

Årsaker til økende farge på vann i overflatevannkilder

Av Dag Hongve, Ståle Haaland,
Gunnhild Riise og Svanhild Fauskrud

Dag Hongve er limnolog og seniorforsker ved Folkehelseinstituttet, Avdeling for vannhygiene. *Ståle Haaland* er limnolog og forsker ved Bioforsk, samt førsteamanuensis ved UMB, Institutt for plante og miljøvitenskap. *Gunnhild Riise* er limnolog og professor ved UMB, Institutt for plante- og miljøvitenskap. *Svanhild Fauskrud* er laboratorieleder ved Oslo VAV.

Summary

Regulating factors for increasing colour of surface waters used for drinking water supply. Independent monitoring series of raw water used in drinking water treatment plants give evidence of increasing colour caused by dissolved humic substances (denoted coloured dissolved organic matter, CDOM), which may affect various steps in the treatment process. This study is based on data from monitoring of raw water in four treatment plants operated by Oslo Water and Sewerage Works (Oslo VAV) with special emphasis on Lake Elvåga during 1983-2005. We assume here that samples from the autumnal full circulation periods represent integrated values of the preceding year's input of allochthonous organic matter. Multiple regression analysis indicates that the best set of predictors for colour development is annual precipitation and concentrations sulphate and chlorides in the precipitation.

The anions of strong acids in the precipitation explain about 80% of the colour development in Lake Elvåga. Chloride alone explains some annual fluctuations (lowest value 12 mg l⁻¹ Pt in the driest year, and highest 35 mg l⁻¹ Pt in the wettest year). There was only weak correlation between colour and precipitation amount ($r^2 = 0.29$). However, when the data are split into three classes based on $\Sigma[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]$, are the correlations between colour and precipitation in each class quite obvious. We assume that reduced ionic strength is a key for the colour and CDOM development, because it affects flocculation and precipitation of humus colloids. Decline in sulphate ions and reduced acid leaching of inorganic aluminium from catchment soils are factors of major importance in this connection. Large amounts and high intensity of precipitation give increased intensity of discharge from the forest floor and the

upper organic soil horizon and reduces the available time for processes that can hold CDOM back in terrestrial and aquatic environments. The highest colour values in the studied lakes were recorded in connection with an episode with extreme precipitation intensity in fall 2000. With respect to future development we assume that the water colour may fluctuate in connection with storms supplying oceanic salts to inland areas. Anticipated increases in precipitation and rain intensity may cause development towards more coloured surface waters.

Sammendrag

Økende farge på skandinaviske overflatevann har vært registrert siden 1990-tallet. Ulike forklaringsmodeller har vært diskutert. Økt farge og konsentrasjon av oppløst organisk karbon (DOC) påvirker en rekke driftstekniske forhold ved vannverk. Undersøkelsen bygger på rutinemessige analyser av råvann fra Oslo VAVs fire råvannskilder i Osломarka med spesiell vekt på fargeserien fra Skullerud (Elvåga) i perioden 1983-2008. Fargen er målt spektrofotometrisk ved 410 nm på filtrerte prøver. Multiplere regresjonsanalyse er brukt for å finne de beste forklaringsvariabler for fargeutvikling i Elvåga. Det beste settet prediktorer for variasjon av vannets farge er summen av sulfat- og kloridkonsentrasjoner i nedbøren, sammen med nedbørmengde. Det er utviklet en modell der vannfargen i desember et gitt år uttrykkes ved opprinnelig farge, kjemisk nedbørkvalitet og nedbørmengde. Sulfatkonsentrasjonen i

nedbør avtok betydelig i undersøkelsesperioden. Kloridkonsentrasjonen og nedbørmengden viste betydelige årsvariasjoner. Summen av sulfat og klorid forklarer omtrent 80 % av utviklingen av farge. Også nedbørmengden er en viktig faktor. Modellen forklarer 75-93 % av årlig fargeendring i de studerte råvannskildene i 25-årsperioden. Redusert ionestyrke i jordvann ved mindre sur nedbør gir mindre flokkulering og utfelling av CDOM og derved mer eksport fra skogsjord og mindre utfelling i innsjøene. Stor avrenningsintensitet gir utvasking av CDOM fra skogbunnen og humussjiktet. Dersom klimautviklingen medfører økt og mer intens nedbør, vil fargen fortsette kunne øke.

Innledning

Flere uavhengige serier av fargemålinger på råvann som brukes av norske vannverk, viser at fargen stadig øker (Hem 2000). Vannets farge skyldes oppløste humusstoffer, som også betegnes "farget oppløst organisk materiale (CDOM)" som bestemmes kvantitativt som mg l⁻¹ oppløst organisk karbon (DOC). Økende farge gir vannverkene problem med å oppfylle kravet i Drikkevannsforskriften (HOD 2001) som har en grenseverdi på 20 mg l⁻¹ Pt. Organisk materiale og høy farge påvirker en rekke forhold som angår drift av vannbehandlingsanlegg, dette gjelder spesielt med hensyn til de mest benyttede desinfeksjonsmetoder. Observasjon av stadig økende farge i viktige drikkevannskilder har i en årrekke vært årsak til bekymring i vannforsyningsmiljøet i de nordiske land. Det er kjent at

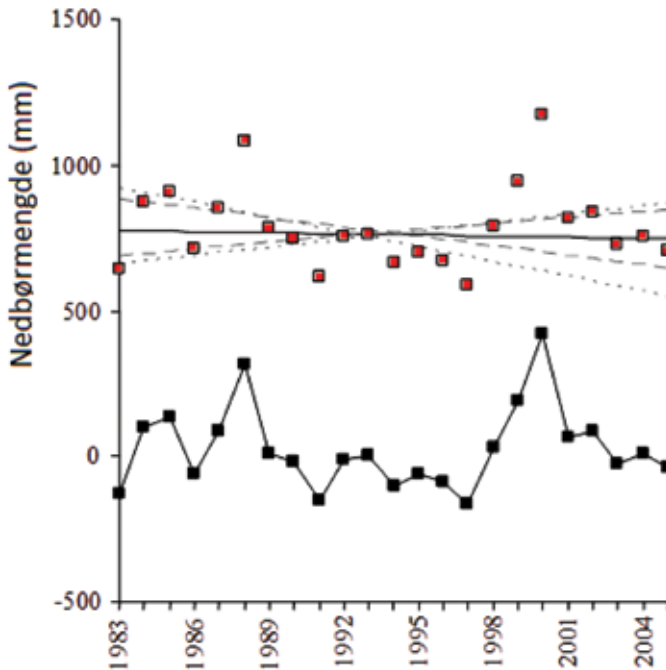
løst organisk materiale kan transportere miljøgifter ut fra nedbørfelt og til resipienter, og det har også nylig blitt påpekt potensielle sammenhenger mellom økt utvasking av DOC og økt kvikksølvkonsentrasjon i fisk i innsjøer på Østlandet (Haaland m.fl. 2010a; Haaland m.fl. 2011). Svenske forskere registrerte allerede ganske tidlig på 1990-tallet at fargen var økende i elver og innsjøer (Andersson m.fl. 1991; Forsberg og Petersen 1990). Andersson m.fl. (1991) konkluderte at hovedårsaken var økning av nedbørmengde og avrenning. Forsberg (1992), Schindler m.fl. (1997) og Freeman m.fl. (2001) antok at de observerte endringene hadde sammenheng med global oppvarming. Hongve m.fl. (2004) studerte endringer i vannkvaliteten i et utvalg innsjøer i Osломarka i perioden 1983-2000. Statistisk regresjonsanalyse viste en signifikant sammenheng mellom vannets farge og årlig nedbørmengde, men ikke med temperatur eller andre vannkvalitetsparametre. For DOC var sammenhengen med nedbør ikke signifikant. Denne studien viste også at forholdet mellom farge og DOC varierer fra år til år og er høyest i nedbørrike år. I nyere tid er også avtak av antropogene forurensningskomponenter i nedbøren ansett som en mulig årsak til endring i utvasking av NOM (Haaland m.fl. 2007; Monteith m.fl. 2007; de Wit m.fl. 2007). I perioden 1980-2001 avtok sulfatinnholdet i nedbøren i Norge med 63-72 % (Aas m.fl. 2001).

Våre resultater er tidligere publisert internasjonalt i samarbeid med andre forskere som arbeider med liknende

problemstillinger (Haaland m.fl. 2010b). Takk til Meteorologisk Institutt for villig oversendelse av nedbørstatistikk.

Materiale og metoder

Undersøkelsen er basert på rutinemessige analyser av råvann fra fire råvannskilder i Osломarka (Elvåga, Maridalsvannet, Langlivannet og Alunsjøen) utført av Oslo VAV. Råvannsserien fra Elvåga dekker perioden 1983-2008 med prøvetakingsfrekvens opp til daglig. Takket være klausulering for drikkevannsformål er nedbørfeltene lite berørt av inngrep bortsett fra skogsdrift og tilrettelegging for idrett og friluftsliv. Områdene er dominert av harde og lite løselige bergarter (gneis og granitt), som er dekket av tynne lag av løsmasser og myrer. Overflatevannet er generelt noe surt og ionefattig (konduktivitet 25-40 $\mu\text{S cm}^{-1}$). Vegetasjonsdekket består av blandingsskog dominert av gran og furu og flere løvtreslag. Gjennomsnittlig årsnedbør (1961-1990) på Blindern er 763 mm, varierende mellom 587 og 1172 mm i perioden. Årene 1988 og 2000 skiller seg ut med betydelig mye mer nedbør enn årene før og etter, figur 1. Den årlige middeltemperaturen (5,7 °C for 1961-1990) varierte forholdsvis lite mellom (4,1-7,7 °C). I gjennomsnitt var det en årlig økning på 0,06°C, men temperaturendringer har ikke vært signifikante i området de siste 20 årene – verken på årsbasis eller på sesongbasis. Vannets farge er bestemt spektrofotometrisk som mg l^{-1} Pt ved 410 nm på membranfiltrert prøver (NS 4787 Standard Norge 2002).



Figur 1. Nedbørmengde (mm) og residualer (avvik fra gjennomsnitt 1983-2008). Residualene er firkantene med heltrukken linje i mellom.

Statistikk

Mann-Kendall-tester og en ikke-parametrisk Sens-metode for å beregne stigningskoeffisienter for lineære trender er brukt til å påvise mulige langtidstrender i hydrologiske og meteorologiske data (Gilbert 1987; Salmi m.fl. 2002). Beste subset regresjonsanalyse er en metode for å bestemme prediktorer som inngår i en multipel regresjon. Denne er brukt for å finne de beste prediktorer for vannets farge i Elvåga.

Modelltilnærming

Regresjonsanalysene ble først gjort for Elvåga fordi vi her hadde det datasettet som har best oppløsning. En multipel

lineær regresjonsanalyse gir det optimale sett av prediktorer med signifikant ($p < 0,05$) betydning for fargeutviklingen i Elvåga. De potensielle prediktorer for fargeutvikling i Elvåga var de årlige nedbørmengder og gjennomsnittskonsentrasjoner av hovedioner i nedbøren (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- og Cl^-). Dette settet prediktorer er brukt i en modell med følgende generelle struktur:

$$C_t = C_0 + k(\Delta \text{ nedbørkvalitet})^a \cdot (\text{nedbørmengde})^b$$

Hvor C_t er den modellerte vannfarge ($mg\ l^{-1}\ Pt$) for et gitt år.

C_0 er fargen i begynnelsen av måleserien. k er en koeffisient som justerer for ulik benevning og målestokk ($\text{mg}^{\text{I}}\text{Pt}/\mu\text{mol}_c \text{ l}^{-1} \cdot \text{mm}$).

(Δ nedbørkvalitet betegner årlige forskjeller i nedbørkjemien ($\mu\text{mol}_c \text{ l}^{-1}$), nedbørmengde betegner årlig nedbørhøyde (mm).

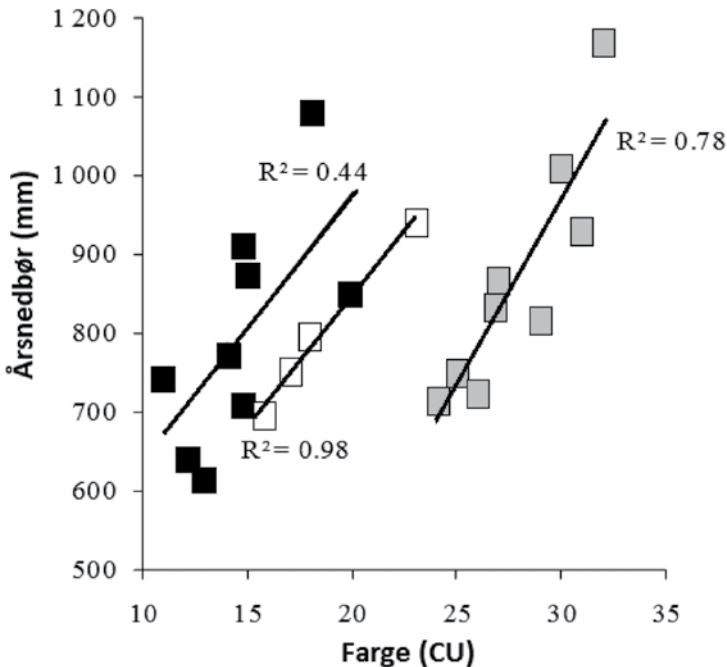
a og b er konstanter for å justere for nedbørfeltspesifikke vektorer av henholdsvis nedbørkvalitet og -mengde.

Analysene fra sent i desember antas å representere forholdene etter fullsirkulasjon i innsjøen og derved den beste integrerte verdi for effekten av årets samlede tilførsler fra nedbørfeltet. Modellstruktu-

ren er videre testet på middelverdier for desember for Maridalsvannet, Langlivannet og Alunnsjøen. For av disse er modellen tilpasset ved å bruke den C_0 -verdien som optimaliserer koeffisienten k , og ved å justere de stedsspesifikke konstantene a og b .

Resultater

Vi fant at det beste settet prediktorer for variasjoner i vannets farge over tid er summen av sulfat og kloridkonsentrasjoner (mobile anioner) i nedbøren sammen med nedbørmengden. Sulfatkonsentrasjonen i nedbøren avtok signifikant ($p < 0,001$) i undersøkelsesperioden. Til tross for betydelige årsvariasjoner var



Figur 2. Årlige nedbørmengder (mm) for tre vannkvalitetsklasser med hensyn på sum av sulfat og klorid plottet mot innsjøfargen i Elvåga i desemberprøver.

det også signifikant ($p < 0,05$) avtak i konsentrasjonen av klorid. Det var betydelige variasjoner i årlig nedbørmengde, figur 1, men ingen signifikant trend.

Summen av sulfat- og kloridkonsentrasjoner ($\mu\text{mol l}^{-1}$) i nedbøren forklarer omtrent 80 % av utvikling av farge i Elvåga. Klorid alene forklarer en del av variasjoner i innsjøvannets farge fra år til år. Den laveste og høyeste (hhv. 12 og 35 mg l^{-1} Pt) fargen ble målt henholdsvis i det tørreste (1990) og fuktigste (2000) året, men det var bare en svak positiv korrelasjon mellom nedbørmengde og vannets farge ($r^2 = 0,29$). Imidlertid kan vi når nedbøren deles i tre kvalitetsklasser: $\Sigma(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$: < 50 ; $50 - 70$ og $> 70 \mu\text{mol l}^{-1}$, se at det innen hver klasse er sterk korrelasjon mellom nedbørmengde og vannets farge, figur 2.

Derfor ble den årlige nedbørmengden tolket som en overordnet faktor, som forklarer de årlige variasjoner i CDOM-konsentrasjoner. Ved å ta utgangspunkt i de foregående års farge i innsjøen, forklarer modellen for Elvåga mer enn 93 % av de årlige variasjonene i den studerte perioden. Ved å tilpasse modellstrukturen til å bruke gjennomsnittsverdier for desember i de tre andre råvannskildene forklarer modellen her 75-82 % av variasjonen i 25-årsperioden.

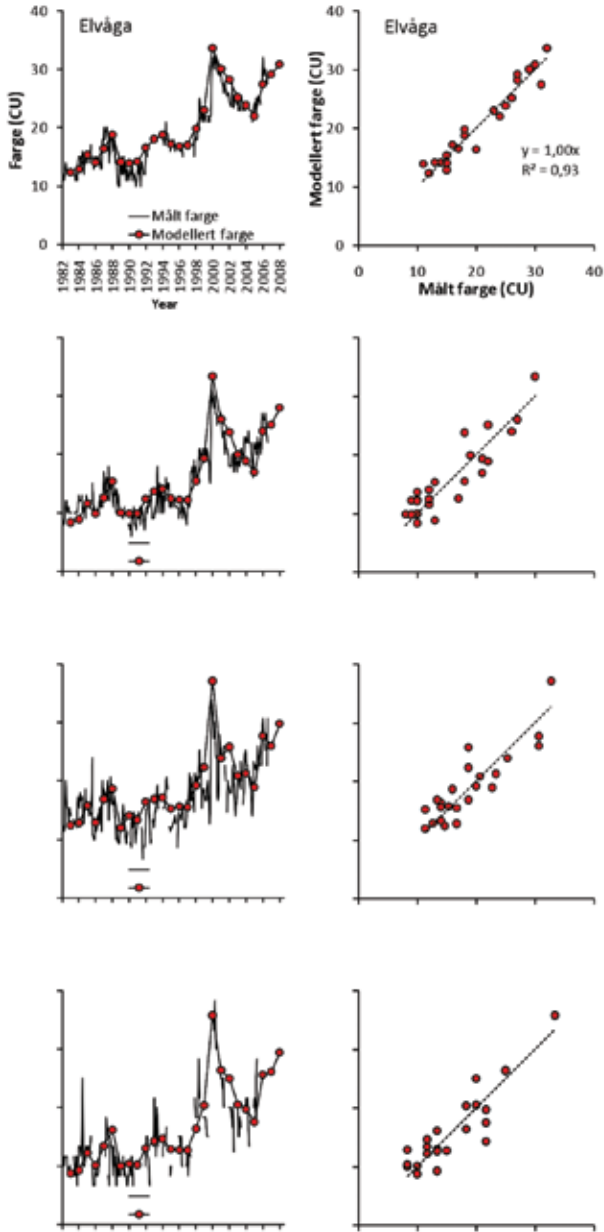
Diskusjon – virkninger av de enkelte faktorer i modellen

Lavere konsentrasjoner av mobile anioner

På bakgrunn av resultatene ovenfor antar vi at en hovedfaktor av betydning for innsjøvannets farge og konsentrasjonen

av oppløst organisk materiale er redusert ionestyrke som fører til økt overflateladning på CDOM-forbindelser og økt elektrostatisk frastøting mellom molekyler og kolloider, og derved mindre flokkulering koagulering og utfelling (Tipping og Hurley 1988). Feltstudier har påvist at redusert ionestyrke fører til økt eksport av CDOM fra skogsjord (Evans m.fl. 1988). Ionestyrken i avrenningsvann påvirkes særlig av konsentrasjoner av flerverdige ioner i nedbør. Nedgangen i sulfatkonsentrasjon sammen med redusert utvasking av aluminiumioner skulle derfor være av stor betydning. Flokkulering av CDOM med aluminiumsulfat som koagulant er en velkjent prosedyre i vannbehandlingsanlegg. Reduserte konsentrasjoner av uorganisk aluminium i jordvæske på grunn av mindre surhet i nedbøren antas å ha redusert koaguleringen og ført til økt eksport av CDOM fra skogsjord til vassdrag.

Derfor spiller den reduserte tilførselen av forsuret nedbør og sjøsalter en sentral rolle for innsjøvannets farge ved å minke ionestyrken i jordvæske og dermed øke eksporten av CDOM fra jord til overflatevann (Monteith m.fl. 2007; de Wit m.fl. 2007; Haaland m.fl. 2007). Det relative avtaket i konsentrasjoner av H^+ og mobile anioner i nedbøren har videre redusert ionestyrken og i noen grad gitt høyere pH i innsjøer, selv om pH-økningen ikke har vært så stor som det kunne ventes etter nedgangen i sur nedbør. Økte konsentrasjoner av svake organiske syrer (Hruška m.fl. 1998) og mindre konsentrasjoner av uorganisk aluminium



Figur 3. Venstre kolonne: Lineære regresjonslinjer mellom målte og modellerte desemberverdier ($r^2 = 0.75 - 0.93$) for Oslo VAVs fire råvannskilder. Høyre kolonne: Tilsvarende modellerte og målte fargeverdier i desember.

(Evans m.fl. 1998, Erlandsson m.fl. 2008) og basekationer kan oppveie reduksjonen av mobile anioner.

Nedbørmengder

I hvert av de tre utvalgene av år med nedbør med konsentrasjoner av mobile anioner i samme størrelsesorden, var innsjøvannets farge korrelert med nedbørmengden, figur 2. Økte nedbørmengder gir økt intensitet på avrenningen særlig i områder med begrenset infiltrasjonskapasitet på grunn av tynt løsmassedekke og tett fjellgrunn. Stor avrenningsintensitet reduserer tilgjengelig tid for prosesser som kan holde CDOM tilbake både i terrestrisk og akvatisk miljø, og er ofte assosiert med økte CDOM-konsentrasjoner i overflatevann. For eksempel vil økt avrenning fra innsjøer redusere oppholdstiden til CDOM og redusere mulighetene for mikrobiell omsetning og fotooksidasjon. Nedbørrike perioder med høyt grunnvannsnivå i nedbørfelt med grunn jord forårsaker utvasking av mye CDOM på grunn av mye avrenningsvann passerer gjennom skogbunnen og de organiske øvre jordlag uten å utsettes for sorpsjonskapasiteten i dypere mineraljord (Hongve 1999). En episode som god illustrerer betydningen av stor avrenning skjedde høsten 2000 da ekstremt mye nedbør gav betydelig flom i mange vassdrag i Sør-Norge. Vannets farge økte da til de hittil høyeste registrerte verdier i de fire råvannskildene i Oslo, figur 3, og abonnentene som var tilknyttet vannbehandlingsanlegg uten koagulering registrerte en markert fargeøkning.

Forventet videre utvikling

Reduksjonen av antropogene forurensningskomponenter i nedbøren har nå kommet så langt at en videre reduksjon av atmosfæriske utslipp neppe vil ha betydning for den generelle kjemiske status i nordisk overflatevann. Globale og regionale klimamodeller viser også at vi kan få et mildere og fuktigere vinterklima i Nord-Europa og hyppigere tilfeller av intens nedbør (Haugen m.fl. 2008). Dette vil føre til økt overflateavrenning særlig i en årstid som hittil ikke har hatt særlig overflateavrenning og kan gi mye farge i overflatevannkilder. Episodiske endringer på grunn av tilførsler av sjøsalter vil derimot trolig også bli mer fremtredende, da spesielt i kyststrøk, og i berørte områder kan dette til en viss grad trolig føre til at utvaskingen av CDOM fra nedbørfelt avtar.

Referanser

Andersson T, Nilsson Å, Jansson M, 1991. Coloured substances in Swedish lakes and rivers.

Erlandsson, M, Buffam, I, Fölster, J, Laudon, H, Temnerud, J, Weyhenmeyer, G.A, Bishop, K, 2008. Thirty-five years of synchrony in the organic matter concentrations of Swedish rivers explained by variation in flow and sulfate. *Global Change Biology*, 14(5):1191-1198.

Evans CD, Monteith DT, Reynolds B, Clark JM, 1988. Buffering recovery from acidification by organic acids. *Sci total environ.* 404:316-325.

- Forsberg C., 1992. Will an increased greenhouse impact in Fennoscandia give rise to more humic colored lakes. *Hydrobiologia* 229:51-58.
- Forsberg C, Petersen RC, 1990. A darkening of Swedish lakes due to increased humus inputs during the last 15 years, *Verh. Internat. Verein Limnol* 24:289-292.
- Freeman C, Evans CD, Monteith DT, Reynolds B, Fenner N, 2001. Export of organic carbon from peat soils, *Nature* 412:785.
- Gilbert RO, 1987. Statistical methods for environmental pollution monitoring. Van Nostrand Reinhold Co, New York.
- Haugen JE, Køltzow M, Iversen T, 2008. Mer ekstrem nedbør og vind i Norge. *Klima, Norklima*, 2:36-38.
- Hem L, 2000. Langsiktig økning i fargetallet i Farris – årsaker og mulige tiltak. Aquateam rapport, 119 s.
- HOD (Helse og omsorgsdepartementet), 2001. Forskrift om vannforsyning og drikkevann.
- Hongve D, 1999. Production of dissolved organic carbon in forested catchments. *J. Hydrol.* 224:91-99.
- Hongve D, Riise G, Kristiansen JF, 2004. Increased colour and organic acid concentrations in Norwegian forest lakes – a result of increased precipitation. *Aquatic Sci* 66:1-8.
- Hruška, J, Köhler, S, Laudon, H, Bishop, K, 2003. Is a universal model of organic acidity possible: Comparison of the acid/base character of organic acids in the boreal and temperate zones. *Environ. Sci. Technol.* 37:1726-1730.
- Haaland S, Riise, G, Hongve D, Grøterud O, Blakar, I, 2007. TOC concentrations in Norwegian lakes: The effect of sea-salt and anthropogenic acid components. Presentert på SIL-konferansen i Montreal, Canada, august 2007. Senere publisert i *Verh. Int. Ver. Limnol.*, 2010, 30:1471-1474.
- Haaland S, Riise G, Hongve D, Blakar I, 2010a. Increased uptake of mercury in perch – linked to the decline in acid rain deposition. Poster, SIL-konferanse, South Africa (Cape Town), 15-20 August 2010.
- Haaland S, Hongve D, Laudon H, Riise G, Vogt, RD, 2010b. Quantifying the drivers of the increasing colored organic matter in boreal surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 44:2975-2980.
- Haaland S, Riise G, Hongve D, Blakar I, 2011. Increased uptake of MeHg in fish – linked to the decline in acid rain deposition. Poster, IHSS-konferanse, Oscarsborg, 19-22 Juni 2011.
- Monteith DT, Stoddard JL, Evans CD, de Wit HA, Forsius M, Høgåsen T, Wilander A, Skjelkvåle BL, Jeffries DS, Vuorenmaa J, Keller B, Kopacek J, Vesely J, 2007. Dissolved organic carbon trends resulting

from change in atmospheric deposition chemistry *Nature*, 450: 537-541.

Salmi T, Määttä A, Anttila P, Ruoho-Airola T, Amnell T, 2002. Makesense 1.0 Mann-Kendall tests and Sen's slope estimates for the trend of annual data Version 1.0, Freeware Finnish Meteorological Institute Helsinki.

Schindler DWP, Jefferson P, Curtis SE, Bayley BR, Parker K, Beaty G, Stainton M, 1997. Climate induced changes in the dissolved organic carbon budget of boreal lakes. *Biogeochemistry*, 36:9-28.

Standard Norge, 2002. NS 4787. Vannundersøkelse Bestemmelse sv farge, metode med spektrofotometrisk måling av absorbanse ved 410 nm. 2. utg Norges standardiseringsforbund Oslo. 9 s.

Tipping E, Hurley MA, 1988. A model of solid-solution interactions in acid organic soils, based on the complexation properties of humic substances. *J Soil Sci* 39: 505-519.

de Wit HA, Mulder J, Hindar A, Hole L, 2007. Long term increase in dissolved organic carbon in streamwaters in Norway is response to reduced acid deposition. *Environ Sci Technol*, 41: 7706-7713.

Aas W, Tørseth K, Solberg S, Berg T, Manø S, Yttri KE, 2001. Monitoring of long-range transported air pollutants, annual report for 2000. Rapport OR 34/2001 Norsk Institutt for luftforskning, Kjeller.