



UPPSALA
UNIVERSITET



UPTEC W 15022

Examensarbete 30 hp
December 2015

Avskiljning av naturligt organiskt material vid konstgjord grundvatten- bildning i Uppsalaåsen

Oskar Johansson

RERERAT

Avskiljning av naturligt organiskt material vid konstgjord grundvattenbildning i Uppsalaåsen

Oskar Johansson

Uppsalas dricksvattenförsörjning baseras på konstgjord grundvattenbildning som innebär att vatten från Fyrisån får rinna ned till grundvattnet från infiltrationsbassänger. Detta examensarbete syftar till att undersöka vad som händer med naturligt organiskt material (NOM) i Uppsalaåsen vid konstgjord grundvattenbildning. De viktigaste processerna för minskning av NOM är biologisk avskiljning genom nedbrytning, fysikalisk-kemisk avskiljning genom sorption till metalloxider samt utspädning genom inblandning av naturligt grundvatten. Arbetet bestod av tre delar: 1) analys av vattenkemidata från grundvattenprover, 2) analys av extraktion av TOC, Al och Fe från jordprover för att undersöka utfällning av NOM med metalloxider samt 3) ett inkuberingsexperiment för att utvärdera potentialen för biologisk nedbrytning i löst organiskt material (DOC). Jordproverna hämtades från borrhälsar som tagits på fem platser längs åsen under sommaren 2014. Grundvattenprover togs i 19 brunnar minst en gång per månad från november 2014 fram till april 2015.

TOC-halten i grundvattnet är som högst vid infiltrationsbassängerna, ca 15 mg/l. TOC-minskar med 30 % de första 200 metrarna i flödesriktningen men minskningen avtar under grundvattentransporten. I den omättade zonen avskiljs mindre än 10 %. Vattnet i Fyrisån har en varierande sammansättning över ett år, vilket också observerades i provtagningspunkter som ligger närmast infiltrationsanläggningarna. Analys av uran och stabila isotoper visar att dispersion i åsen utjämnar dessa variationer. Analys av UV-absorbans och fluorescens tyder på att det organiska materialet i grundvattnet byter karaktär i den mättade zonen och blir hydrofilt. Resultaten från extraktionerna i jordprover visar på god korrelation mellan Fe och TOC. Bindning till järnoxider antas därför vara den viktigaste avskiljningsmekanismen i åsen. Resultaten indikerar på anrikningar av humuskomplex i de ytligaste jordlagren under sandfiltren samt precis under grundvattenytan i närheten av bassängerna.

Inkuberingsexperimentet utfördes genom att grundvatten från fem olika provpunkter sterilfiltrerades. 15 vattenprover tillsattes med inockulat innehållande mikroorganismer och övriga 15 sterila prover användes som referenser. TOC undersöktes varannan vecka på samtliga vattenprover under 1,5 månader. Efter två veckor minskade halten TOC i samtliga prover och referenser med cirka 25 % och var därefter relativt konstant. Sammanfattningsvis sker en snabb minskning av NOM i grundvattnet nära infiltrationsbassängerna. Det antas bero på adsorption till metalloxider och fasta partiklar och biologisk nedbrytning.

Minskningstakten av NOM avtar med transportsträckan. Längre bort antas inblandning av naturligt grundvatten vara den viktigaste orsaken till att halten NOM minskar.

Nyckelord: Naturligt organiskt material, NOM, konstgjord grundvattenbildning, bassänginfiltration, TOC, DOC, UV-absorbans, fluorescens, stabila isotoper

Institutionen för vatten och miljö, Sveriges Lantbruksuniversitet, Lennart Hjelm's väg 9, SE-750 07 Uppsala

ABSTRACT

Removal of natural organic matter during artificial groundwater recharge in the Uppsala esker

Oskar Johansson

The drinking water supply in Uppsala is based on this technique which involves surface water from Fyrisån percolating to the ground water through an infiltration basin. This master thesis aims to evaluate the fate of natural organic matter (NOM) in the Uppsala esker during artificial groundwater recharge. The most important processes for the removal of NOM are biological degradation, physical-chemical sorption to metal complexes and dilution by mixing with natural ground water. The work consisted of three parts: 1) analysis of water chemistry data from groundwater samples, 2) analysis of extractions of TOC, Al and Fe from soil samples to evaluate deposition of NOM with metal oxides, and 3) an incubation test to evaluate the potential for biological degradation in dissolved organic carbon (DOC). Soil samples were collected from drill cores taken from five locations along the Uppsala esker in the summer of 2014. Ground water was sampled in 19 wells at least once every month from November 2014 to April 2015.

The levels of TOC in ground water are highest at the infiltration basins, about 15 mg/l. The TOC levels drop by 30 % the first 200 meters in the flow direction, but the removal rate decreases during the ground water transport. Less than 10 % is removed in the unsaturated zone. The water in Fyrisån has a variation in composition during a year, which is also observed in sampling points close to the infiltration basins. Analysis of uranium and stable isotopes shows that dispersion in the esker evens these variations. The analysis of absorbance and fluorescence shows that the NOM changes character in the saturated zone and becomes less humified and becomes hydrophilic. The results from the extractions in the soil samples show a good correlation between Fe and TOC. Complexes of NOM and iron oxides are thought to be the most important complex in the Uppsala esker. The extractions also indicate that enrichments of humus complexes in the uppermost soil of the infiltration basins and right below the ground water table in several locations near the basins. The incubation test was done by sterilization filtering of ground water from five different locations. Inoculate with microorganisms was added to 15 of these samples, while 15 without inoculate was used as reference samples. Analysis of TOC was done every two weeks during 1,5 months. The levels of TOC decreased by 25 % after two weeks in all samples and reference samples, and were stable afterwards. In summary, a quick decrease of NOM occurs in the groundwater close to the infiltration basins. This is mainly caused by sorption and biological degradation. The removal rate of NOM decreases with distance. Further away from the basins, the most important process for decrease of NOM is mixing with local ground water.

Key words: Natural organic matter, NOM, artificial groundwater recharge, basin infiltration, TOC, DOC, absorbance, fluorescence, stable isotopes

Aquatic Sciences and Assessment; Geochemistry and hydrology, Swedish University of Agricultural Sciences. Lennart Hjelms väg 9 SE-750 07 Uppsala Sweden

FÖRORD

Examensarbetet *Avskiljning av naturligt organiskt material vid konstgjord grundvattenbildning i Uppsalaåsen* motsvarar 30 hp och har genomförts inom Civilingenjörsprogrammet i Miljö- och Vattenteknik. Det är en del inom Uppsala Vattens projekt *Funktionsanalys Uppsalaåsen* och har utförts vid Sveriges Lantbruksuniversitet, på uppdrag av Grundvattengruppen och Uppsala Vatten och Avfall AB. Handledare var Dan Berggren Kleja vid Institutionen för Mark och Miljö vid Sveriges Lantbruksuniversitet, och ämnesgranskare var Stephan Köhler vid Institutionen för Vatten och Miljö vid Sveriges Lantbruksuniversitet.

Av sekretesskäl har inga exakta positioner eller namn på brunnar, borrhälsplatser, mätplatser etc. angetts. Dessa beskrivs ändå i tillräcklig utsträckning för att få en god bild av problemställningen och examensarbetet.

Jag vill börja med att tacka Dan Berggren Kleja och Stephan Köhler för återkoppling och allt stöd som jag fått under examensarbetet. Sedan vill jag tacka Per-Olof Johansson vid Artesia samt Philip McCleaf och Angelica Hummel vid Uppsala Vatten och Avfall AB för tillhandahållande med bakgrundsmaterial, synpunkter och kommentarer på examensarbetet.

Uppsala, juni 2015

Oskar Johansson

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

Avskiljning av naturligt organiskt material vid konstgjord grundvattenbildning i Uppsalaåsen

Oskar Johansson

I Sverige är det vanligt att grundvatten i rullstensåsar används som dricksvatten. Rullstensåsar har naturliga egenskaper som renar grundvatten och minimerar behovet av ytterligare rening innan det distribueras ut i dricksvattnätet. Ibland är uttaget av grundvatten större än den naturliga påfyllnaden och då måste grundvatten tillföras på konstgjord väg - konstgjord grundvattenbildning. I Uppsala pumpas vatten från Fyrisån till infiltrationsanläggningar på Uppsalaåsen. Där får vattnet rinna filtrera genom ett sandlager och bildar nytt grundvatten. Uppsalaåsen löper genom centrala Uppsala från Gamla Uppsala till Sunnersta och grundvatten pumpas upp på olika ställen i staden.

Vattnet i Fyrisån innehåller högre halter av bland annat organiskt material än vad åsens naturliga grundvatten gör. Organiskt material färgar vatten brunt och ger en dålig smak. Därför är det viktigt att Uppsalaåsen klarar av att minska halterna NOM innan det tas upp för att användas som dricksvatten. Minskningen av organiskt material fås från flera olika processer varav de viktigaste är bakteriers och svampars nedbrytning, fastläggning på små partiklar och utspädning med naturligt grundvattnet. Nedbrytning innebär att svampar och bakterier använder det organiska materialet som föda. Fastläggning på små partiklar förhindrar det organiska materialet att röra sig vidare med grundvattnet. Utspädning sker när det infiltrerade vattnet blandas med naturligt grundvatten som har lägre halt organiskt material. Under senare år har halterna av organiskt material i åsens grundvatten ökat och därför finns ett behov att undersöka om dagens system med konstgjord grundvattenbildning är hållbart eller om Uppsalaåsen belastas med så mycket organiskt material att det försämrar de naturliga reningsprocesserna.

Arbetet syftar till att undersöka vad som händer med organiskt material i Uppsalaåsen och består av tre delar: 1) analys av kemiska ämnen och parametrar i grundvatten 2) analys av organiskt material och metaller i jordprover för att undersöka fastläggning på partiklar samt 3) utvärdera hur mycket organiskt material i löst form som kan minskas med biologisk nedbrytning. Jordprover hämtades på fem platser längs åsen under sommaren 2014. Grundvatten har provtagits på 19 platser minst en gång per månad från november 2014 fram till april 2015.

För att undersöka del 3 testades biologisk nedbrytning i grundvatten från fem olika provpunkter. Provvattnet delades in i två grupper. I den ena gruppen avlägsnades alla mikroorganismer, medan i den andra gruppen innehöll vattnet mikroorganismer. Halten organiskt material undersöktes vid fyra tillfällen på samtliga vatten under 1,5 månader. Efter två veckor minskade halten organiskt material i båda provgrupper med 25 %. Därefter låg NOM-halterna relativt konstant.

Resultaten av arbetet visar att halten organiskt material i grundvattnet är som högst strax innan vattnet passerat sandlagren. Till en början minskar halterna snabbt, ungefär med 30 % de första 200 metrarna efter infiltrationsbassängerna. Minskningen avtar ju längre som grundvattnet transporteras. Grundvattnets sammansättning varierar mycket i de provtagningspunkter som ligger närmast infiltrationsanläggningarna, vilket beror på att Fyrisåns vatten har en varierande sammansättning av kemiska ämnen och partiklar över året. Kemianalysen av bland annat uran i grundvattnet visar att dessa variationer jämnas ut under transporten i Uppsalaåsen och att effekten av utspädning med naturligt grundvatten blir viktigare på större avstånd från infiltrationsanläggningarna. Kemianalysen visar också att det organiska materialet byter karaktär på grund av biologisk nedbrytning i hela Uppsalaåsen. Men den processen bromsar in med ökat avstånd från infiltrationsanläggningarna.

Från analys av jordproverna visar det sig att det organiska materialet har en stark koppling till järnpartiklar. Bindning till järnpartiklar antas därför vara den viktigaste fastläggnings-mekanismen i Uppsalaåsen. Fastläggningen sker främst i de ytligaste jordlagren under sandlagren samt precis under grundvattenytan i närheten av infiltrationsanläggningarna.

Sammanfattningsvis sker en snabb minskning av det organiska materialet i grundvattnet nära infiltrationsanläggningarna. Det antas främst bero på fastläggning till järnpartiklar och biologisk nedbrytning. Minskningstakten av NOM avtar med transportsträckan. Längre bort från infiltrationsbassängerna antas inblandning av naturligt grundvatten vara den viktigaste orsaken till att halten NOM minskar.

ORDLISTA

Biologisk avskiljning: Mikroorganismers nedbrytning av organiskt material genom mineralisering.

Fluorescens: Spektroskopisk teknik där mängden ljusstrålning som avges från ett löst organiskt material mäts efter att det först absorberats ljusstrålning.

Fluorescens Index (FI): Index baserat på fluorescens som indikerar om ett organiskt material har mikrobiellt eller akvatiskt ursprung.

Freshness Index: Index baserat på fluorescens som indikerar hur mycket av ett organiskt material är nyproducerat.

Fysikalisk-kemisk avskiljning: Samlingsnamn för fysiska och kemiska processer som minskar halten NOM i vatten. De viktigaste processerna är adsorption, komplexbildning, utfällning/koagulering och redoxomvandlingar.

Humification Index (HIX): Index baserat på fluorescens som indikerar hur humifierat ett organiskt material är.

Metalloxider: Metalloxid är ett samlingsnamn för metallers oxider, hydroxider, oxyhydroxider och hydratiserade oxider.

Naturligt organiskt material (NOM): Samlingsnamn för allt organiskt material i naturliga ekosystem, förutom levande organismer och substanser som skapats av människor.

Stabila isotoper: Varianter av ett grundämne som har olika antal neutroner. Till exempel ^1H , ^2H och ^3H samt ^{16}O och ^{18}O .

Specifik UV-absorbans (SUVA): Kvot som definieras som absorbansen vid 254 nm dividerat med halten DOC. SUVA är ett mått på om ett organiskt material innehåller övervägande hydrofilt eller hydrofobt material.

TOC/DOC: Totalt organiskt kol (TOC) är det samlade organiska materialet i ett jordprov eller vattenprov. Löst organiskt material (DOC) är den fraktion av TOC som kan passera genom ett filter med porstorleken $0,45\ \mu\text{m}$. Partikulärt organiskt material är den fraktion av TOC som inte kan passera genom ett filter med porstorleken $0,45\ \mu\text{m}$.

UV-absorbans: Spektroskopiskt mått på hur mycket ljus i ett vattenprov som löst material absorberas. Kan användas för att uppskatta halten löst organiskt material i vatten.

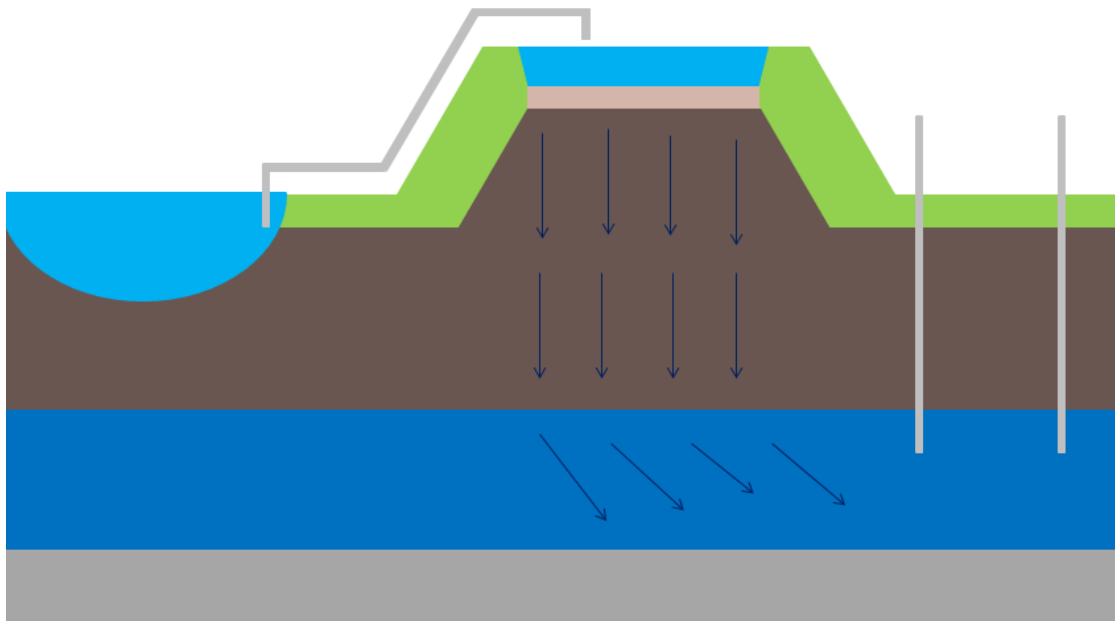
INNEHÅLL

RERERAT	i
ABSTRACT	ii
FÖRORD	iii
POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING.....	iv
ORDLISTA	vi
1. INLEDNING	1
1.1. SYFTE	1
1.2. AVGRÄNSNING	2
1.3. HYPOTESER	2
2. NATURLIGT ORGANISKT MATERIAL.....	3
2.1. KLASSIFICERING AV NATURLIGT ORGANISKT MATERIAL.....	3
2.2. KARAKTÄRISERING AV NATURLIGT ORGANISKT MATERIAL	4
2.2.1. UV-absorbans.....	4
2.2.2. Specifik UV-absorbans	5
2.2.3. Fluorescens.....	5
3. GEOLOGI	6
3.1. RULLSTENSÅSAR	6
3.2. METALLOXIDER	7
4. KONSTGJORD GRUNDVATTENBILDNING.....	8
5. AVSKILJNING AV NATURLIGT ORGANISKT MATERIAL	9
5.1. BIOLOGISK NEDBRYTNING	9
5.2. FYSIKALISK-KEMISK AVSKILJNING	9
5.3. AVSKILJNING VID BASSÄNGINFILTRATION.....	10
6. HYDROLOGI	11
6.1. STABILA ISOTOPER.....	11
7. METOD OCH MATERIAL	13
7.1. OMRÅDESBESKRIVNING	13
7.2. PROVTAGNING OCH ANALYS	13
7.2.1. Vattenprovtagning sommaren 2014	13
7.2.2. Jordprovtagningar.....	14
7.2.3. Vattenprovtagning november 2014 – april 2015.....	14
7.2.4. Vattenprovtagningar – utförande	14
7.2.5. Vattenprovtagning – analys.....	17
7.3. VATTENKEMI	17
7.4. HYDROLOGI.....	17

7.5. FASTFASKEMI	17
7.6. INKUBERINGSEXPERIMENT	18
7.7. STATISTIK	20
8. RESULTAT OCH OBSERVATIONER	21
8.1. VATTENKEMI	21
8.1.1. TOC och DOC.....	21
8.1.2. Spektroskopi.....	23
8.1.3. Fluorescens.....	24
8.1.4. Metaller	27
8.2. HYDROLOGI.....	29
8.3. FASTFASKEMI	32
8.3.1. TOC.....	32
8.3.2. Järn	33
8.3.3. Aluminium	34
8.4. INKUBERINGSEXPERIMENT	35
8.4.1. UV-absorbans.....	36
8.4.2. SUVA.....	38
8.4.3. Fluorescens.....	39
9. DISKUSSION.....	40
9.1. VAD HÄNDER MED NOM I ÅSEN?	40
9.1.1. Förändring av NOM-kvalitet.....	40
9.1.2. Möjlighet till sorption.....	41
9.1.3. Möjlighet till nedbrytning	41
9.1.4. Felkällor i inkuberingsexperimentet.....	42
9.1.5. Inbladning av grundvatten.....	43
9.2. HYDROLOGI.....	43
10. SLUTSATSER	45
11. FÖRSLAG TILL FORTSATTA STUDIER	47
12. REFERENSER	48
BILAGOR	51
BILAGA 1. JORDARTSKARTOR.....	51
1.A. Jordartskarta över norra Uppsala.....	51
1.B. Jordartskarta över södra Uppsala.....	52
BILAGA 2. P-VÄRDEN I DEN STATISTISKA ANALYSEN.....	53

1. INLEDNING

Dricksvattenförsörjningen i Uppsala stad baseras på konstgjord grundvattenbindning, vilket innebär att ytvatten perkolerar genom naturliga jordlager för att renas från organiskt material, patogener och andra skadliga substanser. Detta konstgjorda grundvatten är av god kvalitet och kan användas, ibland med viss efterbehandling, som dricksvatten. I Uppsala pumpas vatten från Fyrisån till infiltrationsanläggningar på Uppsalaåsen och infiltrerar sedan åsmaterialet (figur 1). Rullstensåsar är särskilt lämpliga för naturlig rening av ytvatten på grund av sin goda genomsläpplighet och fördelaktiga egenskaper att avskilja organiskt material och andra oönskade substanser genom nedbrytning, sorption och utspädning. Ett viktigt syfte med konstgjord grundvattenbildning är att minska halten naturligt organiskt material (NOM) i ytvattnet. Varje år belastas Uppsalaåsen med ungefär 100 ton organiskt kol, motsvarande ungefär 200 ton organiskt material (Hummel & McCleaf, 2015). Dock är det oklart om systemet med tillförsel och avskiljning och nedbrytning av NOM är balanserat. Om Uppsalaåsen inte har kapacitet att ta hand om det organiska materialet finns risk att NOM anrikas och gör infiltrationstekniken ohållbar på lång sikt.



Figur 1. Schematisk bild över konstgjord grundvattenbildning. Ytvatten pumpas till infiltrationsbassänger där det infiltrerar marken genom ett sandlager och perkolerar till grundvattnet. Efter en viss tid pumpas detta grundvatten upp för att användas som dricksvatten.

1.1. SYFTE

Huvudsyftet är att studera hur avskiljning av naturligt organiskt material sker i Uppsalaåsen och ska kunna användas som underlag för att bedöma uthålligheten av systemet för konstgjord grundvattenbindning. Biologisk och fysikalisk-kemisk avskiljning studeras, men med fokus på de fysikalisk-kemiska processerna. För att uppnå huvudsyftet har följande delsyften formulerats:

1. Att undersöka hur koncentrationen löst organiskt material (DOC), UV-absorbans, fluorescens, stabila isotoper av syre och väte varierar som funktion av avståndet från infiltrationsanläggningarna.
2. Att undersöka eventuella samband mellan sekundära utfällningar av järn och aluminiumföreningar och organiskt kol.
3. Att studera potentialen för biologisk nedbrytning av löst organiskt material i grundvattnet under ett långtidsexperiment på laboratoriet.

1.2. AVGRÄNSNING

Examensarbetet avgränsas geografiskt till delen av Uppsalaåsen som löper genom Uppsala stad och tidsmässigt från juli 2014 då projektet Uppsala Vattens projekt Funktionsanalys Uppsalaåsen påbörjades. Endast data från analyser av grundvatten och jordprover inom Uppsala Vattens projekt *Funktionsanalys Uppsalaåsen* kommer att användas.

1.3. HYPOTESER

Utifrån bakgrund och examensarbetets syften har följande hypoteser ställts:

1. Största sänkningen av NOM-halten sker i närheten av infiltrationsbassängerna.
2. Adsorption är den viktigaste avskiljningsmekanismen på kort avstånd från infiltrationsbassängerna.
3. Biologisk nedbrytning är viktigaste avskiljningsmekanismen på medellångt avstånd från infiltrationsbassängerna.
4. Utspädning med naturligt grundvatten har störst betydelse för minskningen av DOC på långt avstånd från infiltrationsbassängerna.
5. Analys av isotopdata kommer visa att andelen infiltrerat grundvatten minskar med avståndet från infiltrationsbassängerna.
6. Inkuberingsexperimentet kommer visa att halterna av organiskt material sjunker med ökat avstånd från infiltrationsbassängerna på den södra infiltrationsanläggningen. Halten organiskt material minskar i provvatten med inockulat, medan prover utan inockulat (referensprover) kommer att vara konstant.

2. NATURLIGT ORGANISKT MATERIAL

Naturligt organiskt material (NOM) är en beteckning på allt organiskt material i naturliga ekosystem, förutom levande organismer och substanser med antropogen källa (Filella, 2009). NOM finns i alla ytvatten, markvatten och grundvatten (Matilainen et al., 2011) och utgörs av fraktionerna biomolekyler och humusämnen (Berggren et al., 2004). Biomolekyler är kemiska föreningar som upprätthåller livsprocesser: kolhydrater, proteiner, peptider, aminosyror, fetter, vaxer och lågmolekylviktiga syror. De har kort livslängd eftersom de först bryts ner av mikroorganismer.

Humusämnen är nedbrytningsprodukter (Berggren et al., 2004), där de ursprungliga beståndsdelarna inte längre går att urskilja (Eriksson et al., 2011). Troligen består ursprungsmaterialet av lignin, vaxämnen och stabila mikrobiella nedbrytningsprodukter (Gustafsson et al., 2010). Humusämnen är brunfärgade och består främst av aromatiska högmolekylära molekyler. På de aromatiska ringarna finns funktionella grupper, varav de viktigaste är karboxylsyror (R-COOH) och hydroxylsyror (R-OH) och båda reglerar markens pH (Eriksson et al., 2011). Vid stigande pH dissocierar H^+ -joner från de funktionella grupperna och på så sätt ökar humusmolekylerna negativa ladding. Karboxylsyror är starka syror och dissocierar redan vid pH 4-8, medan hydroxylsyror är svaga syror som dissocierar vid högre pH (Sparks, 2003).

NOM har två huvudsakliga ursprung: 1) Organiskt växtmaterial i marken (alloktont) som är nedbrutet av svampar och bakterier. Det innehåller material som har liknande drag som markens fulvosyror. 2) Organiskt material som bildats i vatten (auktont) och består främst av exkrement och nedbrutet plankton- och bakteriematerial (Filella, 2009).

2.1. KLASSIFICERING AV NATURLIGT ORGANISKT MATERIAL

Det finns inte några skarpa gränser mellan molekulära grupper i NOM eftersom det finns oändligt många kombinationer att bygga upp humusämnen. Men för att underlätta studier av NOM har olika klassificeringssystem skapats. En av de vanligaste indelningarna av NOM i vatten är totalt organiskt kol (TOC), löst organiskt kol (DOC) och partikulärt organiskt kol. TOC är summan av DOC och partikulärt organiskt kol, vilket brukar definieras som det DOC som har filtrerats genom ett $0,45\ \mu\text{m}$ -filter (Filella, 2009).

Traditionellt brukar humusämnen även delas in efter kemiska egenskaper i humussyror, fulvosyror och huminer, vilket är baserat på deras löslighet i syror och baser.

Humussyror löses i syralösning men inte i baslösning och har generellt större volym och storlek än fulvosyror. Fulvosyror löses i baslösning men inte i syralösning och utgör 80-90 % av humusämnena (Långmark et al., 2004). Fulvosyrorna har fler karboxylgrupper och hydroxylgrupper per massenhet än humussyror och har därför större betydelse som t.ex. jonbytare. Huminer löses varken i syralösning eller i baslösning och påminner om humussyror, men är mindre aromatiska och med ett större inslag av kolhydrater (Sparks, 2003).

Idag är det vanligare att humusämnen klassificeras efter fraktionerna med hjälp av en XAD-kolonn där XAD är ett icke-joniskt absorbentmaterial. Det finns två huvudvarianter: Leenheer-fraktionering och Thurman-Malcom-processen (Filella, 2009). Fraktionerna som erhålls efter Leenheer-fraktioneringen benämns hydrofoba syror, hydrofoba neutraler, hydrofila syror, hydrofila neutraler och hydrofila baser, se tabell 1 (Berggren et al., 2004). Thurman-Malcom-processen delar in humusämnena i akvatiska humussyror och akvatiska fulvosyror. Akvatiska humussyror är olösbara vid pH 1 och akvatiska fulvosyror är lösliga vid pH 1. Det finns andra fraktioneringsmetoder som ofta utgår från någon av de två huvudvarianterna (Filella, 2009).

Tabell 1. Fraktioner av löst organiskt material enligt Leenheer-fraktionering (Berggren et al., 2004)

Fraktion	Sammansättning
Hydrofoba syror	Högmolekylära syror innehållande både alifatiska och aromatiska kolenheter, starkt nedbrutna lignin- och ligno-cellulosa-nedbrytningsprodukter
Hydrofila syror	Högmolekylära syror innehållande alifatiska och aromatiska kolenheter, starkt nedbrutna lignin- och ligno-cellulosa-nedbrytningsprodukter
Hydrofoba neutraler	Alifatiska föreningar (fettsyror och vaxer), samt mindre nedbrutna lignin- och ligno-cellulosa-nedbrytningsprodukter
Hydrofila neutraler	Kolhydrater och polyfunktionella alkoholer
Hydrofila baser	Aminosyror, aminosocker, amfoteriska proteiner

2.2. KARAKTÄRISERING AV NATURLIGT ORGANISKT MATERIAL

Utveckling av metoder för att analysera NOM är viktigt i dricksvattenrening då sammansättningen varierar både spatialt och över tid (Matilainen et al., 2011). I detta avsnitt beskrivs de spektroskopiska analysmetoderna UV-absorbans och fluorescens samt några parametrar som erhålls från dessa.

2.2.1. UV-absorbans

UV-spektrofotometri är en analysteknik som går ut på att låta ultraviolett ljus (UV, våglängd 180-400 nm) passera genom ett vattenprov och mäta hur mycket ljus som passerar, och hur mycket som absorberas av molekylbindingar i lösningen. Absorbans definieras som

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

Där A är absorbans (enhetslös), I_0 är transmitterad ljusenergi genom ett blankprov, och I är transmitterat ljusenergi genom ett prov (Simonsen, 2005). Sambandet mellan absorberad strålning och koncentrationen löst material uttrycks i Lambert-Beers lag:

$$A = kCl \quad (2)$$

Där k är en konstant, C är koncentrationen och l = kyvettlängden (cm eller mm). Ekvation 2 visar att sambandet mellan absorbans och koncentration av det studerade ämnet är linjärt proportionellt (Simonsen, 2005).

Våglängder mellan 220 nm och 280 nm är mest lämpliga för vid mätning av NOM. Olika våglängder i detta spektrum svarar mot olika komponenter av NOM, men UV-absorbans vid 254 nm har kommit att användas för att representera hela DOC-koncentrationen (Matilainen et al., 2011). Fördelarna med UV-absorbans är att det är en enkel och snabb teknik som inte kräver avancerad utrustning. Nackdelarna är att tekniken inte kan detektera alla NOM-beståndsdelar (den är våglängdsspecifik), underskattar lågmolekylära beståndsdelar och är känslig för den kemiska miljön (Matilainen et al., 2011). Weishaar et al. (2003) konstaterade att Fe absorberar UV-ljus i samma spann som organiskt material och kan därför störa UV-absorbansmätning för organiskt material. För flera typer av vatten är felet försumbart, men bör korrigeras för grundvatten; om halterna av löst järn är över 200 ppb (*part per billion*, $\mu\text{g/l}$) i grundvatten bör absorbansvärden korrigeras (Köhler & Lavonen, 2015):

$$A_{254}^* = A_{254} - 0,01 * Fe \quad (3)$$

I detta arbete har det inte funnits tillgång till data över löst järn och därför har inte en korrigering av absorbansvärden varit möjlig.

2.2.2. Specifik UV-absorbans

Detta är en metod för att uppskatta om NOM i ett vatten är övervägande hydrofobt eller hydrofilt. Specifik UV-absorbans (SUVA) definieras som UV-absorption vid våglängden 254 nm dividerat med DOC-koncentrationen mätt i mg C/L. Ett värde mindre än 3 tyder på övervägande hydrofilt material och ett värde större än 4 tyder på övervägande hydrofobt material. Absorbansvärdet A_{254} används för beräkning av SUVA:

$$SUVA = A_{254}/DOC \quad (4)$$

2.2.3. Fluorescens

Med fluorescensspektroskopi kan transformationer av DOM i akvatiska system övervakas och DOM-fraktioners ursprungsbestämmas (Hudson et al. 2007). Tekniken bygger på molekylers absorption och emission av ljusenergi. När en foton, en ljuspartikel, träffar en molekyl får en ingående elektron mer energi, det kallas att molekyl (och elektronen) har blivit exciterad till en högre energinivå. Elektronen

förblir inte exciterad utan faller tillbaka till sitt ursprungsläge och emitterar energi i form av en ny foton. Den emitterade fotonen har lägre energi än den absorberade eftersom elektronen tappar energi under sitt exciterade tillstånd. Processen där molekylerna tappar energi kallas fluorescens. Beståndsdelar som endast absorberar ljus kallas kloroforer och de som både absorberar och emitterar ljus kallas fluoroforer (Hudson et al. 2007).

Genom tekniken EEMS (Excitation Emission Matrix Fluorescence Spectroscopy) kan emission, excitation och fluorescensintensitet studeras på ett effektivt sätt. Efter en EEMS-analys produceras en excitations-emission-matris ur vilket olika fluorescensparametrar kan beräknas (Hudson et al. 2007). I det här examensarbetet användes parametrarna Fluorescens index (FI), Humification index (HIX) och Freshness index (Freshness).

FI beskriver ursprunget av DOM. Om $FI \sim 1,2$ har det organiska materialet terrestert ursprung och om $FI \sim 1,8$ är ursprunget mikrobiskt (Fellman et al., 2010). FI beräknas som kvoten av intensiteten vid excitationsvåglängderna 470 nm och 520 nm som erhålls vid emissionsvåglängden 370 nm (Cory and McKnight, 2005).

HIX är en indikator på hur humifierat ett material är och högre värde på HIX betyder mer humifierat material (Fellman et al., 2010). HIX beräknas som summan av intensiteterna i emissionsspektrat 435-480 nm dividerat med summan av de maximala intensiteterna i spektrerna 300-345 nm och 435-480 nm (Ohno, 2002).

Freshness index är ett mått på hur nyproducerat det lösta organiska materialet är. Det anges som kvoten b/a där b är det nyligen producerade materialet och a är det mer nedbrutna materialet. Det beräknas som emissionsintensiteten vid 380 nm dividerat med intensitetsmaximum som erhålls mellan 420 nm och 435 nm, vid excitationsvåglängden 310 nm (Fellman et al., 2010).

3. GEOLOGI

Rullstensåsar har goda egenskaper för dricksvattensförsörjning. För att kunna förstå hur NOM från infiltrerat grundvatten avskiljs i åsmaterial är det viktigt veta hur det interagerar med markens fasta fas. I detta avsnitt beskrivs rullstensåsars bildande och uppbyggnad samt metalloxider, som spelar en viktig roll i avskiljning av NOM.

3.1. RULLSTENSÅSAR

När inlandsisen drog sig tillbaka lämnade den kvar det som idag kallas rullstensåsar. Inuti isen fanns material som block, sten, och sand fastfruset. När isen smälte rann vattnet ner i spricksystem inuti glaciären och ut i isälvar som rann på botten av isen. Isälvarna transporterade bort materialet som frusit fast i isen. Block och sten är tungt och avlagrades inne i tunneln eller vid dess mynning. Lättare material som grus och sand transporterades bort och sedimenterade längre bort från tunnelmynningen. Inlandsisen krympte successivt och till slut kom block- och stenavlagringarna i dagen

utanför inlandsisen och täcktes av nyare lager av grus och sand. Rullstensåsar blev därför långsmala med en kärna av rundslipade block och stenar och en yttre del av finare material. Om rullstensåsen bildades under havsytan utsattes den för svallning och omlagrades således (Axelsson, 2005).

3.2. METALLOXIDER

Jordens inorganiska material utgörs av primära och sekundära mineral. Mineraler är naturligt förekommande och har tydliga fysiska, kemiska och kristallina egenskaper. Primära mineral har samma kemiska struktur som när det avsattes och kristalliserades från lava. Om primära mineral vittrar bildas sekundära mineral. Vittring sker genom att antingen så förändras strukturen på mineralet eller genom upplösning. Mineraler varierar i storlek från lerkolloidstorlek ($< 2 \mu\text{m}$ i diameter) till block. Primära mineral finns främst i sand och silt, men även i något vittrat lermineral. Sekundära mineral finns främst i lera och ibland även i siltfraktionen (Sparks, 2003).

Inom markkemi har oxidmineraler av aluminium, järn och mangan en viktig roll. De har hög specifik yta och reaktivitet och påverkar sorption- och redoxprocesser i marken (Sparks, 2003). Metalloxid är ett samlingsnamn för metallers hydroxider, oxyhydroxider och hydratiserade oxider. De är sekundära mineraler och existerar överallt i jorden i form av små kristaller som yttäckning på t.ex. humusämnen (Sparks, 2003). Al och Fe binder till oxider som trevärda joner – Al(III) och Fe(III). Många oxider har en varierande ytladdning på grund av sin förmåga att binda H^+ -joner. Vid normala pH-värden är de mest positiva och har därför stor betydelse för bindning av negativt laddade föreningar, som organiska syror (Eriksson et al., 2011). Några av de vanligaste oxiderna listas i tabell 2.

Tabell 2. Några av de vanligaste oxiderna och hydroxiderna av Fe och Al (Gustafsson et al., 2010).

Namn	Kemisk formel	Kommentar
Järnoxider		
Järnhydroxid	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	
Ferrihydrit	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Orange/brun
Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$	Orange/gul
Hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Röd
Aluminiumoxider		
Gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Vit
Imogolit	$(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$	Färglös
Allofan	Varierande sammansättning	Färglös

Oxider av Fe(III) är vanligt förekommande, har en rödaktig färg och är svårlösliga. Ferrihydrit, Goethit och hematit är några av de vanligaste. Ferrihydrit ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) bildas när järnhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) faller ut och tappar en del bundna vattenmolekyler och sägs vara semikristallint. Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) är mer kristallin än ferrihydrit och är

mindre röd. Hematit (α -Fe₂O₃) är blodröd och är vanligt i varmt klimat där jorden är starkt vittrad och ger den dess karaktäristiska röda färg (Eriksson et al., 2011).

Gibbsit, imogolot och allofan är några av de viktigaste aluminiumoxiderna. Gibbsit (Al(OH)₃) är vit och förekommer mest i tropiska, starkt vittrade jordar, och är mindre vanlig i Sverige (Sparks, 2003). Den reglerar hur mycket Al³⁺ som finns löst i jorden genom syra-basreaktionen:



Imogolit och allofan är färglösa och amorfa, d.v.s. de har ingen strukturerad uppbyggnad och bildas i unga jordar (Eriksson et al., 2011).

4. KONSTGJORD GRUNDVATTENBILDNING

Tekniskt innebär konstgjord grundvattenbildning att vatten, oftast ytvatten, tillförs genom en infiltrationsanläggning och har följande syfte som de flesta anläggningar uppnår: behandla ytvatten, behandla vatten genom att blanda yt- och grundvatten samt förstärka den naturliga grundvattenbildningen. Genom markinfiltration kan vattnets kemiska egenskaper ändras och oönskade ämnen försvinner, samt att marken effektivt renar ytvattnet från patogener. Blandningen av naturligt och artificiellt grundvatten späder ut halter av metaller i grundvattnet och gör det mindre hårt om det normalt har höga halter av kalcium och magnesium. Förstärkningen av grundvattnet är det enskilt viktigaste syftet eftersom många grundvattentäkter inte har tillräcklig kapacitet för dricksvattenbehovet (Hanson, 2000).

En rad olika metoder har utvecklats för konstgjord grundvattenbindning. I Norden används framför allt bassäng-, inducerad och sprinklerinfiltration. Vid bassänginfiltration, som används i Uppsala, infiltreras ytvatten genom bassänger som är anlagda på sand- och grusavlagringar. Tekniken består i grunden av tre delar: en intagsdel, en infiltrationsdel och en uttagsdel. Förbehandling av vatten innan infiltration och behandling efter uttag är vanligt förekommande. Vid bassänginfiltration är den hydrauliska belastningen 1000–3000 mm/dag, vilket är mycket högre än vid naturlig infiltration (600–700 mm/dag). Bassängerna placeras ofta på toppen av rullstensåsar – dels för att vattenkapaciteten hos åsar är hög och uttaget via pumpar är enkelt, dels för att få en så mäktig omättad zon som möjligt innan infiltrationsvattnet når grundvattenzonen (Hanson, 2000).

Inducerad infiltration används i närheten av ytvatten, t.ex. åar eller sjöar. Genom att pumpa grundvatten nära en vattenyta uppstår ett läckage in i markporerna. Sprinklerinfiltration utnyttjar den naturliga reningsprocessen i jordmånen och går ut på att ytvatten sprids från perforerade ledningar som dras på naturmark (Hanson, 2000).

5. AVSKILJNING AV NATURLIGT ORGANISKT MATERIAL

Vid konstgjord grundvattenbildning bidrar olika reningsmekanismer till minskningen av NOM. Biologisk nedbrytning, adsorption till sandpartiklar och utspädning med naturligt grundvatten antas vara de viktigaste processerna (Kolehmainen et al., 2009).

5.1. BIOLOGISK NEDBRYTNING

Mikroorganismer minskar halten organiskt material genom nedbrytning, vilket generellt kan beskrivas med ekvation 6 (Kolehmainen et al., 2009):



Nedbrytning pågår genom hela reningsprocessen i åsmaterialet, från infiltrationsbassäng till grundvattenuttag. De flesta bakterier i marken befinner sig på markpartiklarna och bildar en så kallad biofilm. Bakterierna är omslutna av extracellulära ämnen som ökar möjligheten för adsorption av löst organiskt material (Kolehmainen et al., 2007). Det är genom adsorptionen till biofilmen som bakterierna kan bryta ner NOM och avskilja det ur det akvatiska systemet (Långmark et al., 2007). I den omättade zonen finns risk att antalet bakterier minskar om det sker en utlakning av näringsämnen, men kan öka igen vid grundvattenytan tack vare blandning med syre och påfyllnad med näringsämnen (Kolehmainen et al. 2007).

5.2. FYSIKALISK-KEMISK AVSKILJNING

Adsorption och utfällning är de viktigaste fysikalisk-kemiska avskiljningsprocesser för NOM. Adsorption är ett samlingsnamn för flera processer, men som alla innebär att ett ämne fastnar på ytan av ett annat ämne, till exempel jonbyte och ytkomplexbildning. Humusämnen är naturligt negativt laddade och kan därför elektrostatiskt adsorbera positiva kationer. Bindningen är inte stark vilket möjliggör för kationer att ersätta andra kationer som binder svagare till humusyten, vilket kallas jonbyte. Metalljoner kan även bindas till organiska material genom ett så kallat ligandutbyte. Fe, Al och Mn är vanligtvis hydratiserade med hydroxidgrupper. När metallhydroxiderna kommer i kontakt med humusmolekyler byts hydroxidgrupper ut mot de negativt laddade karboxylgrupperna där sedan metalljonen binder kovalent till en syreatom i karboxylgruppen. Den kovalenta bindningen i detta ytkomplex är starkare än de elektrostatiske bindningar som råder vid jonbyte (Berggren et al., 2004). Kaiser et al. (1996) studerade adsorption hos humusämnen med syraegenskaper och löst organiskt material (DOM, dissolved organic matter) på jord och mineralerna goethit, ferrihydrit, och amorft $Al(OH)_3$. De fann att nästan alla karboxylgrupper hos det organiska materialet reagerar med metallerna genom ligandutbyte och bildar ytkomplex. Hydroxylgrupper adsorberades främst på järnoxider. Eftersom mineralytorna har stor adsorptionskapacitet så bidrar de till ackumulering av organiskt kol i marken, och desorption av materialet är litet på grund av de starka bindningarna.

Markens fasta partiklar kan också adsorbera NOM, där större partiklar adsorberar sämre än lerpartiklar. Sand har precis som humusmolekyler endast svag negativ nettoladdning

vid $\text{pH} > 6$ och därför repellerar de varandra, vilket försvårar adsorption (Berggren et al., 2004). Lerpartiklar stabiliserar organiskt material i marken och bildar tillsammans stabila aggregat. Mer än hälften av allt kol i marken beräknas finnas bundet till lerpartiklar. Det finns många olika sätt för lerpartiklar och NOM att reagera med varandra, som med fysisk adsorption van Der Waalkrafter, jonbytesprocesser, jonbryggor med metaller, kemisk adsorption och vätebidningar. Bindningar med van Der Waalkrafter och vätebidningar är relativt svaga bindningar medan jonbryggor med Al^{3+} och Fe^{3+} är starka bindningar och svårlösliga. Det är troligtvis jonbryggor som håller kvar humusämnen i marken (Sparks, 2003).

Humusmolekyler tappar successivt sin ytladdning när partiklar binds till varandra, bli större och bildar kolloider som till sist fällas ut. Blir de utfällda partiklarna för stora kan de fastna i små markporer (Berggren et al., 2004). Potentiellt kan de stora mängderna NOM som tillförs vid konstgjord grundvattenbindning täppa igen porerna och försämra reningen i åsmaterialet (Kolehmainen et al., 2007).

5.3. AVSKILJNING VID BASSÄNGINFILTRATION

Vid bassänginfiltration är olika mekanismer närvarande i olika stadier av infiltrationen (Hanson, 2000). Traditionellt består filtersanden i bassängerna till största delen av kvarts- och fältspatsmineral som har Si-OH som reaktiv ytgrupp (Berggren et al., 2004).

Sand i en infiltrationsbassäng har en bra kornstorleksfördelning som gynnar nedbrytning av organiskt material. När anläggningen varit igång en tid bildas en filterhud på toppen av filtersanden som består av organiskt material och som måste renas med jämna mellanrum. Filter huden och de översta decimetrarna av filtersanden är mikrobiellt aktiva och där sker under sommaren en stor del av nedbrytningen av NOM: partiell avskiljning av organiskt material sker, järn- och mangan fälls ut och halter av patogener (bakterier, virus och parasiter) minskar kraftigt. Koldioxid bildas och sänker pH i vattnet. I den nedre delen av filtersanden fortsätter avskiljningen av organiskt material (Hanson, 2000). Koagulering av humusmolekyler i filtersanden gör partiklarna för stora för att passera i porsystemet – sanden agerar då som ett mekaniskt filter (Berggren et al., 2004). Juhna et al. (2003) studerade i ett kolonnförsök hur sammansättningen av filtersand och pH påverkar adsorptionen till filtersand. De kom fram till att fulvosyror adsorberas sämre till aluminiummineral och lerpartiklar än humussyror men adsorberas bättre till järnmineral. Ökande pH försämrar inbindningen av humusämnen.

Under filtersanden finns ett lager med naturligt material i den omättade zonen. Jonbytesprocesser med vätejoner och katjoner från lättvittrat mineral byts där ut, t.ex. Ca och Mg, vilket höjer pH och ökar markens buffrande förmåga. I grundvattenzonen fortsätter avskiljningen av NOM. Dessutom späds halten organiskt material ut (se avsnitt 6) och byter karaktär när det blandas med det naturliga grundvattnet (Hanson, 2000).

Tidigare studier har visat att det är svårt att klarlägga hur minskningen av NOM fördelas mellan biologisk nedbrytning, absorption och utspädning är omständliga. Kortelainen & Karhu (2006) studerade dessa processer vid en anläggning med bassänginfiltration. Resultaten visade att 0-330 m från bassängerna minskade DOC-halten på grund av biologisk nedbrytning med 44 %. Absorption bidrog med 23 % minskning 330-450 m bort. Under sista delen innan uttaget, 450-700 m från bassängerna, bidrog utspädning med 14 % minskning. Ett annat försök med sprinklerinfiltration (Lindroos et al., 2002) visade att utspädning spelade en mycket liten roll, men fördelningen mellan de olika processerna kunde inte avgöras.

6. HYDROLOGI

Fysiska processer som advektion, diffusion och dispersion påverkar också halten NOM i akvifären. Advektion innebär att DOM rör sig med vattenströmmen. Diffusion innebär att molekyler av ett löst ämne rör sig mot områden med lägre koncentration, men har bara betydelse i lera. Dispersion är processen som blandar om lösta ämnen genom att molekyler väljer olika transportvägar, vilket kan innebära att transporttider och hastigheter blir olika. Därför minskar koncentrationen av DOM med flödesvägen på grund av dispersion (Espeby & Gustafsson, 1998). Inblandning av naturligt grundvatten späder ut NOM-koncentrationerna i akvifärer. Andelen infiltrerat grundvatten är i störst vid infiltrationsanläggningarna men minskar successivt då inbladning av naturligt grundvatten sker i den mättade zonen (Kortelainen & Karhu, 2006).

6.1. STABILA ISOTOPER

Kunskap om sammansättningen av H och O i grundvatten kan avslöja vilket ursprung vattnet har. Väte och syre har varianter av atomer med olika antal neutroner i atomkärnan, isotoper. H har tre isotoper: ^1H , ^2H (deuterium) och ^3H (tritium), och O har tre isotoper: ^{16}O , ^{17}O och ^{18}O . Isotoperna ^3H och ^{17}O är radioaktiva, och sönderfaller och existerar inte långvarigt. ^1H , ^2H , ^{16}O och ^{18}O finns överallt i naturen utan att falla sönder och kallas därför för stabila isotoper. Förhållandet mellan två isotoper beskrivs av kvoten mellan den minst förekommande isotopen och den vanligast förekommande isotopen, vilket betecknas med R. För H och O blir därför kvoten $^2\text{H}/^1\text{H}$ och $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. R för vatten varierar men skillnaderna är små. Därför används δ -notationen som relaterar förhållandet mellan isotoperna till en internationell standard, uttryckt i ‰. δ definieras som:

$$\delta_{\text{prov}} = \left(\frac{R_{\text{prov}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) * 1000 \quad (7)$$

där δ_{prov} skrivs med den minst förekommande isotopen i kvoten R_{prov} , exempelvis $\delta^2\text{H}$ för kvoten $^2\text{H}/^1\text{H}$. För H och O används VSMOW- R_{standard} (Vienna Standard Mean Ocean Water), där $^2\text{H}/^1\text{H} = 1,56 \cdot 10^{-4}$ och $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 2,005 \cdot 10^{-3}$ (Appelo & Postma ss.31-32, 2005). Craig (1961) visade att nederbördsvatten har ett linjärt förhållande mellan $\delta^2\text{H}$ och $\delta^{18}\text{O}$, vilket kallas ”Global Meteoric Water Line” (GMWL).

Förhållandet uttrycks med ekvationen:

$$\delta^2H = 8\delta^{18}O + 10 \text{ ‰} \quad (8)$$

I ytvatten som utsätts för evaporation anrikas vattenmolekyler med tyngre isotoper eftersom de är tyngre än vanliga vattenmolekyler. Anrikningen ger en förskjutning från GMWL och ger upphov till ett förhållande $\delta^2H / \delta^{18}O < 8$ (Craig, 1961). Det kan användas för att avgöra hur pass stor del av ett grundvatten som har ytvatten som ursprung (Kortelainen & Karhu, 2006).

7. METOD OCH MATERIAL

I detta avsnitt beskrivs Uppsalaåsen och översiktligt Uppsalas infiltrationssystem, förberedande och pågående provtagningar av jord och vatten, vattenkemianalysen, fastfaskemianalysen, analysen av stabila isotoper samt inkuberingsexperimentet.

7.1. OMRÅDESBESKRIVNING

Uppsalaåsen sträcker sig från Hälsingland i norr till södra Södertörn (Hoppe, 1961). Norr om Uppsala finns även två biåsar; Vattholmaåsen som ansluter till åsen nor om staden och Junkilsån som ansluter till Uppsalaåsen från nordväst i norra Uppsala. I fortsättningen kommer termen ”Uppsalaåsen” endast syfta till den del av åsen som berör Uppsalas vattenförsörjning; från Björklinge i norr via centrala staden till Sunnersta vid Ekoln. Uppsalaåsen är en porakvifär (grundvattnet finns i porerna mellan mineralkornen) med goda uttagsmöjligheter. Från Björklinge till Sunnersta är grundvattenmagasinets totala volym 260 000 000 m³ och uttagskapaciteten är > 125 l/s (VISS, 2015). Åsmaterialet ligger inte alltid i dagen, särskilt norr om Uppsala, utan är bitvis täckt av ytligare jordlager, främst postglacial lera. Från Uppsala slott och söderut löper en mer eller mindre väldefinierad åsrygg längs med Fyrisån hela vägen till Sunnersta. För exakt utbredning av åsmaterial i dagen se bilaga 1 (SGU, 2015a; SGU, 2015b). I Uppsala har det kommunala bolaget Uppsala Vatten AB ansvaret för dricksvattenförsörjningen. Vatten från Fyrisån som ska infiltrera vid den södra infiltrationsanläggningen snabbfiltreras först genom ett filter av sand för att avskilja suspenderat material i vattnet. Därefter pumpas till infiltrationsbassängerna (figur 2) och infiltreras i åsen. Infiltrationsvattnet vid den norra anläggningen snabbfiltreras ej. Nedströms infiltrationsbassänger finns uttagsområden där grundvatten pumpas upp för att användas som dricksvatten. Det infiltrerade grundvattnet strömmar söderut från både båda infiltrationsanläggningarna. Infiltrerat vatten från södra infiltrationsanläggningen strömmar inte norrut mot P3 utan, utan endast söderut.

Grundvattnet runt Uppsala har naturligt högt pH, ca 7,3–7,6. Det beror på att jordmånen innehåller sten och block av Östersjökalksten som avlagrades av inlandsisen. När kalkstenen vittrar sönder bildas kalciumjoner, Ca²⁺, och vätekarbonat, HCO₃⁻. Processen bidrar till naturlig höga pH och en god buffringsförmåga mot försurning (SGU, 2013). Höga pH-värden ökar lösligheten av uran i grundvatten. Då berggrunden under Uppsala är uranhaltig Uppsalagranit får grundvattnet hög halt (10-15 µg/l) och lokalt även mycket hög halt (>15 µg/l) (SGU, 2013).

7.2. PROVTAGNING OCH ANALYS

Här beskrivs de förberedande provtagningarna under sommaren 2014, utförandet av sonicborrningar och det kontinuerliga provtagningsprogrammet för vatten som ingår i Uppsala Vattens projekt *Funktionsanalys Uppsalaåsen*.

7.2.1. Vattenprovtagning sommaren 2014

Under sommaren 2014 togs prover från 26 befintliga grundvattenrör och brunnar. Syftet var att hitta punkter där grundvatten tydligt har blandats med infiltrerat ytvatten från

Fyrisån. Brunnar och grundvattenrör som både var påverkade av infiltration och som antogs vara opåverkade provtogs. I samband med provtagningen funktionstestades grundvattenrören för att undersöka om dessa har kontakt med vattenförande åsmaterial. Detta gjordes genom att gradvis öka grundvattenpumpningen för att se om grundvattenytan sänktes. Om så var fallet undersöktes också grundvattenytans återhämtning efter sänkningen. Vattenproverna analyserades sedan med avseende på utvalda vattenkemiska parametrar samt ^{18}O - och ^2H -isotoper.

7.2.2. Jordprovtagningar

Utifrån resultaten från de förberedande undersökningarna gjordes borrhningar, jordprovtagning och installationer av nya grundvattenrör på några utvalda platser 15-20 september 2014. Borrhningsarbetet försvårades av mycket hårt material främst i den omättade zonen, vilket ledde till revideringar av borrhnings- och provtagningsplanen och utdraget arbete. Ursprungsplanen var att använda sonicborrning för all borrhning och jordprovtagning. Men istället användes rotationsborrning för att komma igenom det hårdare och grövre materialet och sedan sonicborrning i mjukare och finare material. Borrning utfördes i 7 punkter, jordprover på totalt 56 olika djup togs på fem punkter och grundvattenrör installerades i fyra punkter. Från den sydligaste infiltrationsanläggningen togs jordprover i filtersanden i två punkter; den ena på tre olika djup och den andra på fyra olika djup.

Jordproverna kategoriserades i fyra kategorier: A, B, C och D. Varje kategori har olika analys syften. A-proverna förvarades i kyl och användes för texturanalys. B-proverna är material < 2 mm som torkades och skickades till Forest Research i Storbritannien för markkemisk analys. C-proverna förvarades i frys och användes för kol-14-analyser, D-proverna är reservmaterial som frystes in tillsammans med C-proverna.

7.2.3. Vattenprovtagning november 2014 – april 2015

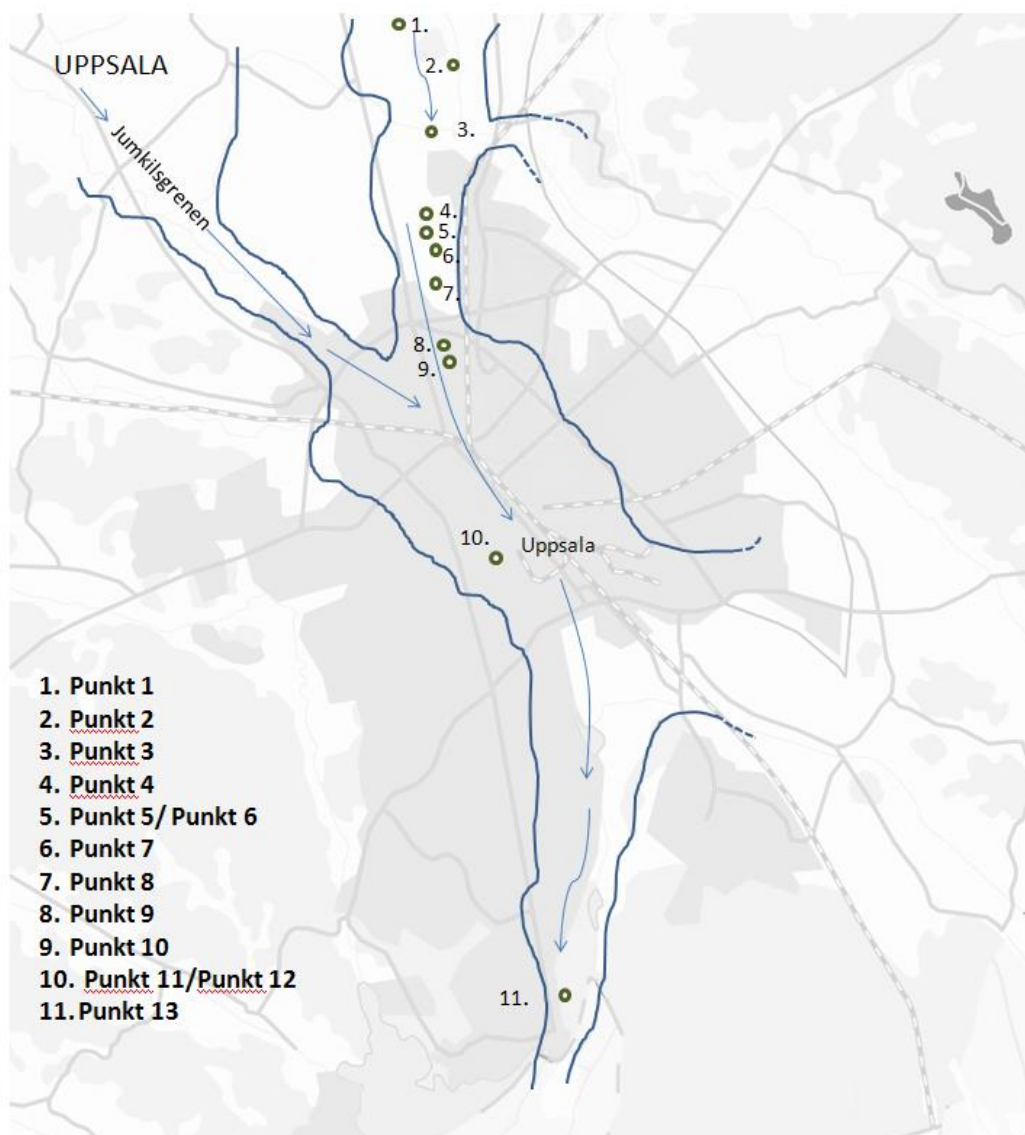
Från november 2014 till april 2015 togs grundvattenprover på Uppsalaåsen och Vattholmaåsen för vattenkemisk analys. 13 grundvattenrör och brunnar provtogs en gång i månaden och fem provtogs två gånger i månaden. Se tabell 3 och figur 2.

7.2.4. Vattenprovtagningar – utförande

För de vattenkemiska analyserna fylldes 1-liters-plastflaskor och för isotopanalyser fylldes två 100-ml-flaskor. 1-liters-flaskorna fylldes helt, utan att sköljas innan. 100-ml-flaskorna (och korkarna) sköljdes ur innan flaskorna fylldes helt med provvattnet. För 100-ml-flaskorna var det viktigt att inte någon luft kom med i flaskan.

Provtagningen utförs olika beroende på om grundvattenröret eller brunnen har en eller två intagsilrar. För provpunkter med en intagsil mättes och antecknades grundvattenytans läge under rörets överkant. Därefter sänktes pumpen ned till cirka fyra meter under grundvattenytan och sätts igång. Den vattenfyllda volymen i röret (rörvolymen) beräknades och pumphastigheten mättes upp i l/s. Därefter pumpades en mängd motsvarande fem rörvolymmer innan prov tas. I samband med att proven togs

mättes pH, ORP (redoxpotential) och temperatur. Tidpunkt för provtagning och parametrarnas värde antecknades. För P1 och P6, som har två silar, delades pumpningen upp i två delar. Precis som i fallet med grundvattenrör och brunnar med en intagssil mättes och antecknades först grundvattenytans läge under rörets överkant. Pumpen placerades därefter mitt för den översta intagssilen och en uppblåsbar manschett placerades ca två meter nedanför. Manschetten blåstes upp och kontrollerades att den slöt tätt innan pumpen sattes igång. Den vattenfyllda volymen i röret ovanför manschetten beräknades och pumphastigheten mättes upp i l/s. Därefter pumpades en mängd motsvarande fem rörvolymen innan prov tas. Till sist tappades luften ur manschetten och manschett och pump lyftes upp ur röret. I samband med att proven mättes pH, ORP och temperatur.



Figur 2. Schematisk karta över provtagningsplatser som har använts under examensarbetet. Publicerat med tillstånd av Philip McCleaf, Uppsala Vatten. Av sekretesskäl anges inga positioner mer exakt. Mörkblå linjer visar Uppsalaåsens akvifär. Ljusblå pilar indikerar grundvattenströmningens riktning. (Gyllenhammar et al, Environmental Research in press).

**Tabell 3. Provpunkter för vattenprovtagning november 2014 – pågående.
Förkortningen m.u.my. står för ”meter under markytan”.**

Provpunkt	Förkortningar	Avstånd från nordligaste infiltrations- anläggning (m)	Gr.v.yta (m.u.my.)	Intagsdjup av gr.v. (m.u.my.)	Provtagning (ggr/månad)
Punkt 1, övre silen	P1	30	6	9,5	2
Punkt 1, nedre silen	P1	30	6	21	2
Punkt 2	P2	1200		14	1
Punkt 3	P3	2500			1
Punkt 4	P4	3900		26	1
Punkt 5	P5	3900		8,7	2
Punkt 6, övre silen	P6	3900	25,5		2
Punkt 6, nedre silen	P6	3900	25,5	26-27	2
Punkt 7, övre silen	P7	4100	11,7	13-14	1
Punkt 7, nedre silen	P7	4100	11,7	14,9	1
Punkt 8	P8	4700	9,7	30	1
Punkt 9, övre silen	P9	5800	9,5	10-11	1
Punkt 9, nedre silen	P9	5800	9,5	21,7	1
Punkt 10	P10	5900			1
Punkt 11	P11	8700			1
Punkt 12	P12	8700			1
Punkt 13	P13	15200			1

Tidpunkt för provtagning och parametrarnas värde antecknades. Pumpen fördes sedan ned till mitt för den nedre intagssilen och manschetten placerades cirka två meter ovanför. Manschetten blåstes upp och kontrollades att den slöt tätt innan pumpen sattes igång. Vattenvolymen under manschetten beräknades och pumphastigheten mättes i l/s och fem gånger den beräknade vattenvolymen pumpades innan prov togs. Därefter släpptes luften ur manschetten och manschett och pump lyftes upp ur röret. I samband med att proven togs mättes pH, ORP och temperatur. Tidpunkt för provtagning och parametrarnas värde antecknades.

7.2.5. Vattenprovtagning – analys

Uppsala Vattens laboratorium utförde analyser på natrium, aluminium, järn, uran, UV-absorbans vid 254 nm, TOC, DOC. Isotopanalyser av ^{18}O och ^2H utfördes av University of Waterloo vid Environmental Isotope Laboratory. Vid provtagningarna för samtliga provpunkter i februari och mars skickades även grundvattenprover till Institutionen för Vatten och Miljö vid SLU för analys av fluorescens index, humification index, freshness index, DOC och UV-absorbans. Vid provtagningen i februari togs även extra vattenprover för inkuberingsexperimentet, se avsnitt 7.6.

7.3. VATTENKEMI

De vattenkemiska parametrarna fluorescens index (FI), humification index (HIX), freshness index, TOC, DOC, UV-absorbans vid 254 nm, SUVA, U, Fe och Al analyserades eftersom de kan kopplas till NOM och dess minskande halt vid konstgjord grundvattenbindning. Analysen baserades på data från provpunkterna i tabell 3.

Analysen inleddes med en korrelationsanalys och delades sedan in i kategorierna *TOC och DOC*, *UV-absorbans*, *Fluorescens* samt *Metaller*. Under *TOC och DOC* undersöktes hur TOC och DOC korrelerar till varandra och hur de förändras i de olika provpunkterna i Uppsalaåsen. Under *UV-absorbans* undersöktes hur UV-absorbans vid 254 nm korrelerar med DOC och hur SUVA varierar i Uppsalaåsen. Under *Fluorescens* undersöktes hur FI, freshness och HIX varierar i Uppsalaåsen och hur freshness korrelerar med SUVA. Under *Metaller* studerades hur Fe, Al och U varierar i Uppsalaåsen. Eftersom naturligt grundvatten i Uppsalaåsen har naturligt höga U-halter så undersöktes hur U korrelerade med DOC.

7.4. HYDROLOGI

Data över ^{18}O och ^2H användes för att avgöra hur påverkat Uppsalaåsens grundvatten är av infiltrerat ytvatten. Vattnet från provplatserna P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11, P12 och P13 studerades därför med avseende på ovan nämnda isotoper. Korrelationen mellan ^{18}O och ^2H undersöktes och jämfördes med GMWL. Isotopdata för ^{18}O jämfördes också med DOC och U för att undersöka hur inblandning av infiltrerat grundvatten påverkar halterna av DOC.

7.5. FASTFASKEMI

Järn- (Fe) och aluminiumhydroxider (Al) är högreaktiva ämnen på grund av sin stora specifika yta och många reaktionsplatser och har stor betydelse för markkemin (Parfitt & Childs, 1988). Extraktion av Fe och Al kan hjälpa till att bestämma den kemiska formen på metallerna i marken, vilket är till nytta för bestämning av jordart, jordens ursprung, markens reaktionsbenägenhet, och metallers rörlighet och biotillgänglighet (Carter, 1993). Natriumpyrofosfat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) och ammoniumoxalat ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) är två vanliga reaktanter som används för att lösa ut metallerna. Båda används för att indikera halterna Fe och Al bundna till organiskt material. Parfitt & Childs (1988) studerade extraktionen av Fe och Al med tre reagenter på sju olika jordtyper. De viktigaste resultaten i studien sammanfattas i tabell 4.

Tabell 4. Sammanfattning av uppskattningar av halter av Al och Fe i humus, allofan och imogolot samt ferrihydrit (Parfitt & Childs, 1988)

Beståndsdel	Kommentar
Al i humuskomplex	Både pyrofosfat och oxalat ger god indikation.
Fe i humuskomplex	Pyrofosfat bör inte användas för uppskattning av Fe i humuskomplex eftersom extraherat Fe har till stor del järnoxidursprung.
Al i Allofan och imogolit	Al i allofan och imogolit uppskattas kvantitativt genom att beräkna skillnaden mellan Al extraherat med oxalat och Al extraherat med pyrofosfat ($Al_o - Al_p$).
Ferrihydrit	Uppskattas genom att multiplicera halten Fe extraherat med oxalat med en faktor 1:7 ($Fe_o/7$).

Utvalda jordprover från P1, P6, P7, P8 och P9 i september och från Filtersandgrop 1 och 2 i bassäng 10 (tabell 5) skickade för analys av extraktion av aluminium, järn och organiskt kol. Proverna kom från olika skikt med olika mäktighet. Extraktionerna utfördes vid Forest Research i Storbritannien. Ammoniumoxalat och natriumpyrofosfat användes för extraktion av Fe och Al.

Tabell 5. Platser för fastfaskemianalysen med ingående prover och omfattning i djup.

Provpunkt	Antal prover	Omfattning av provmaterial (m överkant – m underkant)
P6	14	0,8-36
P1	5	8-19,7
P8	5	14-32,3
P7	5	10-24
P9	4	8-20
Filtersandgrop 1	4	0-0,7
Filtersandgrop 2	5	0-0,8

Resultatet från extraktionerna användes för att skapa djupprofiler av TOC, Fe och Al. Medelvärdena av TOC, Fe och Al i Filtersandgrop 1 och 2 användes för de ytligaste 0,8 metrarna i P6 eftersom filtersandgroparna och P6 är från samma plats.

7.6. INKUBERINGSEXPERIMENT

I ett separat examensarbete undersöks nedbrytning av NOM i bunden form och vilka mikroorganismer som är aktiva i denna process, men inte NOM i löst form. Därför undersöktes potentialen för nedbrytning av DOC med ett inkuberingsexperiment i detta examensarbete. Inkuberingsexperimentet är tänkt att ge en bättre förståelse för avskiljning av NOM i Uppsalaåsen, tillsammans med övriga analyser. En modifierad och förenklad variant av Andersson och Nilssons (2001) inkuberingsexperiment användes. Yt- och grundvatten pumpades upp från sex olika provpunkter för testet:

1. P5
2. P6, övre silen
3. P6, nedre silen
4. P7, undre silen
5. P8
6. P9, undre silen

Provpunkterna valdes för att tydligt ge en bild hur nedbrytningen förändras från den södra infiltrationsanläggningen och söderut mot P10.

Provvattnet förvarades mörkt i kylrum i autoklaverade 2-litersglasbehållare. Alla sex prover förfiltrerades genom ett 0,7µm-filter i en filterhållare. Syftet med förfiltreringen var att underlätta efterkommande sterilfiltrering. Filtrena hade i förväg bränts i två timmar vid 400 °C för att säkerställa att organiskt kol som kan förorena provet brändes bort. En peristaltisk pump (Masterflex L/S Variable-Speed Drive w/ Remote I/O; Masterflex ®) och filterhållare (Ø 142 mm, Millipore ®) användes.

Det förfiltrerade vattnet förvarades i kylrum i plastbehållare sköljda med milliQ-vatten. Sterilfiltrering genom ett 0,2 µm-filter utfördes 16 februari. Varje två liter fördelades på sex stycken 500 ml-flaskor (milliQ-rengjorda och autoklaverade). P6 har två silar med olika nivåer, men på grund av dålig packning mellan dem uppstår det korskontaminering. Därför användes ett blandprov på två liter med en liter från de två silarna.

Inockolatet preparerades på BioCentrum vid Institutionen för mikrobiologi på SLU. 155,1 g filtersand provtagen 10 februari i en av bassängerna på Den södra infiltrationsanläggningen användes. Detta förvarades mörkt i kylrum. Filtersanden fördes ner i en glasflaska och späddes med destillerat vatten till 500 ml. Blandningen lades i skakmaskin i tio minuter på 175 rpm. Därefter pipetterades 2 ml av lösningen ner varje provflaska. Tre flaskor av varje vattensort tillsattes inockulat. De tre resterande flaskorna från varje vatten användes som referenser (utan inockulat). Alltså förbereddes 15 vattenprover med inockulat och 15 referenser. Alla 30 flaskor inkuberades ljusskyddade i konstantrum vid 20 °C.

Vid fyra tillfällen hämtades vattenprover ur flaskorna för att analysera TOC och UV-absorbans: 19 februari, 5 mars, 19 mars och 1 april. TOC-analysen utfördes av ALS laboratorium i Täby och absorbansanalysen vid Institutionen för vatten och miljö. 20 ml lösning från alla 30 flaskor användes för TOC-analysen. UV-absorbans korrigerades enligt ekvation 3 och användes för att beräkna SUVA. Fe-halter från de regelbundna provtganingarna användes för korrigeringen. För att undersöka förändringar i NOM-kvalitet under inkuberingstiden så analyserades fluorescens på vatten provtaget 1 april och jämfördes med fluorescensdata från februari i den övriga vattenkemianalysen.

7.7. STATISTIK

För att undersöka korrelationen mellan variabler inom vattenkemi respektive inom fastfaskemi användes linjärregression. Med hjälp av analysverktygen regression och korrelation i Excel beräknades determinationskoefficienten R^2 , där korrelationskoefficienten R beräknas genom

$$R = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2}} \quad (9)$$

Där x_i och y_i är uppmätta värden och $\bar{x}$ och $\bar{y}$ är medelvärden av variablerna X och Y . R varierar mellan -1 och 1, och talar om hur starkt linjärt samband det finns mellan två variabler. Om $R < 0$ är korrelationen negativ, om $R > 0$ är korrelationen positiv och om $R = 0$ finns ingen korrelation. R^2 är ett mått på hur stor del av variationerna i två variabler är beroende av varandra om de antas ha ett linjärt förhållande.

För att kunna använda linjär regression krävs att följande tre krav uppfylls (Miljöstatistik, 2015a):

1. Modellens residualer är normalfördelade
2. Residualernas varians är konstant
3. Observationerna är oberoende

En residual är avståndet i y-led mellan ett observerat värde och regressionslinjen. Enligt krav 1 och 2 måste residualerna studeras för att bedöma om data är normalfördelade. Om så inte är fallet måste data transformeras för att normalisera residualerna och/eller stabilisera varianserna (Miljöstatistik, 2015b). I detta arbete används logaritmiska transformationer på formen

$$\log_{10}(y) = a * x + b \quad (10)$$

Residualerna beräknades med Excels analysverktyg för regression och studerades i residualdiagram. Residualerna bör vara så små som möjligt och oregelbundna. Linjär regression är robust mot mindre avvikelser från normalfördelning (Miljöstatistik, 2015a), men om residualerna avviker för mycket antogs att kravet på normalfördelning inte är uppfyllt. På grund av det stora antalet utförda regressioner redovisas inga residualdiagram i arbetet.

Regressionernas statistiska signifikans bestämdes genom test med p-värde, vilka beräknades med Excels analysverktyg för regression. Före beräkningarna valdes signifikansnivån $\alpha = 0,05$. Det betyder att om $p < 0,05$ är det minst 95 % sannolikhet att förhållandet inte beror på slumpen. I bilaga 2 visas p-värden och antalet observationer för varje regressionsanalys.

8. RESULTAT OCH OBSERVATIONER

I detta avsnitt presenteras resultat från analyserna, som beskrivs under *Metod och material*, i ordningen *Vattenkemi*, *Hydrologi*, *Fastfaskemi* och *Inkuberingsexperiment*.

8.1. VATTENKEMI

I detta avsnitt redovisas analysen av fluorescensvariablerna FI, HIX och freshness; bulkparametrarna DOC och TOC; absorptionsvariablerna UV-absorbans vid 254 nm och SUVA; samt metallerna Fe, Al, U och Ca.

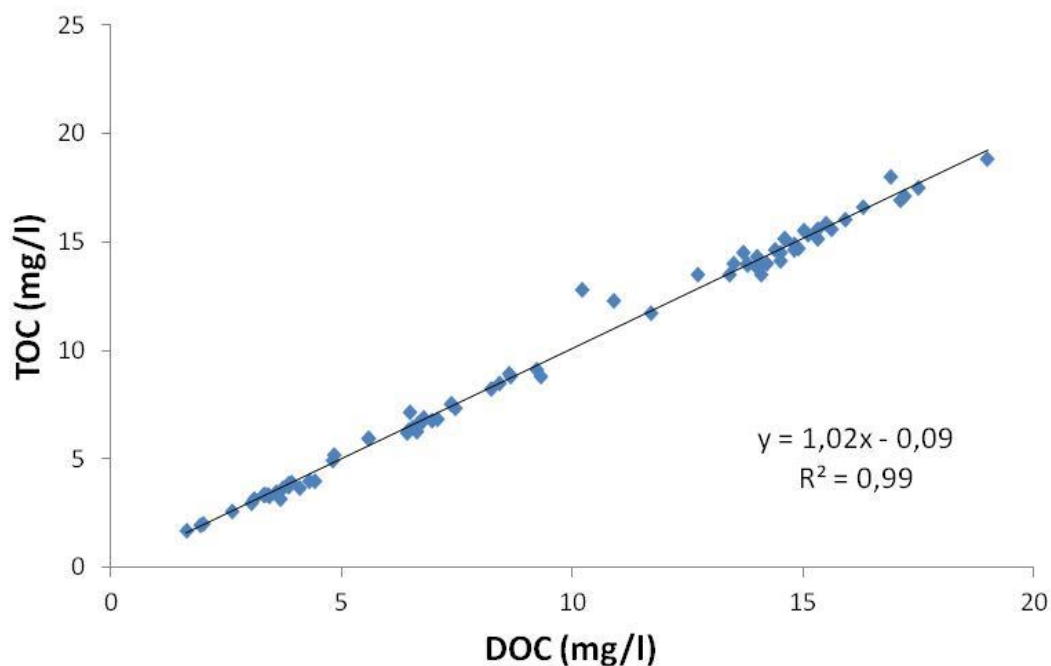
Korrelationen mellan Fe, Al och övriga parametrar är över lag svag, har residualfel eller inte statistiskt signifikant (tabell 6). TOC, DOC och UV-absorbans har god/mycket god korrelation med varandra, men inte med SUVA. Bland parametrarna för fluorescensspektroskopi visar freshness god korrelation med flera variabler. FI och HIX har lägre korrelationer med samma parametrar.

Tabell 6. Korrelationsmatris över analyserade parametrar för vattenkemi. Varje ruta visar korrelationskoefficienten R under linjärregression för två parametrar. Data är baserat på värden vattenkemianalysen. ^a Beräkningar har gjorts med värden från i Vattenlaboratoriet på Institutionen för Vatten och Miljö vid SLU. Om residualerna är regelbundna eller är för stora är detta markerat med "Res". Har data logaritmerats markeras det med "Log". Om en korrelation inte är statistiskt signifikant är detta markerat med ett streck i tabellen. Antal provtillfällen och p-värden för varje korrelation anges i bilaga 2.

	TOC	DOC	UV-absorbans	SUVA	FI ^a	HIX ^a	Freshness ^a	Fe	Al	U
TOC	1,00									
DOC	1,00	1,00								
UV-254	0,98	0,98	1,00							
FI	-0,90	-0,80	-0,81	-0,87	1,00					
HIX	0,68 Log	0,70 Log	0,78 Log	0,75	-0,79	1,00				
Freshness	-0,94	-0,87	-0,89	-0,91	0,97	0,87	1,00			
Fe	Res	Res	Res	0,48	-	-	-	1,00		
Al	Res	Res	0,50	0,61	-	-	-	0,84	1,00	
U	Res	Res	Res	0,80	0,90	-0,57	0,87	Res	Res	1,00

8.1.1. TOC och DOC

TOC-halterna i grundvattnet utgörs nästan uteslutande av DOC (figur 2). Korrelationen är hög, $R^2 = 0,99$.



Figur 3. TOC mot DOC från sommaren 2014 till april 2015.

Tabell 7 och figur 4 visar hur stor minskning av halten TOC som sker i förhållande till Fördelningskammarens vatten.

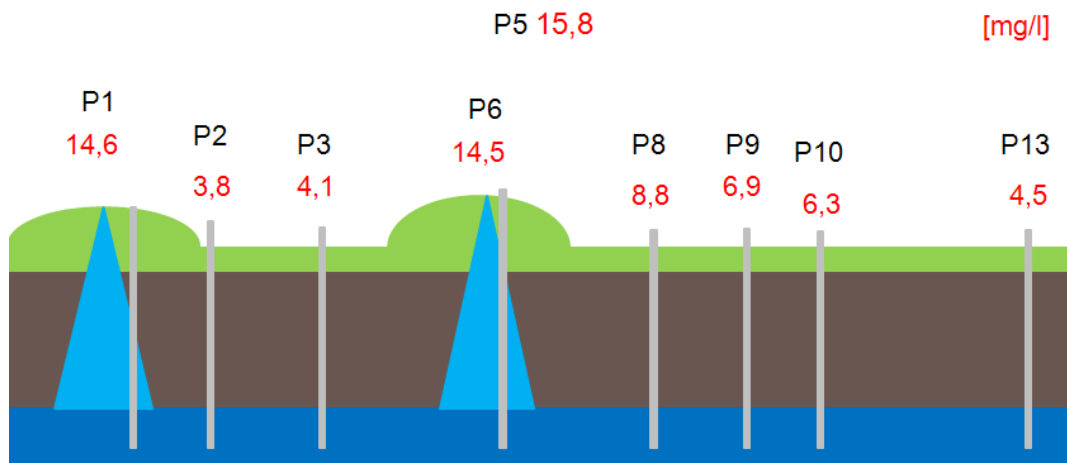
Tabell 7. Medelvärde, standardavvikelse (Std) och reducering av TOC-halter för samtliga mätpunkter. Reduceringen uttrycks som minskad TOC-andel jämfört med Fördelningskammaren.

	TOC medel (mg/l)	Std (mg/l)	Antal provpunkter	Minskning (%)
P5	15,8	2,6	6	0
P1 övre	14,4	1,1	7	9
P1 nedre	14,6	0,8	6	7
P2	3,8	0,8	5	76
P3	4,1	4,1	5	74
P4	11,3	3,3	9	28
P6 övre	15,9	1,4	5	0
P6 nedre	14,5	0,8	5	8
P8	8,8	0,3	5	45
P9 övre	6,4	0,2	3	60
P9, nedre	6,9	0,3	4	56
P10	6,3	0,4	7	60
P11	3,4	0,1	7	78
P12	3,3	0,4	4	79
P13	4,5	4,9	5	72

Från Den södra infiltrationsanläggningen sker en avskiljning på 28-37 % (P4 och P7) de första 100 metrarna i horisontell flödesriktning. 800 meter söderut har nästan 50 % av

TOC skiljts av. Minskningstakten avtar med avståndet från infiltrationsbassängerna. Största minskningarna sker vid P2, P11 och P12, vilket är några procentenheter mer än P3 och P13 som ligger lägre nedströms.

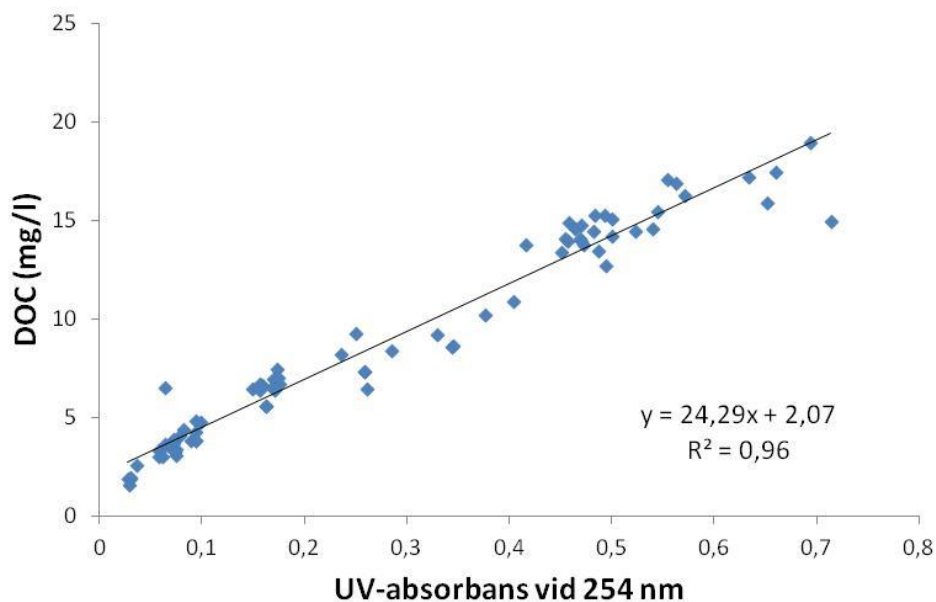
Vad händer med NOM i åsen?



Figur 4. Medelvärden av TOC (mg/l) vid provtagningsplatser och vissa uttagsbrunnar.

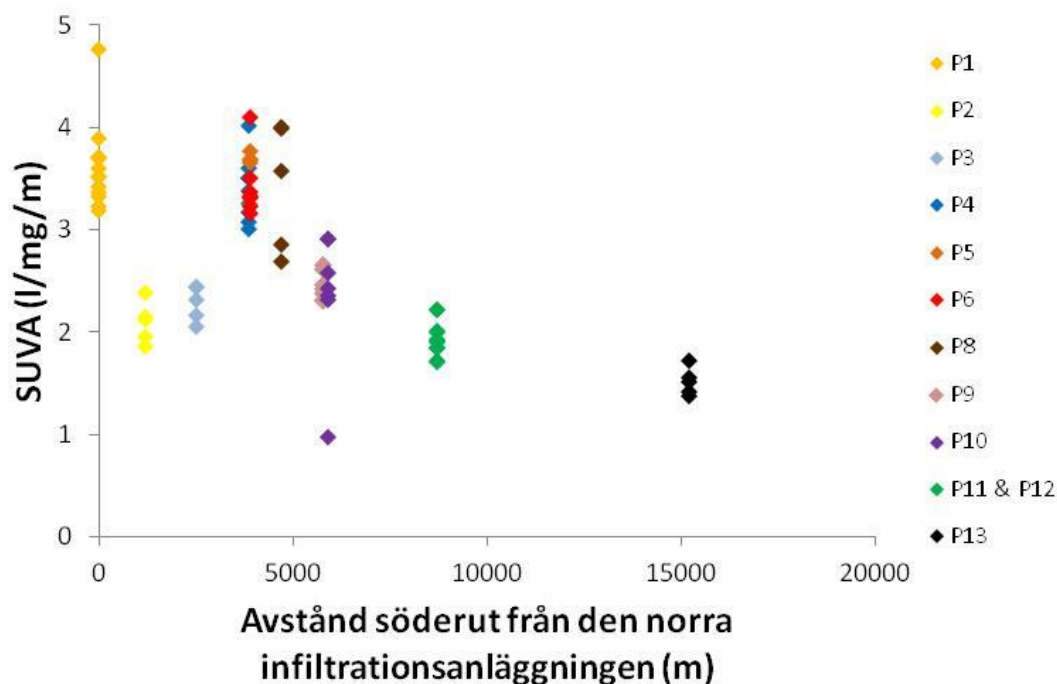
8.1.2. Spektroskopi

UV-absorbans har god korrelation med DOC för samtliga datapunkter (figur 5).



Figur 5. DOC som funktion av UV-absorbans för samtliga datapunkter från juli 2014 till april 2015.

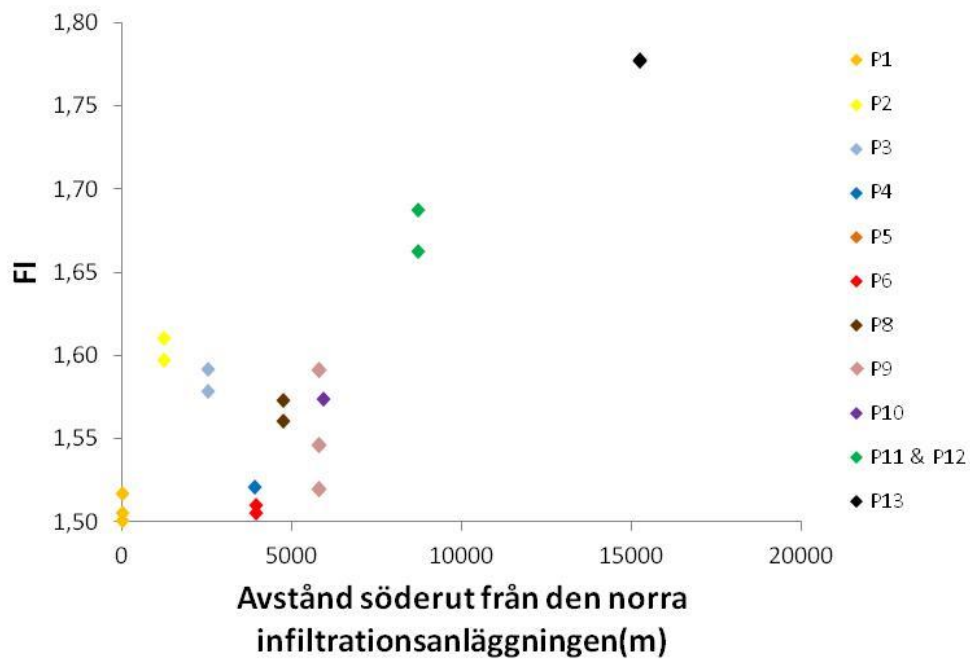
SUVA är som högst vid infiltrationsanläggningarna (figur 6), ungefär 3-4. När avståndet från anläggningarna ökar sjunker SUVA och är nästan uteslutande <3 för samtliga datapunkter.



Figur 6. SUVA som funktion av avståndet söderut från den norra infiltrationsanläggningen. De högsta värdena vid 0 m och 4000 m är infiltrationsanläggningarna.

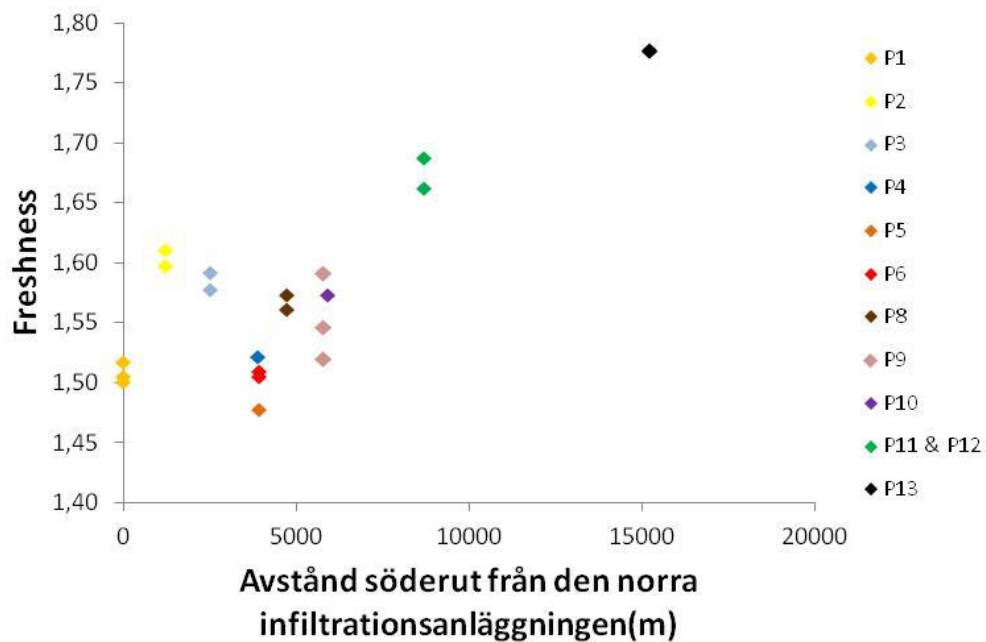
8.1.3. Fluorescens

Analyserna av FI, freshness och HIX illustreras som funktioner av avstånd från den norra infiltrationsanläggningen. FI ökar med ökat avstånd från infiltrationsanläggningarna, vilket betyder att det organiska materialet går från terrestert mot mikrobiskt. Freshness ökar också med ökat avstånd och antyder att materialet blir mer nyproducerat. HIX minskar med ökat avstånd, vilket indikerar på att materialet blir mindre humifierat. Freshness plottades mot SUVA och uppvisar en god korrelation. FI är som lägst vid infiltrationsbassängerna, ca 1,5, och ökar med ökat avstånd. Vattnet i P13 har ett FI-värde på 1,8 (figur 7).



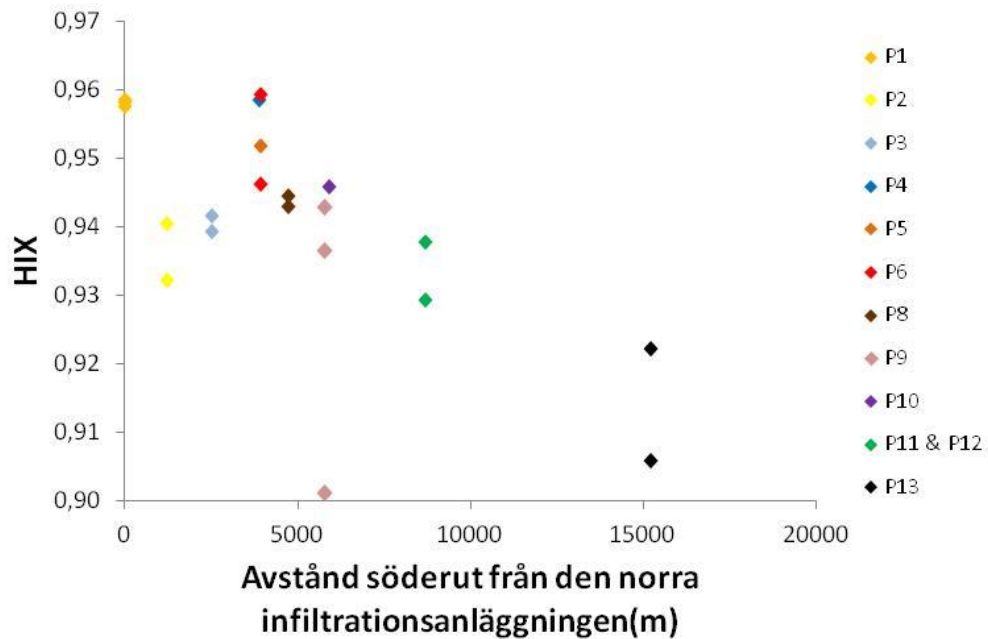
Figur 7. Fluorescens Index (FI) som funktion av avståndet från den norra infiltrationsanläggningen. Värdena baseras på mätningar under februari och mars.

Freshness varierar på samma sätt som FI (figur 8). Vid infiltrationsanläggningarna har vattnet freshnessvärden på 0,5-0,55. Med avståndet ökar kvoten och högsta freshnessvärdet är vid P13, ca 1,75.



Figur 8. Freshness som funktion av avståndet från den norra infiltrationsanläggningen. Värdena baseras på mätningar under februari och mars.

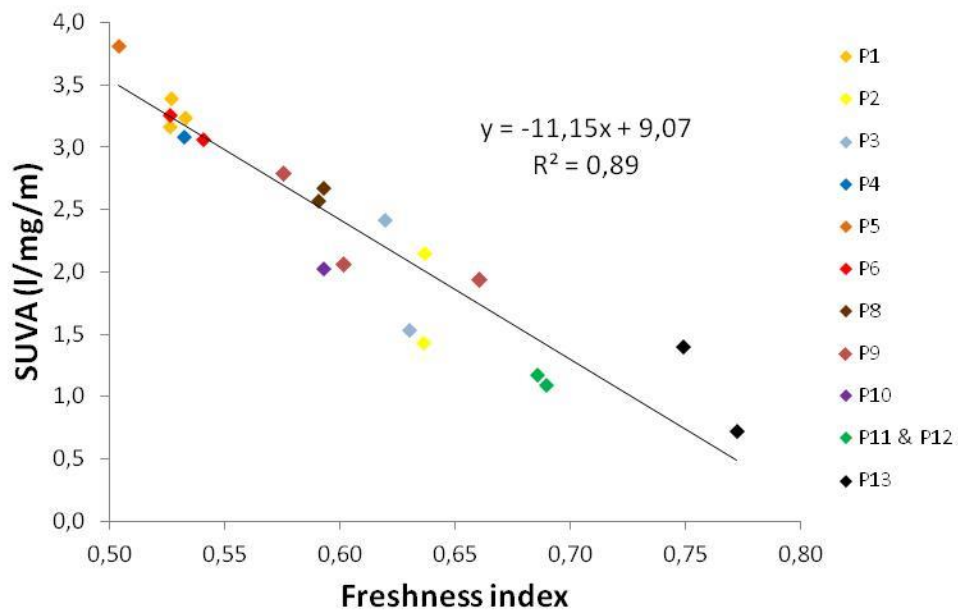
HIX är som störst i vattnet runt infiltrationsanläggningarna och minskar med avståndet (figur 9).



Figur 9. Humification index (HIX) som funktion av avståndet från den norra infiltrationsanläggningen. Värdena baseras på mätningar under februari och mars.

SUVA och freshness har mycket god korrelation, $R^2 = 0,89$ (figur 10).

Infiltrationsvattnet har lågt freshnessvärde och högt SUVA-värde. I takt med att vattnet transporteras bort från infiltrationsanläggningarna minskar vattnets SUVA och får ett högre freshnessvärde.

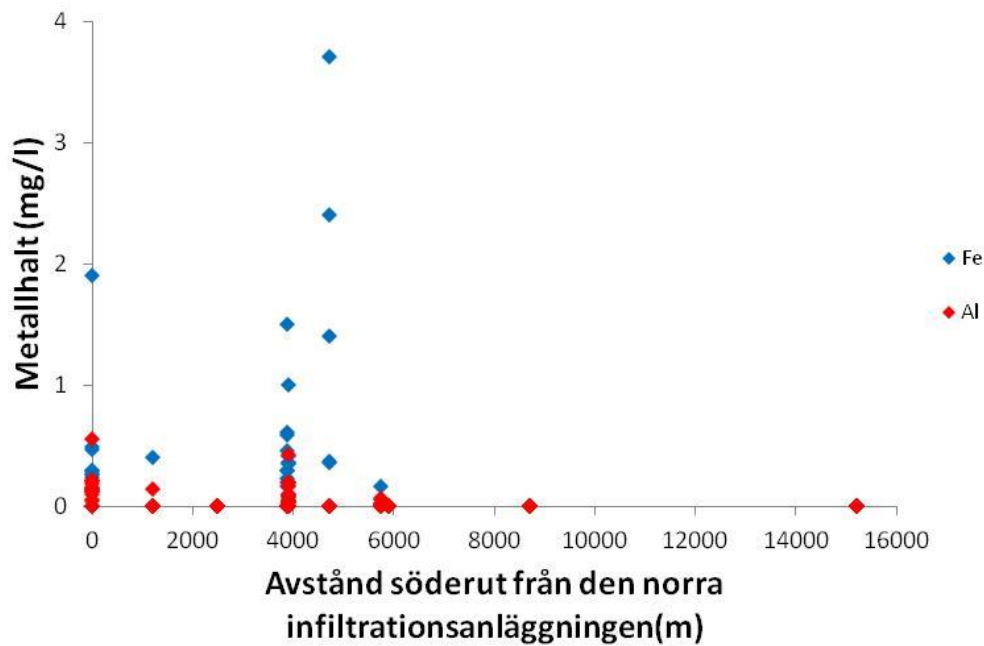


Figur 10. SUVA som funktion av Freshness. Värdena baseras på mätningar under februari och mars.

För FI, freshness och HIX har värdena från P9 störst spridning. Spridningsmönstret beror på skillnad mellan silarna. FI och HIX är störst i den övre silen medan freshness är störst i den nedre silen.

8.1.4. Metaller

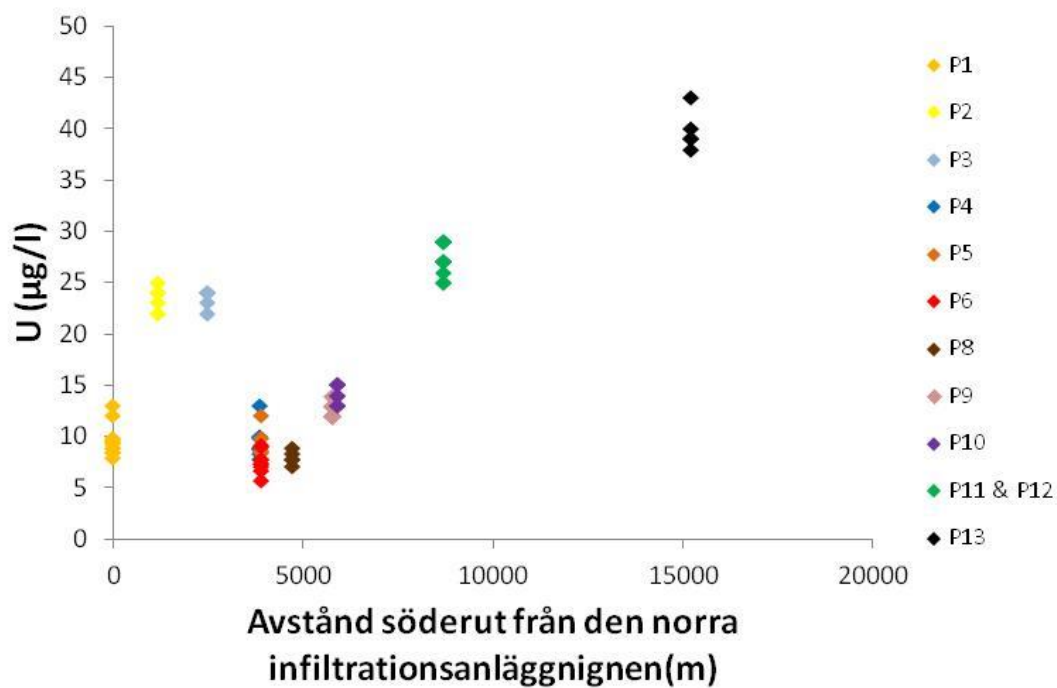
Fe-koncentrationerna är < 5 mg/l och högsta koncentrationerna finns vid infiltrationsanläggningarna och P8 (figur 11). Även Al-koncentrationerna är högst vid infiltrationsanläggningarna, men förhållandevis låga i övriga mätplatser.



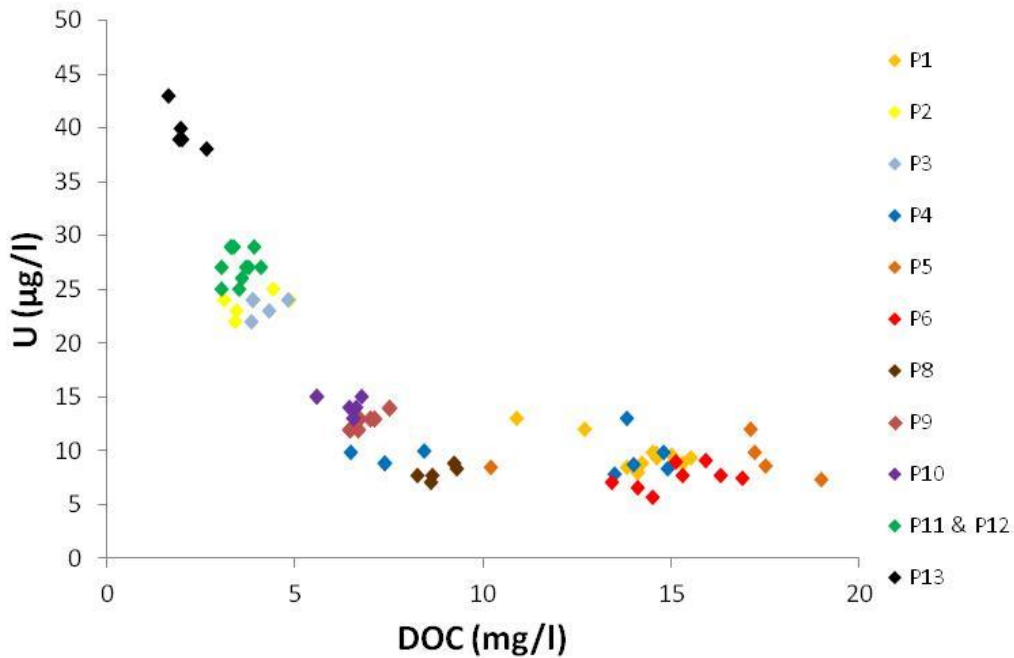
Figur 11. Metallkoncentrationer av Fe och Al i Uppsalaåsen.

Grundvattnet vid infiltrationsanläggningarna har noterbart lägre U-halter än grundvatten från provpunkter längre bort (figur 12). Infiltrerat grundvatten har alltså lägre halter än naturligt grundvatten. Det högsta värdet på 45 µg/l är grundvattnet i den övre silen på P7, vilket är något högre än värdena från P13 i söder.

U och DOC har en negativ korrelation (figur 13). När halten U sjunker ökar halten DOC. I figur 13 syns att i P13 där halten U är hög och DOC-halten är låg. Något till höger finns P11, P12, P2 och P3. Ytterligare en bit till höger i diagrammet finns B, hälften av P4-värdena, P9 och P10. Längst till höger ligger mätvärden från P5, P6, P1 och andra halvan av P4-värdena. Spridningen av P4 beror på att under sommaren är halten DOC lägre än den på vintern. När halten DOC ökar så avtar minskningen av U. Längst till höger har vattenproverna U-halter på 5-10 µg/l.



Figur 12. Uranhalter som funktion av avståndet från den norra infiltrationsanläggningen.



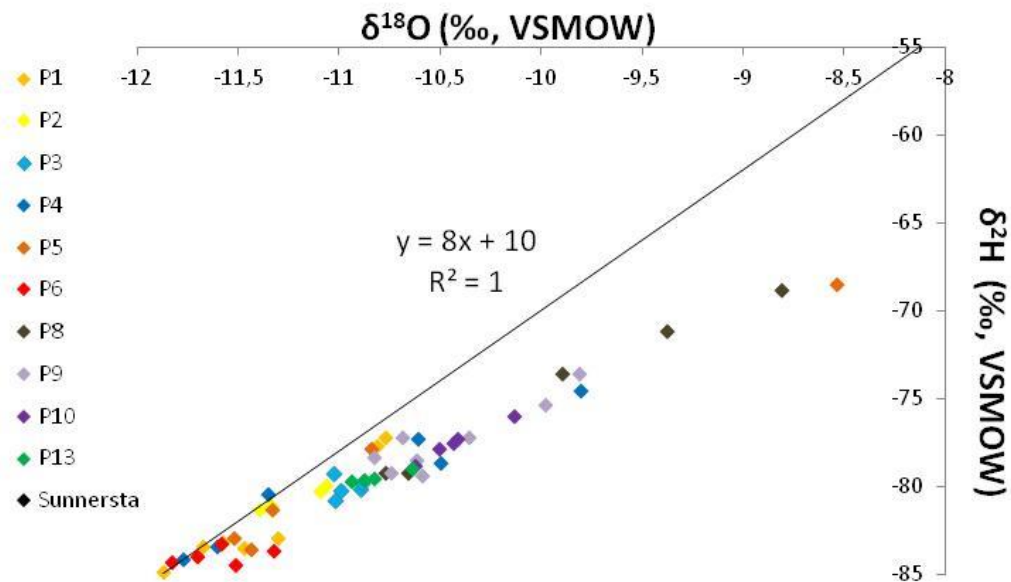
Figur 13. Halten U som funktion av DOC.

8.2. HYDROLOGI

Korrelationen resultat mellan $\delta^{18}\text{O}$ och $\delta^2\text{H}$ är hög, $R^2 = 0,97$ (figur 14).

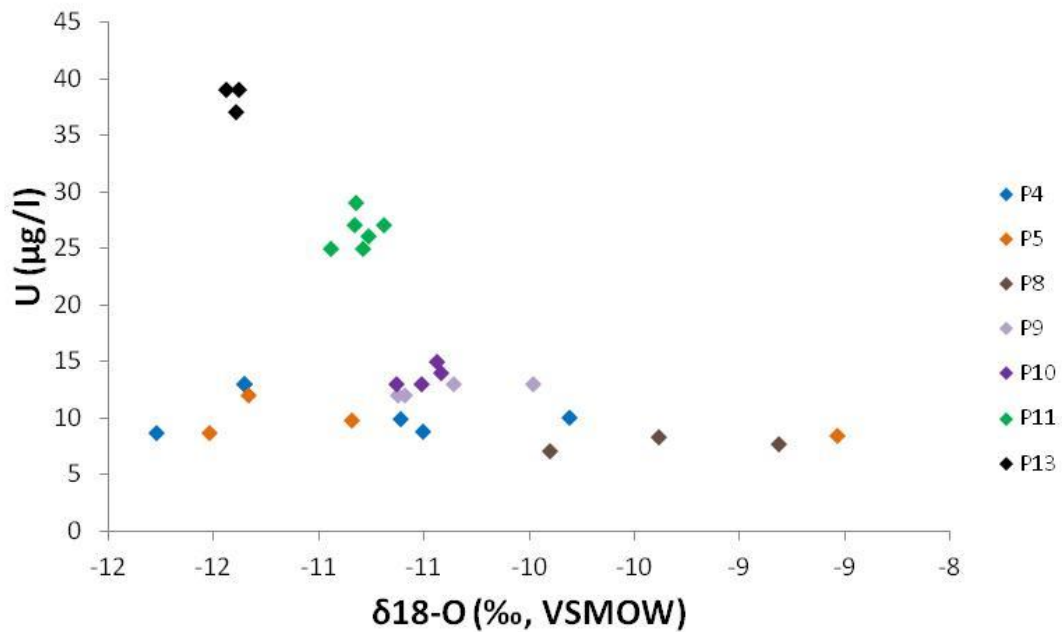
Regressionslinjen för Uppsalaåsen är förskjuten jämfört med GMWL och har en

lutningskoefficient på 5,2. Punkterna längs linjen är inte tydligt grupperade, utan istället är spridningen stor. Vid $\delta^{18}\text{O} = -11,5\text{‰}$ finns främst mätpunkter nära infiltrationsanläggningarna, men även värden från P13. Längs med regressionslinjen från $\delta^{18}\text{O} = -12\text{‰}$ till $\delta^{18}\text{O} = -8,5\text{‰}$ finns ingen noterbar regelbundenhet. Punkter från P8 finns spridda längst hela linjen. Vid $\delta^{18}\text{O} = -8,5\text{‰}$ finns ett värde från P5.



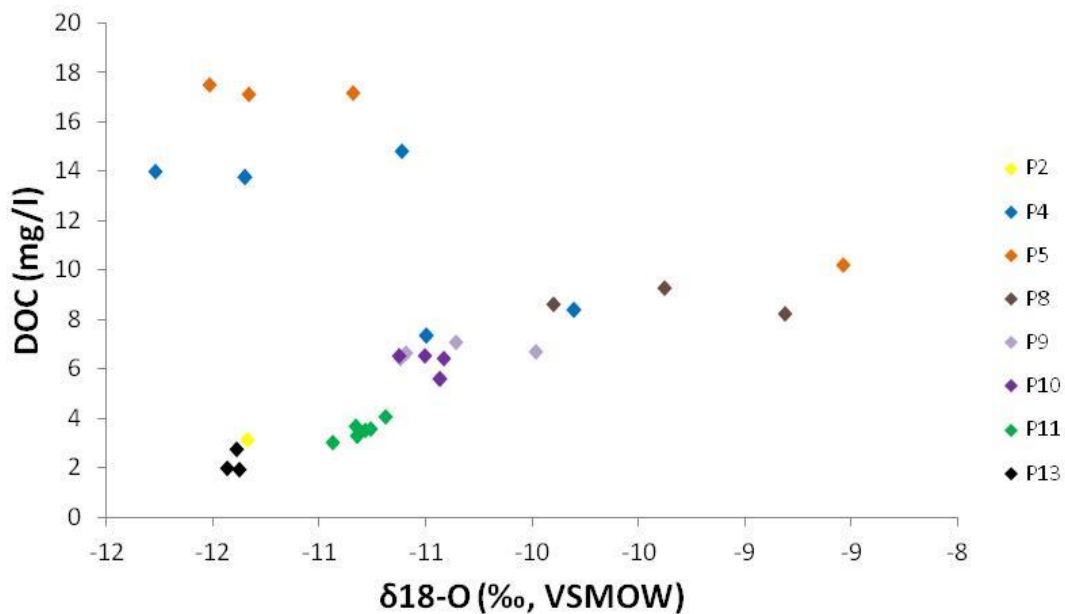
Figur 14. ^2H och ^{18}O -variationer i Uppsalaåsen mätt från juli 2014 till april 2015. GMWL illustreras av den övre linjen.

Figur 15 och figur 16 visar DOC och U som funktion av $\delta^{18}\text{O}$. Båda parametrarna visar på svaga korrelationer med $\delta^{18}\text{O}$. Båda graferna visar att mätpunkterna längst ifrån infiltrationsanläggningarna, där grundvattnet har påverkats av infiltrerat vatten, har relativt konstant och lågt $\delta^{18}\text{O}$, ca $-11,5\text{‰}$. Detta borde också gälla för naturligt opåverkat grundvatten.



Figur 15. DOC som funktion av $\delta^{18}\text{O}$.

Figur 15 visar generellt att grundvatten nära infiltrationsbassängerna har en större spridning av $\delta^{18}\text{O}$ och DOC, som minskar under transporten i åsen. Samtidigt minskar både halten DOC och $\delta^{18}\text{O}$.



Figur 16. U som funktion av $\delta^{18}\text{O}$.

Halterna av U visar liten spridning inom varje mätpunkt (figur 16). $\delta^{18}\text{O}$ har störst spridning i provpunkterna närmast Infiltrationsanläggningarna. Precis som i figur 15 syns en minskad spridning och förskjutning mot lägre $\delta^{18}\text{O}$ -värden samtidigt som halten U ökar.

8.3. FASTFASKEMI

I tabell 8 korreleras TOC med extraherade ämnen från fastfaskemin. Ändelsen ”-Pyr” indikerar det pyrofosfatextraherade materialet, ändelsen ”-Ox” indikerar det oxalateextraherade materialet, och ”-tot” indikerar totalhalt.

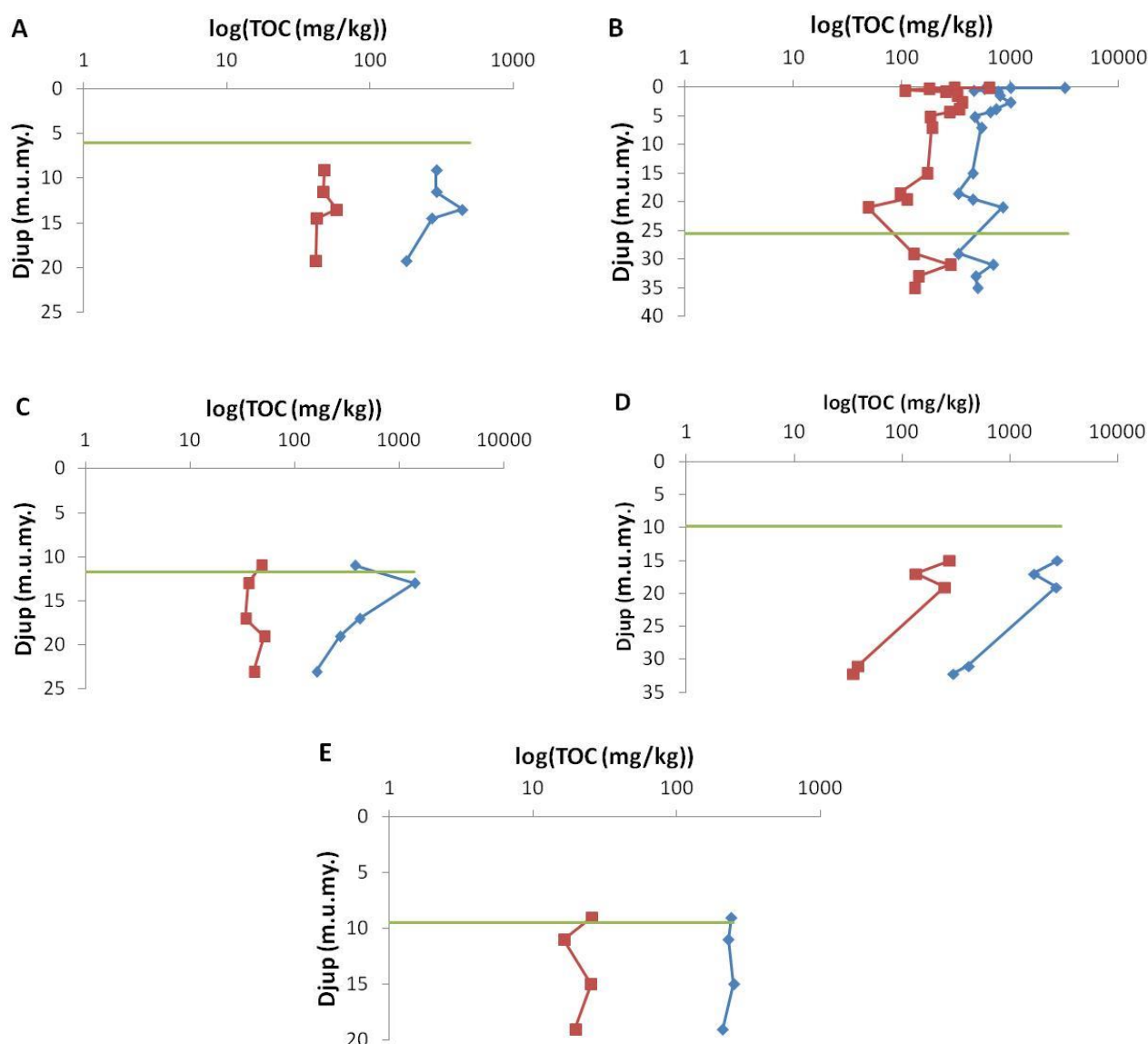
Tabell 8. Korrelationsmatris mellan TOC och extraktionsparametrar. Varje ruta visar korrelationskoefficienten R för de två parametrarna. Data är baserat på värden från P1, P6-P9 samt filtersandgrop 1-2. Om residualerna är regelbundna eller är för stora är detta markerat med ”Res”. Har data logaritmerats markeras det med ”Log”. Om en korrelation inte är statistiskt signifikant är detta markerat med ett streck i tabellen. P-värden och antal observationer anges i bilaga 2.

	TOC	TOC-pyr
TOC-pyr	0,75	
Al-tot	0,55	Res
Fe-tot	0,46	Res
Al-Ox	0,40 Log	Res
Fe-Ox	0,59 Log	Res
Al-Pyr	0,32 Log	0,41
Fe-Pyr	0,63 Log	0,92

Korrelationen mellan TOC, pyrofosfatextraherat TOC och övriga parametrar är generellt låg. Fe-Pyr och TOC-Pyr har högst korrelation då $R = 0,92$.

8.3.1. TOC

TOC extraherat med pyrofosfat och TOC från hela jordprover visas i figur 17 tillsammans med tillhörande grundvattenyta. Under den södra infiltrationsanläggningen (figur 17 B) är TOC-halten hög i det översta lagret och avtar sedan fort till fem meters djup, för att till slut öka vid 20 m.u.my. grundvattenytan. Under grundvattenytan ökar halterna igen. I P1, P7 och P8 är den generella trenden att TOC-halten minskar med djupet (figur 17 A, C-E). Sambandet är inte lika tydligt i P9 (figur 17 E). Halten TOC minskar generellt söderut från den södra infiltrationsanläggningen, men är punktvis högre i P7 och P8 (figur 17 C och D). Halterna TOC-Pyr är relativt konstant både med djupet och med avståndet från den södra infiltrationsanläggningen.

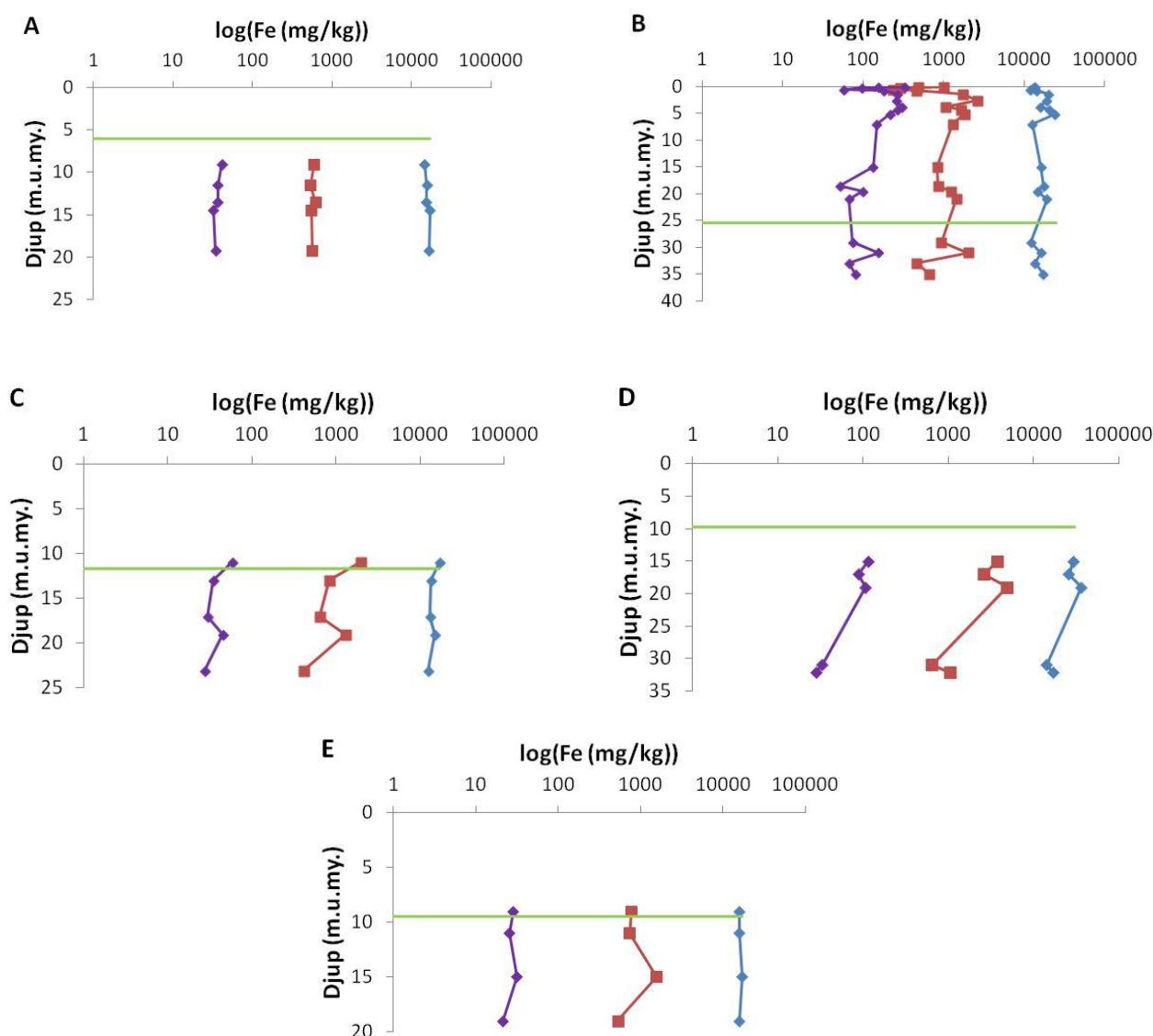


Figur 17. Röda linjer är halten pyrofosfatextraherat TOC, blå linjer är TOC i hela provet och gröna linjer visar grundvattennivåer. A) P1 B) P6 C) P7 D) P8 E) P9.

8.3.2. Järn

Resultatet av järn i analysen av fastfaskemin visas i figur 18. I samtliga provpunkter utgör extraherat Fe en liten andel av den totala mängden Fe och mindre Fe extraherades med pyrofosfat än med oxalat. I den norra infiltrationsanläggningen är halterna av extraherat material konstant med djupet medan den totala Fe-halten ökar (figur 18 A). Under infiltrationsbassängen på den södra infiltrationsanläggningen (figur 18 B) är halten Fe-tot nästan 25000 mg/kg vid 5 meters djup, sjunker sedan snabbt och ökar till nästan till 20000 mg/kg strax ovanför grundvattenytan. Under grundvattennivån är samtliga Fe-halter lika höga för alla provpunkter (figur 18 A-E). Oxalatextraherat Fe

förändras med djupet på samma sätt som Fe-tot i alla provpunkter förutom P1 (figur 18 A).

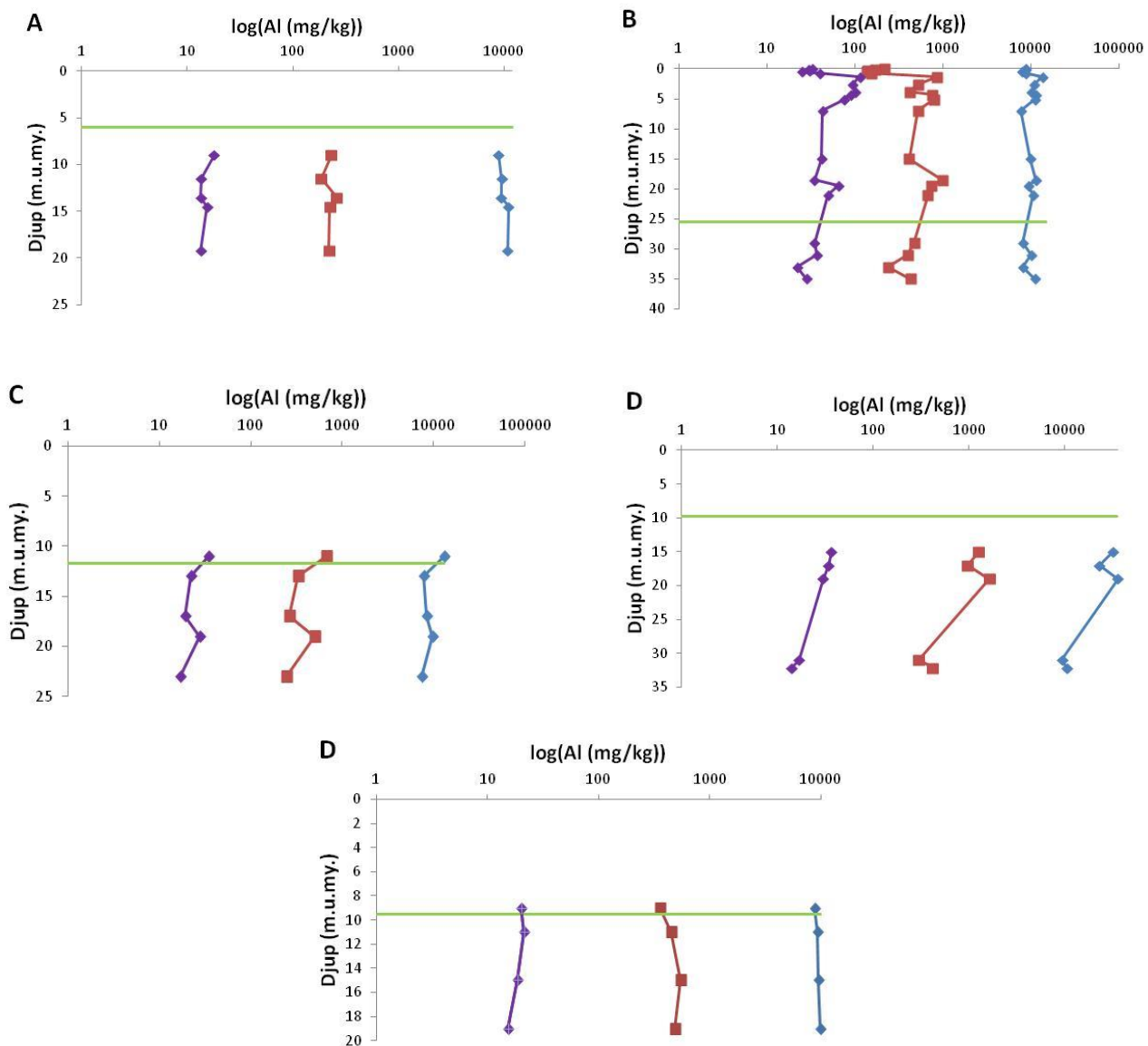


Figur 18. Röda linjer är halten oxalatextraherat Fe, lila är pyrofosfatextraherat Fe, blå linjer är den totala mängden Fe och gröna linjer visar grundvattennivåerna. A) P1 B) P6 C) P7 D) P8 E) P9.

8.3.3. Aluminium

Resultatet av Al i analysen av fastfaskemin visas i figur 19. I samtliga provpunkter utgör extraherat Al en liten andel av den totala mängden Al. Mindre Al extraherades med pyrofosfat än med oxalat. I den norra infiltrationsanläggningen är halterna av extraherat material konstant med djupet medan den totala Al-halten ökar (figur 19 A). Under den södra infiltrationsanläggningen (figur 19 B) är halten Al-tot höga i de översta fem metrarna men sjunker snabbt och ökar till nästan 11000 mg/kg strax ovanför grundvattenytan. Under grundvattenytan varierar den totala mängden Al ungefär lika

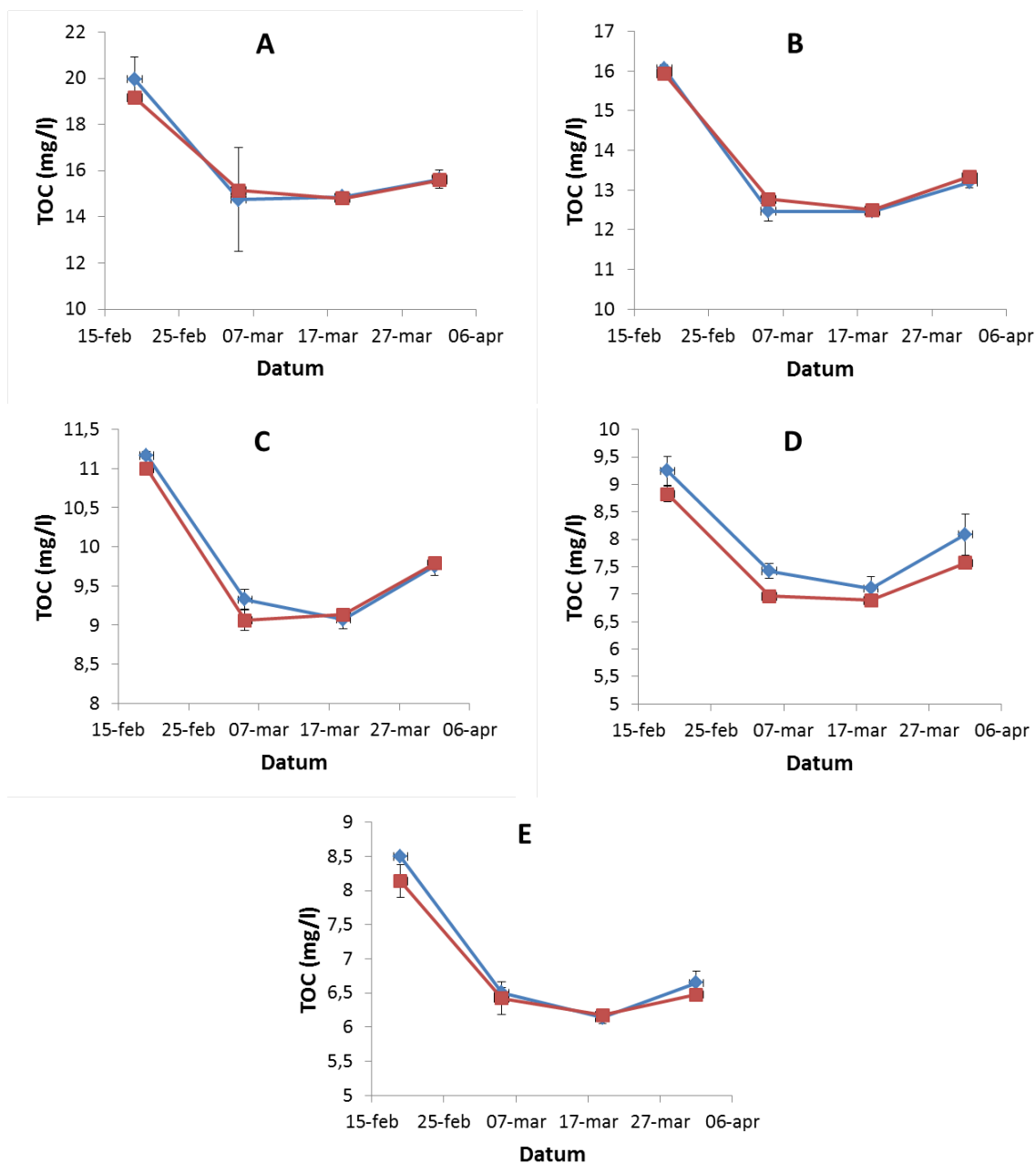
höga för alla provpunkter (figur 19 A-E), med undantaget för P8 (figur 19 D). Vid 20 meters djup ökar den totala mängden Al.



Figur 19. Röda linjer är halten oxalatextraherat Al, lila linjer är pyrofosfatextraherat Al, blå linjer är den totala mängden Al och gröna linjer visar grundvattennivåer. A) P1 B) P6 C) P7 D) P8 E) P9.

8.4. INKUBERINGSEXPERIMENT

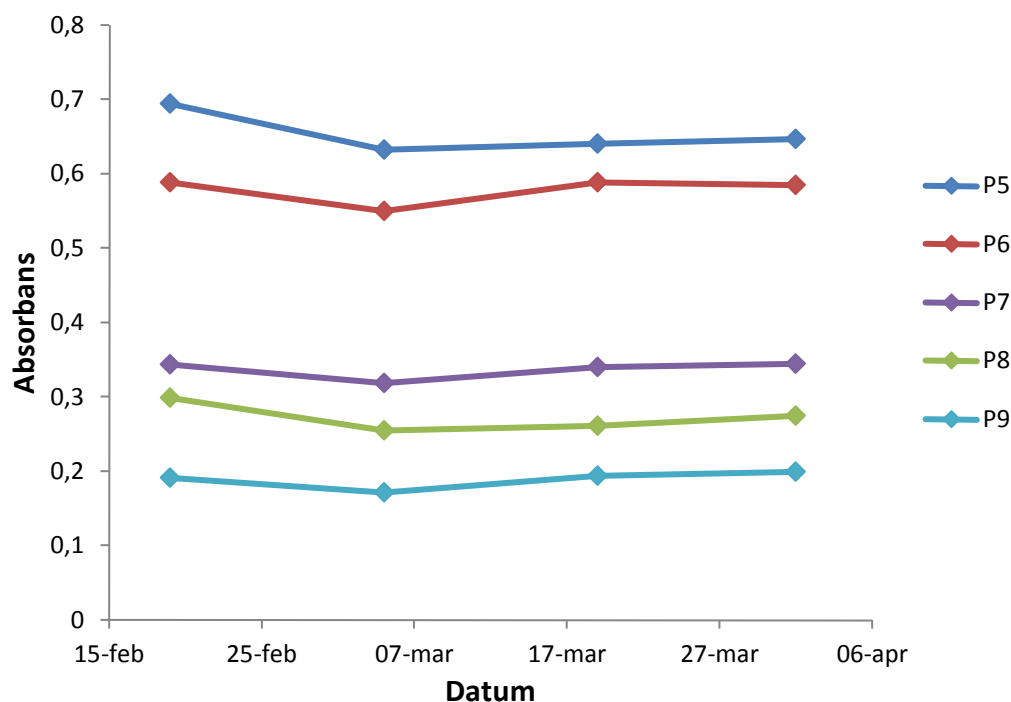
TOC-halterna under experimentet varierade på ett snarlikt i alla prover (figur 20). Initialt en kraftig minskning av TOC-halterna och under tre sista provtagningstillfällena var TOC-halten relativt stabil i alla prover, dock en möjlig höjning från 19 mars till 1 april. Vattnet i fördelningskammaren (figur 20A) hade högst halter och minskade successivt med avståndet från den södra infiltrationsanläggningen till P9 (figur 20E).



Figur 20. Medelvärden och standardavvikelser av uppmätta TOC-halter den 19 februari, 5 mars, 19 mars och 1 april. Blå linjer är prover och röda linjer är referenser. A) Fördelningskammaren B) P6 C) P7 D) P8 E) P9.

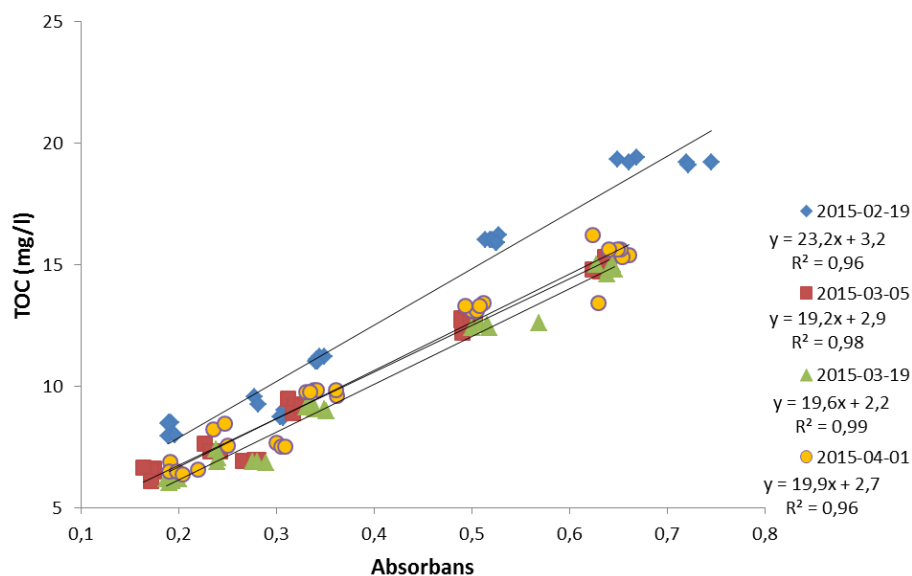
8.4.1. UV-absorbans

UV-absorbansen vid 254 nm var i princip konstant genom hela experimentet för samtliga fem vattenprovtagningpunkter (figur 21).



Figur 21. Medelvärden av UV-absorbans (254 nm) mätta på prover från 19 februari, 5 mars, 19 mars och 1 april. Varje punkt är ett medelvärde av tre prover och tre referenser.

Punkter från varje provtagningstillfälle grupperades. Regressionsanalys utfördes på respektive grupp och korrelationen mellan TOC och absorbans är mycket god (figur 22).

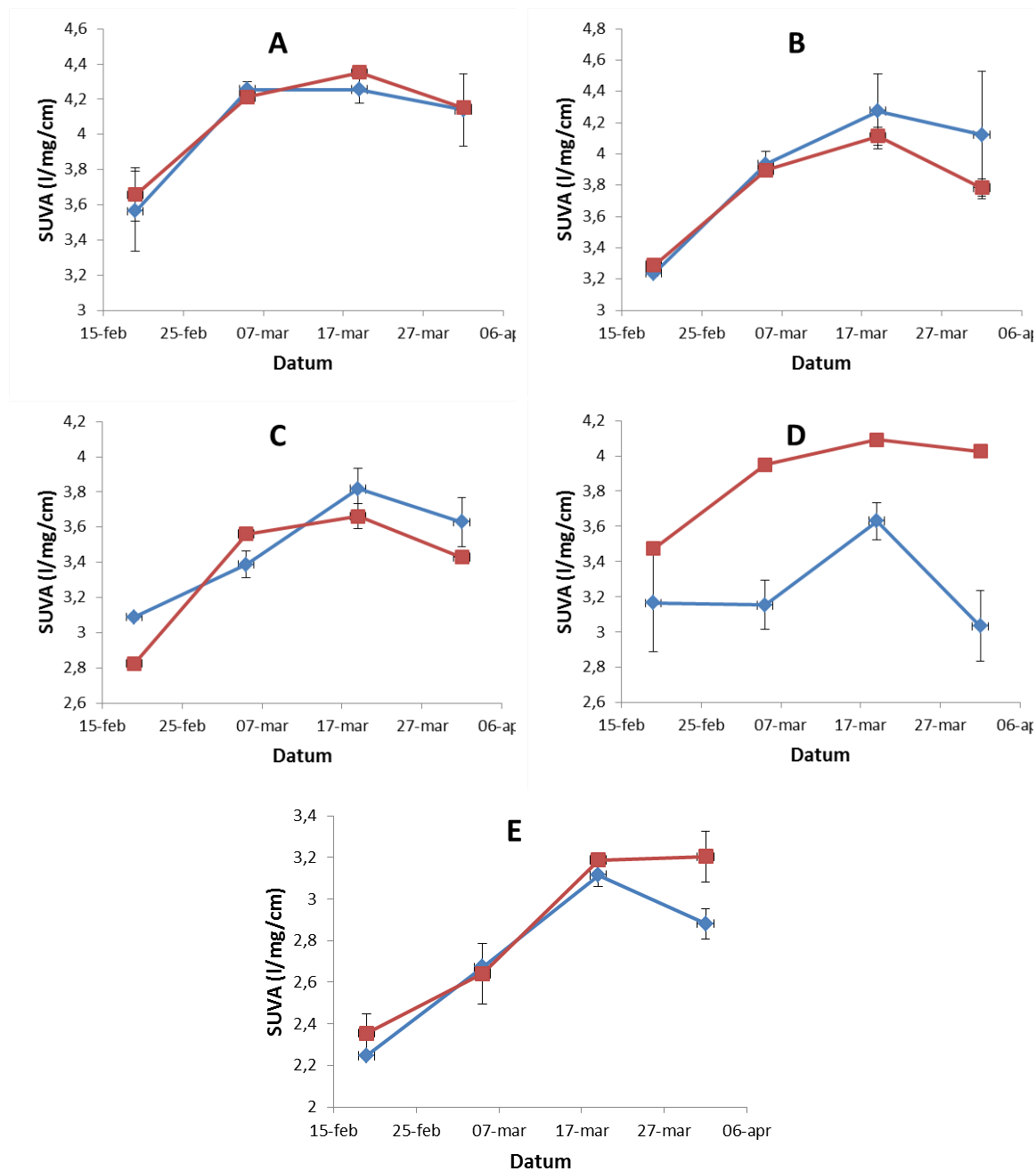


Figur 22. UV-absorbans vid 254 nm mot TOC-halter. Regressionslinje och R²-värden har sorterats fallande efter provtagningsdatum.

Punkterna från 19 februari ligger ovanför övriga punkter och har större lutningskoefficient och regressionskoefficient. Regressionslinjerna för 5 mars, 19 mars och 1 april är snarlika varandra. Korrelationen mellan UV-absorbans och TOC är mycket stark vid samtliga provtagningstillfällen ($R^2 > 0,9$).

8.4.2. SUVA

Medelvärden av SUVA och standardavvikelse har beräknats för varje provgrupp och referensgrupp och visas i figur 23.



Figur 23. Medelvärden och standardavvikelser av SUVA vid 19 februari, 5 mars, 19 mars och 1 april. Blå linjer är prover och röda linjer är referenser. A) Fördelningskammaren B) P6 C) P7 D) P8 E) P9.

SUVA-kvoten minskar från Fördelningskammaren till P9. Över tid ökar SUVA-kvoterna från 19 februari till 19 mars, för att sedan sjunka en aning till 1 april. Det betyder att under de två första veckorna ökar andelen hydrofobt material i samtliga vatten för att sedan minska sista veckan. Inkuberade prover och referenser från fördelningskammaren, P6 (figur 23 B) samt de två sista värdena på inkuberingsproverna i P8 (figur 23 D) har SUVA >4 och därmed övervägande andel hydrofobt organiskt material. För övriga kurvor (figur 23 C-E) är SUVA 3-4 och går det inte att avgöra vilket fas som dominerar det organiska materialet.

8.4.3. Fluorescens

Mätningar och analys av fluorescens gav följande resultat för HIX, freshness och FI (tabell 9).

Tabell 9. FI, freshness och HIX för referenser 19 februari och 1 april. A) Värden från 19 februari är beräknade på filtrerat grundvatten från samma provtagningstillfälle.

Vattensort	Datum	FI	Freshness	HIX
P5-Ref	19 februari ^a	1,50	0,52	0,95
	1 april	1,51	0,79	0,97
P6-Ref	19 februari ^a	1,51	0,53	0,96
	1 april	1,58	0,54	0,95
P7-Ref	19 februari ^a	1,56	0,57	0,95
	1 april	1,59	0,60	0,93
P8-Ref	19 februari ^a	1,57	0,59	0,94
	1 april	1,62	0,58	0,95
P9-Ref	19 februari ^a	1,59	0,66	0,90
	1 april	1,59	0,58	0,95

Alla tre parametrar är relativt konstanta över tid. De största förändringarna är FI för P6 som ökar från 1,51 till 1,58; HIX för P9 som ökar från 0,9 till 0,95 samt freshness för P5 som ökar från 0,52 till 0,79. I provtagningarna gjorda i åsen under februari och mars är freshness ungefär 0,5-0,7, ju längre från infiltrationsanläggningarna desto större freshnessvärde. Freshness för P5 ökar inte mellan februari och mars, vilket alltså inte ger samma resultat som i inkuberingsexperimentet.

För P8 och P9 minskar freshness, vilket är ovanligt. Det kan också bero på att humusämnen har bildat Fe-komplex som fällts ut vid provtagningstillfället runt 1 april och därmed sänkt freshnessvärdet.

9. DISKUSSION

9.1. VAD HÄNDER MED NOM I ÅSEN?

Halterna organiskt material i grundvattnet är högst vid infiltrationsbassängerna och består nästan uteslutande av DOC (figur 3). Infiltrationsvattnet har en TOC-halt på cirka 15 mg/l. I åspartiet från den norra infiltrationsanläggningen till P3 har halten minskat med cirka 8 % vid P1, 76 % vid P2 (1200 meter nedströms) och slutligen med 74 % vid P3 (2500 meter nedströms). Halten TOC ökar därmed med 2 procentenheter mellan P2 och P3.

Från den södra infiltrationsanläggningen minskar halten TOC med upp till 8 % i P6. Vid P8 (800 meter nedströms) har nästan 50 % av det organiska materialet avlägsnats eller späts ut. Vid brunnarna P11 och P12 (8700 meter nedströms) och P13 (15200 meter nedströms) har halterna minskat med 79 % respektive 72 %.

Resultatet tyder på att minskningen av NOM i den omättade zonen är mindre än 10 % i båda infiltrationsanläggningarna. Siffran är sannolikt högre under sommarhalvåret, eftersom resultatet baseras på data från vinterhalvåret då den biologiska aktiviteten är låg. Den enskilt största minskningen sker de första 1000 metrarna i flödesriktningen enligt värdena från P2 och P8. Minskningen avtar därefter i flödesriktningen och är slutligen 70-80 % vid P3 och P13. Resultaten bör bedömas med försiktighet eftersom de är baserade på ett begränsat antal mätdata från en begränsad tidsperiod. Mätningar på TOC bör fortgå under minst tolv månader för att beräkna årsmedelvärden för mätpunkterna. Hittills har mätningarna visat att halterna organiskt kol minskar mest i närheten av infiltrationsbassängerna.

9.1.1. Förändring av NOM-kvalitet

Det organiska materialet byter karaktär under transporten i åsen enligt de spektroskopiska parametrarna SUVA, FI, HIX och Freshness index. SUVA är 3-4 l/mg i provpunkterna närmast den norra infiltrationsanläggningen och sjunker sedan till < 3 l/mg på några kilometers avstånd (figur 6). NOM får då en övervägande hydrofil karaktär.

FI är som lägst vid Infiltrationsanläggningarna, ca 1,5, och ökar med ökat avståndet (figur 7); vid P13 är nästan FI = 1,8. Mellan P10 och P11/P12 och mellan P11/P12 och P13 ökar FI med 0,1 enheter. De är de enskilt största förändringarna av FI. Det tyder på att NOM i infiltrationsvattnet har ett terrestert ursprung jämfört med det i P13 där det har brutits ner och fått mer mikrobisk karaktär. Förväntningen var att det skulle vara tvärt om: att ju längre från infiltrationsanläggningarna, desto mer terrestert ursprung skulle grundvattnet få. Freshness index har samma mönster som FI och ökar från ca 0,55 vid Infiltrationsanläggningarna till ca 0,75 i P13 (figur 8), vilket betyder att andelen nyproducerat material av TOC ökar. Den mycket goda korrelationen mellan SUVA och Freshness index tyder att det nyproducerade materialet skulle kunna ha en övervägande hydrofil karaktär (figur 10). Men det är nog mer troligt att nedbrutet material från grundvattnet har blandats in i infiltrationsvattnet. HIX har ett omvänt

mönster mot de hos FI och Freshness index. Högsta värdet finns vid infiltrationsanläggningarna och minskar sedan med avståndet. HIX varierar mellan 0,9 och 1,0 (figur 9). Eftersom HIX minskar sjunker även andelen humifierat material.

FI, freshness och HIX visar att NOM utsätts för biologisk nedbrytning under transporten i den omättade zonen och i den mättade zonen. Korrelationen mellan FI och U är hög, $R = -0,90$, vilket betyder att även iblandning av organiskt material från naturligt grundvatten är viktigt.

9.1.2. Möjlighet till sorption

Som beskrivits ovan minskar SUVA snabbt i närheten av infiltrationsbassängerna och får en övervägande del hydrofilt material. Den hydrofoba fraktionen är svårnedbrytbar, men binder lätt till sekundära mineraler (Kaiser et al., 1997). Adsorption av hydrofobt material till metalloxider skulle därför kunna förklara SUVA-minskningen, samt ökningen av freshness index i inkuberingsexperimentet. Kolehmainen et al. (2009) drar också denna slutsats när man såg SUVA minskade under ett sandkolonnexperiment. Fe och Al löst i vatten minskar också snabbt i närheten av infiltrationsbassängerna, vilket skulle kunna innebära att de bildar oxider och avskiljs, delvis, i komplexform med humusmaterial. Viktigast av dessa komplex är Fe-NOM-komplex eftersom Fe och TOC extraherat med natriumpyrofosfat har mycket god korrelation ($R = 0,91$, tabell 8) och visar på den största statistiska signifikansen (bilaga 2).

Figur 17 visade att de högsta halterna TOC och TOC-pyr finns i de översta 5 cm av filtersanden, vilket är i filterhuden. Mycket partikulärt organiskt material fastnar antagligen i filterhuden. På runt fem meters djup finns ett lokalt maximum för TOC, Fe och Al. Det indikerar att stora kvantiteter organiskt material koagulerar och att metaller avskiljs här genom adsorption. Söderut från den södra infiltrationsanläggningen visar totalhalterna av TOC i P7 och P8 på stora halter av humus strax under grundvattenytan. Halterna avtar sedan snabbt några meter nedanför. Totalhalterna av Fe och Al har samma mönster, vilket tyder på att det är humuskomplex (de högre halterna av TOC, Fe och Al nära grundvattenytan är dock ointressant eftersom de inte påverkas av infiltrerat grundvatten). Pyrofosfatextraherat material följer inte denna trend, men det gör det oxalatextraherade. Fe har bäst överensstämmelse med de totala Fe-halterna, vilket stärker slutsatsen om att humus-Fe-komplex är den dominerande komplexformen. I P9 har halten TOC sjunkit kraftigt medan Fe och Al ligger här relativt konstant. Adsorption antas därför inte längre spela lika stor roll för avskiljningen av NOM.

Både sorption och biologisk avskiljning pågår från infiltrationsbassängen och vidare ut i systemet. En mer djupgående analys över den biologiska avskiljningen behövs för att kunna bestämma hur stor minskning av NOM som de olika delarna står för.

9.1.3. Möjlighet till nedbrytning

Inkuberingsexperimentet visar att TOC minskade med ungefär 25 % i samtliga vattenprover (figur 20). UV-absorbansen under experimentet var relativt konstant under

hela perioden (figur 21). TOC-halterna och UV-absorbans (figur 22) från februari överensstämmer med värden som är framtagna av Uppsala Vattens laboratorium. Den enda avvikelserna är P8 som Uppsala Vatten har uppmätt till 6,64 mg TOC/l, 2 mg/l lägre än vad som uppmätts av Alcontrol. Korrelationen mellan TOC och UV-absorbans är god (figur 22). Regressionslinjen för 19 februari stämmer bäst överens med den som gjorts för hela Uppsalaåsen (figur 5). Lutningen för 19 februari och för hela Uppsalaåsen är 23,2 mg/l respektive 24,3 mg/l. 19 februari var precis i början av inkuberingen och därför bekräftar likheten mellan lutningarna att TOC-halten förändrats under senare provtagningar i experimentet. De sjunkande TOC-halterna och konstanta absorbansvärdena resulterar i ökande SUVA och större andel hydrofob material. Att inte UV-absorbansen i proverna förändras mer är förvånande.

Anderson & Nilsson (2001) såg att hydrofoba syror var den dominerande fraktionen av DOC under ett inkuberingsförsök vid pH 6. De konstaterade även att i kalkat provvatten var andelen hydrofila neutraler mindre relativt till hydrofila syror, vilket tyder på mer nedbrutet material. Att andelen hydrofob material i inkuberingsexperimentet ökar är då realistiskt eftersom Uppsalaåsens grundvatten har pH 7,5. Mellan proverna minskar SUVA från P5 till P9 och spatialt minskar alltså andelen hydrofoba syror i grundvattnet. Detta beror antagligen på en annan process än biologisk nedbrytning då hydrofoba syror inte stimulerar nedbrytning (Qualls & Haines, 1992).

Mellan 19 mars och 1 april sker en liten ökning av TOC och en liten minskning av SUVA i samtliga prover. Det kan bero på att organiskt material som först fällts ut eller adsorberats på flaskans glasyta nu löst ut sig i vattnet igen. FI, freshness och HIX (tabell 8) från 19 februari och 1 april visar inga entydiga trender på förändringar av vattenprovernas karaktär. Värdena varierar på mycket och på olika sätt hos de olika vattentyperna.

Som beskrivits tidigare förändras fluorescensparametrarna under grundvattentransporten. Inkuberingsexperimentet utfördes i slutna system utan extern påverkan. I marken utsätts NOM för påverkan från mikroorganismer och reagerar kemiskt och fysiskt och blandas med organiskt material från naturligt grundvatten.

9.1.4. Felkällor i inkuberingsexperimentet

Tanken med inkuberingen var att TOC skulle förbli konstant i referensproven, men de har genomgått samma förändringar som proverna med inockulat. De sjunkande TOC-halterna i referenserna tyder på att inkuberingen av dem inte blev helt steril. TOC-halterna minskade mellan 19 februari och 5 mars till samma nivåer i samtliga prover i referenser. Det skulle kunna förklaras med att efter den 5 mars var det organiska materialet i alla vattenlösningar för svårnedbrytbart för mikroorganismerna för att kunna fortsätta minska halterna. Minskningen beror inte på fotokemisk nedbrytning eftersom samtliga flaskor förvarades i mörker under inkuberingen. Under inkuberingsexperimentet observerades ingen partikelbildning, så troligen har inte järnkolloider stört absorbansmätningen. Samtliga prover och referenser hanterades

likadant under hela experimentet, så det mer troliga är att felresultaten beror kontaminering under arbetets gång.

9.1.5. Inblandning av grundvatten

Uran finns i höga halter i Uppsalaåsens naturliga grundvatten. Därför kan uran användas som en indikator på hur mycket grundvattnet som har sitt ursprung i infiltrerat ytvatten. Figur 14 visar att grundvatten på platser nära Infiltrationsanläggningarna har ett mycket fluktuerande värden av $\delta^{18}\text{O}$. Det beror främst på säsongsmässiga skillnader eftersom ytvatten har högre $\delta^{18}\text{O}$ på sommaren och lägre på vintern. P5 och P4 visar också tydliga tecken på detta. Efter transport i grundvattnet söderut från den södra infiltrationsanläggningen minskar spridningen av $\delta^{18}\text{O}$ vid P9 och P10. Under de första 2000 m söder om den södra infiltrationsanläggningen sker alltså en utjämning i grundvattnets sammansättning. Dispersion och advektion är troliga orsaker. U-halterna har inte ökat nämnvärt vid P9 och P10, vilket tyder på att grundvattnet fortfarande består mest av infiltrerat grundvatten och mindre del av naturligt grundvatten.

Jämförelsen mellan U och DOC (figur 13) visade på samma trend som U och $\delta^{18}\text{O}$. Halten DOC minskar med 56 % från den södra infiltrationsanläggningen och till P10 utan att U-halten börjat stiga nämnvärt. Minskningen av DOC avtar sedan samtidigt som U ökar allt snabbare. Det stödjer påståendet att det är främst efter P10 som det sker en större inblandning av naturligt grundvatten.

Inblandningen börjar tidigt under transporten av NOM från Infiltrationsanläggningarna, vilket märks tydligt från den norra infiltrationsanläggningen och söderut. Punkterna för P2, P3, P11 och P12 är grupperade tillsammans i figur 13. Från den norra infiltrationsanläggningen och söderut sker inblandningen främst på sträckan fram till P2, eftersom U-halterna sedan är lika höga vid P3 (figur 13). Uppskattningsvis bör inblandning vara den dominerande minskningsmekanismen på långt avstånd söderut från den södra infiltrationsanläggningen, och bör stå för 12-19 % av minskningen mellan P10 och P13 (tabell 7). Resultatet överensstämmer med Kortelainen och Karhus (2006) slutsats att inblandning av grundvatten främst verkar på stort avstånd från infiltrationsbassängen.

Mätvärden för $\delta^{18}\text{O}$ och DOC har stor variation i provpunkter närmast infiltrationsbassängerna (figur 15). Antagligen beror det på att ytvattnet i Fyrisåns sammansättning fluktuerar under året och ger upphov till en stor variation av resultaten. Med ökat avstånd från infiltrationsanläggningarna blir både halterna av DOC och $\delta^{18}\text{O}$ lägre samt att mätpunkterna blir mer samlade. En utjämnande effekt som får fluktuationerna att minska verkar alltså uppstå under transporten i den mättade zonen, antagligen dispersion.

9.2. HYDROLOGI

Figur 14 visar att grundvattnet i Uppsalaåsen är påverkat av evaporerat ytvatten, eftersom nästan samtliga mätpunkter är belägen under GMWL. Kortelainen och Karhu

(2006) har gjort samma undersökning och kom fram till att mätdata för naturligt grundvatten bör ligga närmare GMWL än mätpunkter för infiltrerat grundvatten. Fördelningen är nästan motsatt för Uppsalaåsen (figur 14), då många av punkterna nära infiltrationsanläggningarna ligger närmast GMWL. Men variationen är stor. P8 har både värden nära GMWL och längst bort från GMWL. För P8 beror spridningen på en gradvis minskning av både $\delta^2\text{H}$ och $\delta^{18}\text{O}$ från december till april. Fortsatta mätningar på $\delta^2\text{H}$ och $\delta^{18}\text{O}$ behövs därför för att kunna avgöra hur säsongsvariationer och skillnader i silnivåer påverkar förhållandet mellan $\delta^2\text{H}$ och $\delta^{18}\text{O}$.

10. SLUTSATSER

Slutsatserna besvaras utifrån hypoteserna:

1. Största sänkningen av NOM-halten sker i närheten av infiltrationsbassängerna.
2. Adsorption är den viktigaste avskiljningsmekanismen på kort avstånd från infiltrationsbassängerna.
3. Biologisk nedbrytning är viktigaste avskiljningsmekanismen på medellångt avstånd från infiltrationsbassängerna.
4. Utspädning med naturligt grundvatten har störst betydelse för minskningen av DOC på långt avstånd från infiltrationsbassängerna.
5. Analys av isotopdata kommer visa att andelen infiltrerat grundvatten minskar med avståndet från infiltrationsbassängerna.
6. Inkuberingsexperimentet kommer visa att halterna av organiskt material sjunker med ökat avstånd från infiltrationsbassängerna på den södra infiltrationsanläggningen. Halten organiskt material minskar i provvatten med inockulat, medan prover utan inockulat (referensprover) kommer att vara konstant.

Minskningen av NOM är som störst runt infiltrationsbassängerna, vilket stödjer den första hypotesen. I den omättade zonen, under själva infiltrationsbassängerna, är minskningen mindre än 10 %, 100 meter i flödesriktningen från den södra infiltrationsanläggningen sker den enskilt största minskningen, 30 %. Minskningsstakten avtar med grundvattnets transportsträcka.

Komplexbildning med Fe är den viktigaste adsorptionsmekanismen. TOC, främst partikulärt material, avskiljs i filterhuden i botten på infiltrationsbassängerna. Utfällning och adsorption till mineralpartiklar sker i hög grad runt fem meter under bassängbotten. Cirka 2000 m söder om den södra infiltrationsanläggningen finns ingen sådan ansamling. Resultatet tyder på att sorption sker i hela åssystemet, men är inte tillräckligt för att stödja eller dementera hypotes två.

Spektroskopianalys utfördes med hjälp av SUVA, FI, freshness och HIX. SUVA-analysen visar att grundvattnet får en ökande hydrofil karaktär genom transporten i Uppsalaåsen. Dock är det oklart varför SUVA ökar med tiden under inkuberingsexperimentet. FI, freshness och HIX visar att NOM byter karaktär och blir mer mikrobiskt, består av mer nyproducerat material och blir mindre humifierat under grundvattentransporten från infiltrationsbassängerna. Resultatet tyder på att biologisk nedbrytning sker i hela åssystemet, men är inte tillräckligt för att stödja eller dementera hypotes tre.

Analys av isotoper på ^2H , ^{18}O och U tyder på att grundvattnet i punkter nära infiltrationsbassängerna varierar mycket i kemisk sammansättning över tiden. Dispersion och advektion gör att sammansättningen jämnas ut med ökat avstånd i den mättade zonen. Från den södra infiltrationsanläggningen till P10 har inblandning med

naturligt grundvatten liten betydelse för minskningen av halten NOM. Söder om P10 står det troligtvis för 12-19 % av minskningen av NOM. Det tyder på att hypotes fyra och hypotes fem stämmer. Mellan den norra infiltrationsanläggningen och P3 är det svårt att bestämma hur mycket inblandningen bidrar, men det sker främst på sträckan den norra infiltrationsanläggningen-P2.

Inkuberingsexperimentet visar att nedbrytningspotentialen för DOC är 25 %. TOC minskade i samma utsträckning i både prover med inockulat och referenser, vilket antagligen beror på kontaminering av prover och referenser. Halterna TOC minskade med ökat avstånd från infiltrationsanläggningarna. Därmed stämmer hälften av hypotes sex.

Den omättade zonens viktigaste avskiljningsmekanism är adsorption, vilket främst sker i de översta fem metrarna under infiltrationsbassängerna. Inkuberingsexperimentet visar att här finns potential för nedbrytning. Det är inte klarlagt hur stora bidragen från adsorption och nedbrytning är i den omättade zonen.

11. FÖRSLAG TILL FORTSATTA STUDIER

Utifrån ovanstående diskussion och slutsatser föreslås att följande studier för framtiden:

- Fortsätt vattenprovtagningarna och de vattenkemiska analyserna så lång tid som krävs för att få data som täcker åtminstone ett år. Det här examensarbetet använder endast data för vinter och vår, vilket inte ger en fullständig bild av vattenkemin och dess variationer.
- Fortsätt analysen av isotoper av O och H. Det kan användas för att bedöma blandningsförhållanden mellan infiltrerat ytvatten och naturligt grundvatten i Uppsalaåsen. I nuläget finns för lite isotopdata, vilket ger ett otillräckligt resultat.
- Gör om inkuberingsexperimentet för att jämföra med resultaten från detta examensarbete. Det skulle eventuellt kunna ge en förklaring till de initialt snabbt minskande DOC-halterna och de konstanta absorbansvärdena som uppmättes i detta examensarbete.

12. REFERENSER

Andersson, S. & Nilsson, S. I. (2001). Influence of pH and temperature on microbial activity, substrate availability of soil-solution bacteria and leaching of dissolved organic carbon in a mor humus. *Soil Biology & Biochemistry*, vol. 33 ss.1181-1191

Appelo, C.A.J. & Postma, D. (2005) *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2 ed. Leiden: A.A. Balkema Publishers

Axelsson, K.(2005). *Introduktion till Geotekniken*. Uppsala: Uppsala Universitet, Institutionen för Geovetenskaper.

Berggren, D.; Jonsson, E.; Johansson, P-O.; Gustafsson, J. O. & Abrahamsson, J. (2004) *Filter av olivinsand för avskiljning av naturligt organiskt material vid dricksvattenrening*. VA-Forsk rapport Nr 2004-01. Svenskt vatten AB

Carter, M. R. (1993). *Soil sampling and methods of analysis*. Boca Raton: Lewis Publisher. Tillgänglig: E-brary. [2015-02-24]

Cory, R. M., & McKnight, D. M. (2005). Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in DOM. *Environ. Sci. Technol.* Vol 39 ss. 8142–8149

Eriksson, J., Dahlin S., Nilsson I., Simonsson M. (2011) *Marklära*. Upplaga 1:1. Lund: Studentlitteratur AB.

Espeby, B & Gustafsson J. P. (1998). Vatten och ämnestransport I den omättade zonen. Stockholm; Kungliga Tekniska Högskolan, Institutionen för anläggning och miljö

Filella, M. (2008) Freshwaters: which NOM matters? *Environmental Chemistry Letter*, vol 7, ss. 21-35.

Fellman, J. B.; Hood, E.; Spencer, R. G. M. (2010). Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *American Socceity of Limnology and Oceanography*, vol. 55(6), ss. 2452-2462.

Gustafsson et al. (2010) *Mark- och Vattenkemi Teori*

Gyllenhammar, I.; Berger, U.; Sundström, M.; McCleaf, P.; Eurén, K.; Eriksson, S.; Ahlgren, S.; Lignell, S.; Aune, M.; Kotova, N.; and Glynn, A. Influence of contaminated drinking water on perfluoroalkyl acid levels in human serum – a case study from Uppsala, Sweden. *Environmental Research*, in press.

Hanson, G. (2000). Konstgjord grundvattenbildning - 100-årig teknik inom svensk dricksvattensförsörjning. VA-forsk: 220

Hoppe, G. (1961) The Continuation of the Uppsala esker in the Bothnian Sea and Ice Recession in the Gävle Area. *Geografiska Annaler*, vol. 43:3/4, ss.329-335.

Hummel, A. & McCleaf, P.. Presentation av *Uppsala Vattens projekt Funktionsanalys Uppsalaåsen*. 2015-01-21.

Johansson, P-O. Artesia. Presentation av *Uppsala Vattens projekt Funktionsanalys Uppsalaåsen*. 2015-01-21.

Juhna, T.; Klavins, M. & Eglite, L. (2003). Sorption of humic substances on aquifer material at artificial recharge of groundwater. *Chemosphere*, vol 51, ss.861-868.

Kaiser, K.; Guggenberger, G.; Haumaier, L. & Zech, W. , (1997). Dissolved organic matter sorption on subsoils and minerals studied by ¹³C-NMR and DRIFT spectroscopy. *European Journal of Soil Science*, vol. 48, ss. 301-310

Kolehmainen, R. E.; Langwaldt J. H. Puhakka, J. A., (2009). Natural organic matter (NOM) removal and structural changes in the bacterial community during artificial groundwater recharge with humic lake water. *Water Research*, vol. 41, ss. 2715-2725

Kolehmainen, R. E.; Kortelainen, N. M.; Langwaldt J. H. Puhakka, J. A., (2009). Biodegradation of natural Organic Matter in Long-Term, Continuous-Flow Experiments Simulating Artificial Ground Water Recharge for Drinking Water Production. *J. Environ. Qual.*, vol. 38, ss. 44-52.

Kortelainen, N. M. & Karhu, J. A. (2006) Tracing the decomposition of dissolved organic carbon in artificial groundwater recharge using carbon isotope ratios. *Applied geochemistry*, vol. 21, ss.547-562.

Köhler, S. J. & Lavonen, E. (2015). Löst organiskt kol i dricksvatten – en syntes av erfarenheter av GenMembranprojektet. FoU rapporter, Svenskt Vatten.

Lindroos, A-J.; Kitunen, V.; Derome, J. & Helmisaari, H-S. (2002). Changes in dissolved organic carbon during artificial recharge of groundwater in a forested esker in Southern Finland. *Waterresearch*, vol. 36, ss.4951-4958.

Långmark, J.; Storey, M. V.; Ashbolt, N.n J.; Stenström, T. A. (2004). Artificial groundwater treatment:: biofilm activity and organic carbon removal performance. *Water Research*, vol. 38, ss. 740-748.

Matilainen, A.; Gjessing, E. T.; Lahtinen, T.; Hed L.; Bhatnagar A. & Sillanpää, M. (2011). An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* , vol. 83 ss 1431-1442.

Miljöstatistik, 2015a. *Linjär regression*. <http://www.miljostatistik.se/lregression.html> [2015-11-06]

Miljöstatistik, 2015b. *Transformationer*. <http://www.miljostatistik.se/transformationer.html> [2015-11-06].

Ohno, T. (2002). Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 36. ss. 742–746

Parfitt, R. L. & Childs, C. W. (1988). Estimation of Forms of Fe and Al: A review, and Analysis of Contrasting Soils by Dissolution and Moessbauer Methods. *Soil Chemistry and Mineralogy*, vol. 26, ss.121-144

Qualls, R. G. & Haines, B. L. (1992). Biodegradability of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution and stream water. *Soil Science Society of America Journal*, vol. 33, ss. 1181-1191.

SGU (2013). *Bedömningsgrunder för dricksvatten*. Uppsala: Sveriges Geologiska Undersökning (SGU) (SGU-rapport 2013:01).

Simonsen, F. (2005) *Analysteknik – Instrument och metoder*. Lund, Sverige: Studentlitteratur

Sparks, D. L. (2003). Chemistry of Soil Organic Matter, I: Crumly, C. R. (red), *Environmental Soil Chemistry*. San Diego, USA: Academic Press, ss. 75-112
environmental Soil Chemistry Second edition Donald L. Sparks, Academic Press: San Diego California USA, 2003.

VISS (2015). *Uppsalaåsen-Uppsala*. <http://www.viss.lansstyrelsen.se/Waters.aspx?waterEUID=SE664296-160193&timelineDateID=0> [2015-05-09]

Weishaar, J. L.; Aiken, G. R.; Bergamaschi, B. A.; Fram, N. S.; Fuji, R. & Mopper K. (2003). Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environ. Sci. Technol.* vol.37. ss. 4702-4708.

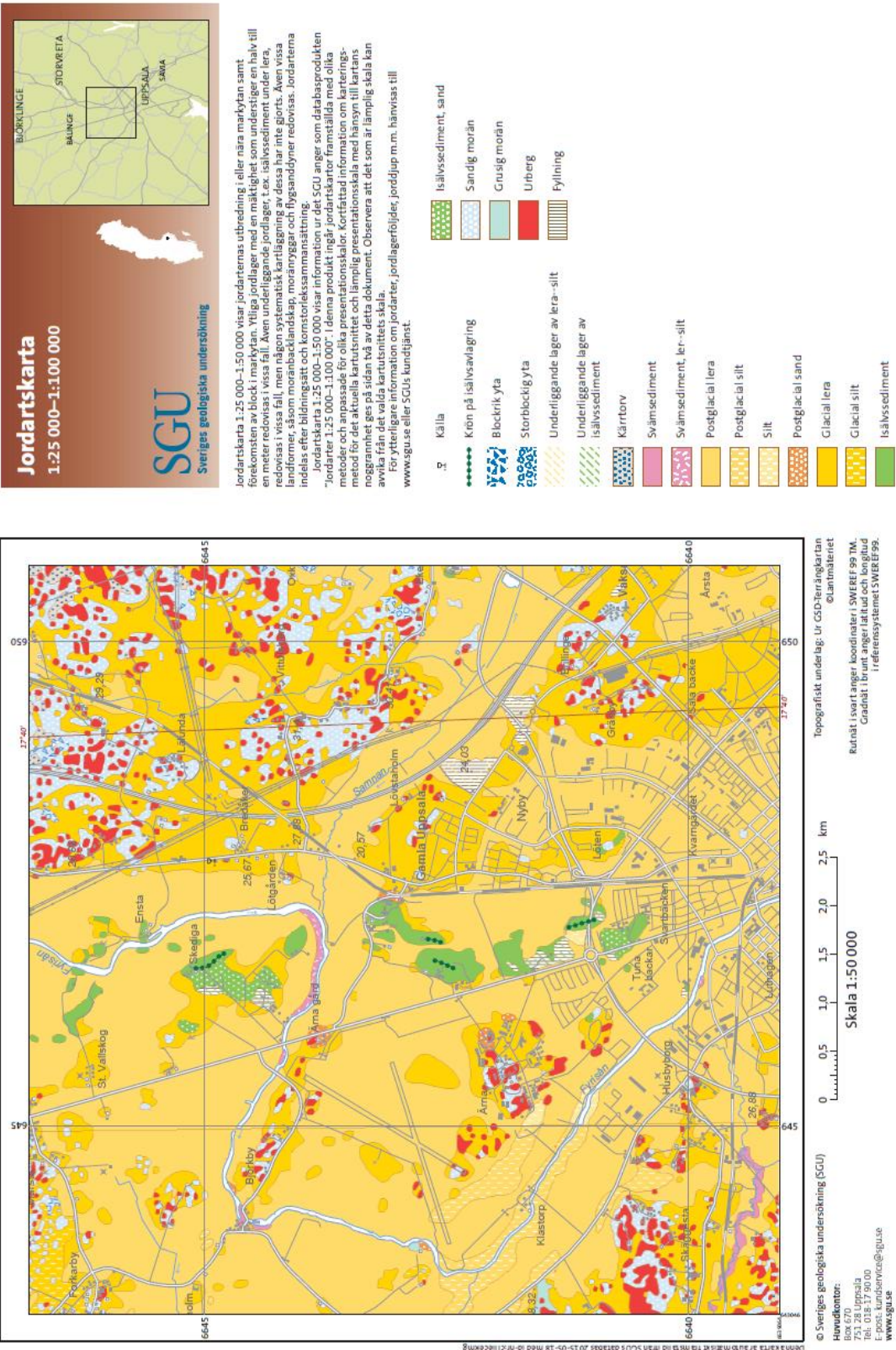
SGU (Sveriges Geologiska Undersökning) (2015a). Jordartskarta norra Uppsala. 1:100 000. Uppsala: Sveriges Geologiska Undersökning

SGU (Sveriges Geologiska Undersökning) (2015b). Jordartskarta norra Uppsala. 1:100 000. Uppsala: Sveriges Geologiska Undersökning

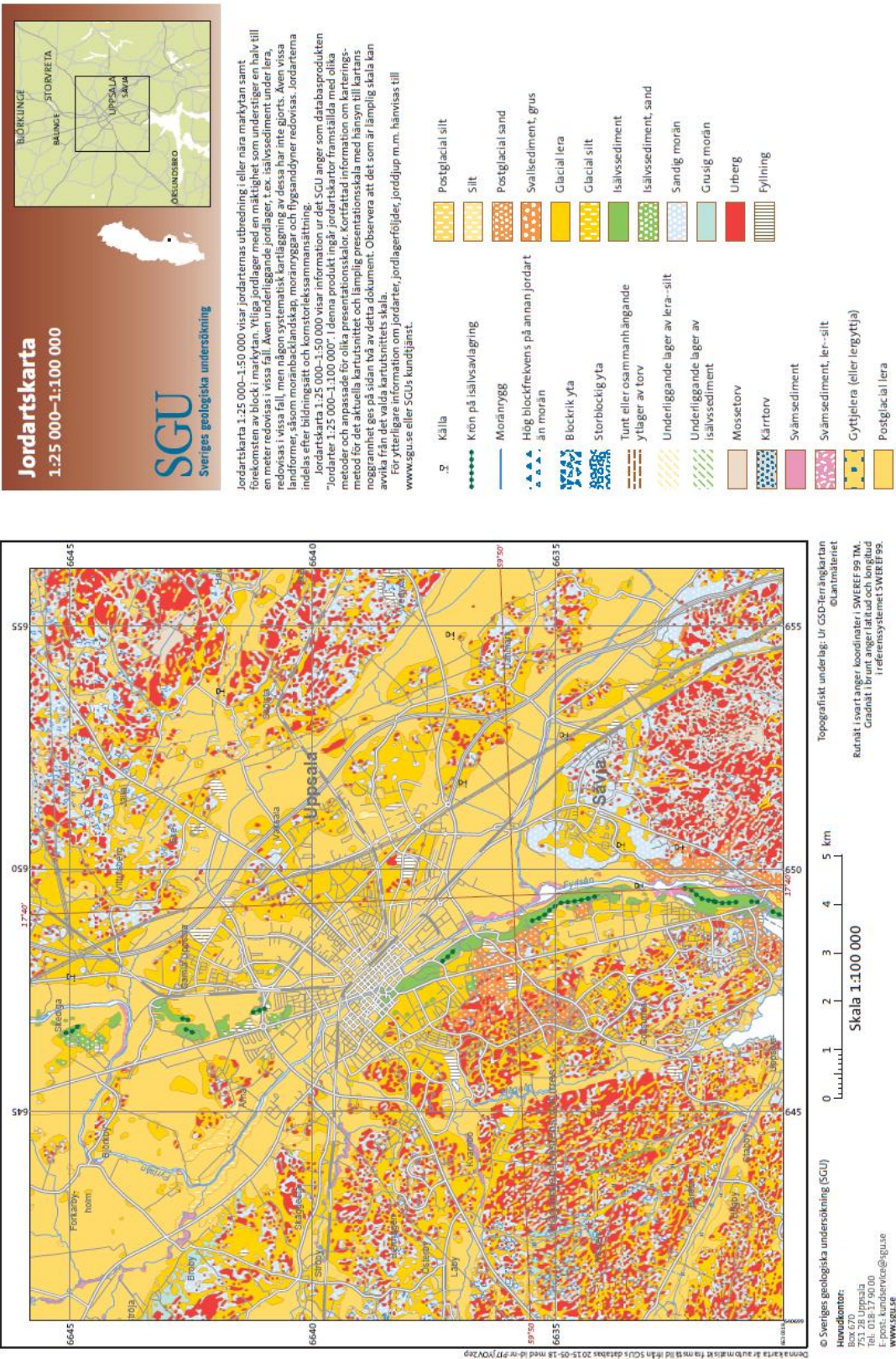
BILAGOR

BILAGA 1. JORDARTSKARTOR

1.A. Jordartskarta över norra Uppsala



1.B. Jordartskarta över södra Uppsala



BILAGA 2. P-VÄRDEN I DEN STATISTISKA ANALYSEN

P-värden från regressionsanalys i vattenkemin.

	TOC	DOC	UV- absorbans	SUVA	FI	HIX	Fresh- ness	Fe	Al	U
TOC	0									
DOC	2,27E-84	0								
UV-254	1,03E-54	9,67E-55	0							
FI	1,70E-06	2,56E-06	1,97E-06	4,11E-08	0					
HIX	3,12E-03	1,40E-04	5,79E-06	2,30E-05	4,52E-06	0				
Freshness	5,31E-08	2,59E-08	7,20E-09	1,22E-09	1,26E-15	2,24E-08	0			
Fe	3,17E-01	2,20E-01	8,34E-01	1,05E-03	1,09E-01	7,24E-01	2,68E-01	0		
Al	1,36E-01	1,83E-01	8,63E-03	7,56E-04	4,70E-01	5,93E-01	4,23E-01	1,06E-07	0	
U	4,70E-17	3,22E-18	1,64E-16	1,84E-19	5,72E-08	9,28E-03	5,63E-07	4,30E-01	7,63E-01	0

Antal observationer i regressionsanalysen för vattenkemin.

	TOC	DOC	UV- absorbans	SUVA	FI	HIX	Freshness	Fe	Al	U
TOC	79									
DOC	79	79								
UV-254	74	79	79							
FI	16	24	24	24	24					
HIX	16	24	24	24	24	24				
Freshness	16	24	24	24	24	24	24			
Fe	43	42	43	43	14	14	14	43		
Al	26	26	26	26	9	9	9	26	26	
U	74	79	79	79	20	20	20	43	26	79

P-värden från regressionsanalys i fastfaskemin. Varje p-värde är baserat på 42 observationer.

	TOC	TOC-pyr
TOC-pyr	9,90E-09	
Al-tot	1,57E-04	1,43E-01
Fe-tot	1,97E-03	2,95E-01
Al-Ox	8,08E-03	7,99E-01
Fe-Ox	3,07E-05	8,47E-02
Al-Pyr	3,91E-02	7,57E-03
Fe-Pyr	5,61E-06	1,20E-17