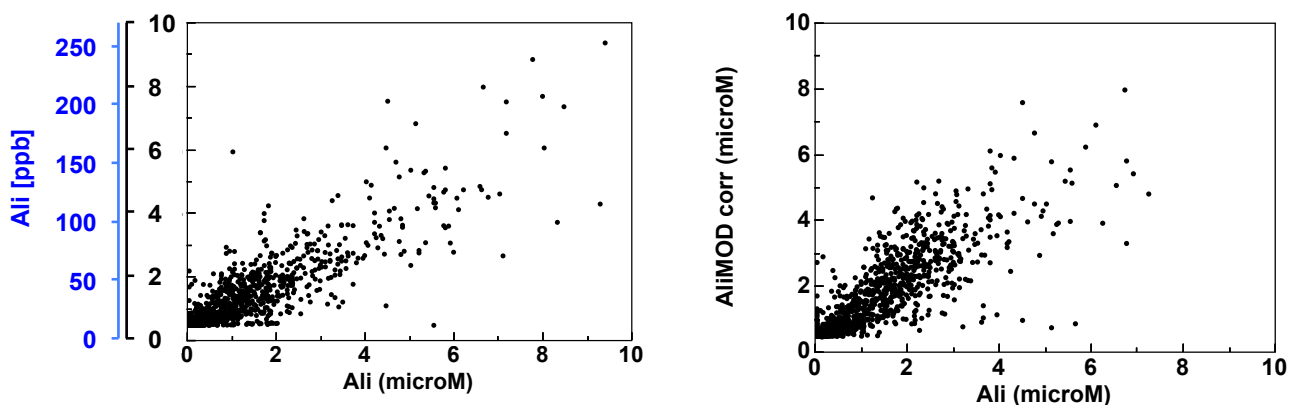
Figur 7: Exempel på färgkodning (lila, svart och rött) för tre prover som ha ett uppmätt värde för Ali av 45ppb men där modellering visar antingen 27, 44 eller 61 ppb ($F1 = 1.3$, $F2 = 0.769$ och $G1 = 30$ ppb)

Resultat och diskussion

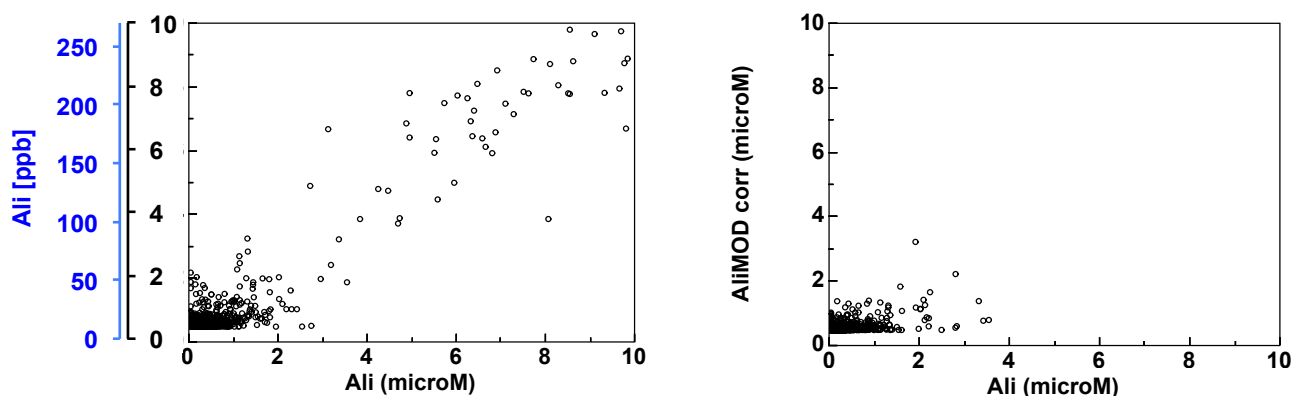
Resultat och diskussion är uppdelat i fem olika avsnitt. I första delen ("Jämförelse mellan uppmätt och modellerat Ali") presenteras jämförelsen av modellerade (Ali_{MOD}) och uppmätta värden (Ali). Därefter följer ett kapitel ("Analys av drivvariabler för förekomst av Ali") om vilka drivvariabler som kan användas för att skilja åt de olika Ali klasserna från tabell 4 åt. I kapitel "förekomst av Ali" presenteras hur TOC, pH och fluorid kan påverka förekomst av Ali. Kapitel "förekomst av Al_{tot} " beskriver vilka enkla samband mellan Al_{tot} och färg (abs_F) och pH som kan användas för att skatta Al_{tot} om mätvärden saknas. I sista kapitel "modellering av sjötyper" presenteras hur jämviktsmodellen kan användas för att beskriva olika typer av sjöar och hur enkla grafiska metoder kan användas för att skatta förekomst av Ali utifrån endast färg (abs_F), pH och antaganden om fluorid i vatten.

Jämförelse mellan uppmätt och modellerat Ali

Överensstämmelsen mellan modellerade och uppmätta värden är relativt gott (Figur 8 och Figur 9). Sambandet mellan Ali och Ali_{MOD} utvärderades med linjär regression; för sjöar Ali var sambandet något bättre ($r^2 = 0.90$) jämfört med vattendragen ($r^2 = 0.63$). Regressionsanalysen kördes även för olika grupper av proverna (kalkade, referenser och kalkavslut samt prover som ej hade partikulärt Al enligt modellen). Referensvatten hade som grupp något högre korrelation än de övriga grupperna (Tabell 7 och Tabell 8 i appendix). Ekvationerna som beskriver hur Ali korrelerar med Ali_{MOD} skiljer sig bara något från de som publicerades tidigare av Sjöstedt et al. (2010).



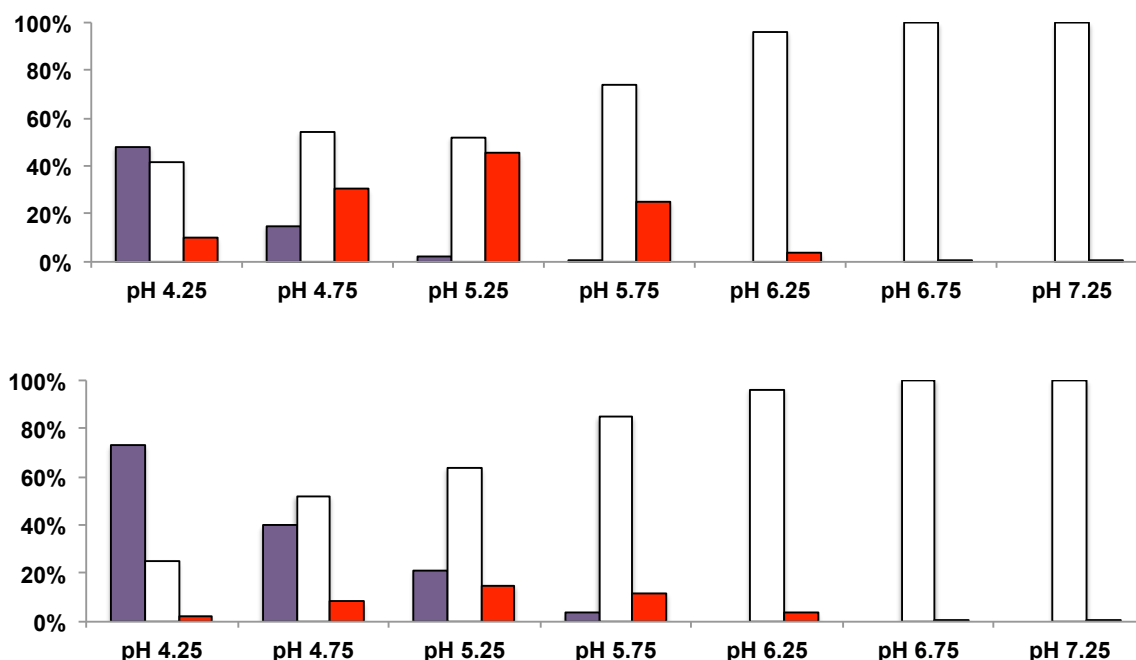
Figur 8: Jämförelse mellan uppmätt Ali och modellerat Ali_{MOD} för sjöar (till vänster) och vattendrag (till höger) för alla tillgängliga prover där det inte finns $Al(OH)_3$ enligt Visual Minteq. Den blå skalan jämför enheterna mikromolar (μM) och mikrogram ($ppb = \mu g/l$).



Figur 9: Jämförelse mellan uppmätt Ali och modellerat AliMOD för sjöar (till vänster) och vattendrag (till höger) för alla tillgängliga prover där det finns $\text{Al}(\text{OH})_3$ enligt Visual Minteq (¢).

Skillnader fördelade i pH-klasser

I denna del rapporteras resultaten översiktligt i form av diagram med färgkodningarna. De vita staplarna står för proverna som faller i klass 0 (skattning inom de angivna felmarginalerna), de röda för klass 1 (Ali underskattas mer än de angivna marginalerna) och de violetta för klass -1 (Ali överskattas mer än de angivna marginalerna). Skillnaderna i uppmätt och modellerat Ali ($\Delta\text{Ali} = \text{Ali} - \text{Ali}_{\text{MODcorr}}$) är uppförda som funktion av pH klass för vattendragen (Figur 9). Resultat för sjöarna redovisas i appendixet.



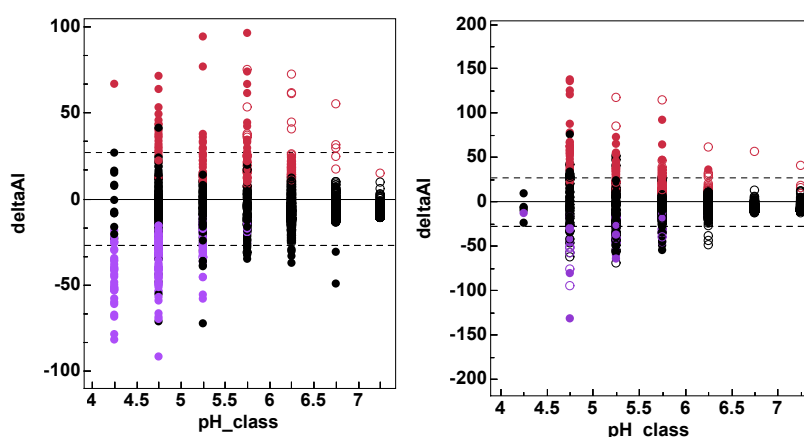
Figur 10: Förekomst av proverna i klasserna 0, 1 och -1 för datasetet "referens" för vattendragen före (ovan) och efter korrigeringen (nedan). Samma typ av figur finns även för sjöar i appendix (Figur 28).

Korrektionen av modellens resultat (Ali_{MOD} respektive $Ali_{MODcorr}$ enligt ekvation 1) ger en stor minskning av ”kritiska” prover (röd) över hela pH området (jämför övre respektive nedre delen av Figur 10). För pH-klass 5.25 (pH 5.0 – 5.5) ligger mindre än 15% av proverna i den ”kritiska” gruppen med grovt underskattade Ali värden. Av de 32 prover som ligger i pH-klass 5.25 kommer 22 från Lillån-Bosgårdsån. Av de 54 prover som ligger i pH-klass 5.75 togs 38 i bäckarna Laxbäcken (8), Lillån-Bosgårdsån (4), Lillån-E4 (4), Skuggälven Ångarna (9), Sörjabäcken-Lillån (5) och Örvallbäcken 4241 (5) samt Örvallbäcken 4250 (3). För pH-klassen 5.75 (pH 5.5-6.0) och över däremot ligger minst 85% av alla värden inom 30% av det uppmätta värdet.

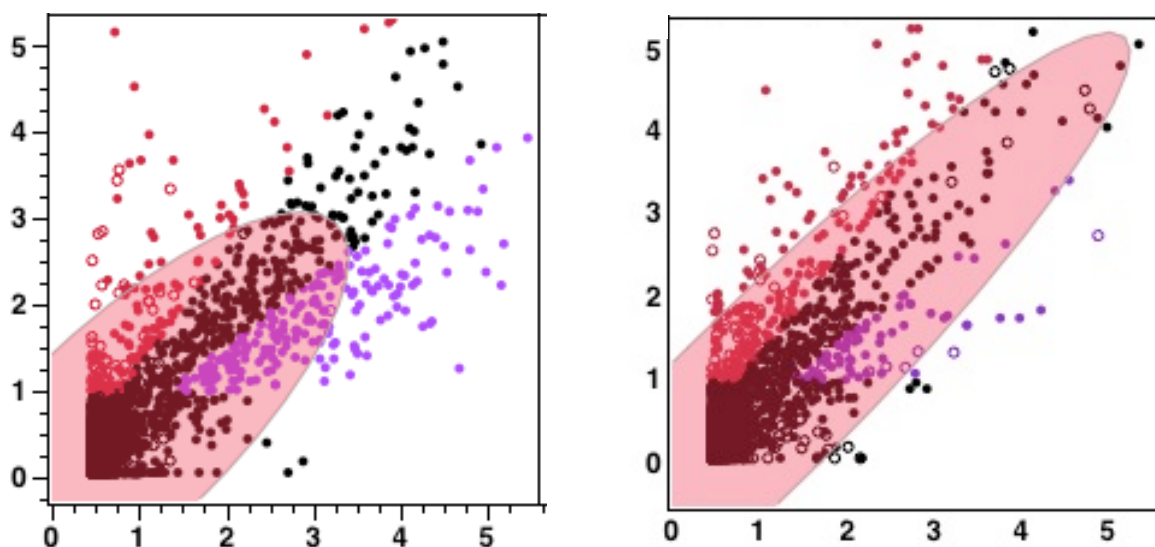
I pH-klassen 5.25 finns det nästan lika många prover som under predikteras (15%) som det över predikteras (21%). Detta kan möjligen bero på en högre andel slumpvisa eller systematiska fel. I detta intervall är pH buffring svag och små förändringar i pH värdet kan leda till större skillnader i både uppmätt och modellerat Ali. För att kunna undersöka detta vidare så borde pH mätas på samma dag som Ali analysen utförs. Vid lägre pH (pH<5) har den korregerade modellen dock en tydlig tendens att överskatta Ali, i pH-klassen 4.75 ligger 40 % av de modellerade värdena över de uppmätta och i den lägsta pH-klassen är det 73%. I dessa sura vatten förekommer dock så höga halter av oorganiskt aluminium att detta inte har en stor betydelse för riskbedömning av Ali. I detta pH område binder fluorid mindre starkt till aluminium. Möjligen är bindningen av aluminium till DOC starkare än vad modellen predikterar i nuläget.

Systematiska skillnader

De systematiska avvikelserna framträder tydlig i en del pH-klasser för vattendragen medan det för sjöarna finns nästan lika många avvikelser åt både hållen och felen ökar med ökande halt Ali. Avvikelseerna redovisas färgkodade enligt Figur 10 och normaliserade per pH-klass (enligt Tabell 4) för sjöar och vattendrag.



Figur 11: Absoluta avvikelser mellan uppmätt och korregerat modellerat Al_i i datasetet vattendrag (till vänster) och sjöar (till höger) som funktion av pH_{klass} . Kodningen enligt schema 2 där de röda punkter indikerar datapunkter där modellen underskatta Al_i ($\Delta Al = Ali - Ali_{MOD}$ [ppb]). De streckade linjerna anger avvikelserna från noll med 30 ppb.



Figur 12: Jämförelse mellan de uppmätta Ali (Ali_{NAJ} , $[\mu M]$) och de korrigerade modellerade värden ($Ali_{MOD} (corr)$) för alla prover i datasetet vattendrag (till vänster) enligt Spearmans rho (0.59) och för sjöar (till höger) enligt Spearmans rho (0.68) .

De bästa anpassningar för sjöar är inom programmen ”Refintensiv” och ”Kalkavslut” där upp till 84% av variationen kan förklaras (Tabell 5). Förklaringsgraden för vattendragen är sämre än för sjöarna dock förklaras 75% av variationen programmet ”Refintensiv”. Sjöproverna har möjligen kunnat stabilisera sig medan vattendragen är mera dynamiska system där pH värden kan vara mera ostabila och komplexbildningen fortgående.

Tabell 5: Sammanfattning av resultat från korrelationsanalyser för de olika dataseten. Rankkorrelation enligt Spearman (rho) samt linjär korrelation enligt Pearson (r^2).

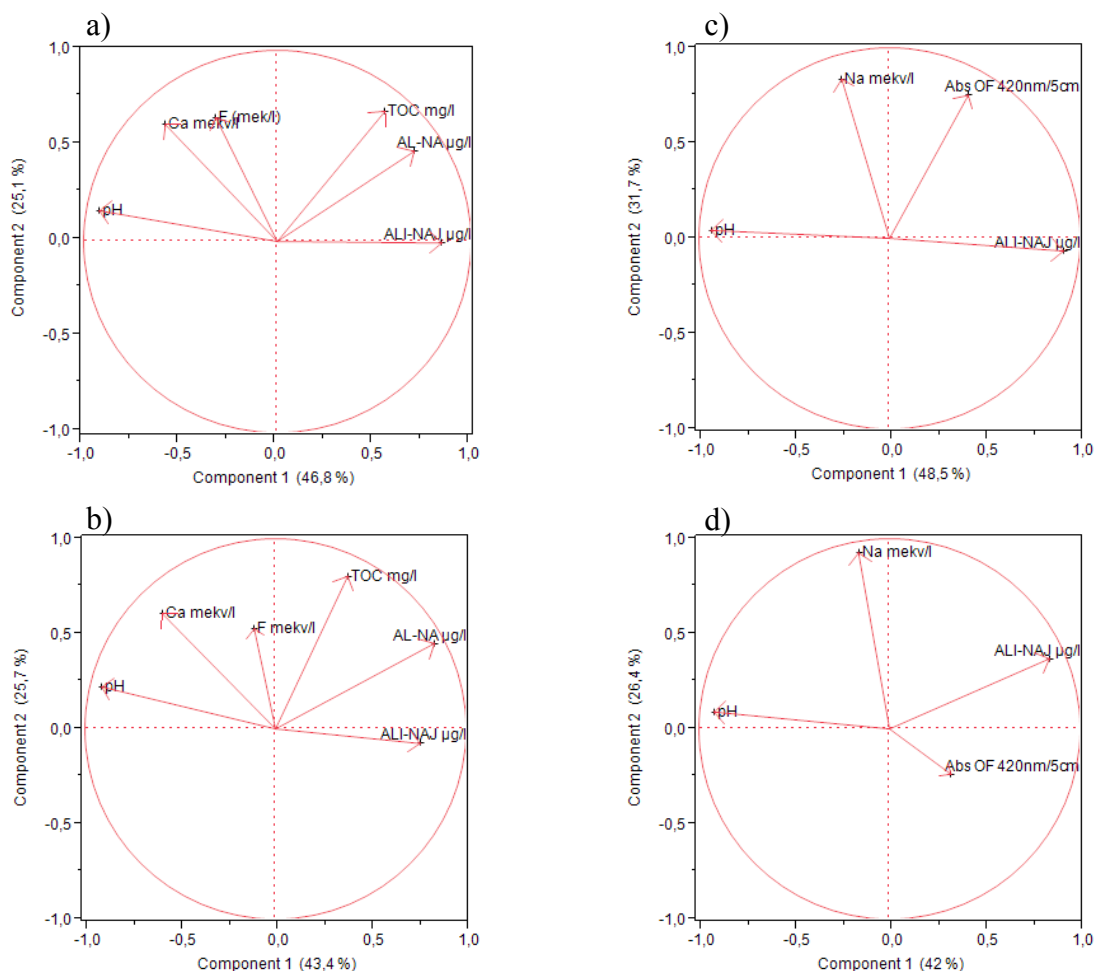
Program	Typ	Spearmans rho	r^2
Refintensiv	vattendrag	0.75	0.79*
Kalkavslut	vattendrag	0.61	0.44
Kalkintensiv	vattendrag	0.38	0.42
Refintensiv	sjöar	0.84	0.91
Kalkavslut	sjöar	0.84	0.72
Kalkintensiv	sjöar	0.19	0.26

*Ett värde uteslöts.

Analys av drivvariabler för förekomst av Ali

Koppling till vattenkvaliteten

De variabler som har stark koppling till Ali (essentiella för modellering) illustreras med en PCA analys där variabeluppsättningen stegvis reducerats (principal komponent analys, Figur 15 a, b). Därutöver visas PCA på ett minimalt variabel-set som visar att man kan få ut information även om begränsade analysresultat finns tillgängliga; pH, natrium (Na) samt ofiltrerad absorbans vid 420 nm (Abs OF). Liknande positioner av vektorerna i diagrammen visar att Abs OF kan ses spegla provets innehåll av organiskt kol (TOC), Na ligger nära Ca och F medan pH alltså står för surhet (Figur 15 c, d). I figurerna är längden av vektor ett mått för vikten av variablerna och riktningen visar samband med övriga variabler. Detta öppnar möjligheten att kunna skatta historiska Ali med en minimal analysuppsättning (t.ex. Na som ersättning för Ca och F och Abs OF för TOC och Al) alternativt välja ut i vilka vatten prover för Al-fraktionering bör tas. Värt att notera är att förklaringsgraden (andel förklarad variation per komponent, %) är något större för vattendragen än sjöarna.



Figur 13: PCA-plottar med rekommenderad uppsättning variabler för modellering av Ali (tv) och eventuell möjlig uppsättning för att uppskatta Ali (th), vattendrag överst och sjöar nederst.

Omgivningens påverkan

Variabler som beskriver omgivningen såsom andel av olika jordarter, markanvändning eller typ av skog visade sig redan i enklare korrelationsanalys ha betydligt svagare inverkan ($r^2 < 0.2$) än vattenkvaliteten ($r^2 < 0.8$) och även så i PCA (se Figur 40 i appendix). De variabler som hade störst inverkan på halten Ali i vattendragen rör samtliga andelen skog (total skogsyta, barrskog, hygge/ungskog, medelåldersskog) men även andelen sankmark, torv respektive isälvsediment påverkade Ali.

Även för sjöarna var andelen skog av stor vikt för halten Ali även trots att det fanns mindre information om avrinningsområdenas egenskaper.

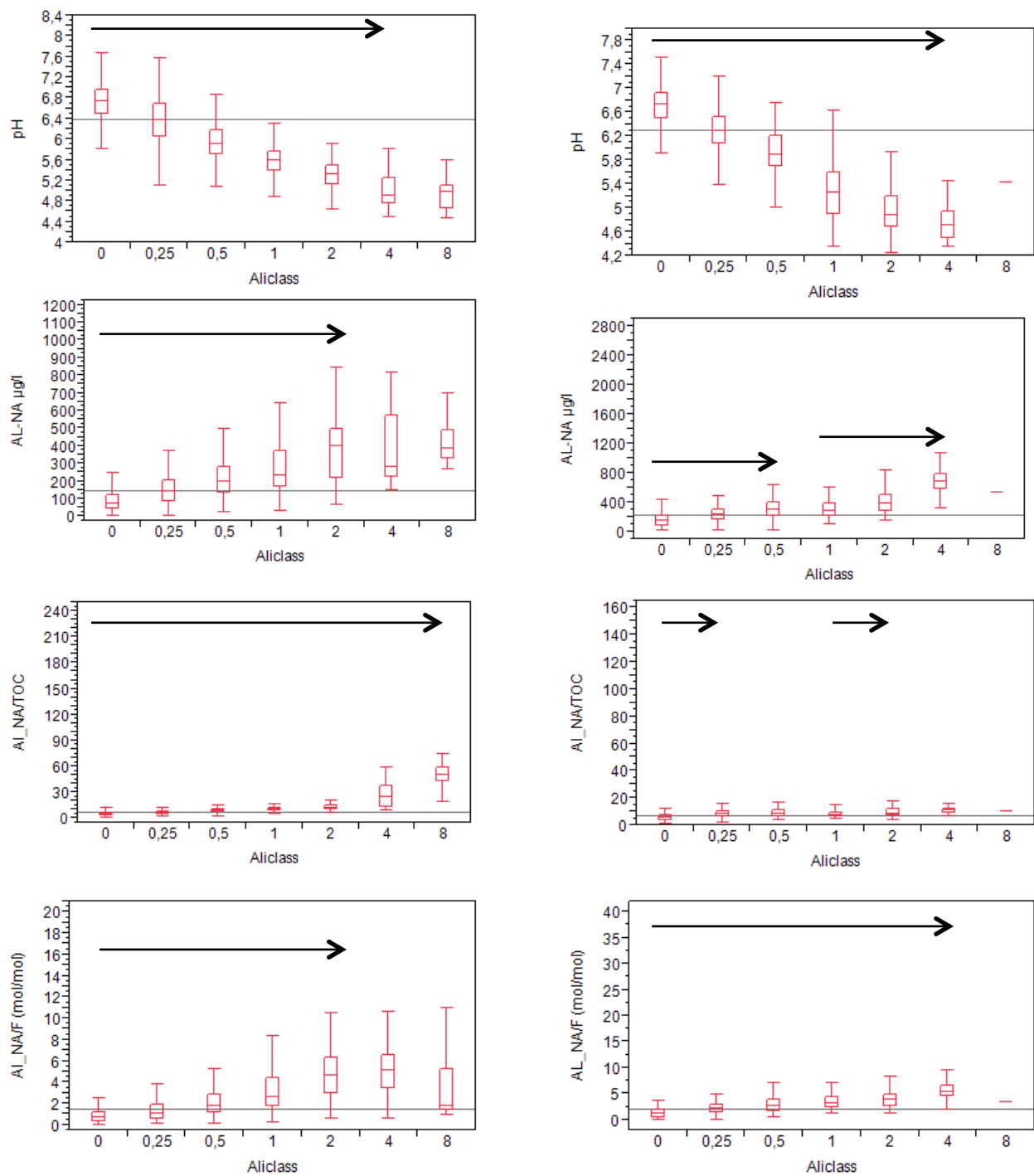
Vattenkvaliteten då kritiska gränser överskrids

För att finna vid vilka förhållanden då risk finns för att halten Ali går över de nivåer där biologin blir påverkad (> 30 ppb) så användes ANOVA med Tukeys test för de olika Ali-klasserna. Resultaten redovisas i boxplottar (Figur 16) där pilar indikerar vilka klasser som är signifikant separerade.

För sjöarna gav kvoten AL_NA/TOC möjlighet att skilja samtliga Ali-klasser åt medan pH kunde separera klasserna med under $8 \mu\text{M}$ (ca 240 ppb) och AL_NA samt AL_NA/F klarade av att separera klasser under $4 \mu\text{M}$ (ca 120 ppb).

För vattendragen hade F en större inverkan och för dessa data kunde både pH och AL_NA/F särskilja klasserna upp till 8 mM medan både AL_NA och AL_NA/TOC hade betydligt sämre åtskillnad mellan klasserna.

Den viktiga $1 \mu\text{M}$ (ca 30 ppb) nivån nås för både sjöar och vattendrag när pH går under 6 och det finns nära $300 \mu\text{g AL_NA/l}$. I sjöarna är denna gräns starkt kopplad till halten organiskt material uttryckt som kvoten AL_NA/TOC som då är över 10. Samtidigt som det i vattendragen finns en starkare koppling till mängden fluorid uttryckt som AL_NA/F som då är över 3.8.



Figur 14: Signifikant skilda Ali-klasser utifrån pH, Ali samt kvoterna Altot/TOC och Altot/F: sjöar till vänster och vattendrag till höger. Pilar indikerar vilka klasser som kan särskiljas med respektive variabel.

Förekomst av Ali

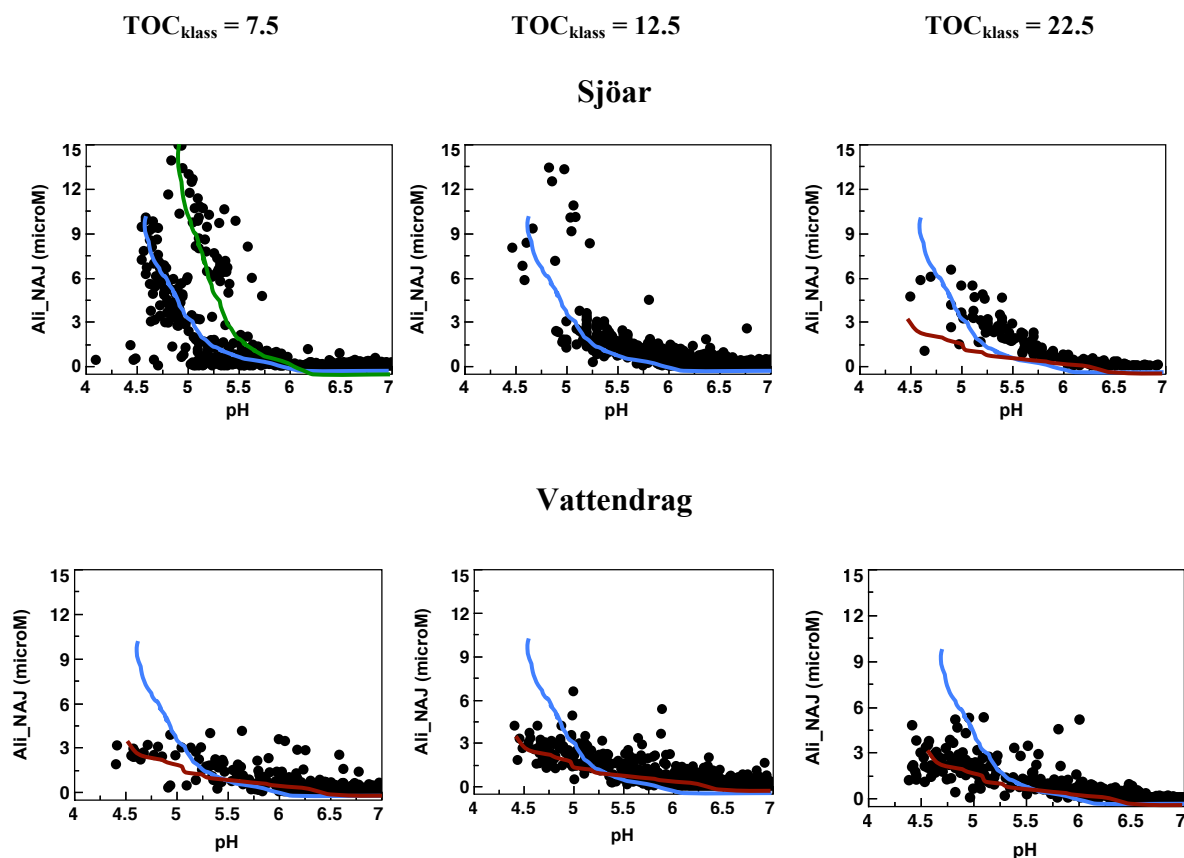
Detta kapitel är uppdelat i fyra olika delar. I första delen ("Förekomst av Ali gentemot TOC och pH") presenteras hur Ali ökar som funktion av pH och TOC samt hur sjöar och vattendrag skiljer sig. Därefter följer ett kapitel ("Påverkan av alkalinitet") som föreslår ett kritiskt gränsvärde för alkalinitet ($< 0.025 \text{ mekv/L}$) där höga Ali kan förekomma. I kapitel "Jämförelse mellan påverkan av pH och alkalinitet" dokumenteras att detta kritiska gränsvärde för alkalinitet är ett mycket bättre kriterium för förekomst av höga Ali värden än ett kritiskt gränsvärde för pH värde (5.6). I sista kapitel "Andel fluoridkomplex vid olika pH" beskrivs den stora betydelsen av höga fluoridhalter ($> 0.25 \text{ ppm}$) för förekomst för Ali i vatten.

Förekomst av Ali gentemot TOC och pH

Sex olika klasser av data, tre för varje typ, valdes för att tydliggöra tre viktiga observationer.

- a) sjöar med låga eller måttliga humushalter ($\text{TOC} < 15$) har en tydlig tendens för ökande Ali (blåa och gröna kurvan) vid låga pH värden ($\text{pH} < 5$).
- b) vattendragen en mycket lägre tendens till ökande Ali vid sjunkande pH (bruna kurvan)
- c) I vissa sjöar är ökningen brantare än i resten av datasetet.

I riktigt sura förhållanden i sjöar styrs förekomst av Ali av pH och en fastfas, möjligen gibbsit. I vattendragen däremot verkar förekomst av Ali avvika från detta mönster (bruna linjerna). En mera utförlig beskrivning av data finns i appendix.



Figur 15: Koncentration av Ali som funktion av pH för tre utvalda TOC klasser för sjöar och vattendrag. De färgade kurvorna (grön, blå och brun) beskriver de ungefärliga empiriska sambanden mellan pH och Ali. Ali öka med sjunkande pH. Den gröna kurvan är brantast, följd av den blå medan den bruna är relativt flak.

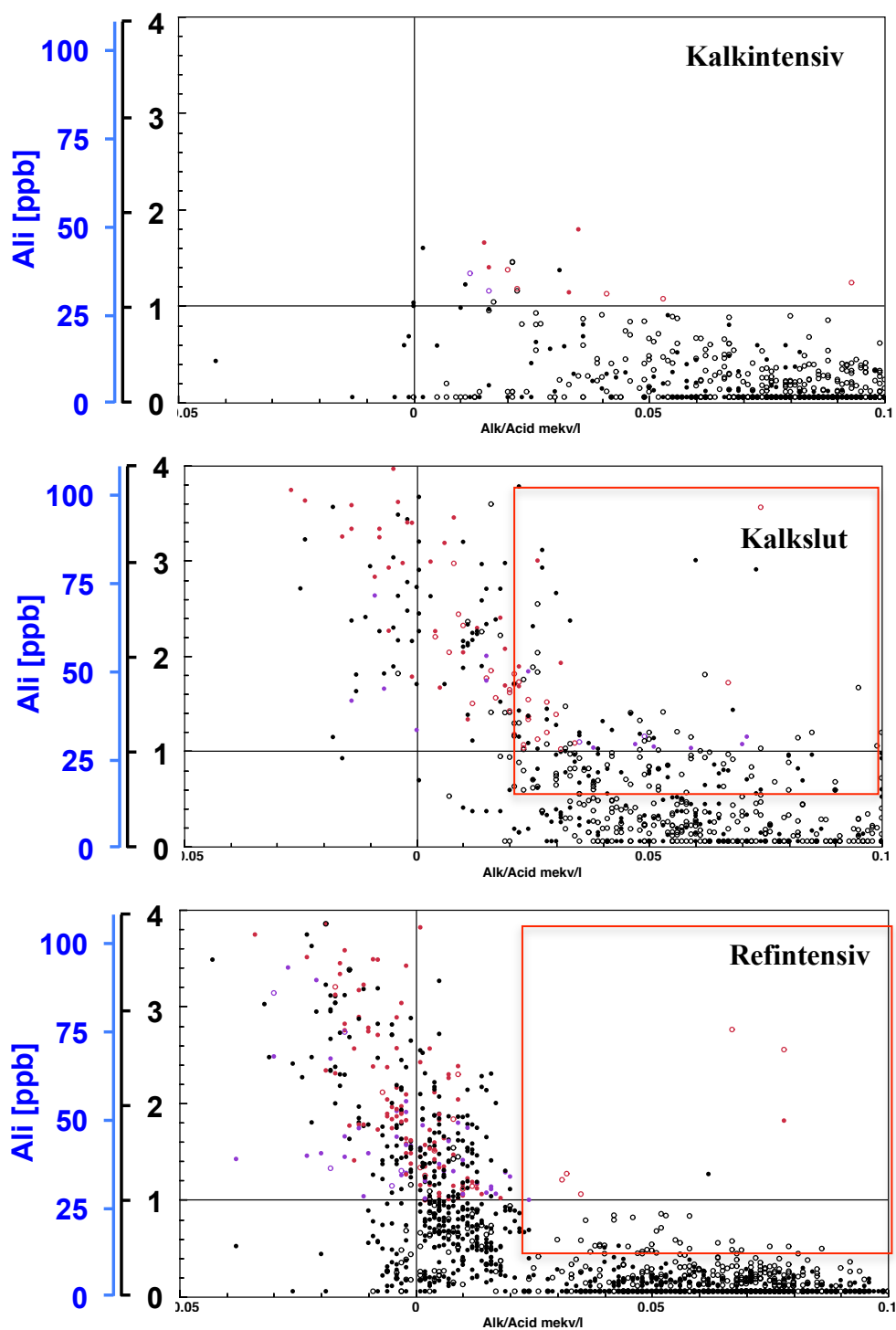
Påverkan av alkalinitet

Alkalinitet är ett mått på provets buffringsförmåga och är sammankopplat med vattnets surhet som inkluderar både bikarbonat och humusämnen och bestäms genom titrering med lut eller syra till pH 5.6. För en del prover bestämdes ej aciditet (negativ alkalinitet) därför uteslöts dessa prover i utvärderingen som beskrivs i detta kapitel.

Det finns en tydlig koppling mellan förekomst av Ali och alkalinitet. Höga Ali värden uppträder när det förekommer aciditet ($\text{Alk} < 0$). Det finns dock även prover med $\text{Ali} > 1 \mu\text{M}$ ($> 30 \text{ ppb}$) som har alkalinitet. De flesta av proverna med alkalinitet över 0.025 mekv/l i delprogrammet "Refintensiv" har mycket låga Ali värden ($< 0.5 \mu\text{M}$, ca. 15ppb) och knappt några prov med $\text{Ali} > 1 \mu\text{M}$. I datasetet "Refintensiv" förekommer det mycket färre prover med Ali över $0.5 \mu\text{M}$ när alkaliniteten är över 0.025 än i programmet kalkslut (antal prover inom de röd markerade områdena i Figur 16).

I programmet "Kalkavslut" ligger Ali systematiskt högre än i programmet "Refintensiv" i prover där samma alkalinitet uppmäts. Medan medianvärden och 90% percentilen för Ali värden med en alkalinitet över 0.025 mekv/l ligger på 6 resp 8 ppb (n = 991) och 2 respektive 9 ppb (n= 1964) i programmen "Refintensiv" och "Kalkintensiv" så ligger median och 90% percentilen för Ali i programmet "Kalkslut" på 2 resp 27 ppb (n= 651). Detta kan delvis bero på att metodiken och endpunkten för alkalinitetsbestämningen i dessa två provgrupper skiljer sig åt. I programmet "Kalkslut" titreras proverna manuellt ner till pH 5.4 medan proverna från "Refintensiv" titreras automatiskt ner till pH 5.6. Skillnaderna i alkalinitet för vattenprover med ca 10 ppm TOC skulle i så fall vara ca 0.005 mM större i programmet "Kalkavslut" jämfört med "Refintensiv". Jämför man hur Ali ändras som funktion av alkalinitet i båda programmen så skiljer de sig runt 0.02 mM, mycket mer vad ett sådant systematiskt fel skulle kunna orsaka.

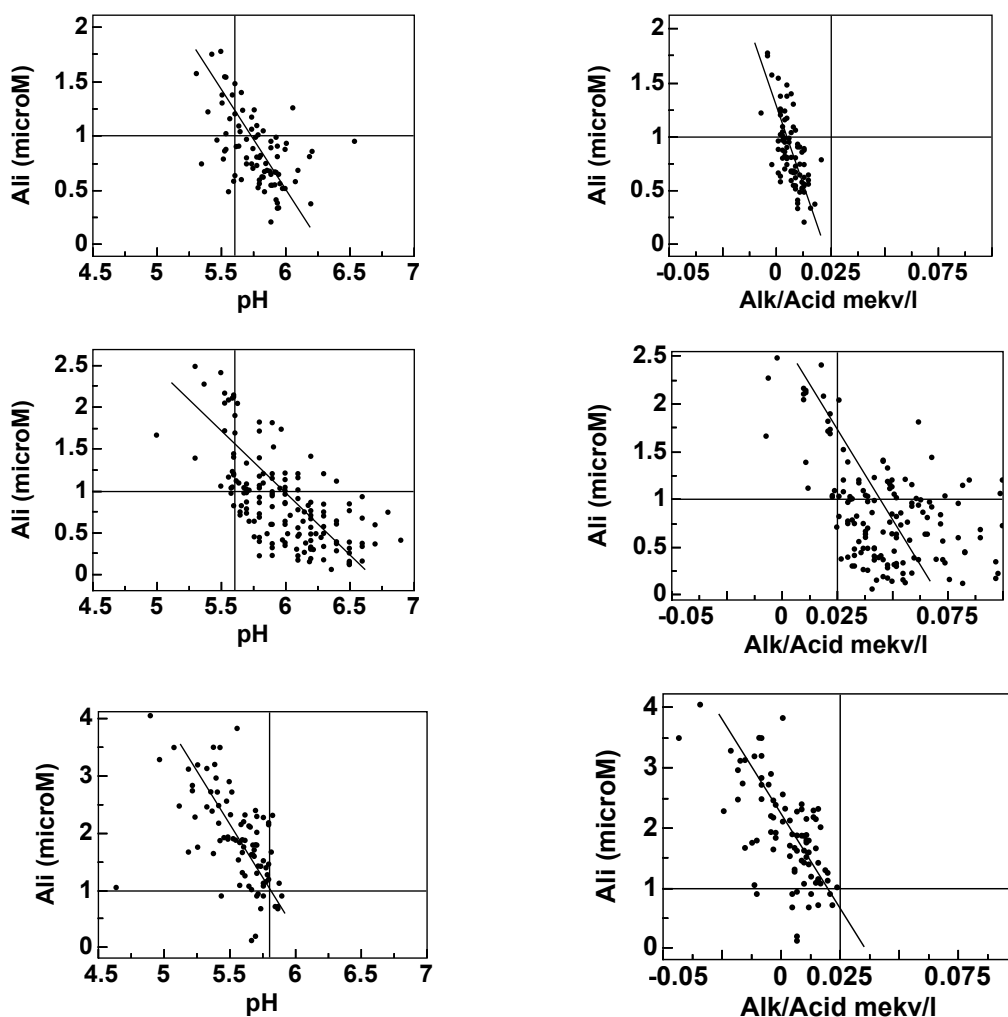
De systematiskt högre halterna av Ali är förmodligen till stor del ett resultat av att sura Al rika vatten kalkas. För de flesta av dessa prover beräknade programmet Visual Minteq dessutom förekomst av partiklar (prover är markerade med vita cirklar). Antingen så är utfällningen av $\text{Al}(\text{OH})_3$ inte fullständig på grund av en långsam kinetik eller så har en del partikulärt aluminium reagerat som Ali.



Figur 16 : Ali som funktion av alkalinitet för sjöar i dataseten "Kalkintensiv" (överst), "Kalkavslut" (mellan) och "Refintensiv" (nederst). De röda fyrkanterna visar på prover med Ali > 0.5 μ M och Alk > 0.025 i programmet "Kalkslut" jämfört med "Refintensiv".

Jämförelse mellan påverkan av pH och alkalinitet

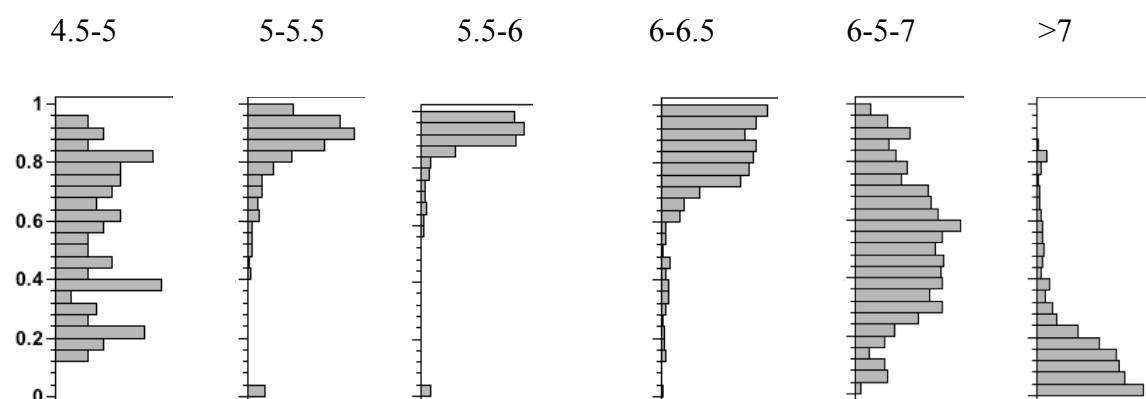
Både pH och alkalinitet är viktiga styrfaktorer för förekomst av Ali. I nedanstående diagram jämförs hur Ali ändrar sig som funktion av pH respektive alkalinitet för tre utvalda sjöar. Ett pH värde över 5.6 (vertikal linje i Figur 17) skiljer prover där Ali ligger under 1 μM . I humösa sjöar (Brunnsjön i Figur 17 längst ner) kan värden över 1 μM även förekommer när pH är över 5.6. I enlighet med Figur 16 så ligger Ali under 1 μM när alkalinitet ligger över 0.025 mM i alla tre system oavsett TOC halt. Det är tydligt att alkalinitet har en skarpare respons på Ali än pH. Eftersom pH värdet påverkas av både av temperatur och även kolsyratryck så är alkalinitet ett säkrare mått för bedömning av förekomst av Ali.



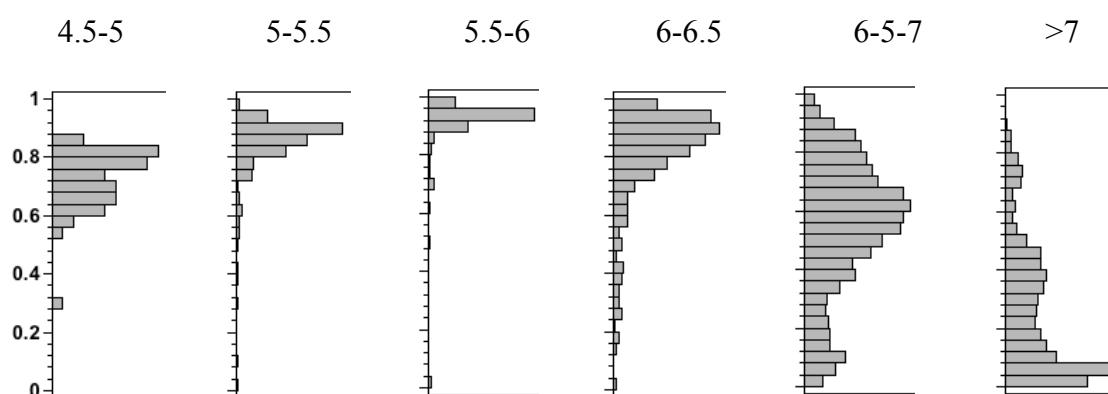
Figur 17: Överst Övre Skärsjön, i mitten Långsjön (Tiveden) och nederst Brunnsjön. De vertikala linjerna anger Ali = 1 μM på y-axen och pH = 5.6 respektive ALK = 0.025 mM på x-axeln. Förutom i Långsjön, där det finns två prover som ligger över 1.5 μM Ali vid Alk/Acid > 0.05, är Ali alltid under 1 μM (26 ppb) när ALK > 0.025 mekv/l. Linjerna antyder trender av Ali som funktion av pH och Alk/Acid. Sambanden med Alk/Acid är alltid brantare än de med pH och ger således en skarpare gräns.

Andel modellberäknad fluoridkomplex vid olika pH

Fluorid är det oorganiska ämne som komplexbinder starkast till Al i naturliga vatten. Fluorid förekommer både naturligt i vatten som vittringsprodukt av apatit eller lermineraler och kan även tillföras episodvis till ytvatten under perioder där nederbörden är starkt påverkad av havssalt men fluorid kan även ha antropogent ursprung. I vatten med låga halter av organiskt kol och $\text{pH} > 5$ så styrs förekomst av oorganiskt aluminium enbart av fluorid. I sura vatten ($\text{pH} 4.5$) förekommer oorganiskt aluminium (Al) mest som Al^{3+} eller $\text{Al}(\text{OH})_n^{3-n+}$ komplex. När pH är mellan 5-6.5 så är nästan all oorganiskt aluminium bundet till fluorid (Figur 21 och 22).



Figur 18: Andel av summan av alla fluoridkomplexen (AlF_2^{2+} och AlF_2^{+}) av summan Al i olika pH klasser för sjöar. Värden nära 1 tyder på en hög andel ALF komplex av Al medan värden nära 0 antyder att andra Al komplex så som Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$ eller $\text{Al}(\text{SO}_4)^{+}$ dominerar.



Figur 19: Andel av fluoridkomplexen (AlF_2^{2+} och AlF_2^{+}) av Al i olika pH klasser för vattendragen.

I sjöarna föreligger det inga enkla samband mellan förekomst av Al och förhållanden av fluorid till Al (se Figur 29 i appendix). Detta förklarar också varför den empiriska modellen som användes i en tidigare rapport (Köhler 2011) inte kan användas i detta stora dataset (jämför Figur 33 och Figur 34 i appendix). Lutningen som beskriver den systematiska

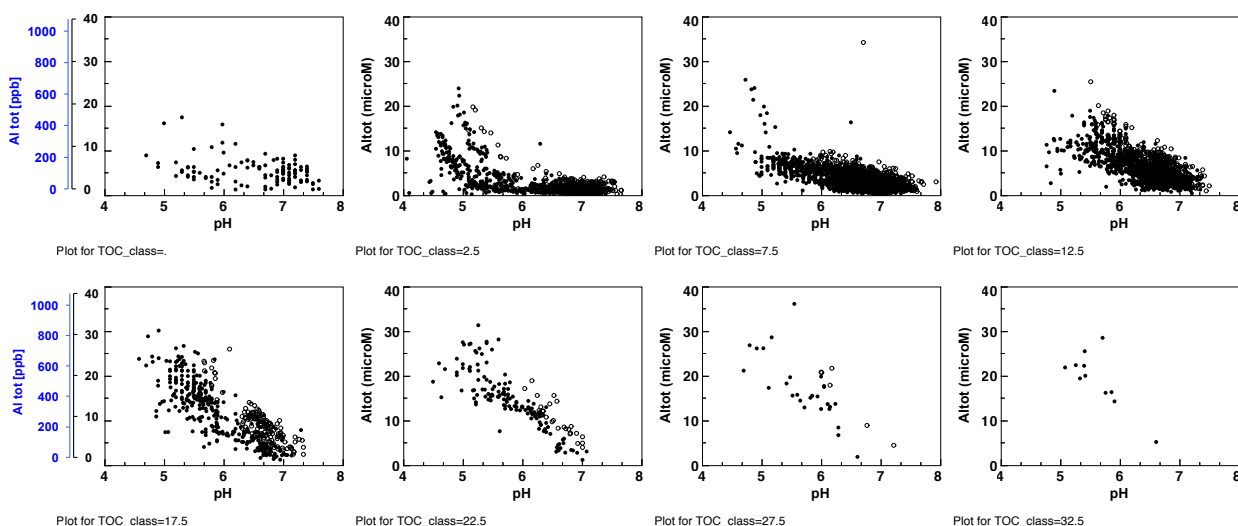
avvikelsen mellan uppmätt och beräknad Al_i ($Al_{i,empir}$) är nära 0.9 för sjöarna och nära 0.6 för vattendragen och att r^2 värden är mycket låga (0.1 – 0.3).

Förekomst av Al_{tot}

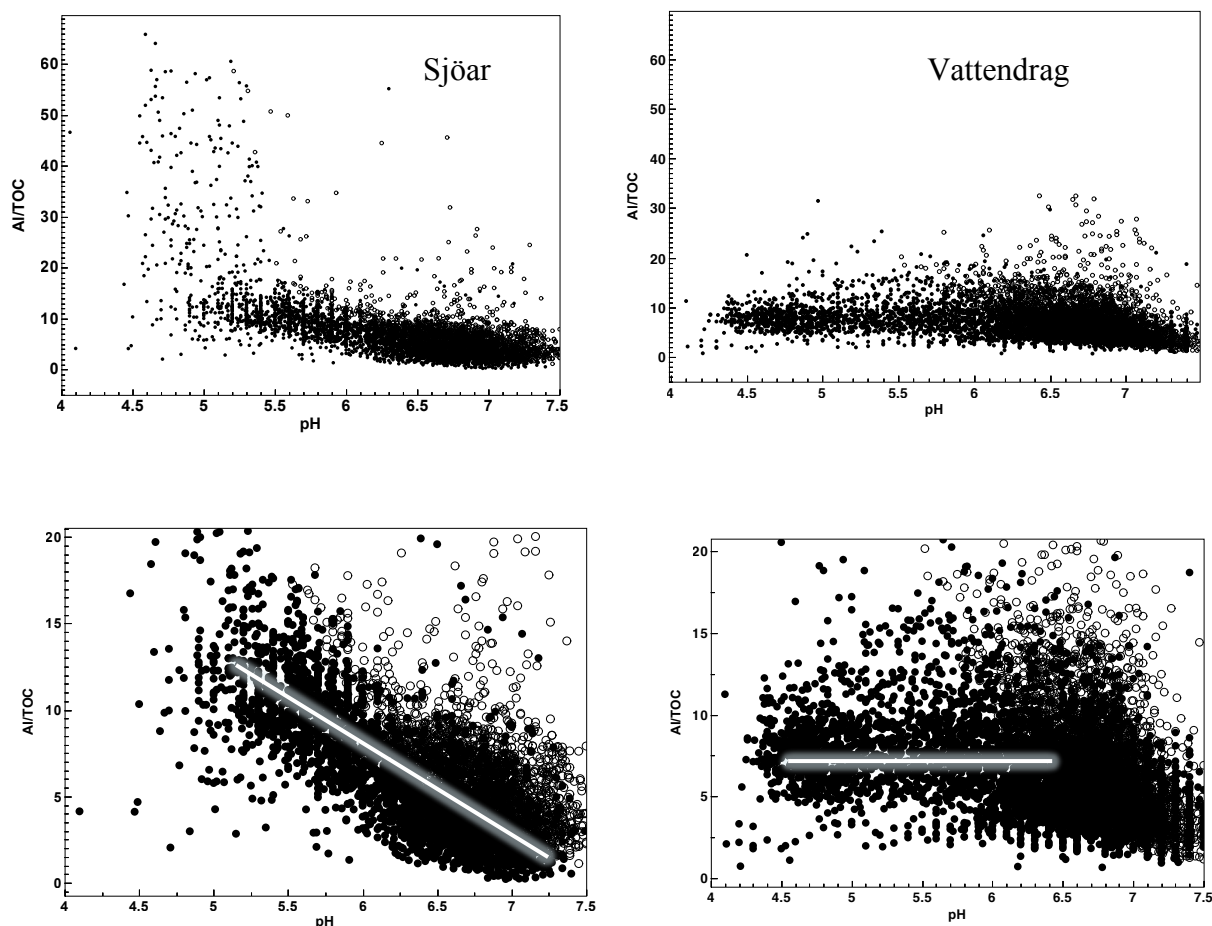
Detta kapitel summerar vilka faktorer som styr förekomst av Al_{tot} . Här diskuteras skillnaderna mellan sjöar och vattendrag. I sjöarna förekommer förmodligen en fast fas $Al(OH)_3$ som styr lösligheten av Al och leda till höga Al_{tot} och Al_i värden i sura vatten ($pH < 5$). I vattendragen är förekomst av Al mycket tydlig kopplad till organiskt kol. Mängd Al per kol är nästan konstant över hela pH området i vattendragen. Resultaten tolkas så att Al i vattendragen transporteras nästan uteslutande med humus i någorlunda fasta förhållanden. För sjöarna gäller detta inte. Mängd Al per kol förändras som funktion av pH . Detta är en följd av att Al kan lösas upp från sjöbottnarna vid låga pH värden.

Al_{tot} som funktion av TOC och pH

De ökande halter av Al_i vid låga pH -värden i sjöarna tyder på en ökad mobilisering av Al genom TOC. Ändringen i mekanismerna och mobiliseringen blir ännu tydligare när man betraktar totalhalterna på samma sätt (Figur 23) som kvoten Al per TOC i Figur 23:



Figur 20: Koncentration av Al_{tot} som funktion av pH för olika TOC klasser i datasetet sjöar. Det finns tydliga samband mellan pH och Al i de olika TOC klasserna.



Figur 21: Förhållandet Al_{tot}/TOC som funktion av pH i sjöarna (till vänster) och vattendragen (till höger) på två olika skalar. Den vita linjen antyder hur Al/TOC ändras som funktion av pH i datasetet "Sjöar" respektive "Vattendrag".

Proverna från Härsvattnet och Lillesjö sticker ut när man plottar Al_{tot}/TOC som funktion av pH för alla dataseten (Figur 21). Eftersom Al_{tot}/TOC ökar med sjunkande pH i datasetet sjöar (till vänster i Figur 21) tyder detta på att organiska syror bidrar mindre till mobilisering av Al_{tot} . Det är känt att Al bindning till TOC försvagas med sjunkande pH. Ökande Al_{tot}/TOC med sjunkande pH tyder därför på en ökad mobilisering av oorganiskt bundet Al i sjöarna. I vattendragen däremot är förhållanden Al_{tot}/TOC nästan oberoende av pH när pH är under 6. Detta tyder på att Al_{tot} mobiliseras nästan bara med TOC och bara till en mycket begränsad utsträckning av pH.

Modellering

Detta kapitel är uppdelat i två olika delar. I första delen ("Modellering av typer av sjöar") presenteras jämförelse från mätvärden och kemiska jämviktsberäkningar av halter oorganiskt aluminium (Al_i) som funktion av pH, fluorid och halten organiskt kol. Resultaten visar att pH, gibbsit, TOC och fluorid styr förekomst av Al_i . Man kan dra slutsatsen att sjöarna står i jämvikt med gibbsit och att högre halter fluorid leder till högre halter Al_i . Därefter följer ett kapitel ("Redogörelse för en möjlig skattning av Al_{tot} och Al_i utifrån pH och abs") som beskriver vilka enkla linjära samband som möjligen kan användas i sura sjöar ($pH < 5.5$) för att skatta totalhalter aluminium (Al_{tot}) från pH och AbsF420.

Modellering av typer av sjöar

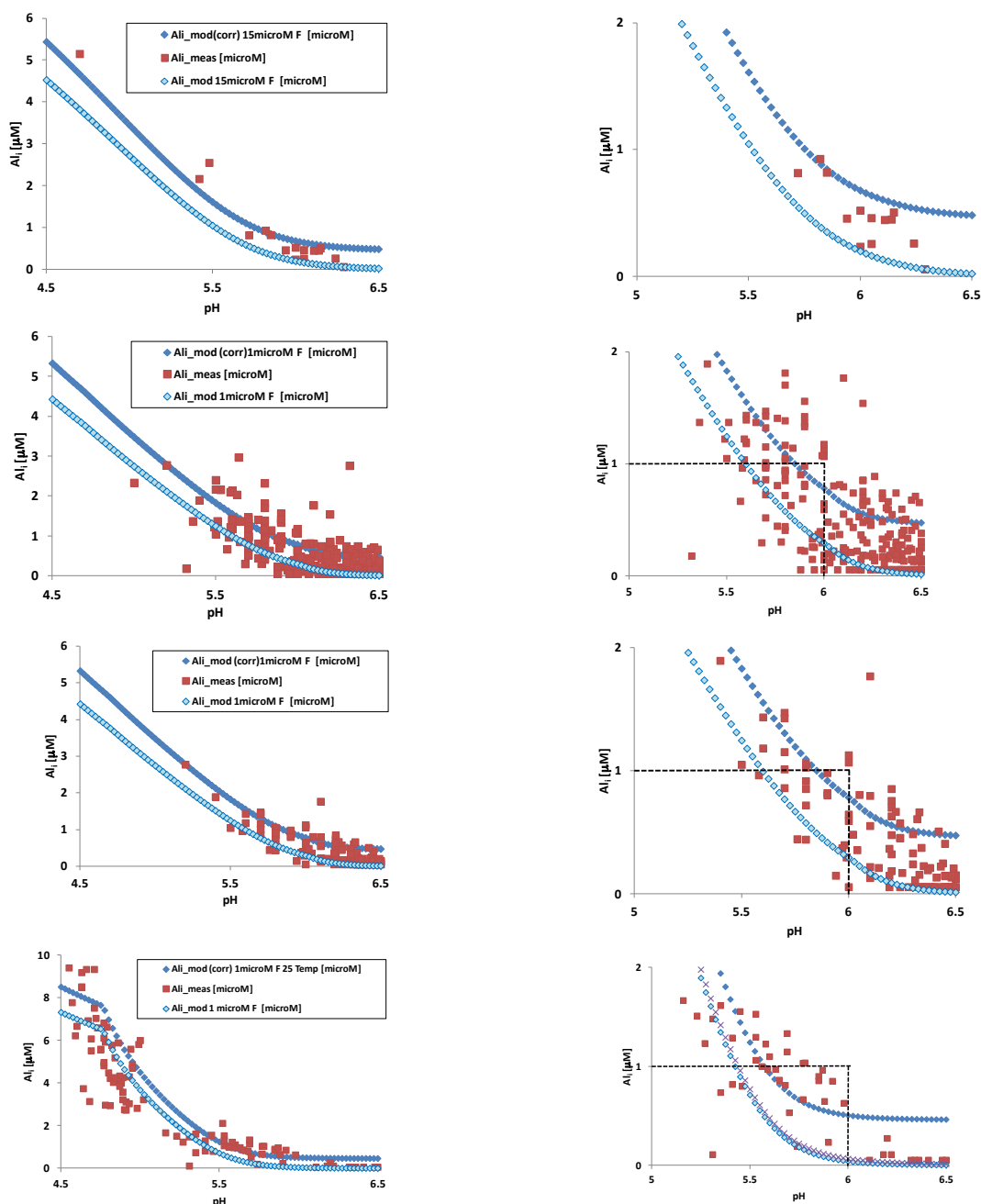
I många vatten finns det inga långa tidsserier för Al_i , TOC och pH. Däremot kan det föreligga värden för absorbans och pH samtidigt som man kan göra en kvalificerad gissning av fluorid (F) från vattenkemidata av närliggande områden (t.e. omdrevssjöar SLU). I sjöarna visade det sig att lösligheten av Al påverkas av en fast fas (t.ex. amorf gibbsit). Denna observation kan användas för att skatta i vilka sjöar höga Al_i värden skulle kunna förekommer med hjälp av den geokemiska jämviktsmodellen om man jämviktar vatten med $Al(OH)_3$. Denna räkneövning gjordes för fyra typer av sjöar. I de nedanstående diagrammen redogörs för avvikelse mellan beräknade värden för Al_i och uppmätta Al_i värden som funktion av pH för fyra olika typer av sjöar (Tabell 5).

Tabell 5: Beskrivning av olika klasser av sjöar. Värdena i för TOC och F anger intervall av värden för faktiska värden som togs från mätprogrammet IKEU sjöarna medan värden i parentes är sådana som användes i modelleringen.

Typ	TOC [ppm]	F [ppm]	Al
I	25-30 (26)	0.13-0.23 (0.18)	styr av gibbsit
II	10-15 (12)	0.056-0.084 (0.09)	styr av gibbsit
III	10-15 (12)	0.063-0.077 (0.09)	styr av gibbsit
IV	0-5 (2.4)	0.021-0.045 (0.09)	styr av gibbsit

Linjerna i Figur 22 redogör de modellberäknade okorrigerade (ljusblå) och enligt ekvation 1 korrigerade (mörkblå) halter Al i de fyra olika typer av sjöar. Punkterna redogör för de faktiskt uppmätta halter Al i sjöarna som faller i respektive klass.

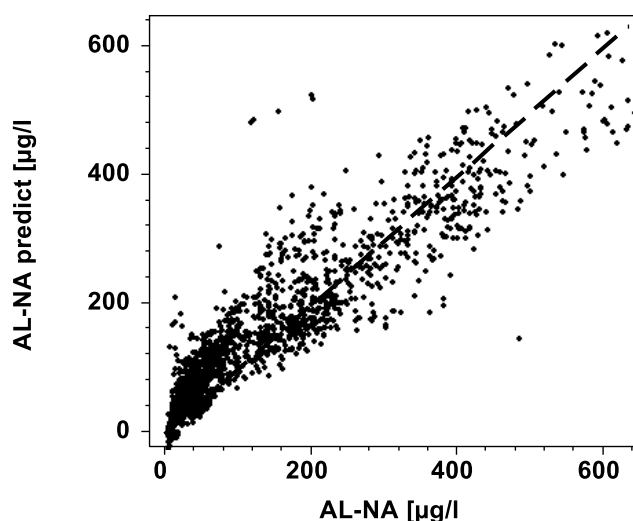
Det framgår tydligt att de fyra olika sjöklasser kan beskrivas av modellen. Förekomsten av Ali som funktion av pH sjöar som tillhör respektive klass (röda kvadrater) ligger nära till eller mellan de okorrigerade eller korrigerade linjerna som beskriver hur Ali beter sig i de fyra olika klasserna. Medelfelet i skattningen ligger runt 0.5 μM (25 ppb). Det framgår även att analytiska värden för fluorid (dvs. variationen av F är mindre) hjälper att förbättra skattningen (de röda kvadraterna i sjötyp III följer de modellerade värden bättre än sjötyp II).



Figur 22: Jämförelse mellan beräknad förekomst av Ali och uppmätt Ali i de fyra olika klasserna (I, II, III och IV neråt i figuren) på två olika skalor (vänster och höger). Linjerna representera de beräknade värden för Ali utifrån de angivna värdena i parentes i **Tabell 5**. Både de beräknade och korrigerade värdena redovisas. Alla modelleringar gäller bara för rumstemperatur. De beräknade värdena för Ali ligger systematiskt högre vid lägre temperaturer.

Redogörelse för en möjlig skattning av Al_{tot} och Al_i utifrån pH och abs

Sambanden ovan (Figur 20) visar att TOC och Al_{tot} samvarierar ungefär till pH underskrider värdet 5.5. Ofta så har inte varken Al_{tot} och TOC analyserats. Under förutsättningen att Abs 420/5cm är ett bra mått på TOC kan man testa om även färg och pH kan ge en indikation på Al_{tot} . Därför undersökte vi om dessa samband även gäller även när man bara har tillgång till pH och färg (Abs 420/5cm) (Figur 26). Eftersom de olika programmen visar olika respons så delades dataseten upp i sjöar, vattendrag och de tre programmen ”Refintensiv”, ”Kalkslut” och ”Kalkintensiv” varvid sex olika dataseten erhöles. För dessa skapades sedan multipla regressionsmodeller med pH och färg (ekvationer 2-7 nedan).



Figur 23: Beräknad Al_{tot} från pH och abs för prover med pH över 5.5 i datasetet sjöar. Olika ekvationer användes för de olika områdena. Prover där partikulärt Al förekommer uteslöts.

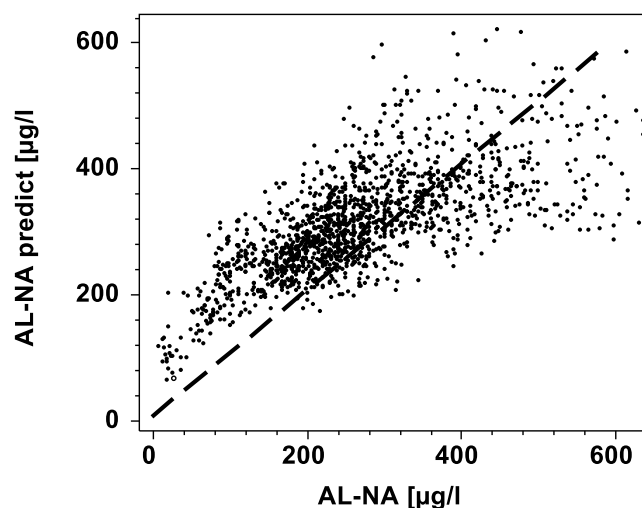
Ekvationerna som kom fram för sjöarna har följande form:

$$Al_{tot} = 1480 - 216 * pH + 420 * Abs \text{ F } 420nm/5cm; \quad R^2 = 0.70 \quad [\text{Kalkslut}] \quad (2)$$

$$Al_{tot} = 540 - 80 * pH + 660 * Abs \text{ F } 420nm/5cm; \quad R^2 = 0.78 \quad [\text{Refintensiv}] \quad (3)$$

$$Al_{tot} = 410 - 54 * pH + 420 * Abs \text{ F } 420nm/5cm; \quad R^2 = 0.64 \quad [\text{Kalkintensiv}] \quad (4)$$

Exempel på beräknade värden anges i appendix. Man ser tydlig att ”Kalkavslut” har högre beräknad Al_{tot} än de två andra programmen.



Figur 24: Beräknad Al_{tot} från pH och abs för prover med pH över 5.5 i datasetet vattendrag. Olika ekvationer användes för de olika områdena. Prover där partikulärt Al förekommer uteslöts.

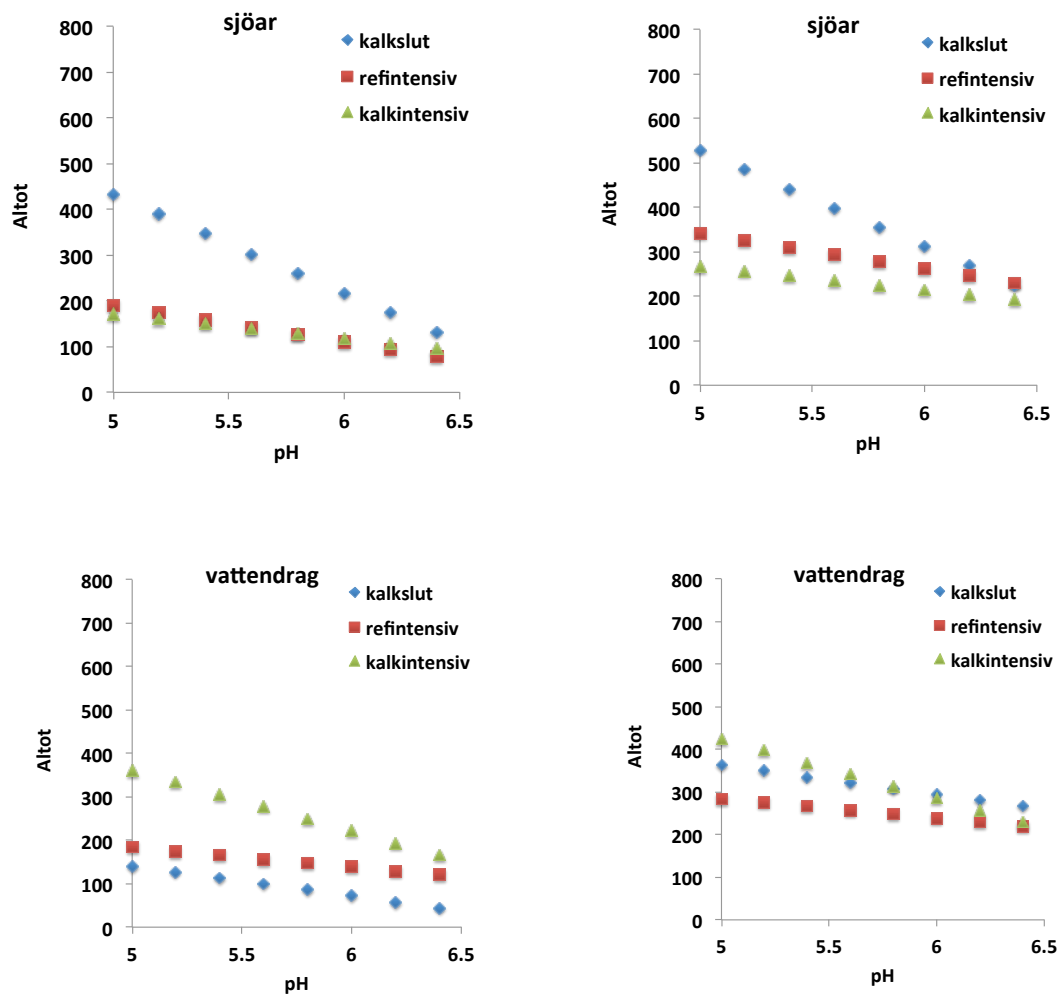
För vattendragen blev dock modellerna mindre bra (lägre R^2) och ekvationerna har följande form:

$$Al_{tot} = 410 - 69 * pH + 974 * Abs\ F\ 420nm/5cm; \quad R^2 = 0.71 \quad [Kalkslut] \quad (5)$$

$$Al_{tot} = 380 - 46 * pH + 440 * Abs\ F\ 420nm/5cm; \quad R^2 = 0.39 \quad [Refintensiv] \quad (6)$$

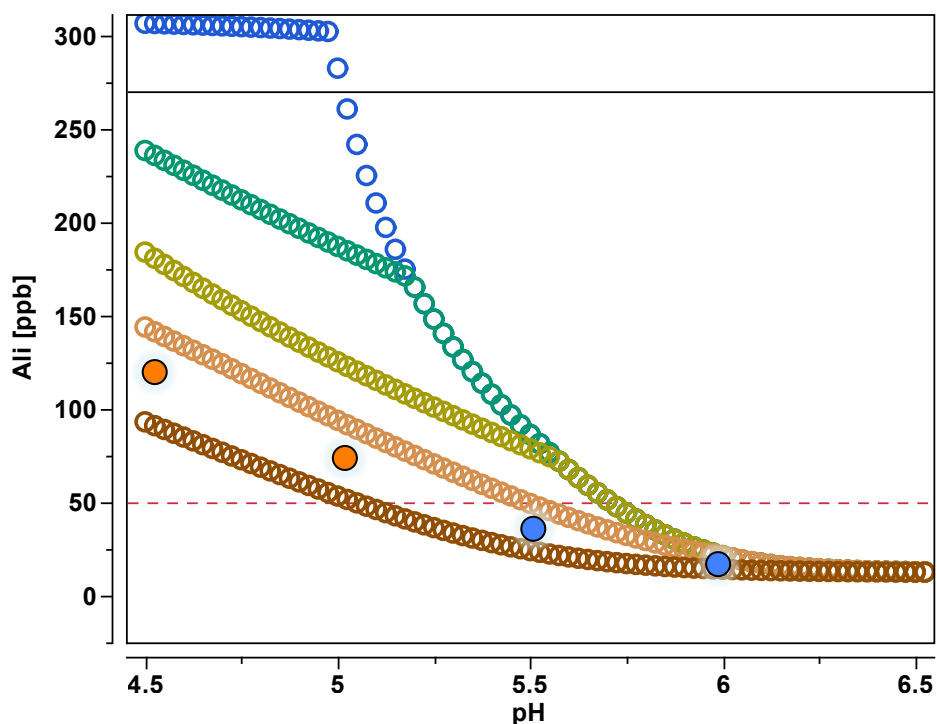
$$Al_{tot} = 1040 - 140 * pH + 280 * Abs\ F\ 420nm/5cm; \quad R^2 = 0.48 \quad [Kalkintensiv] \quad (7)$$

I sjöarna är det rimligt att anta att kemisk jämvikt har nåtts medan reaktionerna i vattendragen kan var kinetisk styrda och ej ännu nått jämvikt. Där spelar förmodligen både flödessituation, avrinningsområdets egenskaper och kalkningsverksamheten in. Ekvationerna kan endast användas för att prioritera analyser eller för att välja ut prover som ska skickas för analys av Al_{tot} eller Al_i . För sjöarna bedöms ekvationerna tillräckligt tillförlitliga för en grov skattning av Al_{tot} som kan avgöra om det ska tas prover för Al_{tot} . I vattendragen är sådana bedömningar för osäkra för att kunna användas med undantag av programmet "Kalkslut".



Figur 25: Nomogram för skattning av halt Al_{tot} som funktion av pH för de tre olika programmen i sjöar (ovan) och vattendrag (nedan) för låg TOC (6ppm till vänster) och hög TOC (17 ppm till höger).

Eftersom modellen visar sig kunna beskriva typer av sjöar med en viss geokemisk sammansättning (Figur 22) så är det möjligt att utföra jämviktsberäkningar för olika förhållanden av TOC och F som funktion av pH. För en känd halt Al_{tot} beräknades förekomst av Ali som funktion av pH och TOC (via abs_F) vid en fast halt fluorid. Detta nomogram kan användas för att skatta halten Ali utgående från TOC och pH om Al_{tot} är känd samt att rimliga antaganden kan göras för halten fluorid.



Figur 26: Nomogram för skattning av Ali (ppb) utifrån enbart färg och pH för en relativ **hög** halt av fluorid av 0.28ppm samt $Al_{tot} = 300\text{ppb}$ i jämvikt med gibbsit. Blå (TOC = 0.1 abs < 0.01), Grön 8 (TOC = 2.4, abs ca 0.02) olivgrön (TOC = 6.0, abs ca. = 0.08) Orange (TOC = 12, abs ca. 0.20) Brun (TOC 30, abs ca. 0.58). Alla värden är redan korrigerade enligt ekvation 1.

Tabell 6: Exempelberäkning (interpolering) av förekomst Ali vid mätt absorbans (Abs420nm/5cm), pH och fluorid = 0.28ppm. För sambanden mellan färg och humus användes följande ekvation $abs_F = -0.047 + 0.0208 \cdot TOC$. För beräkningen av Al_{tot} användes ekvation 4 (Kalkintensiv).

Abs420nm	TOC	pH	Al_{tot} [ppb]	Fluorid [ppm]	$Ali_{(mod)}$ [ppb]	$Ali_{(mod)corr}$ [ppb]	
0.47	25	6	283 = ca 300	0.28	< 10	< 25	●
0.47	25	5.5	310 = ca 300	0.28	< 20	< 40	●
0.31	17	5	269 = ca 300	0.28	60	< 80	●
0.31	17	4.5	296 = ca 300	0.28	100	< 120	●

I en humusrik sjö (TOC 25 ppm och pH över 5.5, brun kurva i Figur 26) ligger Ali alltid under 50 ppb enligt denna skattning medan i en sjö med pH 5 och TOC = 17 ppm (abs ca 0.31) kan det finnas en stor risk att Ali ligger över 50ppb.

Slutsatser:

- Modellverktyget är robust och kan användas för bedömningen av Ali halter. En empirisk funktion för skattning av Ali som framtogs tidigare kan däremot inte användas.
- Fluoridkomplexen dominerar Ali inom pH intervallet 5 till 6.5. Modellering kan förklara den kemiska variationen och särskilt effekter på Ali vid höga fluoridhalter ($> 10 \mu\text{ekv/l} = \text{ca } 0.2 \text{ ppm}$). I områden med låga halter av humus ($\text{TOC} < 5 \text{ mg/l}$) men höga halter av Ali ($> 30 \text{ ppb}$) bör fluorid alltid bestämmas.
- Både alkalinitet och pH kan användas som första mått för risk av höga halter av Ali. En någorlunda skarp gräns mellan höga ($> 30 \text{ ppb}$) och låga ($< 30 \text{ ppb}$) halter av Ali observeras om alkalinitet är under 0.025 mekv/l . En mindre skarp gräns observeras när pH sjunker under pH 5.6.
- I områden med naturlig höga humushalter ($\text{TOC} > 15 \text{ mg/l}$) i kombination med naturlig låga pH ($\text{pH} < 5.5$) kan även extra höga Ali ($> 60 \text{ ppb}$) förekomma.
- Höga halter av Ali (nära till 30 ppb) kan även uppträda när pH är över 6. Detta observerades särskilt i kalkade eller områden som kalkades tidigare. Även Al_{tot} värden högre, det är oklart om dessa högre Ali värden är ekologiskt betydelsefulla.
- Skillnader i anpassningen av Ali och Ali_{MOD} i sjöar och vattendrag tyder på att sjöar har en stabilare vattenkemi. I sjöarna kan stabila organiska komplex bildas samt att vissa sjöar verka stå i jämvikt med en fastfas även när pH är under 6.
- Al_{tot} kan skattas från pH och filtrerad abs ($\text{absF}_{420\text{nm}/5\text{cm}}$ alternativt färg) om pH är över 5.5. Denna ekvation kan användas för att jämföra Al_{tot} både i naturlig sura och försurade områden. Halter av Ali kan sedan skattas med hjälp av grafiska hjälpmedel eller genom kemisk jämviktsmodellering. Vid lägre pH styr andra processer och en enkel och lineär skattning via bara pH och abs av Al_{tot} är inte möjligt.
- I ett antal områden finns det tydliga samband mellan fluorid och Na vilket gör det möjligt att skatta värden för F när man bara har tillgång till värden för natrium.
- En del områden avviker tydlig. Detta beror förmodligen på att vattendragen inte nått jämviktsläge för Ali och/eller att Ali kan påverkas av havssalt.
- Halterna Al_{tot} från "Kalkslut" och "Kalkintensiv" är i genomsnitt systematisk högre än i "Refintensiv" när pH är över 5.5. Även vid samma kemiska förhållanden med avseendet på pH och TOC verkar försurade vatten har systematiskt högre Al_{tot} . Detta tyder på att försurningen har vittrat Al från marken. Till följd av detta är Ali värden högre efter kalkavslut.

Referenser:

Andrén CM, Rydin E. Which aluminium fractionation method will give true inorganic monomeric Al results in fresh water (not including colloidal Al). *J. Environ. Monitor.* 2009; 11:1639-1646

Andrén CM, Rydin E. Toxicity of inorganic aluminium at spring snowmelt - in-stream bioassays with brown trout (*Salmo trutta* L.). *Sci Total Environ* 2012; 437: 422-432.

Andrén CM, Eriksson Wiklund A-K. Response of *Gammarus pulex* and *Baetis rhodani* to springtime acid episodes in humic brooks. (submitted to *Sci Total Environ* 2013).

Driscoll, CT A procedure for the speciation of aqueous aluminum in dilute acidic waters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1984; 16:267-283.

Köhler SJ. Analys och systematisk utvärdering av avvikelser mellan uppmätta och modellerade halter av oorganiskt aluminium i tidsseriedata i sjöar. Institutionen för vatten och miljö, SLU. Rapport 2011:25 (34 sidor).

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. DOI: 10.1021/es102415r.

Köhler SJ and Erlandsson M. Utvärdering av halterna oorganiskt aluminium i referenser inom målsjöinventeringen. Institutionen för vatten och miljö SLU. Rapport 2011:04 (33 sidor).

Appendix

Statistisk utvärdering av modellerna

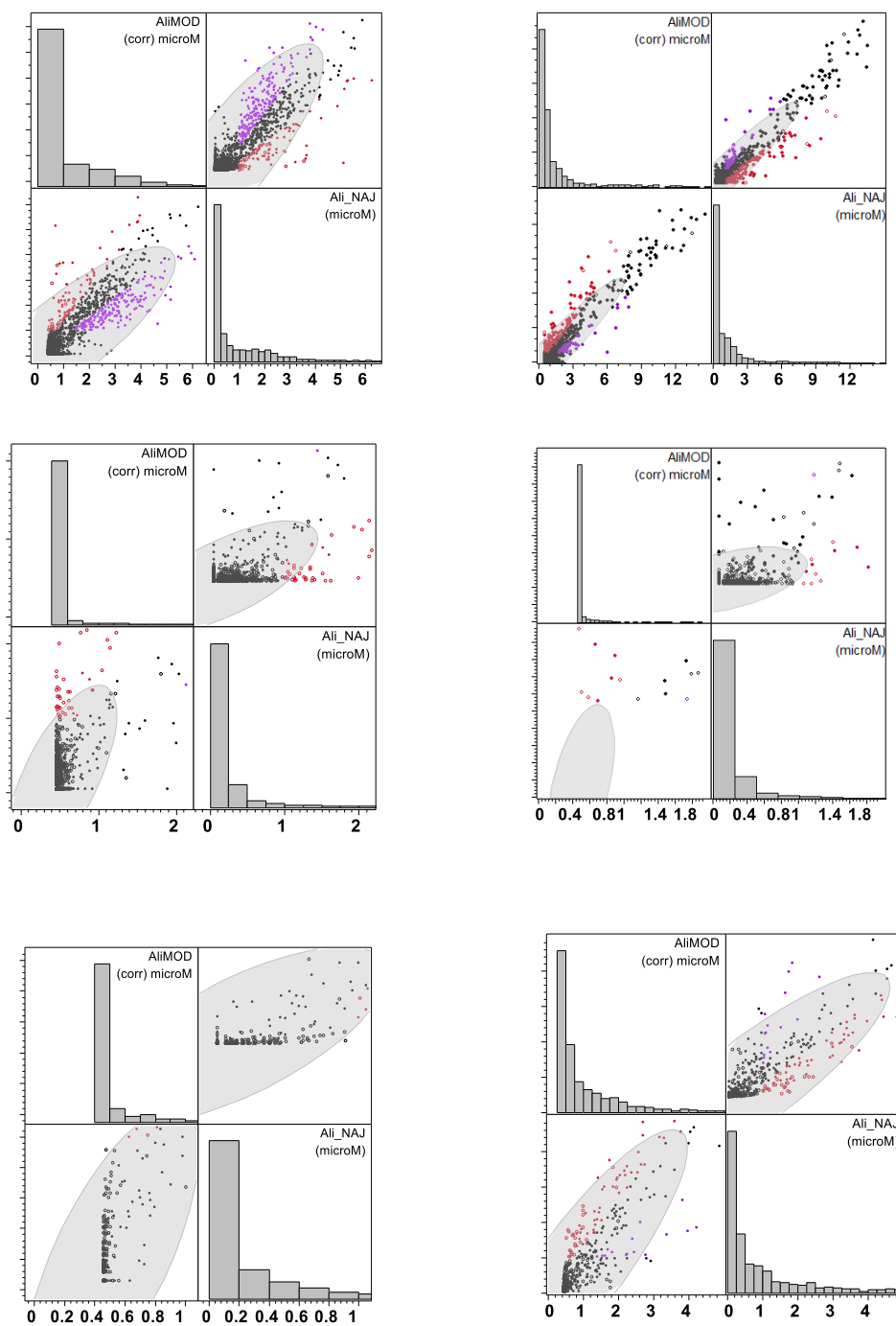
Tabell 7 Utvärdering av jämförelse mellan uppmätt (Ali_NAJ) och modellerat oorganiskt aluminium (Ali_MOD) enligt $Ali_NAJ = b + mx$ där b är skärningspunkten och m lutningen i den linjära regressionen för sjöar (rmse = relativ mean square error) .

skärningspunkt (b)	lutning (m)	r^2	rmse	provgrupp
0.203±0.008	1.132±0.006	0.895	0.66	alla prover
0.243±0.014	1.116±0.008	0.897	0.62	bara prover där det inte finns partikulärt Al enligt VisualMinteq
0.139±0.004	0.889±0.036	0.255	0.18	Kalkintensiv
0.254±0.017	1.116±0.008	0.911	0.64	Refintensiv
0.266±0.029	1.177±0.030	0.721	0.62	Kalkslut

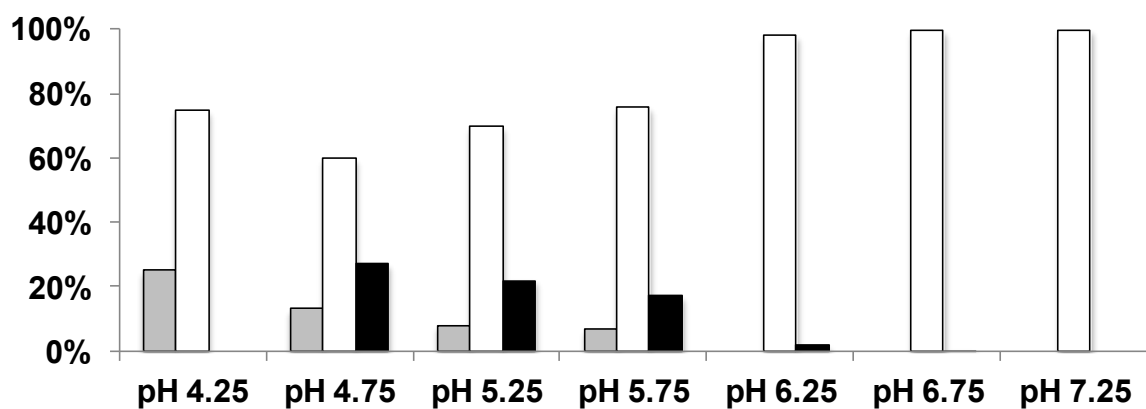
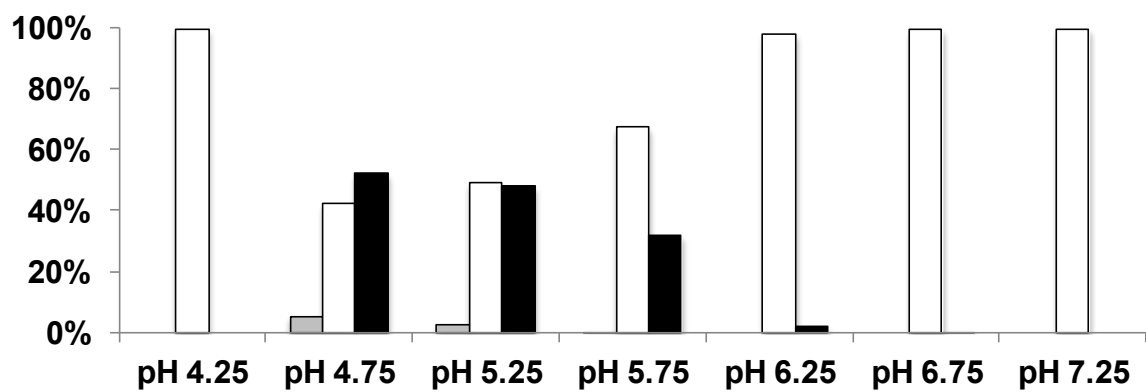
De bästa sambanden erhålls för provgruppen ”Refintensiv” och det sämsta för provgruppen ”Kalkintensiv”.

Tabell 8: Utvärdering av jämförelse mellan uppmätt (Ali_NAJ) och modellerat oorganiskt aluminium (Ali_MOD) enligt $Ali_NAJ = b + mx$ där b är skärningspunkten och m lutningen i den linjära regressionen för vattendragen .

skärningspunkt (b)	lutning (m)	r^2	rmse	provgrupp
0.207±0.006	0.758±0.008	0.632	0.465	alla prover
0.478±0.023	0.667±0.014	0.582	0.780	bara prover där det inte finns partikulärt Al enligt VisualMinteq
0.134±0.005	1.17±0.025	0.424	0.283	Kalkintensiv
0.296±0.014	0.718±0.011	0.642	0.623	Refintensiv
0.176±0.012	1.17±0.067	0.443	0.217	Kalkslut

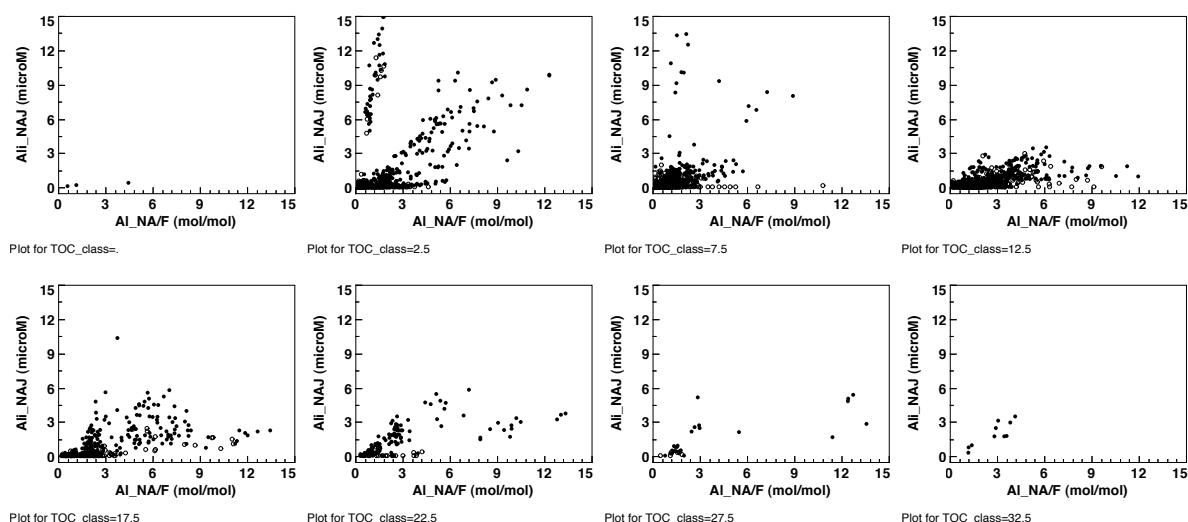


Figur 27: *Spearman's rho* för vattendrag (till vänster) och sjöar (till höger) i de tre olika provgrupperna ("Refintensiv", "Kalkintensiv" och "Kalkavslut").



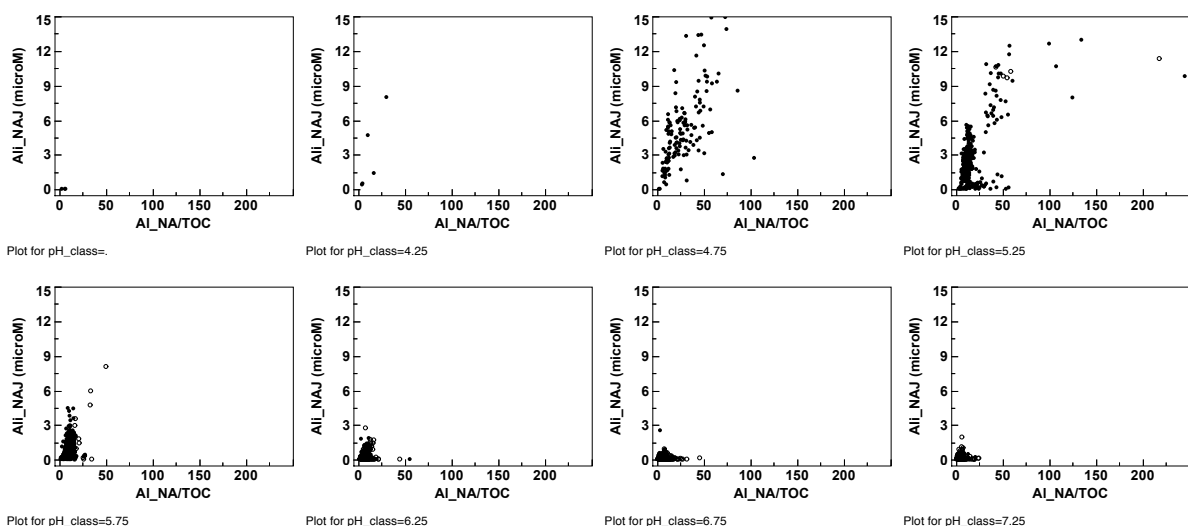
Figur 28: Förekomst av proverna i klasserna 1, 0 och -1 för datasetet "referens" för sjöar före (ovan) och efter korrigeringen (nedan).

Samband mellan förekomst av Ali och olika kemiska variabler

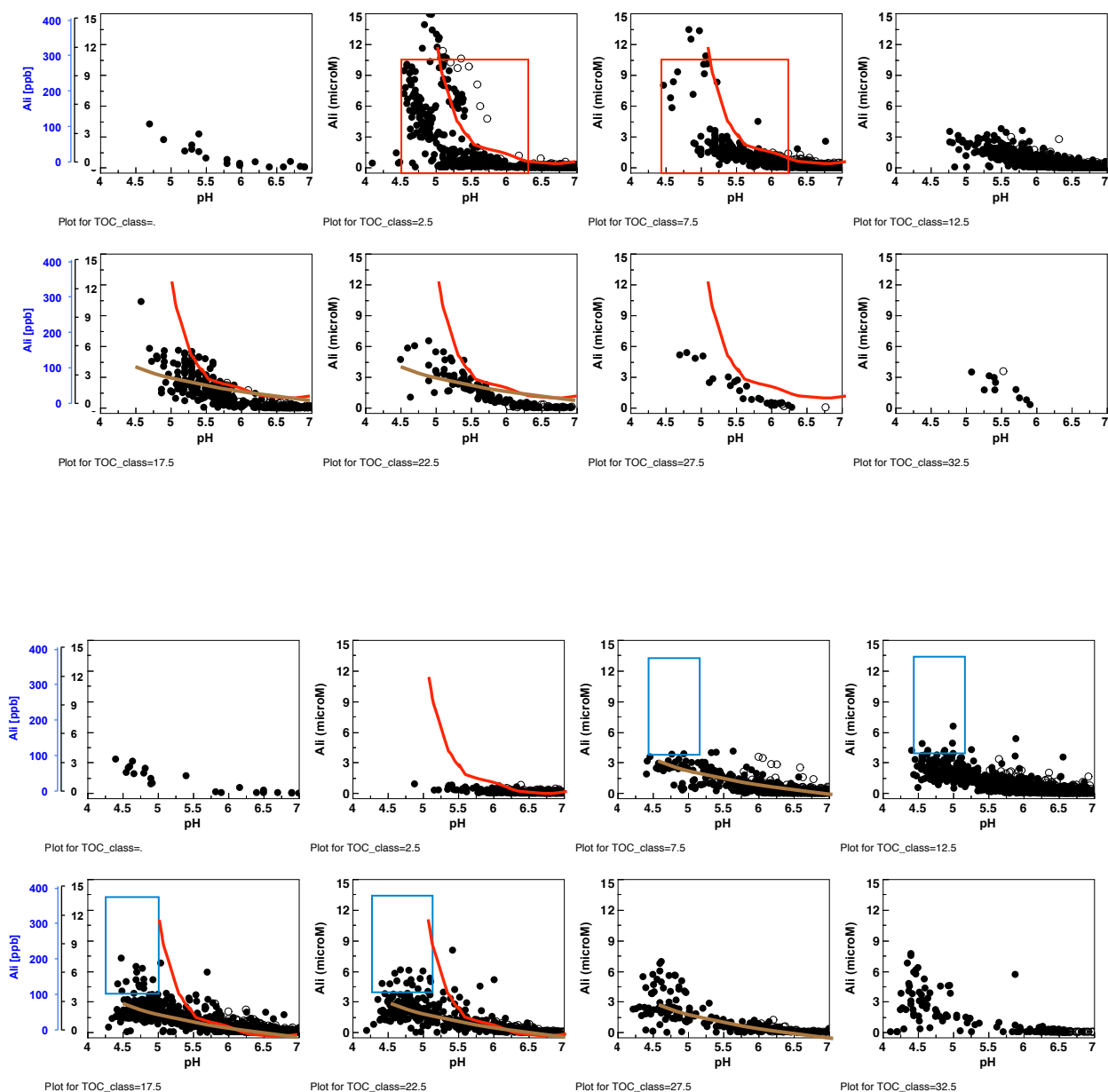


Figur 29: Koncentration av Ali som funktion av förhållanden Al per F (mol/mol) för olika TOC klasser för sjöarna.

I en tidigare rapport (Köhler 2012) fanns det tydliga samband mellan förekomst av Ali och förhållanden av Al per TOC. Även i det föreliggande material ökar Ali med ökande halt Al per TOC. Effekten är störst i pH området 4-5.5. Däröver minskar effekten och sambanden försämras. Figuren 31 tolkas som att det föreligger mera labilt Al när förhållanden av Al per TOC är höga. Ur sambanden kan det även läsas av att det inte finns några tydliga tröskelvärden för när Ali överstiga ett visst värde.



Figur 30: Koncentration av Ali som funktion av förhållanden Al per TOC för olika pH klasser för sjöarna.



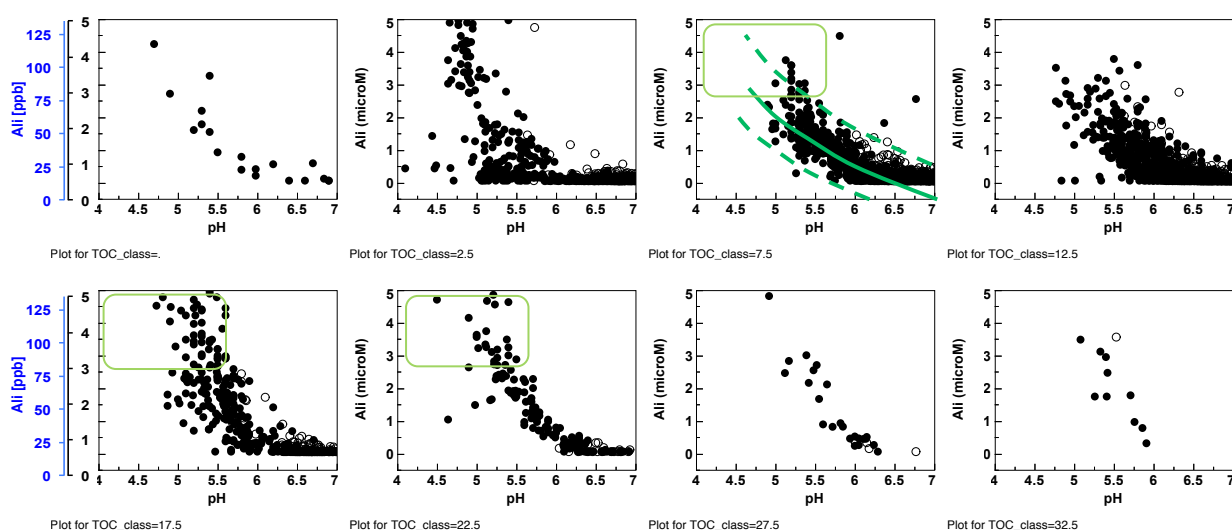
Figur 31: Koncentration av Ali som funktion av förhållanden pH för olika TOC klasser för sjöar (ovan) och vattendrag (nedan). Den röda linjen anger hur halten Ali skulle ökar med pH om vattnet står i jämvikt med en fast fas av $\text{Al}(\text{OH})_3$. De bruna linjerna visar empiriska samband mellan Ali och pH som avviker från den röda linjen. De röda fyrkanterna är prover med hög halt av Ali vid låg TOC och de blåa fyrkanterna är prover med låg halt av Ali vid hög TOC halt.

Sambanden mellan förekomst av Ali och pH respektive TOC är mycket starka (Figur 31). Det är tydligt att Ali ökar med sjunkande pH oberoende av hur mycket TOC som finns i vattnet. Vattnen betar sig olika utifrån område till område (tydligt i $\text{TOC}_{\text{class}} = 2.5$). I riktigt sura förhållanden i sjöar styrs förekomst av Ali av pH och en fastfas, möjligen gibbsit (röd kurva i

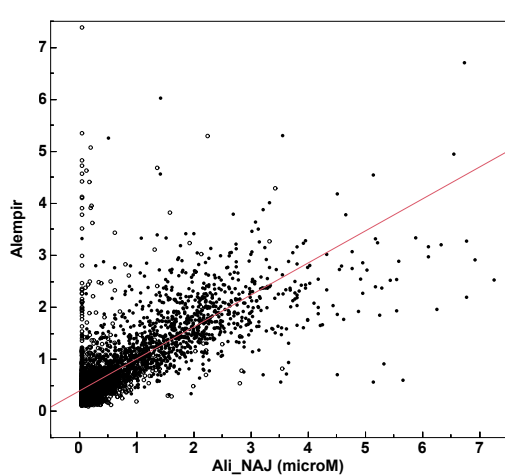
TOC_{class} = 2.5). I vattendragen däremot verkar förekomst av Ali avvika från detta mönster (bruna linjerna). Man kan också konstatera att prover med TOC > 10mg/l har pH värden som nästan uteslutande ligger över 5 och där Ali ligger under 4.5 µM (TOC_{class} > 7.5). Den tredje observationen att det finns en svag tendens att Ali vid samma pH ökar med ökande halt TOC från TOC_{class} = 2.5 till TOC_{class} = 17.5. Därefter ser man inga skillnader.

Surt pH i kombination med låga halter av TOC medför en risk för höga halter Ali i sjöarna medan för vattendragen så ger högre TOC högre halter av Ali (Figur 17 övre respektive undre). En jämförelse mellan dataseten sjöar och vattendrag visar att datasetet sjöarna finns det ett flertal prover som visar höga Ali halter när TOC är låg (röd inramade data). Dessa prover kommer alla från två sjöar (Lillesjö och Härsvatten). De avvikande värdena för Lillesjö kan förklaras med de höga fluoridhalterna medan värdena i Härsvatten orsakas enbart av låga pH värden i kombination med låg TOC (nästan alla värden är under pH 5 samt att TOC värden ligger i TOC klass 2.5). I datasetet vattendragen förekommer inga prover med pH under 5 samt och där TOC är låg samtidigt. Detta tyder på att vattendragen huvudsakligen är episodiskt försurade och ej kroniskt försurade i detta dataset. Halter av TOC över 7.5 mg/l skyddar mot kraftigt förhöjda Ali halter (Ali > 3 µM, 100 µg/l). Detta syns tydligt i de blå inramade punkterna för de mycket sura proverna (pH < 5) i datasetet vattendragen. Det kan också konstateras att högre halter av TOC (> 20 mg/l) i sura vatten (pH < 6) ger högre halter av Ali (TOC_{class} 17.5 och 22.5, gröna ramar i Figur 32). Vid samma pH men högre TOC föreligger ett större antal karboxylgrupper som kan drar med Ali i katjoniskt form.

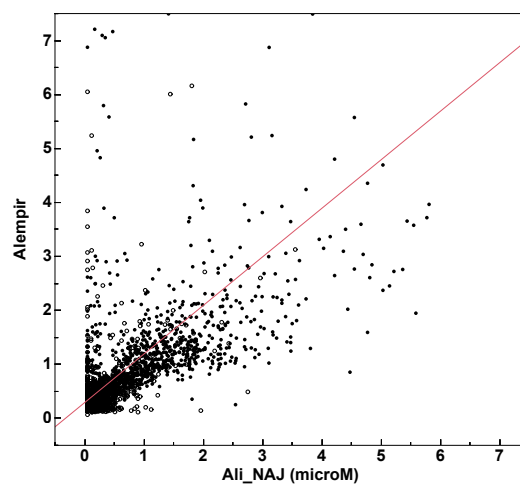
De observerade förhållanden mellan pH, Ali och TOC är någorlunda stabila även när man betraktar alla typer av områden. Detta visar att vatten med högre halter av TOC också innehåller Ali men dock mycket lägre nivåer än vid samma pH i vatten med mycket låga TOC värden (jämförelse mellan de bruna och röda linjerna i Figur 31).



Figur 32: Koncentration av Ali som funktion av pH för olika TOC klasser för sjöar (samma som ovan men på en annan skala). De gröna fyrkanterna markerar områden som avvika medan de gröna linjerna beskriver sambanden och variationen av Ali som funktion av pH.

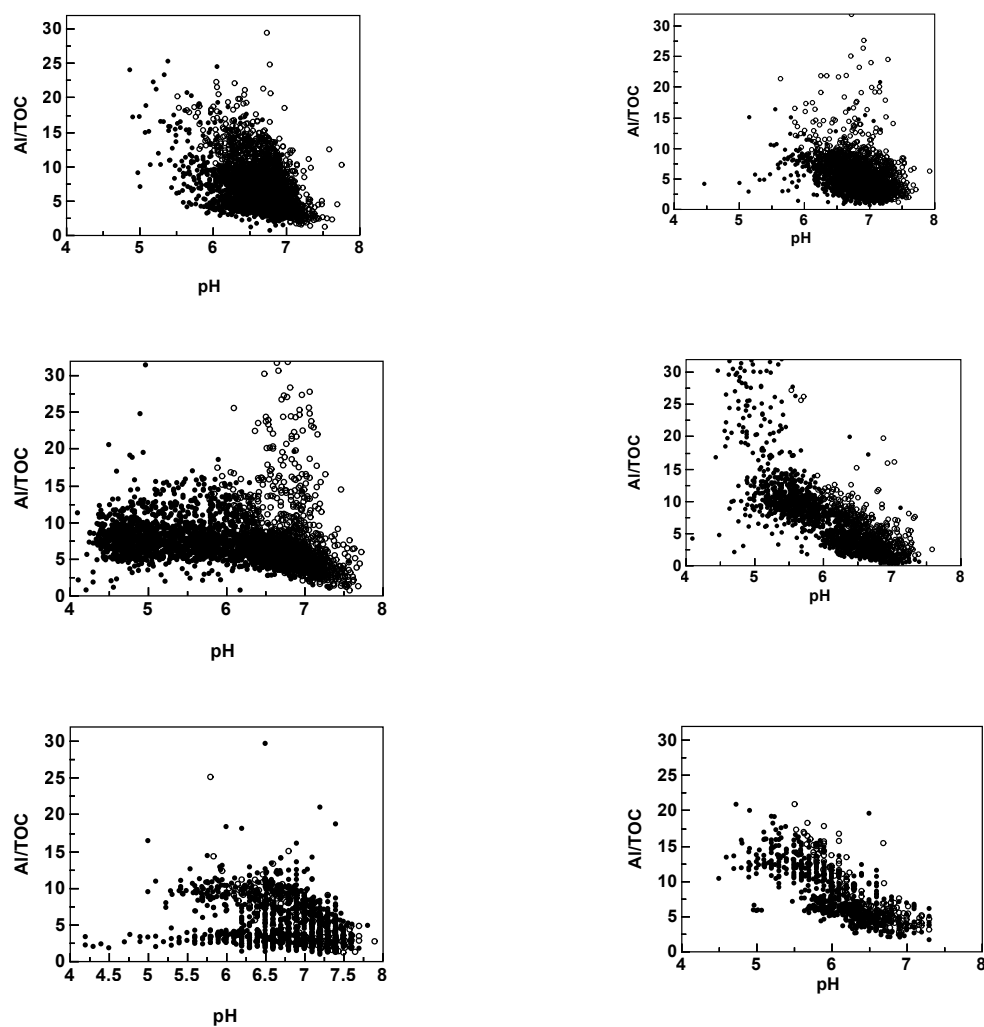


Figur 33: Jämförelse mellan empirisk beräknad och analytisk bestämd Ali i dataseten vattendrag. $Al_{empir} = 0.381 \pm 0.017 + 0.614 \pm 0.018 * Ali$; $r^2 = 0.145$ ($n = 6823$; 24 värden uteslöts).



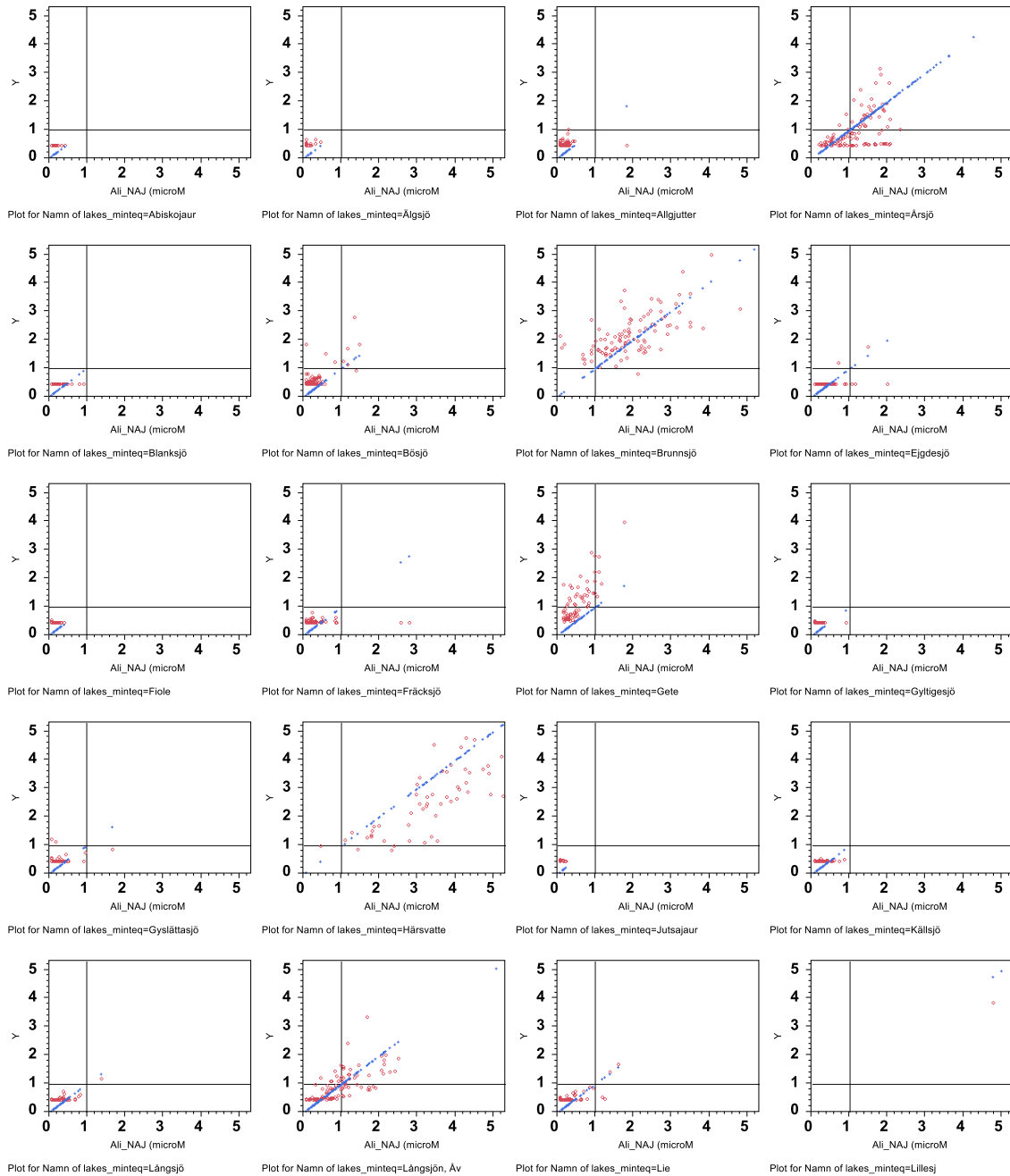
Figur 34: Jämförelse mellan empirisk beräknad och analytisk bestämd Ali i dataseten vattendrag. $Al_{empir} = 0.276 \pm 0.019 + 0.899 \pm 0.022 * Ali$; $r^2 = 0.304$ ($n = 3941$; 142 värden uteslöts).

Påverkan av kvoten Al per TOC vid olika pH

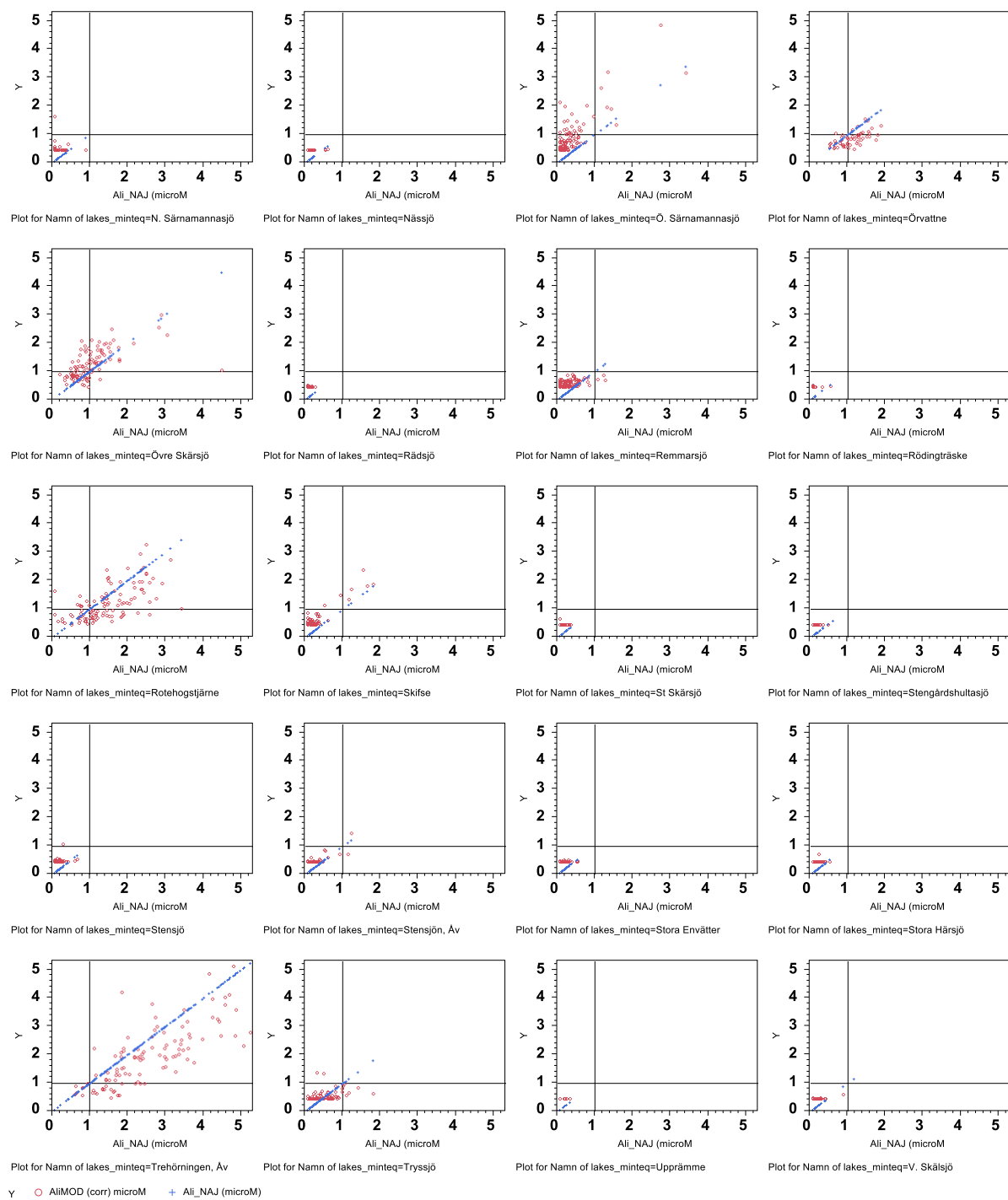


Figur 35: $\text{Al}_{\text{tot}}/\text{TOC}$ för sjöar för de tre olika delprogrammen ”Kalkintensiv”, ”Refintensiv” och ”Kalkslut” (vattendrag till vänster och sjöar till höger). Vita punkter signaliserar prover där partikulärt $\text{Al}(\text{OH})_3$ förekommer enligt VisualMinteq.

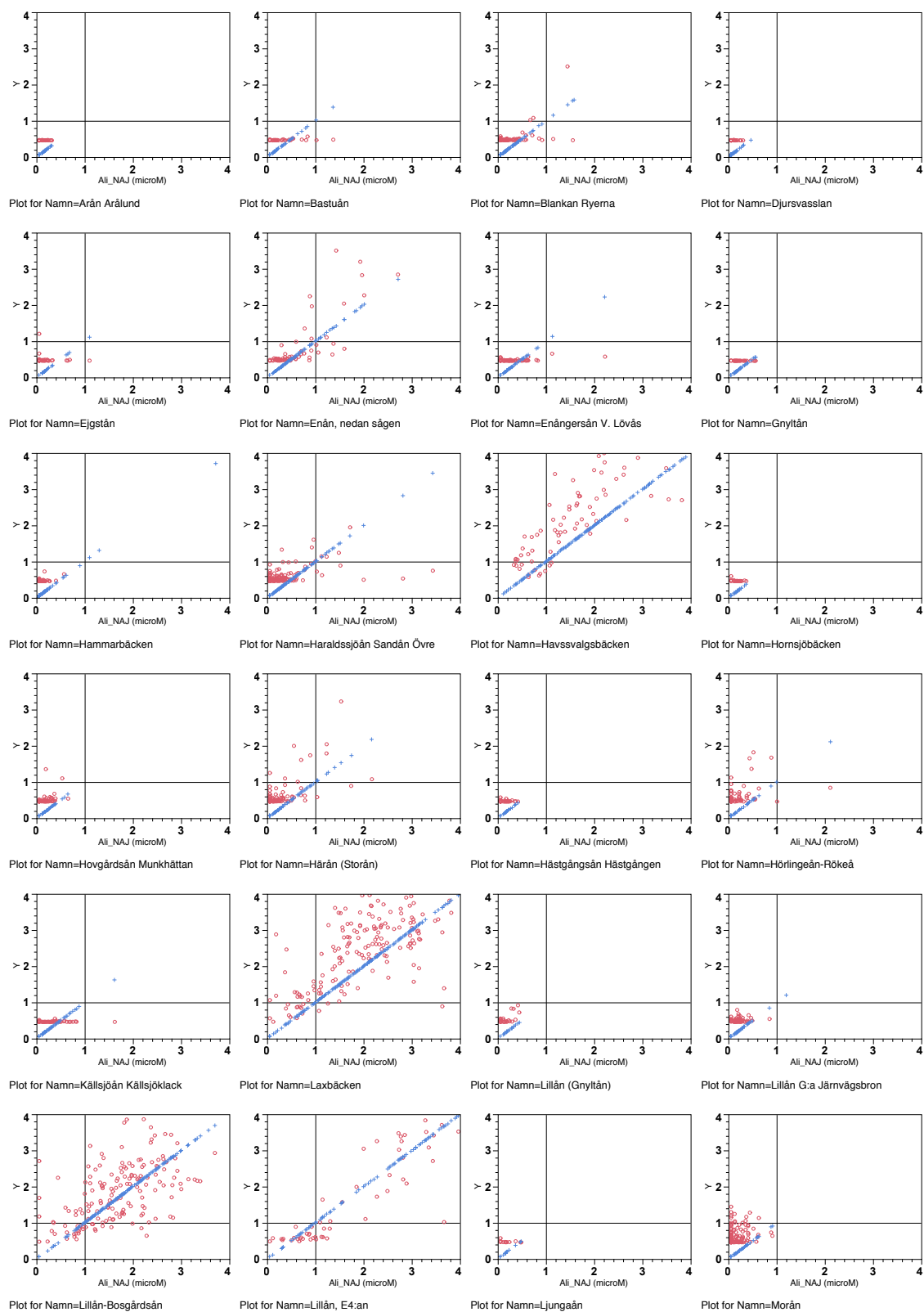
Områdesvisa jämförsele mellan modellerat och uppmätt Ali



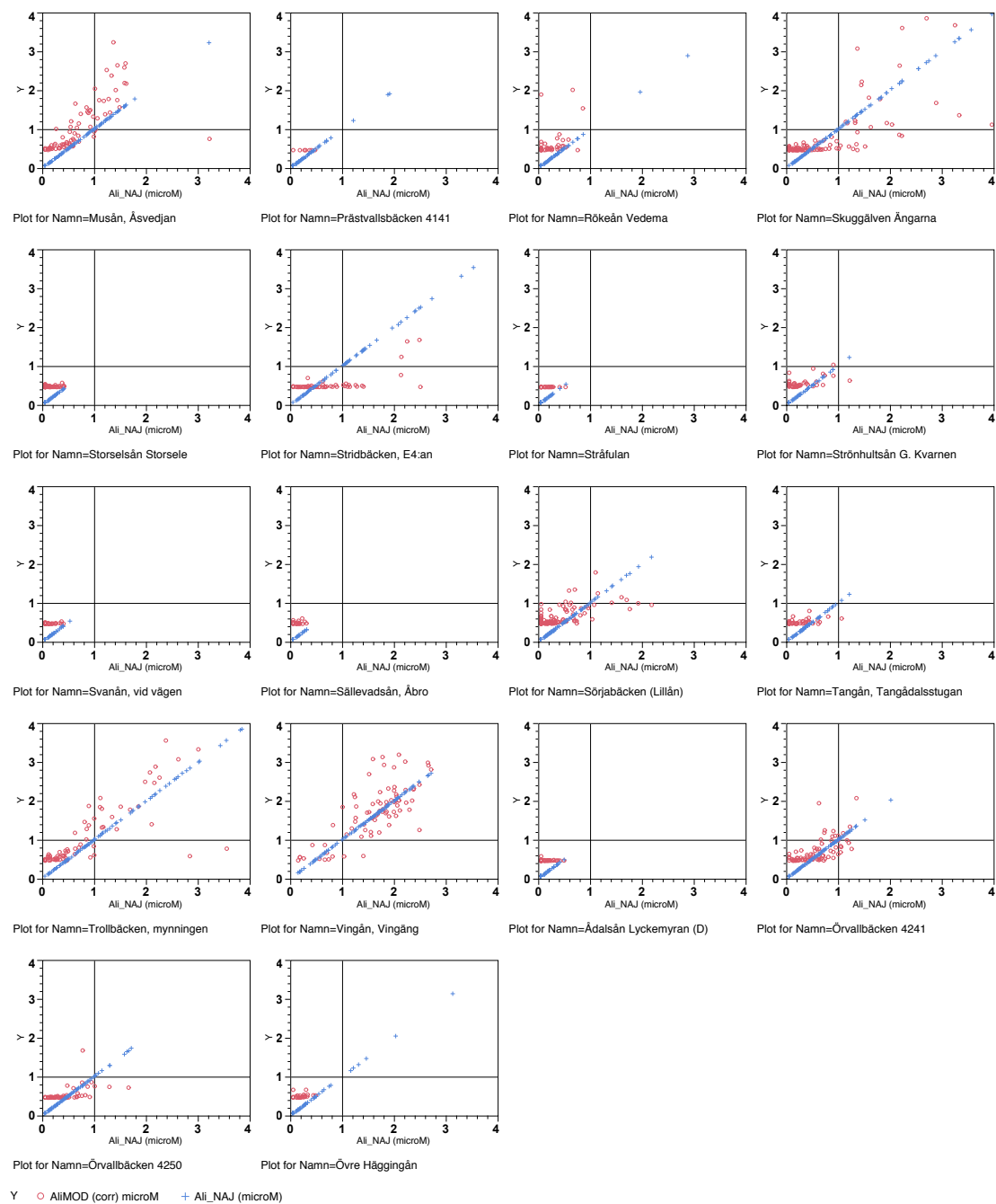
Figur 36: Jämförelser mellan Ali_NAJ och Ali_{MOD(corr)} (Del 1 sjöar)- Mätvärden som ligger över de blå linjerna indikerar att modellen överskatta Ali_NAJ. Dessa prover bedöms som ej kritiska om de modellerade värden ligger över 1.



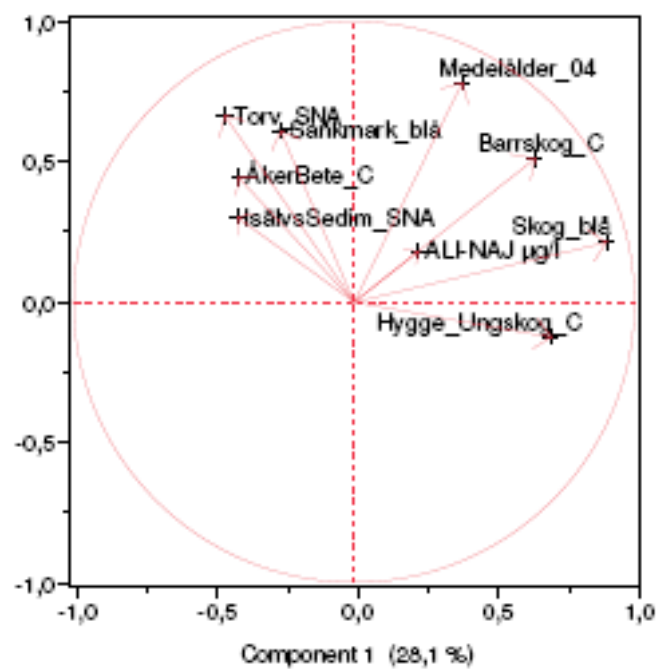
Figur 37: Jämförelser mellan Ali_NAJ och $Ali_{MOD(corr)}$ (Del 2 sjöar)- Mätvärden som ligger över de blå linjerna indikerar att modellen överskatta Ali_NAJ . Dessa prover bedöms som ej kritiska om de modellerade värden ligger över 1.



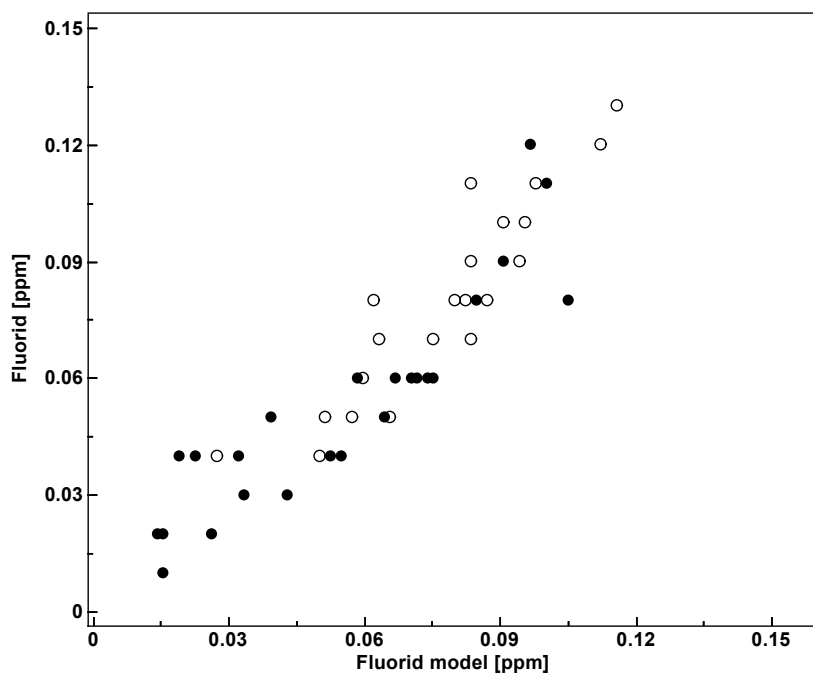
Figur 38: Jämförelser mellan Ali_NAJ och $Ali_MOD(corr)$ (Del I vattendragen)- Mätvärden som ligger över de blå linjerna indikerar att modellen överskatta Ali_NAJ . Dessa prover bedöms som ej kritiska om de modellerade värden ligger över 1.



Figur 39: Jämförelser mellan Ali_NAJ och $Ali_{MOD(corr)}$ (Del 2 vattendragen)- Mätvärden som ligger över de blå linjerna indikerar att modellen överskatta Ali_NAJ . Dessa prover bedöms som ej kritiska om de modellerade värden ligger över 1.



Figur 40 PCA-plottar för variabler som beskriver omgivningen för vattendragen och Ali – i den högra halvcirkeln ses variabler som är kopplade till skog tillsammans med Ali.



Figur 41: Jämförelse mellan Uppmätt fluorid och fluorid beräknad via Na halten i utvalda vattendrag.

Tabell 9: Medianhalt Al_{tot} (Al_{NA}) i olika pH klasser för de tre olika delprogrammen för dataset sjöar.

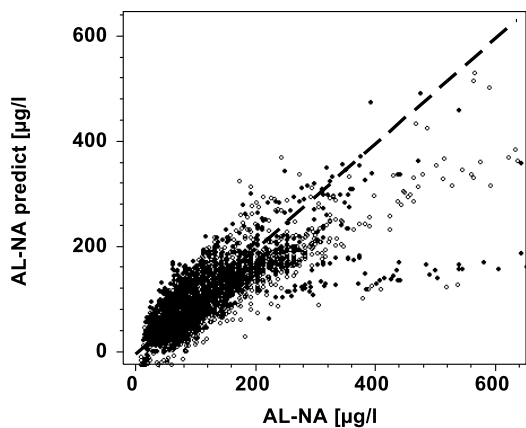
pH_{klass}	5.25	5.75	6.25	6.75	7.25
1,Kalkintens	83	190	149	95	56
2,RefIntens	196	163	93	55	13
5,Kalkslut	537	351	180	108	88

”Kalkslut” har genomgående högre Al_{tot} värden.

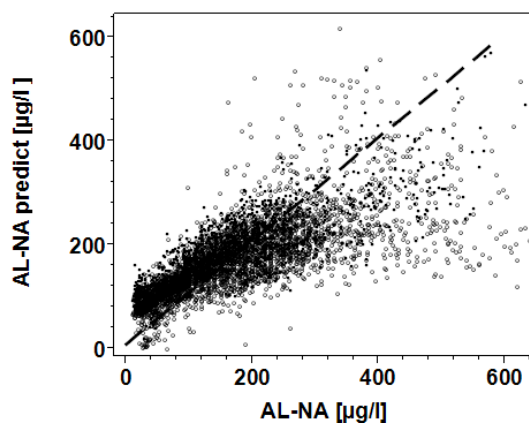
Tabell 10: Medianhalt Al_{tot} (Al_{NA}) i olika pH klasser för de tre olika delprogrammen för dataset vattendrag.

pH_{klass}	5.25	5.75	6.25	6.75	7.25
1,Kalkintens	443	276	226	160	87
2,RefIntens	266	247	182	130	62
5,Kalkslut	342	307	220	180	107

”Kalkslut” har högre Al_{tot} värden om pH ligger över 5.5.



Figur 42: Beräknad Al_{tot} från pH och abs för prover med pH över 5.5 i datasetet sjöar. Olika ekvationer användes för de olika områdena. Prover där partikulärt Al förekommer uteslöts inte i detta diagram. Avvikande punkter i vänster diagram härrör från de stark försurade Härsvatten och Lillesjö. Sambanden är mycket tydligare i system där partikulärt Al inte förekommer enligt modellen (till höger).



Figur 43: Beräknad Al_{tot} från pH och abs för prover med pH över 5.5 i datasetet vattendrag. Olika ekvationer användes för de olika områdena. Till vänster prover där det kan finnas partikulärt Al (vita circlar) och till höger sådana där partikulärt Al inte förekommer (svarta punkter) .