

Metoder for beregning av vannets syrenøytraliserende kapasitet (ANC) for klassifisering av forsureningstilstand

Av Rolf D. Vogt, Øyvind A. Garmo, Ann Kristin Schartau og Ståle Haaland

Rolf D. Vogt er Biogeokjemiker og Sjefsforsker på NIVA.

Øyvind Garmo er Miljøkjemiker og Miljørådgiver hos Sirkula.

Ann Kristin Schartau er Ferskvannssøkolog og Seniorforsker på NINA.

Ståle Haaland er Limnolog, Førsteamanuensis ved NMBU og Forsker på NIBIO.

Summary

Methods for calculating the acid neutralizing capacity of water (ANC) for classification of acidification state. ANC is the key parameter for assessing changes in chemical water quality with changes in acid rain, climate, and land use. However, the parameter has low precision, since it is based on the charge balance between many measured values. It is therefore desirable to derive better ways of calculating ANC. ANC is an estimate of the excess of weak acid bases in the water. In natural water, this is approximately equal to the difference between the concentration of H^+ and the sum of bicarbonate and organic anions in solution. Titrated Alkalinity is a measure of the same, but as a substitute for ANC, the value must be corrected for operational sources of deviation. Here, two theoretical models and an empirically adapted model for ANC based on measurements of Alkalinity are derived and tested. In most waters, a model based on bicarbonate designated as ALK02 is recommended. However, in acidification-sensitive waters, an empirically adapted model is recommended as a substitute for calculated ANC.

Sammendrag

ANC er nøkkelparameteren for å vurdere endringer i kjemisk vannkvalitet med endringer i sur nedbør, klima og arealbruk. Imidlertid har parameteren lav presisjon, siden den er basert på ladningsbalansen mellom mange målte verdier. Det er derfor ønskelig å utlede alternative måter å beregne ANC. ANC er et estimat for overskuddet av svake syrers baser i vannet. I naturlig vann er dette tilnærmet lik differansen mellom konsentrasjonen av H^+ og summen av bikarbonat og organiske anioner i løsning. Titrert alkalitet er et mål for det samme, men som en erstatning for ANC, må verdien korrigeres for operasjonelle kilder til avvik. Her utledes og testes to teoretiske modeller og en empirisk tilpasset modell for ANC basert på målinger av alkalitet. I de fleste vann anbefales modellen basert på bikarbonat betegnet som ALK02. I svært forsuringfølsomt vann (nær kvantifiseringsgrense for titrert alkalitet), anbefales imidlertid en empirisk tilpasset modell som erstatning for beregnet ANC.

1. Bakgrunn

Beregningen av ANC er basert på analytiske målinger av 7 kjemiske parametere som utgjør hovedkationene og -anionene i vannprøven. En utfordring ved beregningen av ANC, er at det ofte utgjør en liten differanse mellom summen av en rekke store tall, som alle er beheftet med hver sin analytiske usikkerhet (Evans mfl., 2001). Dette er særlig en utfordring i vann med lav ionestyrke (bløte vann), men også der innholdet av sjøsalter er høyt, slik som nær kysten og under marin grense i Norge. I dette studiet har vi brukt et datasett fra 1000-sjøers undersøkelsen fra 2019 (Hindar mfl., 2020; de Wit mfl., 2023) og data fra miljøovervåkningen av ferskvann, gjennom overvåkingsprogrammene ØKOFERSK trend og Elveovervåkningen. pH og alkalitet i 1000-sjøers dataene ligger i gjennomsnitt på hhv. 5,8 og 133 $\mu\text{ekv/L}$. Dette datasettet er ment å representere hele landet. Dataene fra feltforskningsstasjoner, hentet fra ØKOFERSK, er begrenset til mer forsuringfølsomme vann med kalsiumkonsentrasjoner lavere enn 4 mg/L, mens elvene i Elveovervåkningen er generelt mindre forsuringfølsomme. Men selv i 1000-sjøers dataene ligger halvparten av ANC-verdiene under 156 $\mu\text{ekv/L}$. I prøver med mye sjøsalter, kan en ha kloridkonsentrasjoner mellom 500 og 1 000 $\mu\text{ekv/L}$. Med en 20 % oppgitt usikkerhet i analysen, vil en feil i analysen derfor kunne gi meget store utslag i beregningen av ANC.

Det er derfor et behov for å vurdere om det finnes andre mer nøyaktige måter å beregne ANC enn ved bruk av laddningsbalanse. For 40 år siden publiserte Arne Henriksen en artikkel i Vatten (Henriksen, 1982), der han utledet ekvivalensalkalitet (ALK-E) som korrigerede titreringsmålinger av ALK4.5 for bidraget fra endring i pH og overtitrering. Dette var et viktig bidrag, og noe som det også var enkelt å forholde seg til i laboratoriet. Et bedre forhold mellom fiskestatus og ANC i vann med mye løst naturlig organisk materiale (DOM), betinger derimot at de organiske syrene tas inn i ANC-beregningen (Lydersen mfl., 2004). Hindar og Larssen (2005) foreslo også å trekke bidraget av organiske

anioner fra ANC. Oliver mfl. (1983) hadde utviklet en empirisk modell for organisk ladning av DOM ved forskjellig pH basert på konsentrasjonen av løst organisk karbon, som et mål for mengden DOM. Nylig modifiserte Enge og Garmo (2021) ALK-E tilnærmingen til Henriksen (1982), for å bedre samsvaret mellom beregnet og faktisk alkalitet i rene bikarbonatløsninger. Dermed lagde de en bedre modell for beregnet alkalitet (ALK02) ut fra forbruk av syre ved titrering til pH 4,5 (ALK4,5). Inspirert av disse studiene, utledes og testes her to teoretiske modeller og en empirisk modell for ANC basert på målinger av ALK4.5, DOC og pH.

2. Teori

2.1 Teoretisk modell

ANC beregnes som differansen mellom ekvivalentkonsentrasjonene av sterke basers kationer (BC) og sterke syrers anioner (SAA) (Ligning 1).

$$\text{ANC} = 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-] - [\text{Cl}^-]$$

Lign. 1

Generelt er ANC sett på som et godt mål på vannets bufferevne ved protonering av karbonat (CO_3^{2-}) og bikarbonat (HCO_3^-) (Reuss og Johnson, 1986). I våre relativt sure dystrofe vann med lav ionestyrke, er det lite av disse karbonatene. I tillegg er derfor organiske anioner, løst kationisk aluminium og H^+ lagt til ANC-uttrykket. Siden konsentrasjonen av positive ladninger må være lik konsentrasjonen av negative ladninger i løsning, kan vi sette opp Ligning 2 ut fra ionene som vanligvis dominerer i våre vann.

$$\text{ANC} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{OA}^-] - [\text{H}^+] - (3-n)[\text{Al}(\text{OH})_n^{3-n}]$$

Lign. 2

Her står $[\text{OA}^-]$ for konsentrasjonen av organiske anioner av DOM, estimert fra konsentrasjonen av løst organisk karbon (DOC). Dette er organiske syrers anioner, som er protolysert ved prøvens pH. $[\text{Al}(\text{OH})_n^{3-n}]$ er konsentrasjonen av aluminiumioner med positiv ladning.

Alkalitet er operasjonelt definert som mengden syreekvivalenter per liter prøve som trengs

for å redusere prøvens pH til 4,5 (ALK4.5). I utgangspunktet er dette ment som et mål for konsentrasjonen av baser av svake syrer i løsning, i prinsippet et mål på det samme som ANC. En del av H⁺ ekvivalentene som tilsettes går imidlertid kun med til å endre prøvens pH ned til pH 4,5. I tillegg overforbrukes en del H⁺ i vann med lave konsentrasjoner av totalt karbonat til å protonisere bikarbonat til karbonsyre på grunn av titrering forbi prøvens ekvivalens-pH (pH_{EQ}; Enge og Garmo, 2021). Dette fører til at ALK4.5 kan bli større enn ANC. På den andre siden er en stor del av OA, som inngår i ANC beregningen, ikke målt ved alkalitetstitreringer, siden de forblir uprotoniserte ved pH 4,5. Dette kan føre til at ANC blir større enn ALK4.5, spesielt i dystrofe vann.

Vannene i 1000-sjøers undersøkelsen har en pH som varierer mellom 4,4 og 8,2, med et lavt innhold av karbonat (CO₃²⁻), hydroksidion (OH⁻) og positivt ladede aluminiumioner (Al(OH)_n³⁻ⁿ). Vår arbeidshypotese er derfor at Ligning 2 kan forenkles til Ligning 3 i våre vann.

$$\text{ANC} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OA}^-] - [\text{H}^+] \quad \text{Lign. 3}$$

For å kunne beregne ANC ut fra denne ligningen, trenger vi mål for konsentrasjonen av bikarbonat, organiske syrers anioner og protoner i prøven. Beregningen av dette er utledet nedenfor.

2.1.1 Protoner

Konsentrasjonen av protoner i µekv/L beregnes med Ligning 4.

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^6 \cdot 10^{-\text{pH}} \quad \text{Lign. 4}$$

Der pH er prøvens pH.

2.1.2 Organiske anioner

Ut fra likevektsbetraktninger og empiriske tilpasninger, foreslo Oliver mfl. (1983) beregningsmodellen gitt i Ligning 5.

$$[\text{OA}^-]_{\text{pH}} = 10,2 \cdot [\text{DOC}] \cdot \frac{10^{-(0,96+0,90 \cdot \text{pH}-0,039 \cdot \text{pH}^2)}}{(10^{-(0,96+0,90 \cdot \text{pH}-0,039 \cdot \text{pH}^2)}+10^{-\text{pH}})} \quad \text{Lign. 5}$$

der 10,2 er gjennomsnittlig ladningstetthet (Hindar og Larssen, 2005) per mg DOC/L, som er brukt som mål på DOM. I 1000-sjøers datasettet gir bruk av denne ligningen for å bestemme konsentrasjonen av organiske anioner et gjennomsnittlig avvik i ladningsbalanse på 0 %. Olivers modell er derfor i dette studiet ansett som den beste metoden for beregning av ladningsbidraget fra organisk materiale i våre vann. Olivers modell gir imidlertid en høyere ladning enn modellen til Lydersen mfl. (2004), som blir brukt i tålegrenseberegningene. De antar at de organiske syrene er treprotiske, og de foreslår at bidraget av organiske syrers anioner til summen av sterke syreanioner er en tredjedel av ladningstettheten på 10,2 µekv/mg C.

En kan også bruke Ligning 5 til å beregne [OA⁻] ved pH 4,5 ([OA⁻]_{pH4,5}), som er endepunktet for alkalitetstitreringen, ut fra Ligning 6.

$$[\text{OA}^-]_{\text{pH}4,5} = 10,2 \cdot [\text{DOC}] \cdot \frac{10^{-(0,96+0,90 \cdot 4,5-0,039 \cdot 4,5^2)}}{(10^{-(0,96+0,90 \cdot 4,5-0,039 \cdot 4,5^2)}+10^{-4,5})} = 10,2 \cdot \text{DOC} \cdot 0,6557 \quad \text{Lign. 6}$$

Ved pH 4,5 gir dette en ladningstetthet på 6,7 µekv/mg C, mens modellen til Lydersen mfl. (2004) gir en ladningstetthet på 3,4 µekv/mg C. Forskjellen kan henge sammen med at ladningen til humus ved tilsvarende pH kan ha blitt høyere på grunn av nedgang i sur nedbør (Hindar mfl., 2020 og de Wit mfl., 2023).

Bidraget til alkalitet fra protonering av organiske anioner ([Alk]_{OA-}) kan en dermed finne ved å trekke Ligning 6 fra Ligning 5, slik at en får Ligning 7.

$$[\text{Alk}]_{\text{OA}^-} = 10,2 \cdot [\text{DOC}] \cdot \left(\frac{10^{-(0,96+0,90 \cdot \text{pH}-0,039 \cdot \text{pH}^2)}}{(10^{-(0,96+0,90 \cdot \text{pH}-0,039 \cdot \text{pH}^2)}+10^{-\text{pH}})} - 0,6557 \right) \quad \text{Lign. 7}$$

2.1.3 Bikarbonatekvivalenter

Det finnes to måter å beregne konsentrasjonen av bikarbonat på i prøven basert på ALK4.5 målinger, der en først trekker fra bidraget fra protonering av organiske syrer ([Alk]_{OA-}) ved bruk av Ligning 7. Alternativ 1 baserer seg på en korreksjon, basert på beregning av bidraget til alkalitet som skyldes økning i protonkonsentrasjonen mellom prøvens pH_{EQ} og pH 4,5

(Henriksen, 1982). Alternativ 2 bruker en korreksjonsberegning, som i tillegg tar hensyn til protonering av bikarbonat, basert på nominell og målt alkalitet i kjente karbonatsløsninger (Enge og Garmo, 2021).

2.1.3.1 Alternativ 1

For å kunne bruke alkalitetsmålinger for å få et mål på konsentrasjonen av bikarbonatekvivalenter i prøven, må en trekke fra bidraget fra titrert H^+ som a) går med til protoneringen av organiske anioner, og som b) skyldes overtitreringen. Syretilsats som går med til å endre pH fra prøvens pH til pH_{H_2O} , fører til at ny buffer innstilles. Dette inngår derfor i beregningen av overtitreringen.

- Bidraget fra protonering av organiske anioner ($[Alk]_{OA^-}$) finner en ved bruk av Lign. 7.
- Bidraget fra overtitrering skyldes at H^+ ved pH under ekvivalenspunktet (pH_{EQ} der $[HCO_3^-] = [H^+]$) går med til å redusere pH fra pH_{EQ} (Henriksen, 1982) og protonisere bikarbonat i prøven når pH senkes til 4,5 (Enge og Garmo, 2021). pH_{EQ} kan beregnes nøyaktig, men det er for komplisert. I stedet bruker Henriksen (1982) en tilnærming $[H^+]_{EQ}$ (Ligning 8) basert på Snoeyink og Jenkins (1980).

$$[H^+]_{EQ} = \sqrt{K_1 \cdot ALK - E} \quad \text{Lign. 8}$$

Der K_1 er første protolysekonstant til karbonsyre ($10^{-6.3}$), og $ALK-E$ er ekvivalens alkalitet fra Henriksen (1982) (Ligning 9).

$$ALK - E = ALK4,5 - 31,6 + 0,646\sqrt{ALK4,5 - 31,6} \quad \text{Lign. 9}$$

Konstanten 0,646 er for prøver ved 20°C (Henriksen, 1982). Temperaturen ved analysene av alkalitet er ikke bestemt. Erstatning av 0,646 med 0,617, som gjelder for 10°C, gir kun en mindre endring. pH_{EQ} kan deretter eventuelt beregnes ut fra $[H^+]_{EQ}$ i μM med Ligning 10.

$$pH_{EQ} = -\log([H^+]_{EQ} \cdot 10^{-6}) \quad \text{Lign. 10}$$

Ved pH_{EQ} er $[HCO_3^-]_{EQ} = 10^{-pH(EQ)}$. Ved pH 4,5 er andelen bikarbonat av total karbonat (H_2CO_3)* gitt ved α_1 -uttrykket (Stumm og Morgan, 1996) kun 1,56 %. En kan derfor anta at bikarbonatkonsentrasjonen ved pH 4,5 er tilnærmet lik 0.

Bikarbonatkonsentrasjonen kan dermed beregnes ved Ligning 11.

$$[HCO_3^-]_{ALK-E} = [ALK - E] - [Alk]_{OA^-} \quad \text{Lign. 11}$$

der $[ALK-E]$ er beregnet med Ligning 9, og $[Alk]_{OA^-}$ er beregnet med Ligning 7.

Ved målinger av ALK4.5 over deteksjonsgrensen, kan en beregne ANC_{Alt1} ut fra ALK4.5-målinger og Lign. 3, der $[HCO_3^-]_{ALK-E}$ er fra beregningen i Ligning 11, $[H^+]$ fra Ligning 4 og $[OA^-]_{pH}$ fra Ligning 5.

2.1.3.2 Alternativ 2

En nært beslektet tilnærming for å bestemme bikarbonat, er å ta utgangspunkt i ALK02-ligningen til Enge og Garmo (2021) (Ligning 12). Den tar også hensyn til protonering av bikarbonat når pH senkes fra pH_{EQ} til 4,5, etter at man har trukket bidraget fra protonering av organiske anioner ($[Alk]_{OA^-}$) (Ligning 7) fra målt ALK4.5 (Ligning 13).

$$ALK02 = [ALK4,5] - 31,6 + 0,2 \cdot \sqrt{[ALK4,5] - 31,6} \quad \text{Lign. 12}$$

$$[HCO_3^-]_{ALK02} = [ALK4,5] - [Alk]_{OA^-} - 31,6 + 0,2 \cdot \sqrt{[ALK4,5] - 31,6} \quad \text{Lign. 13}$$

Ved målinger av ALK4.5 over deteksjonsgrensen kan en beregne ANC_{Alt2} ut fra ALK4.5-målinger og Ligning 3. $[HCO_3^-]_{ALK02}$ er beregnet i Ligning 13, mens $[H^+]$ og $[OA^-]_{pH}$ er, som i Alternativ 1, beregnet fra hhv. Ligning 4 og 5.

Beregninger av $[HCO_3^-]$ ved eller under deteksjonsgrensen til ALK4.5 på 30 $\mu\text{ekv/L}$, gir negative verdier og et uløselig kvadratledd i Ligning 9 og 12. Det gir imidlertid ingen mening å bruke $ALK-E$ - eller $ALK0$ -ligningene for å beregne $[HCO_3^-]$, når alkalitet er ved eller lavere enn deteksjonsgrensen.

2.2 Empirisk modell

Siden det er noe lav nøyaktighet ved beregningen av ANC ut fra teoretiske beregning basert på ALK4.5-målinger (se Kap. 3), er det interessant å se om det er mulig å lage en multipel lineær empirisk modell for ANC basert på målinger av ALK4.5, DOC og H^+ på et stort antall prøver. For å lage og teste den beste empiriske modellen, er 1000-sjøers datasettet delt tilfeldig i to like store deler. Den første delen ble brukt til å kalibrere modellen, mens den andre delen ble brukt til å teste modellen.

3. Materiale og metode

I dette studiet har vi benyttet datasett fra 1000-sjøers undersøkelsen i 2019 (Hindar mfl., 2020), overvåkningsdata fra feltforskningsstasjonene i ØKOFERSK-programmet (Vogt og Skancke, 2023) og Elveovervåkingen i Norge (Kaste mfl., 2022), hentet fra Miljødirektoratets database [Vannmiljø \(miljodirektoratet.no\)](https://miljodirektoratet.no). Datasettet fra 1000-sjøer undersøkelsen er ment å være representativt for hele landet. De to andre datasettene er i hovedsak mer forsuringfølsomme, og de har derfor lavere alkalitet. De er i utgangspunktet ment å følge effekten av endringer i avsetningen av sur nedbør. Betydningen av sur nedbør har avtatt, mens andre drivere for vannkjemien, som klimaendringer og øket

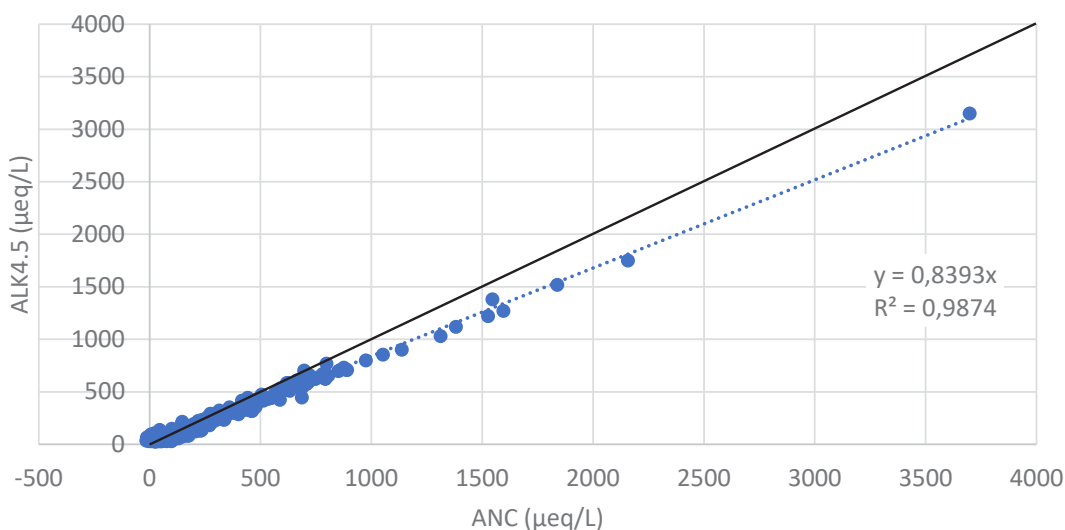
biomasse, har fått økt betydning for Alkalitet (de Wit mfl., 2023). Det er derfor viktig å få med et mer representativt utvalg av mindre forsuringfølsomme og forsurede vannprøver med pH over 5,5 for at bikarbonat skal være signifikant. Datasettet fra 1000-sjøer ble derfor benyttet til å kalibrere modellene for dette datasettet.

Alle kjemiske analyser er utført på det akkrediterte laboratoriet til Norsk institutt for vannforskning. Standarden som følges for måling av ALK4.5, er NS-EN ISO 9963-1:1996. Under titrering av alkalitet, røres det for å gjøre prøven homogen under pH-avlesning. Resultatene av de utførte regresjonene gjelder for dette avlesningsregimet. NIVA måler i all hovedsak ionefattige prøver, og de benytter derfor en ionefattig kontrollprøve (0,5 mmol/L KCl) til den daglige internkontrollen. Det kjøres i tillegg kontroll for hver 40. prøve, og kjøringen avsluttes med kontroll. Verifisering av metoden i 2021 mot sertifiserte referansematerialer (CRM på 2, 10 og 100 mg $CaCO_3/L$) ga standardavvik under 3,0 %.

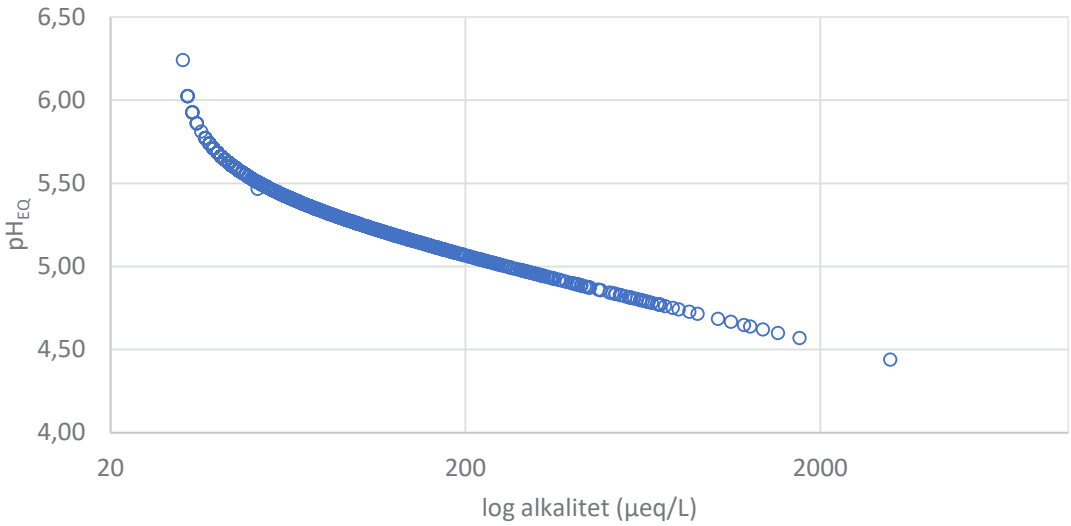
4. Resultater

4.1 Teoretisk modell

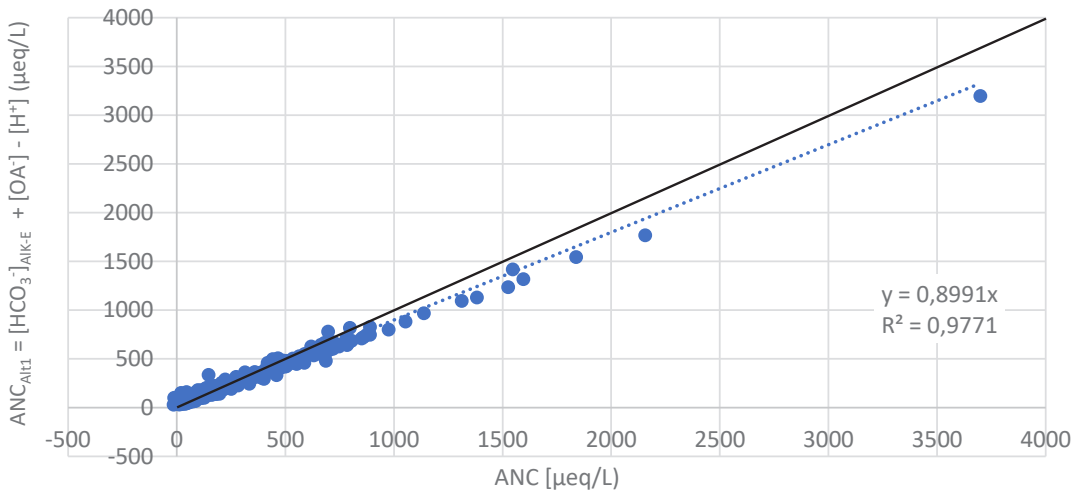
ANC i 1000-sjøers datasettet er sterkt korrelerte med ALK4.5 ($R^2 = 0,987$), men stigningstallet er kun 0,84 (Figur 1). Det vil si at ved høy alkalitet



Figur 1. Korrelasjon mellom ALK4.5 og ANC i 1000-sjøers data.



Figur 2. Endring i pH_{EQ} med økende alkalitet (basert på 1000-sjøers data).



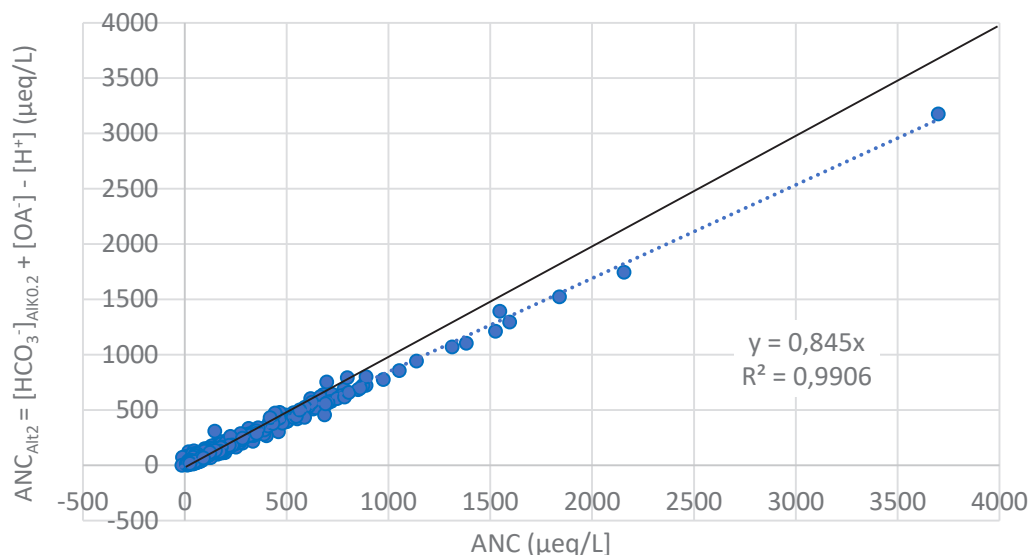
Figur 3. Korrelasjon mellom ANC_{Alt1} og ANC i 1000-sjøers data.

er ANC signifikant høyere enn ALK4.5. Med mye organiske anioner i vannet, er vanligvis ALK4.5 lavere enn ANC, siden ALK4.5 kun måler OA^- som blir protonisert ved endring av pH til 4,5. All OA^- i prøven medregnes i ANC. Forskjellen kan også delvis skyldes at effekten av overtitrering blir mindre enn effekten av uprotoniserte organiske anioner ved pH 4,5 når alkaliteten er høy. Dette skyldes at pH_{EQ} avtar til 4,5 med økende alkalitet (Figur 2). pH_{EQ} øker imidlertid eksponentielt med avtagende alkalitet.

Dette innebærer at betydningen av overtitrering er størst ved lave alkalitetsverdier.

Andelen protoner som går med til å protonisere svake organiske syrer ($[Alk]_{OA^-}$) fra prøvens pH til pH 4,5 bidrar i gjennomsnitt med kun 7,4 % av målt ALK4.5 i 1000-sjøers dataene. Effekten på alkaliteten av protonering av bikarbonat ved titrering forbi pH_{EQ} ($[Alk]_{Overt.}$), er på kun 4,9 %.

ANC_{Alt1} , bestemt ved bruk av bikarbonat (Lign. 3) beregnet fra ALK-E, gir verdier som i



Figur 4. Korrelasjon mellom ANC_{Alt2} og ANC i 1000-sjøers data.

Tabell 1. Regresjonsdata for ANC-modellene (gjennom origo) mot ANC i 1000-sjøers datasettet.

Datasett	pH- og alkalitetkvartiler	Modell	Stigningstall	Bestemmelses-koeffisienten (R^2)
1000-sjøer	5,77 – 6,81 50,5 – 134 µekv/L	ALK-E	0,7981	0,9873
		ALK02	0,7846	0,9861
		Alternativ 1	0,8991	0,9771
		Alternativ 2	0,8450	0,9906

1000-sjøers dataene er sterkt korrelerte med ANC ($R^2 = 0,9834$), men som er 11 % lavere (Figur 3).

ANC_{Alt2} bestemt ved bruk av bikarbonat beregnet fra ALK02, fører også til verdier i 1000-sjøers dataene som er sterkt korrelerte med ANC ($R^2 = 0,9906$), men som er 15 % lavere (Figur 4).

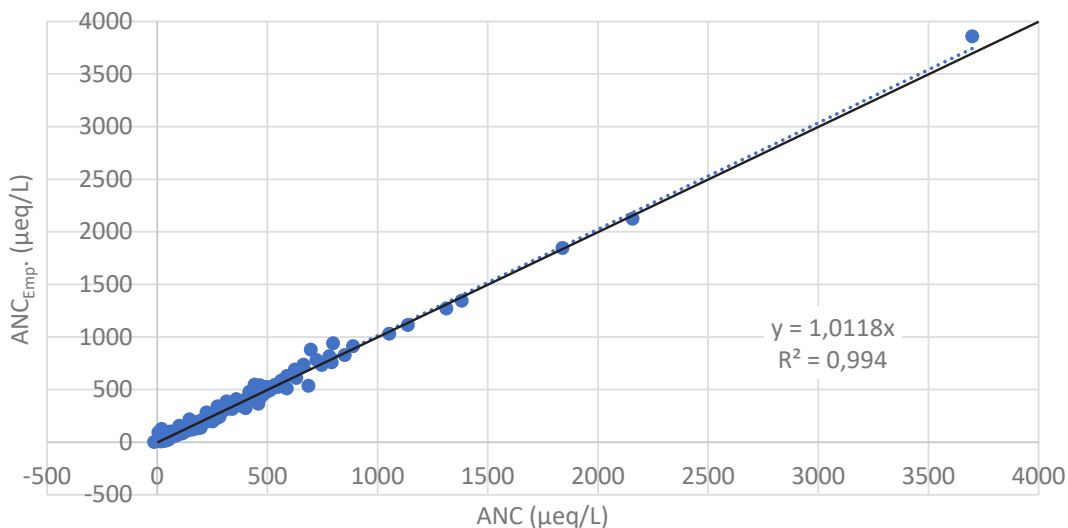
$[HCO_3^-]_{ALK-E}$ (Lign.11) er svært like de verdiene en får for $[HCO_3^-]_{ALK02}$ (Lign.13), med en R^2 på 0,9856 og et stigningstall på 0,9306. Det er derfor liten forskjell på $[HCO_3^-]$ beregnet ut fra ALK4.5 basert på ALK-E og ALK02. ANC_{Alt1} og ANC_{Alt2} er imidlertid forskjellige fra ALK02, og ALK-E, ved at de to sistnevnte ikke korrigerer for bidraget fra protonering av organiske anioner ($[Alk]_{OA^-}$), som bidrar med 7,4 % av alkaliteten i 1000-sjøers dataene.

4.2 Oppsummering – Teoretisk tilnærming

Summen av beregnet bikarbonat basert på ALK4.5-målinger og organiske anioner basert på Olivers modell, fratrukket $[H^+]$ ved prøvens pH, skal være lik ANC (Ligning 3) i 1000-sjøers dataene når ALK4.5-verdiene er over deteksjonsgrensen. ALK-E-metoden til Henriksen (1982) og ALK02-metoden til Enge og Garmo (2021) gir akseptable korrelasjoner med ANC (Tabell 1). Nøyaktigheten er dog lav med mer enn 20 % lavere verdier enn beregnet. Teoretisk beregning av ANC_{Alt1} ga verdier som var noe nærmere ANC enn ANC_{Alt2} , men presisjonen var noe bedre med ANC_{Alt2} .

4.3 Empirisk tilnærming

Multipel lineær regresjon av ALK4.5, DOC og H^+ basert på en tilfeldig halvpart av datasettet for 1000-sjøer, gir modellen beskrevet i Ligning 14.



Figur 5. Korrelasjonen mellom ANC_{Emp} og ANC i halvparten av 1000-sjøer datasettet som ikke ble brukt til å tilpasse modellen.

$$ANC_{Emp} = -31,73 + 1,22613 \cdot [ALK4,5] + 4,389 \cdot [DOC] - 1,448 \cdot [H^+]$$

Lign. 14

Denne modellen beskriver 99,4 % av variasjonen i ANC i den andre halvdel av datasettet. Stigningstallet er 1,0118 (Figur 5).

4.4 Oppsummering – Empirisk tilnærming

Det at den multiple lineære modellen tilpasset til kun halvparten av 1000-sjøer dataene er i stand til å beskrive 99,4 % av variasjonen i ANC i den andre halvdel av datasettet, gir en klar indikasjon på at dette er en modell som kan benyttes på data der en har målinger av ALK4.5, DOC og pH, men hvor ANC-beregningene er usikre.

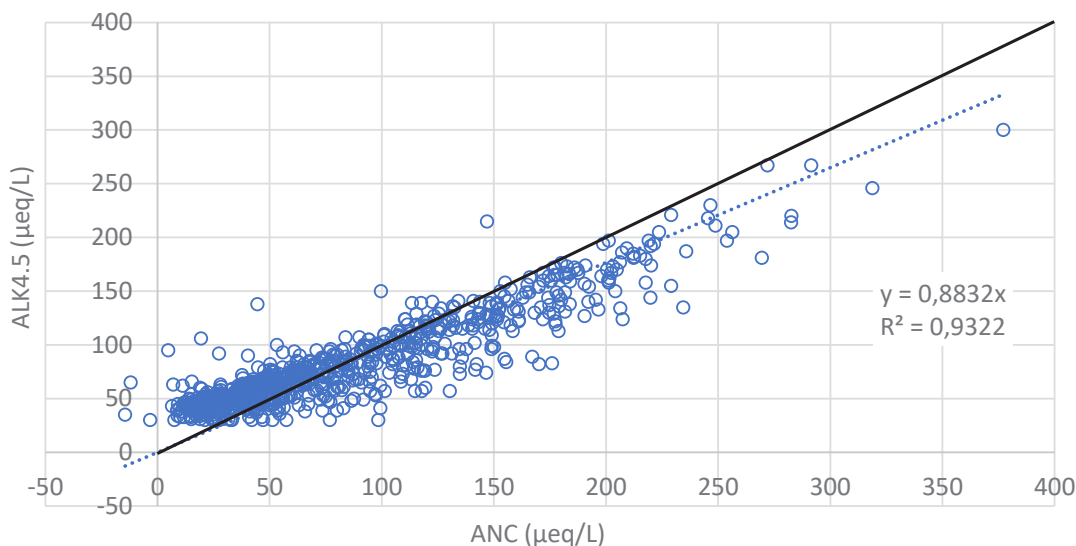
5. Test av modellene

5.1 Forsuringsfølsomme sjøer

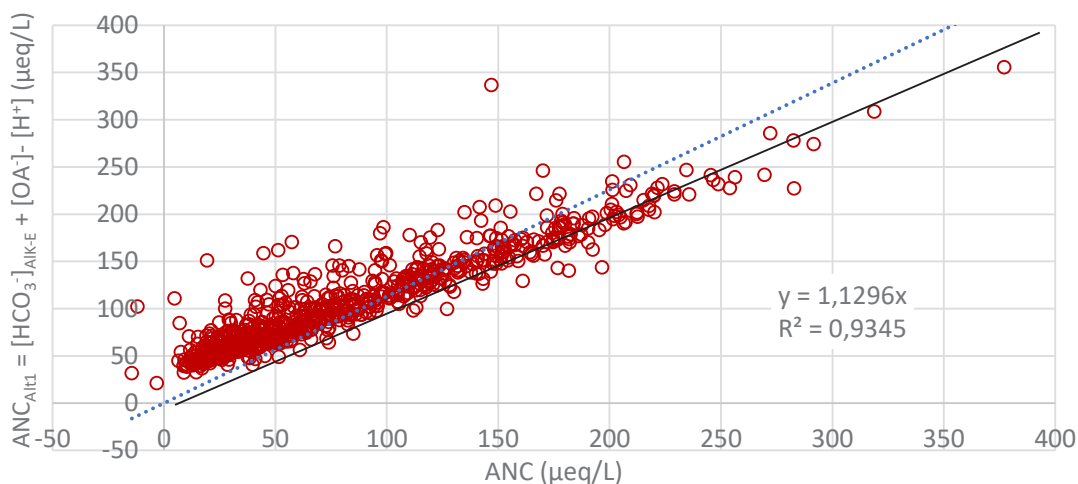
Vannforskriften anser vann med mindre enn 4 mg/L kalsium (årsmiddel) som forsuringsfølsomme. Dette er vann som typisk også har lav alkalitet (og pH). Det er derfor relevant å se hva som skjer med de teoretiske og den empiriske modellen, om en utelukker prøver med mer enn 4 mg/L kalsium fra 1000-sjøers datasettet. En sitter da igjen med 849 prøver som har alkalitet opp til 300 µekv/L. Ved å begrense datavinduet,

øker den relative usikkerheten. Vi ser derfor av Figur 6 at ANC i dette begrensede datasettet er noe svakere korrelert mot ALK4.5 ($R^2 = 0,9327$), med et stigningstall på 0,88 (tvunget gjennom origo). Det vil si at ved høy alkalitet er ANC også her signifikant større enn alkaliteten (jf. Figur 1). ALK4.5 lavere enn deteksjonsgrensen på 30 µekv/L blir ikke rapportert. Dette påvirker korrelasjonen ved lave verdier.

Andelen av protoner som går med til å protonisere svake organiske syrer ($[Alk]_{OA^-}$) fra prøvens pH til pH 4,5 i kun forsuringsfølsomme vann, er i gjennomsnitt økt litt fra 7,1 % for datasettet basert på alle prøvene, til 11 % i de forsuringsfølsomme sjøene. Imidlertid har andelen av protoner ($[Alk]_{H^+}$) som går med til å redusere pH fra prøvens pH til pH 4,5 i gjennomsnitt økt til hele 37 % av den målte ALK4.5. pH-gjennomsnittet av prøvene er kun redusert fra 5,8 til 5,7 i det begrensede utvalget, med gjennomsnittlig lavere ALK4.5. Denne lille forskjellen i pH-gjennomsnitt gjør imidlertid at effekten på alkaliteten av protonering av bikarbonat ved titrering forbi pH_{EQ} ($[Alk]_{Overt.}$) endrer seg lite: fra 4,9 % til 5,2 % i de forsuringsfølsomme sjøene. At bidraget fra alle disse faktorene er høyere enn når en ekskluderer prøver med $[Ca^{2+}] > 4$ mg/L, skyldes derfor først



Figur 6. Korrelasjon mellom ALK4.5 og ANC i 1000-sjøers data med $[Ca^{2+}] < 4 \text{ mg/L}$.



Figur 7. Korrelasjon mellom ANC_{Alt1} og ANC i 1000-sjøers data med $[Ca^{2+}] < 4 \text{ mg/L}$.

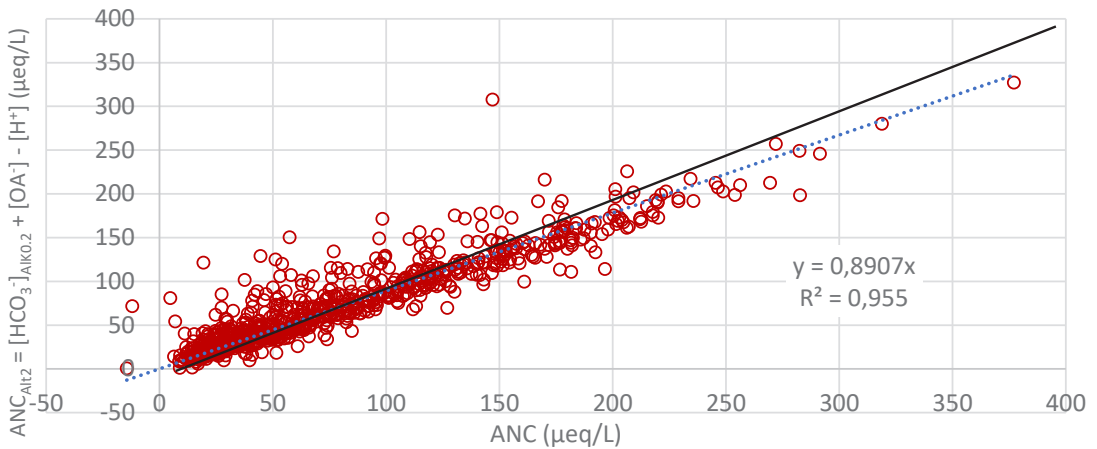
og fremst et relativt høyere bidrag fra $[Alk]_{H+}$ på grunn av lavere ALK4.5-verdier.

ANC_{Alt1} gir verdier for de forsuringfølsomme vannene som fremdeles er sterkt korrelerte med ANC ($R^2 = 0,9419$) (Figur 7), og som kun er 2 % høyere enn ANC. ANC_{Alt1} er korrelert med verdiene en får for ALK-E (Ligning 10) med en R^2 på 0,8654, men med et stigningstall på 1,4. Det vil si at ANC_{Alt1} ligger 40 % høyere enn

ALK-E. Dette skyldes hovedsakelig bidraget fra $[OA^-]_{pH}$ til ANC_{Alt1} i disse sure vannene.

Også i datasettet med kun forsuringfølsomme vann, er ANC_{Alt2} sterkt korrelert med ANC ($R^2 = 0,955$), med et stigningstall på 0,891 (Figur 8). Imidlertid er nøyaktigheten lav i disse sure vannene, med et avvik på 11 % i forhold til ANC.

I dette begrensede datasettet er korrelasjonen mellom ANC_{Alt2} og ALK02 noe svakere når en



Figur 8. Korrelasjonen mellom ANC_{Alt2} og ANC i 1000-sjøers data med $[Ca^{2+}] < 4$ mg/L.

Tabell 2. Regresjonsdata for ANC-modellene (gjennom origo) mot ANC i kun de forsuringfølsomme vann med $[Ca^{2+}]$ lavere enn 4 mg/L i 1000-sjøers datasettet.

Datsett	pH- og alkalitetkvartiler	Modell	Stigningstall	Bestemmelses-koeffisienten (R^2)
1000-sjøer med $[Ca^{2+}] < 4$ mg/L	5,67 – 6,58 48,0 – 98,0 µekv/L	ALK-E	0,6731	0,9414
		ALK02	0,6405	0,9351
		Alternativ 1	1,1296	0,9345
		Alternativ 2	0,8907	0,9550
		Empirisk	0,9772	0,9712

bruker hele datasettet. Her får vi en $R^2 = 0,8793$, med et stigningstall på 1,2904. Igjen skyldes det høye stigningstallet hovedsakelig bidraget fra til ANC_{Alt2} i disse sure vannene.

En empirisk korrelasjon på kun et tilfeldig utvalg av halvparten ($n = 425$) av de forsuringfølsomme vannene ($[Ca^{2+}] < 4$ mg/L) basert på alkalitet, DOC og H^+ gir modellen som er beskrevet i Ligning 15.

$$ANC_{Emp.sur} = -33,32 + 1,2279 \cdot [ALK4,5] + 4,803 \cdot [DOC] - 1,686 \cdot [H^+]$$

Lign. 15

Sammenligner en med modellen som er laget for hele 1000-sjøers datasettet (Ligning 14), ser en ingen markant forskjell mellom modellene ($R^2 = 0,9997$, stigningstall på 1,0018). Forklaringsverdien til denne modellen er imidlertid noe svakere enn Ligning 14, men frem-

deles meget god med en R^2 på 0,9712 og et stigningstall tilnærmet lik 1 (0,9772). Det er derfor fullt mulig å lage en empirisk modell som estimerer ANC basert på tilgjengelige målinger av ALK4.5, DOC og pH som også fungerer fint i forsuringfølsomme vann med $[Ca^{2+}]$ lavere enn 4 mg/L. Ved å sammenligne korrelasjonsdata for ANC-modellene for hele 1000-sjøers datasettet (Tabell 1), i forhold til datasettet med kun forsuringfølsomme vann (Tabell 2), ser en at ALK02-modellen til Enge og Garmo (2021) og ALK-E-modellen til Henriksen (1982) fungerer dårlig. De teoretiske tilnærmingene med Alternativ 1 og 2 gir noe bedre presisjon. Den beste tilnærmingen er imidlertid den empiriske modellen basert på alle 1000-sjøers dataene (Tabell 2).

5.2 ØKOFERSK-data

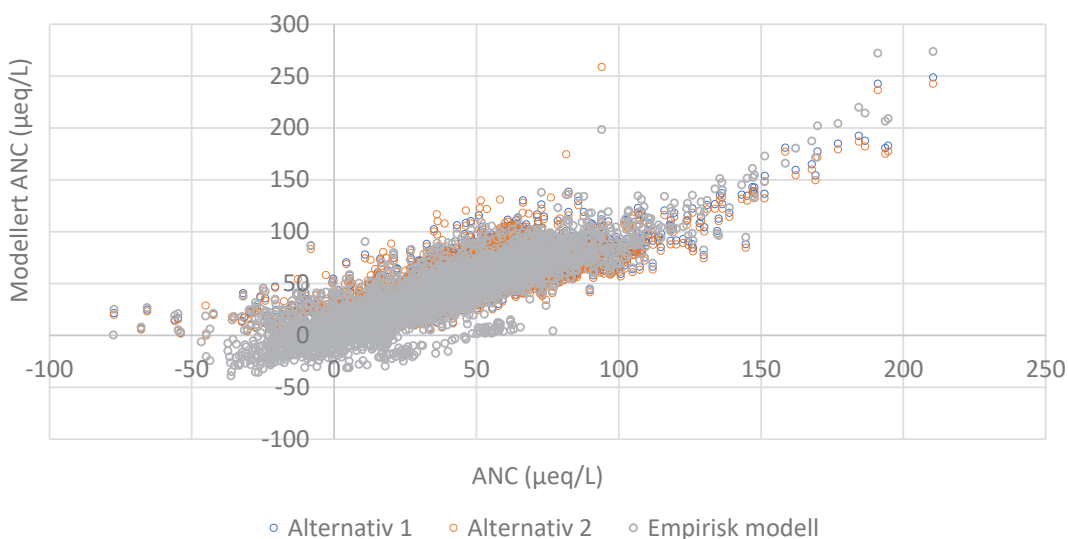
Data fra feltforskningsstasjonene i ØKOFERSK-datasettet (7 stasjoner fra 2001 til 2021) har gjennomsnittlig alkalitetsverdier (10 $\mu\text{ekv/L}$) og pH (5,2) som er signifikant lavere enn hva en finner i 1000-sjøers datasettet (hhv. 132 $\mu\text{ekv/L}$ og 5,8). Dette er forventet, da disse feltforskningsstasjonene i utgangspunktet hadde til hensikt å sette søkelys på mer forsurede elver. ALK-E- og ALK02-metodene gir modellerte ANC-verdier som korrelerer dårlig mot ANC, med både lav presisjon (stigningstall $< 0,5$) og nøyaktighet ($R^2 < 0,7$) (Tabell 3). Dette skyldes hovedsakelig at de ikke tar hensyn til bidraget fra $[\text{OA}^-]_{\text{pH}}$. ANC_{Alt2} gir en litt svakere korrelasjon ($R^2 = 0,8828$) mot ANC enn ANC_{Alt1} ($R^2 = 0,9024$) (Figur 9), mens den empiriske baserte modellen (Ligning 14) gir en korrelasjon mellom modellert ANC og beregnet ANC, som ligger mellom de teoretiske modellene ($R^2 = 0,8925$) i disse sure vannene (Tabell 3, Figur 9). Nøyaktigheten er best for den empiriske modellen (1,14 % avvik) og dårligst for Alternativ 2 (2,82 % avvik). Forskjellene er imidlertid ikke signifikante, hverken i korrelasjon eller stigningstall.

Problemet ved bruk av alkalitet til å beregne bidraget fra HCO_3^- i ANC når alkalitet og pH er

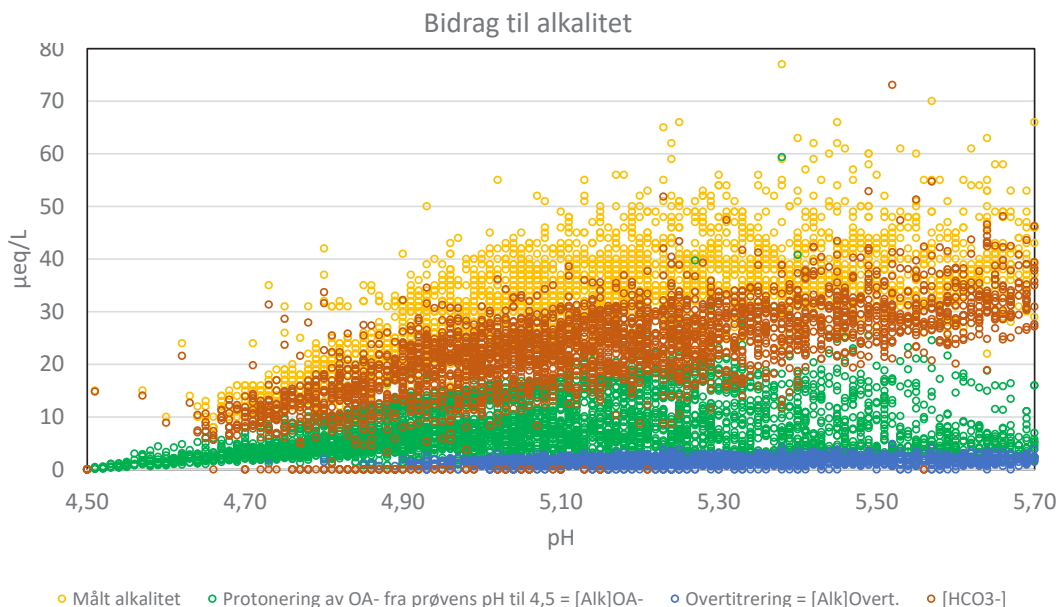
lav, slik som i dataene fra feltforskningsstasjonene, er at bikarbonatkonsentrasjonen går mot null. Samtidig øker bidraget fra aluminiumsforbindelser, og de blir signifikante. Dette er illustrert med bruk av data fra de over 5 000 prøvene fra feltforskningsstasjonene (Figur 10). Figuren viser målt alkalitet og bidragene fra protonering av organiske syrer ($[\text{Alk}]_{\text{OA}^-}$, Ligning 7) og overtitrering ($[\text{Alk}]_{\text{Overt.}} = 0,646 \sqrt{(\text{ALK}_{4,5} - 32)}$ fra Ligning 9) og differansen deres til målt $\text{ALK}_{4,5}$, som er brukt som et mål for bikarbonat (Lign. 12) i Alternativ 1. Figuren illustrerer betydningen av protonering av organiske anioner ved målinger av $\text{ALK}_{4,5}$. Ved disse lave pH-verdiene, kan en i tillegg ha et signifikant bidrag fra aluminiumioner.

På den andre siden ser vi på data fra elveovervåkningen (månedlige prøver fra 20 hovedelver i 2021), der pH varierer mellom 6,0 og 8,2 (6,8 i gjennomsnitt). Her finner vi at ANC modellert med alle fem metodene (ALK02, ALK-E, Alternativ 1 og 2, og empirisk tilpasset) gir gode korrelasjoner ($R^2 > 0,90$) med ANC (Tabell 3).

Modellen «Alternativ 1» gir den sterkeste regresjonskoeffisienten for datasettet fra feltforskningsstasjoner og elveovervåkningen i ØKOFERSK (Tabell 3). Den empiriske modellen gir en dårlig presisjon og 15 % for høye



Figur 9. Korrelasjonen mellom ANC_{Alt1} , ANC_{Alt2} , ANC_{Emp} og ANC i data fra feltforskningsstasjonene.



Figur 10. Alkalitetsdata fra feltforskningsstasjonene med beregnet bidrag fra protonering av organiske syrer, endring i pH, og overtitrering. Differansen mellom målt alkalitet og disse bidragene viser bidraget fra bikarbonat når denne er positiv.

Tabell 3. Regresjonsdata for ANC-modellene (gjennom origo) mot ANC i feltforskningsdata og elvedata fra ØKOFERSK-datasettet.

Datsett	pH- og alkalitetkvartiler	Modell	Stigningstall	Bestemmelses-koeffisienten (R ²)
Feltforsknings-stasjoner	4,97 – 6,14 32,0 – 60,0 µekv/L	ALK-E	0,4894	0,6903
		ALK02	0,4573	0,6844
		Alternativ 1	0,9868	0,9024
		Alternativ 2	1,0282	0,8828
		Empirisk	1,0114	0,8925
Elveovervåkingen	6,60 – 7,40 92,5 – 401 µekv/L	ALK-E	0,9477	0,9020
		ALK02	0,9323	0,9011
		Alternativ 1	0,9805	0,9051
		Alternativ 2	0,9651	0,9045
		Empirisk	1,1523	0,9039

verdier for data fra elveovervåkingen. En empirisk modell er derfor ikke en egnet metode for å modellere ANC i prøver med relativt høy alkalitet.

Disse funnene indikerer også at det er mulig å lage tilsvarende empiriske og teoretiske modeller for alkalitet basert på ANC, om det skulle være behov for det.

6. Konklusjon

Teoretiske ANC-modeller og den empiriske tilpassede ANC-modellen, basert på ALK4.5, DOC og H⁺ i 1000-sjøers data, gir alle gode korrelasjoner mot verdier av ANC. Ut fra en helhetlig vurdering, er det anbefalt å bruke den empiriske modellen (Ligning 15) på prøver som har en målt ALK4.5 som er nær eller lavere enn

den vanlige oppgitte deteksjonsgrense på 30 $\mu\text{ekv/L}$. For prøver med alkalitet over denne deteksjonsgrensen, er begge de teoretiske modellene godt egnet. Alternativ 2 anbefales, siden denne gir høyest presisjon i 1000-sjøers dataene og er enklest å bruke.

Anbefalte modeller:

I vann med [alkalitet] ved eller under deteksjonsgrensen på 30 $\mu\text{ekv/L}$, dvs. de fleste forurensingsfølsomme vann med $[\text{Ca}^{2+}] < 4 \text{ mg/L}$, anbefales den empiriske modellen [alkalitet], [DOC], $[\text{H}^+]$, basert og kalibrert på data fra 1000-sjøers undersøkelsen:

$$ANC_{Emp.} = -31,73 + 1,22613 \cdot [ALK4,5] + 4,389 \cdot [DOC] - 1,448 \cdot [H^+]$$

I alle andre prøver anbefales den teoretiske modellen basert på bikarbonat (ALK02) beregnet med metoden til Enge og Garmo (2021):

$$ANC_{Alt2} = [ALK4,5] - 31,6 + 0,2 \cdot \sqrt{[ALK4,5] - 31,6} + [10,2 \cdot [DOC] \cdot 0,6557 - 1 \cdot 10^6 \cdot 10^{-pH}]$$

Takk

Dette studiet er finansiert og gjennomført med støtte fra Miljødirektoratet (Prosjektnummer 210163; 200310; og 21087345). Takk også til Fagfelle for en meget solid og grundig vurdering som bidro til en klar bedring av artikkelen.

Referanseliste

Direktoratsgruppen vanndirektivet 2018. Veileder 02:2018. Klassifisering av miljøtilstand i vann.

Enge, E., og Garmo, Ø.A. 2021. Estimation of low-level carbonate alkalinity from single endpoint acidimetric titration to pH = 4.5. *Fundam Appl Limnol.* 195. DOI: 10.1127/fal/2021/1319

Evans, C.D., Harriman, R., Monteith, D.T., og Jenkins, A., 2001. Assessing the suitability of acid neutralising capacity as a measure of long-term trends in acidic waters based on two parallel datasets. *Water Air and Soil Pollution* 130, 1541–1546. DOI: 10.1023/A:1013914409953

Henriksen, A. 1982. Alkalinity and acid precipitation research. *Vatten*, 38, 83 - 85.

Hindar, A., Garmo, Ø. Å., Austnes, K., og Sample, J. E. 2020. Nasjonal innsjøundersøkelse 2019. NIVA-rapport, 7530-2020.

Hindar, A., og Larssen, T. 2005. Modifisering av ANC- og tålegrenseberegninger ved å inkludere sterke organiske syrer. NIVA rapport 5030.

Kaste, Ø., Gundersen, C. B., Sample, J. E., Hjermann, D. Ø., Skancke, L. B., Allan, I., Jenssen, M. T. S., Bæk, K. og Poste, A. (2022). The Norwegian river monitoring programme 2021 – water quality status and trends. NIVA-rapport 7760-2022. <https://hdl.handle.net/11250/3037241>

Lydersen, E., Larssen, T. og Fjeld, E. 2004. The influence of total organic carbon (TOC) on the relationship between acid neutralizing capacity (ANC) and fish status in Norwegian lakes. *Sci. Tot. Environ.* 326: 63-69. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2003.12.005

Oliver, B.G., Thurman, E.M., og Malcolm, R.L. 1983. The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1983;47(11):2031-5. DOI: 10.1016/0016-7037(83)90218-1

Reuss, J.O., og Johnson, D.W. 1986. Acid deposition and the acidification of soils and waters. *Ecological studies* 59.

Snoeytink, V.L. og Jenkins, D. 1980. *Water Chemistry* Wiley, New York. ISBN: 978-0-471-05196-1

Vogt, R. D., og Skancke, L. B. 2023. Overvåking av langtransportert forurenset luft og nedbør. Årsrapport – Vannkjemiske effekter 2021. Miljødirektoratet rapport M2347 | 2022.

de Wit, H.A., Garmo, Ø., Jackson-Blake, L.A., Clayer F., Vogt, R.D., Austnes, K., Kaste, Ø., Gundersen C.B., Guerrerro, J.L. og Hindar, A. 2023. Changing Water Chemistry in One Thousand Norwegian Lakes During Three Decades of Cleaner Air and Climate Change. *Global Biogeochemical Cycles.* Global Biogeochemical Cycles, 37, e2022GB007509. DOI: 10.1029/2022GB007509