



Sveriges lantbruksuniversitet  
Fakulteten för naturresurser och lantbruksvetenskap  
Institutionen för vatten och miljö

## **Surhetstillståndet i bäckar uppströms kalkdoserare i Dalarnas län**

The acidity status of the streams upstream the liming dispensers  
in the County of Dalarna

*Goulnara Khoussainova*

Utgivningsort: Uppsala

Utgivningsår: 2010

## **Surhetstillståndet i bäckar uppströms kalkdoserare i Dalarnas län**

The acidity status of the streams upstream the liming dispensers in the County of Dalarna

*Goulnara Khoussainova*

**Handledare:** Stefan Löfgren, institutionen för vatten och miljö, SLU

**Btr handledare:** Ulrika Stöt Andersson, miljöenheten Länsstyrelsen i Dalarnas län

**Examinator:** Lars Lundin, institutionen för vatten och miljö, SLU

**Omfattning:** 15 hp

**Nivå och fördjupning:** Grund

**Kurstitel:** Självständig arbete i miljövetenskap

**Kurskod:** EX0432

**Program/utbildning:** Biologi och miljövetenskap

**Utgivningsort:** Uppsala

**Utgivningsår:** 2010

**Elektronisk publicering:** <http://stud.epsilon.slu.se>

**Nyckelord:** surhetstillstånd, kalkning, försurningsbedömning, vattenkemisk analys, buffertkapacitet



Sveriges lantbruksuniversitet  
Fakulteten för naturresurser och lantbruksvetenskap  
Institutionen för vatten och miljö

## Innehållsförteckning

Innehållsförteckning.....	3
Sammanfattning.....	4
Summary.....	5
Bakgrund.....	6
Försurning .....	6
Naturlig surhet.....	6
Antropogen försurning .....	6
Åtgärder.....	7
Kalkningsverksamheten vid Länsstyrelsen i Dalarna .....	8
Syfte.....	8
Material och metoder .....	12
Resultat .....	15
Diskussion.....	25
Surhetstillstånd .....	25
Försurningsbedömning.....	25
Kalkeffektuppföljningens utformning.....	26
Slutsatser .....	28
Erkännande .....	29
Referenser .....	30

## Sammanfattning

Deposition av svavel- och kväveoxider från förbränningen av kol och olja orsakar försurning som medför sänkta pH-värden, ökande halter av metaller och förändrad artsammansättning i vattendragen. Kalkning av sjöar och vattendrag, som infördes för att motverka denna försurning, kräver stora ekonomiska resurser trots minskad deposition av försurande ämnen. En del av vattendragen påverkas av sur deposition, medan andra är naturligt sura. Det är därför viktigt att kunna separera de mänskligt försurade vattnen från de naturligt sura för att optimera användningen av de statliga kalkningsmedlen. Detta arbete syftar till att skatta surhetstillståndet och försurningspåverkan i 24 utvalda vattendrag uppströms kalkdoserare, som ingår i kalkningsverksamheten vid Länsstyrelsen i Dalarnas län, som också bidragit med vattenkemisk data.

Surhetstillståndet i vattendragen bedöms, enligt Naturvårdsverkets (1999) gamla bedömningsgrunder, vara mycket sur till sur med liten förmåga att motstå pH-förändringar (alkalinitet) som orsakas av sur deposition. Försurningsbedömningen utifrån Naturvårdsverkets nya bedömningsgrunder (2007c) kunde inte användas då den vattenkemiska data från kalkeffektuppföljning inte är tillräcklig för beräkningen av ANC och att tillämpa BDM modellen och/eller MAGIC-biblioteket. För det krävs fullständig analys av kationer ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) och anjoner ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Istället beräknades buffertkapaciteten med CBALK vilket innebär att alkaliniteten vid pH=5,6 och TOC används för att beräkna buffertkapaciteten. En uppskattning kunde göras av naturligt sura vattendrag med organiska anjoner som huvudsakliga buffertsystem. Av resultaten framkom att höga halter humusämnen i en större utsträckning bidrar till låga pH-värden än  $\text{SO}_4^{2-}$ , i de flesta vattendragen. Sankmark inom avrinningsområdena kan vara en sänka för sulfatjoner och påverkar sulfathalten särskilt i vattendrag med stor andel torvmark.

Länsstyrelsen i Dalarna rekommenderas att utöka kalkeffektuppföljningen med analys av ett större antal parametrar. Till en begränsad kostnad erhålls mätvärden som kan användas för att göra en bedömning av försurningsläget och skilja mellan naturligt sura och försurade vattendrag. Detta kan leda till att eventuell kalkning av naturligt sura vatten upphör, vilket leder till minskade kostnader.

## Summary

The acid deposition of sulphur- and nitrogenoxides from combustion of coal and oil cause acidification that lowers pH and gives increased contents of metals and altered aquatic biodiversity in the stream. The liming of lakes and streams, which was introduced to resist the acidification, demand large economic resources despite of the decreased deposition of the acidifying substances. Some of the streams are influenced by the acid deposition, while others are naturally acidic. It is therefore important to separate the anthropogenically acidified waters from the naturally acidic, in order to optimize the use of governmental fundings for liming. This thesis aims to estimate the acidity status and impact of acidification on 24 catchments upstream liming dispensers, which is part of the liming activities at the County of Dalarna.

The acidity status of the streams was classified according to the Swedish Environmental Protection Agency old classification system (Naturvårdsverket 1999) as very acid to acid, with small ability to withstand a pH-change (alkalinity) due to acid deposition. The new acidification classification system (Naturvårdsverket, 2007c) could not be utilized, since the data on water chemistry from the liming effect assessment are too scarce for the calculations of ANC and use of the BDM-model or/and the MAGIC-library. These models require a complete analysis of base cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) and anions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Instead, the buffer capacity was calculated from CBALK, which means that the alkalinity at pH=5,6 and TOC were used to estimate the buffer capacity. Streams with organic anions as the main buffering system were primarily considered as naturally acidic. The results show that in most streams, high concentrations of humic matter contribute more to low values of pH, compared with sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Wetlands within the drainage area can act as sink for the sulphate ions and have an impact on the sulphate concentrations in the streams.

The County of Dalarna is recommended to extend the liming effect assessment with analysis of a larger numbers of parameters. For a limited cost, the necessary measurements for classification of acidification status and for separating natural acidic from acidified streams, will be obtained. This could lead to termination of liming of naturally acidic waters, reducing the costs.

## Bakgrund

### *Försurning*

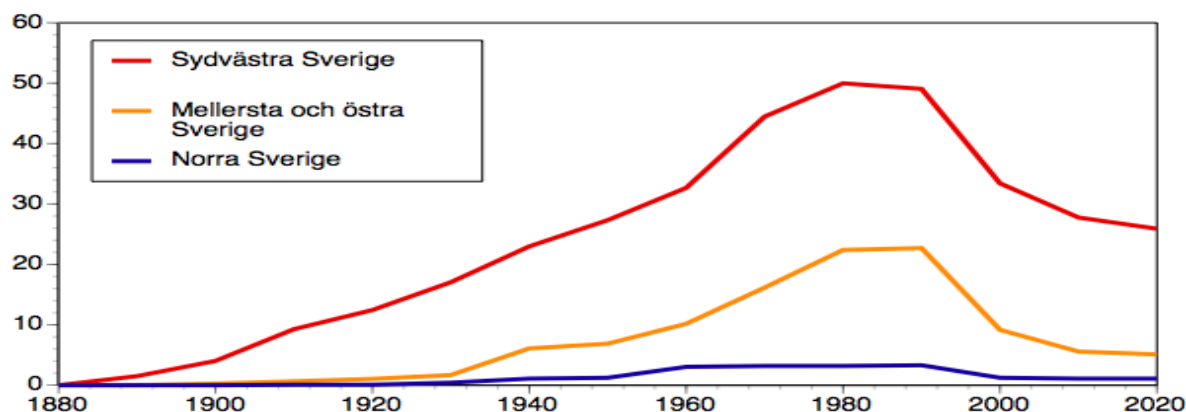
Problematiken kring försurningen började uppmärksammas i samband med kraftigt minskande fiskebestånd på 1960-talet (Odén, DN 1967). Försurning är en process där tillförsel av vätejoner sänker pH och ger ett surare tillstånd vid tillräckligt stor förändring av buffertkapaciteten. Förändring i vattenkemi och surare miljö leder till ändrad artsammansättning, då en rad vattenlevande organismer som flodpärlmussla, mört, flodkräfta m fl är känsliga för låga pH-värden (Naturvårdsverket, 2007a; 2010). Låga pH-värden kan öka halten av metalljoner i vattnet, t.ex. aluminium  $\text{Al}^{3+}$ . Ökad halt av oorganiskt aluminium (>50  $\mu\text{g/l}$  eller >30  $\mu\text{g/l}$  för laxvatten) är skadliga för vattenlevande organismer (Naturvårdsverket, 2010).

### *Naturlig surhet*

Stora delar av landets skogsmark och vattensystem är naturligt sura. Orsaken till det är långsamma vittringsprocesser i marker med svårvittrad berggrund såsom porfyr och granit och svårvittrade jordar (Naturvårdsverket, 2007a). Vittringen bidrar med små mängder av sulfat (Wilander, 1994), men kan i områden med sulfathaltiga jordar och mineraliseringen, stå för betydande tillskott. Även kringliggande vegetation bidrar till naturlig försurning av marker genom sitt näringsupptag. Under växtlighetens upptag av baskatjoner, avges vätejoner till marken som bidrar till långsam försurning (Naturvårdsverket, 2007a).

### *Antropogen försurning*

Vid förbränning av kol och olja släpps försurande ämnen, bl a svavel- och kväveföreningar ut och deponeras på marken via nederbörden. Dessa utsläpp var som högst under 1970- och 1980-talen och depositionen hade stor försurande påverkan på mark och vattensystemen (Naturvårdsverket, 2007a; 2010). De luftburna föroreningarnas påverkan beror dels på utsläppskällornas geografiska läge och dels på vädret. Det sura nedfallet är därför högre i områden med hög svaveldeposition och mycket nederbörd främst i sydvästra Sverige. Svavelutsläppen har minskat sedan 1990-talets början, mycket tack vare internationella överenskommelser, vilket bidragit till en långsam återhämtning från försurningen (Naturvårdsverket, 2007b). Antal försurade sjöar har minskat sedan 1990 (figur 1).



**Figur 1.** Andelen försurade sjöar i olika delar av Sverige. (Naturvårdsverket, 2007 a)

Inom transportsektorn utgör den internationella sjöfarten stor källa till svavelutsläpp även idag (Naturvårdsverket, 2007 a). En försurningskälla som antas öka i framtiden är intensivt skogsbruk som tillämpar kvävegödsling. När man vid avverkningen för bort grenar, toppar och stubbar som tidigare lämnades kvar, utarmas baskatjonförrådet som biomassan avger vid långsam nedbrytning. Dessutom kommer den gödslade marken att läcka kväve vid slutavverkningen. Dessa faktorer medför en ökad försurning av kringliggande mark och vattensystem (Naturvårdsverket, 2007b). Enligt beräkningar kommer skogsbruket att stå för mellan 30 % och 70 % av den försurande effekten (Naturvårdsverket, 2007a).

### **Åtgärder**

Bara naturlig försurning är ett av 16 miljö kvalitetsmål som har fastställts av riksdagen. Dess syfte är att minska den mänskliga försurningen som påverkar sjöar och vattendrag. År 2010 ska endast 15 % av vattendrag påverkas av mänsklig försurning (Naturvårdsverket, 2007a). Försurningen motverkas ibland genom kalkning. Kalciumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) tillförs och löses upp vilket höjer vattnets pH-värde genom ökade halter av vätekarbonatjoner ( $\text{HCO}_3^-$ ) som utgör den neutraliserande förmågan. I och med den minskade depositionen av svavel har en naturlig höjning av buffertkapaciteten och återhämtning från försurningen påbörjats (Figur 1). Effekten av den minskade svaveldepositionen märks framför allt genom något ökade pH-värden i vattendrag och sjöar. Markens buffertkapacitet och jonbalans tar mycket längre tid att återställa. Naturlig återhämtning är dock en långsam process även i vattensystem. Kalkningen är ett sätt att höja vattnets pH, vilket delvis motverkar försurande effekter. Kalkningen av sjöar och vattendrag har stor betydelse för fiske och biologisk mångfald. Kalkningsverksamheten startade i slutet av 1970-talet med Fiskeriverket som huvudaktör. Naturvårdsverket tog 1982 över ansvaret för kalkningen. Det nationella kalkningsprogrammet inkluderar i dagsläget ca 3 100 sjöar och 11 000 km vattendrag (Naturvårdsverket, 2010). Detta gör kalkningen till en omfattande verksamhet som kräver stora ekonomiska resurser. Under åren 1983 – 2008 har kalkningsåtgärderna kostat ca fyra miljarder kronor. Naturvårdsverket har utarbetat riktlinjer för försurningsbedömning, kalkning och effektuppföljning.

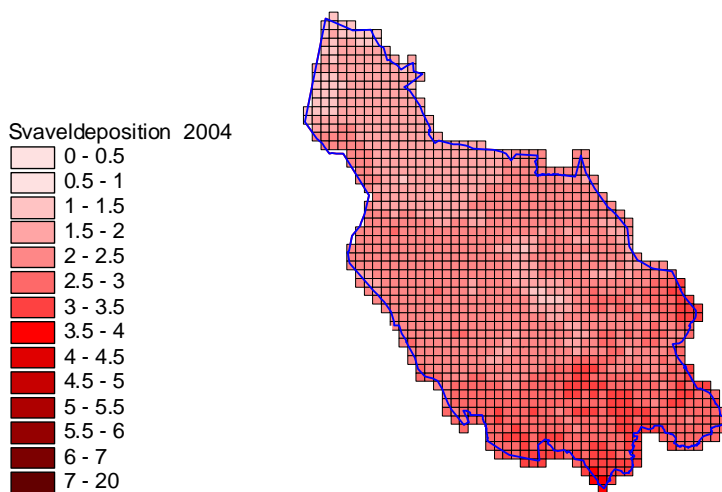
Bedömning av försurningsläget skall göras minst vart sjätte år enligt Naturvårdsverket (2007b). Bedömningen baseras på förändringen i pH, eftersom den kan kopplas till biologiska effekter som försurningen medför. Försurningsbedömningen ska göras med hjälp av utarbetade modeller. MAGIC-biblioteket (Model of Acidification of Groundwater in Catchments) används för beräkningen av pH skillnaden mellan pH ett förindustriellt år (1860) och nuvarande pH-värde (Naturvårdsverket 2007b; 2008). Skillnaden mellan pH värdena utgör grunden för att avgöra om det föreligger en mänsklig försurning. MAGIC bör dock inte användas i vatten där stora naturliga pH variationer förekommer i samband med snösmältning och andra höga vattenflöden eller i områden norr om limes norrlandicus (Naturvårdsverket 2007b). BDM (Boreal Dilution Model) modellen lämpar sig bättre för vattendrag med stora naturliga pH variationer för att skilja mellan naturligt sura och försurade vattendrag. Oavsett vilken modell man väljer att använda, så kräver de bra dataunderlag för att få fram användbara resultat. Uppföljningen av kalkade vatten anses inte vara tillräckligt för att göra en bedömning av försurningspåverkan (Naturvårdsverket 2008). Försurningspåverkan beräknas som en förändring i ANC, som räknas om till en förändring i pH.

Kalkningseffektuppföljningen grundar sig på ett begränsat antal kemiska och biologiska parametrar (pH, alkalinitet, vattenfärg,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , bottenfauna, fisk och kiselalger). Analys av TOC,  $\text{Cl}^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$  rekommenderas vid beräkningen av okalkat pH-värde. Enligt det vattenkemiska målet ska varken pH eller oorganiskt aluminium påverka det naturliga djur-

och växtlivet på ett negativt sätt (Naturvårdsverket 2007a). pH-målet bestäms efter de naturligt förekommande arternas pH-känslighet och det förindustriella pH-värdet, vilket ger möjlighet att ha pH under 5,6 som referensvärde. Kalkningens effekt mäts som förändringen i alkalinitet i förhållanden till arealdos (Naturvårdsverket 2010).

### ***Kalkningsverksamheten vid Länsstyrelsen i Dalarna***

I Dalarnas län är de nordvästra delarna av Dalälvens avrinningsområden mest känsliga för försurning. I dagsläget kalkas 134 sjöar och 93 vattendrag i länet. Länsstyrelsens kalkningsprogram startade på 1980-talet och kostar idag ca tio miljoner kr per år (Länsstyrelsen Dalarnas län, 2009). I och med en signifikant minskning av sulfathalten minskar även den antropogena försurningseffekten.



**Figur 2.** Svaveldepositionen (kg S/ha) över Dalarnas län år 2004 (Länsstyrelsen Dalarnas län)

Detta betyder att en nedtrappning av kalkningsåtgärderna i vissa områden kan påbörjas, vilket i sin tur kräver en ny bedömning av försurningsläget utifrån dagens sulfatdeposition (Figur 2) och nya kunskaper. Idag gör länsstyrelsen ingen försurningsbedömning med hjälp av MAGIC eller BDM modellerna på grund av brist på underlag. Försurningsbedömningen baseras på effektuppföljningen där hänsyn tas främst till förändringar i pH och alkalinitet, kalkningens påverka på biologin och en jämförelse med pH-värden från okalkade referensvattendrag (Danielsson och Andersson muntligen). Effektuppföljningen av kemin i vattendrag sker ca 6 ggr om året. Biologiskt följer man upp fisk (årligen), bottenfauna och kiselalger (ca vart 7e år).

### **Syfte**

Detta arbete syftar till att, utifrån länsstyrelsen i Dalarnas län vattenkemiska kalkeffektuppföljning, beskriva surhetstillstånd och försurningspåverkan i vattendrag uppströms kalkdoserare. Studien ska även utvärdera om kalkeffektuppföljningen är tillräckligt väl utformad för att kunna göra sådana bedömningar.



## Teori

Vätejonen eller protonen [ $H^+$ ] ingår i väldigt många kemiska och biologiska reaktioner. Vattnets protolys (ekv. 1) är en av de vanligaste reaktionerna.



pH definieras som  $-\log [H^+]$  och saknar dimension. När det finns ett överskott av [ $H^+$ ] blir lösningen sur, och när det finns överskott av [ $OH^-$ ] blir lösningen basisk. Vid pH 7 är [ $H^+$ ] = [ $OH^-$ ] och vattenlösningen blir neutral. Jämvikten varierar med temperaturen som därmed påverkar pH-värdet. (Chang, 1998; Stumm & Morgan, 1996)

En stark syra, t. ex. svavelsyra ( $H_2SO_4$ ), är fullständigt deprotoniserad och avger alla sina protoner i vattenlösning.



Syror som inte avger alla sina protoner (ofullständig deprotonisering) kallas för svaga syror, och blir efter deprotoniseringen en svag bas som lätt reagerar med vätejonen. Polyprotiska syror och baser, som t. ex. en triprotisk organisk syra ( $H_3A$ ) (ekv. 3 – 5), kan avge respektive ta upp flera protoner. Metalljoner i vattenlösning förekommer i hydratiserad form då vatten agerar som svag syra (Stumm & Morgan, 1996). Hydratiserade metalljoner som t.ex.  $Al(OH)_3$  fungerar då som baser och kan ta upp protoner ( $Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$ ).



Organiskt material förekommer i markens översta skikt. I samband med nederbörd och snösmältning lakas dessa humusämnen ut till ytvattnet. Humusämnen utgörs av relativt starka och svaga organiska syror som avger protoner och sänker vattnets pH-värde. Den totala mängden aciditet som tillförs via TOC, (totalt organisk kol) beror på antalet protoner som är bundna till kolet (Köhler et al., 2000). Laddningsdensiteten (site density) mäts som antalet negativa laddningar per mg TOC, vilket är lika med det antal protoner som kan avges. Organiska syror delas in i humussyror och fulvosyror. De senare är mer vattenlösliga vid normala pH-värden i ytvatten. Orsaken är att fulvosyror har flera karboxyl- (R-COOH) och hydroxyl (R-OH) grupper än humussyror och blir därmed mer lösliga. De olika funktionella grupperna leder till att organiska syror kan avge flera protoner (ekv. 3-5), dvs de har både starka och svaga syraegenskaper. De svagaste syror blir deprotoniserade endast vid höga pH värden, dvs de har höga pKa värden, medan de starkare syror har låga pKa värden och är deprotoniserade även vid mycket låga pH-värden.

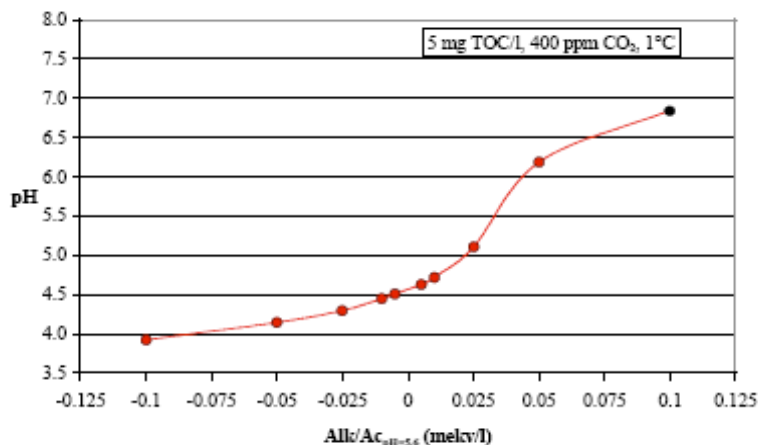
Vattnets motståndskraft mot pH förändringar vid tillsats av en syra eller bas kallas för vattnets buffertkapacitet, ANC (Acid Neutralizing Capacity) (Stumm & Morgan, 1996; Reuss & Johnson, 1986). I ytvatten utgörs buffertkapaciteten av svaga syror och baser, främst i form av kolsyrasystemet ( $H_2CO_3$ ) och organiska syror (humusämnen) (Stumm & Morgan, 1996). I riktigt sura vatten kan även aluminium buffra. Vid tillsats av syra eller bas blir vattnets buffertkapacitet starkast (pH förändringen liten) då den svaga syrans pKa motsvarar lösningens pH (Stumm & Morgan, 1996; Löfgren & Laudon, 2004). Därför kommer lösningens pH att bestämmas av svaga syror som finns lösta i vattnet och deras pKa-värden.

Den huvudsakliga buffertmekanismen i vatten med  $\text{pH} > 6$  består av kolsyrasystemet, vilken bestäms av jämvikten mellan  $\text{CO}_2$  och  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Halten av  $\text{CO}_2$  i naturvatten påverkas av olika faktorer som vittring av mineral, respiration, fotosyntes och jämviktsreaktioner. (Stumm & Morgan, 1996) Vanligtvis är  $\text{CO}_2$ -halten högre i vattnet än om den skulle vara i jämvikt med  $\text{CO}_2$ -halten i atmosfären. Kolsyrasystemets jämviktsreaktioner är:



Vid låga pH-värden bildas kolsyra ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) när  $\text{CO}_2$  löses i vattnet. Kolsyra bildar vätekarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) som i sin tur bildar karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) vid höga pH-värden. Genom att mäta pH i provet före och efter jämviktning med luft med ett känt koldioxidtryck ( $\text{pCO}_2$ ) kan man uppskatta mängden löst kolsyra i vattnet. I vatten med  $\text{pH} < 6$  kommer det mesta av  $\text{CO}_2$  vara i form av löst kolsyra, dvs  $\text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq})$ . I ett slutet system, som inte står i jämvikt med atmosfären, kommer koncentrationen av kolsyrasystemets joner variera med koldioxidtrycket ( $\text{pCO}_2$ ) och pH. Sådana förhållanden råder delvis i ytvatten eftersom utvädringen av koldioxid sker långsamt. I öppna system, då det råder jämvikt med atmosfärens  $\text{CO}_2$ -halt, påverkas inte pH av koncentrationen  $\text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq})$  utan bestäms av vattnets ANC.

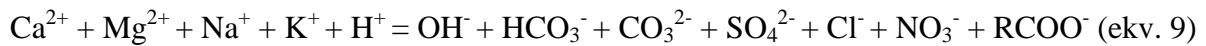
Alkalinitet (Alk) är ett av måtten som används för att bestämma vattnets förmåga att neutralisera syror och ger en uppfattning om hur känsligt vattnet är för försurning (Stumm & Morgan, 1996; Köhler et al., 2000). Den motsvarar vattnets protonunderskott jämfört med kolsyrasystemet och beräknas i Sverige vanligtvis från titreringen med en stark syra till  $\text{pH} = 5,6$ . Metoden används i vatten med  $\text{pH} > 5,6$  där karbonatsystemet är främsta bufferten. I vatten med  $\text{pH} < 5,6$  mäts istället aciditeten (Ac), vilken skattar protonöverskottet jämfört med  $\text{pH} = 5,6$  (Stumm & Morgan, 1996; Löfgren & Laudon, 2004). Buffertkapaciteten i sådana vatten bestäms ofta av organiska syror (humusämnen) och i riktigt sura vatten även av aluminium. Buffertkapaciteten i ytvatten (Alk/Ac) kan illustreras med hjälp av sambandet mellan pH och Alk/Ac vid titrering till pH 5,6 (Figur 3).



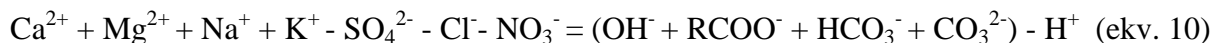
**Figur 3.** Samband mellan pH och Alk/Ac med TOC-halt på 5 mg/l och  $\text{pCO}_2$  i jämvikt med atmosfärens. Kurvans lutning illustrerar vattnets buffertförmåga. (Löfgren & Laudon, 2004)

Kurvans lutning (pH-förändring per Alk/Ac-förändring) anger vattnets buffertkapacitet och intervallet där pH förändringen är som störst är buffertförmågan som lägst.

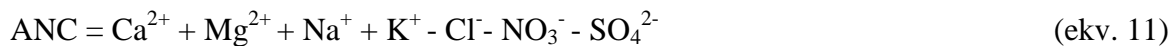
Det finns även andra sätt att beräkna ett vattens buffertkapacitet. Ett av dem definierades av Reuss & Jonsson (1986) och bygger på elektroneutralitetsprincipen, dvs. vattnets halt av positivt laddade joner är exakt lika med halten av negativt laddade joner (summan katjoner = summan anjoner). De vanligaste katjonerna i ytvatten är  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  och anjonerna  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ , organiska anjoner ( $RCOO^- = H_2A^- + HA^{2-} + A^{3-}$ ),  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  (Chang, 1998; Stumm & Morgan, 1996). Beroende på geomorfologiska och geologiska förutsättningar, svavel- och kvävedeposition etc. varierar jonsammansättningen i olika vatten. Utgår man från ovanstående joner innebär elektroneutralitetsprincipen beräknad per laddning ( $\mu\text{ekv/l}$ ) att :



Ekvationen kan skrivas om till:



Jonhalterna på vänstra sidan om likhetstecknet är oberoende av pH och koldioxidtryck, vilket gör det lättare att analysera och beräkna än högra sidan som påverkas av båda dessa faktorer. Reuss & Jonsson (1986) använde sig därför av vänstra sidan för att definiera ANC.



Även andra kat- och anjoner som finns i vattnet kan ingå i ANC ekvationen, t ex aluminiumjoner, ammonium och flourid, men ofta försummas de pga låga halter (Reuss & Johnson, 1986; Köhler et al., 2000). Vid tillräckligt höga halter av till exempel Al-joner, bör även dessa ingå vid beräkningarna av ANC.

För alkalinitet (Alk) utgår man istället från den högra sidan av ekvationen:



Av ekv. 10 – 12 framgår att:



I Sverige titreras vi alkaliniteten till  $pH = 5,6$  ( $Alk_{5,6}$ ), vilket innebär att det i huvudsak är kolsyrasystemet som titreras, medan det organiska anjonernas buffertegenskaper i liten utsträckning kommer med (Löfgren & Laudon, 2004; Köhler et al., 2000). Skillnader mellan Alk och  $Alk_{5,6}$  beror följaktligen på halten organiska syror.



Av ekv. 12 och 14 framgår att:



Ett tredje sätt att beräkna ett vattnets buffertkapacitet där även de organiska anjonernas buffrande förmåga ingår (CBALK) utvecklades för svenska vatten av Köhler et al (2000). Även den utgår från ekvationens högra sida:



där  $\beta$  = medelladdningen för organisk kol ( $\mu\text{ekv RCOO}^-/\text{mg TOC}$ ) och

$$\beta * TOC = RCOO^- \quad (\text{ekv. 17})$$

Av ekvation 12, 14, 16 och 17 framgår att:

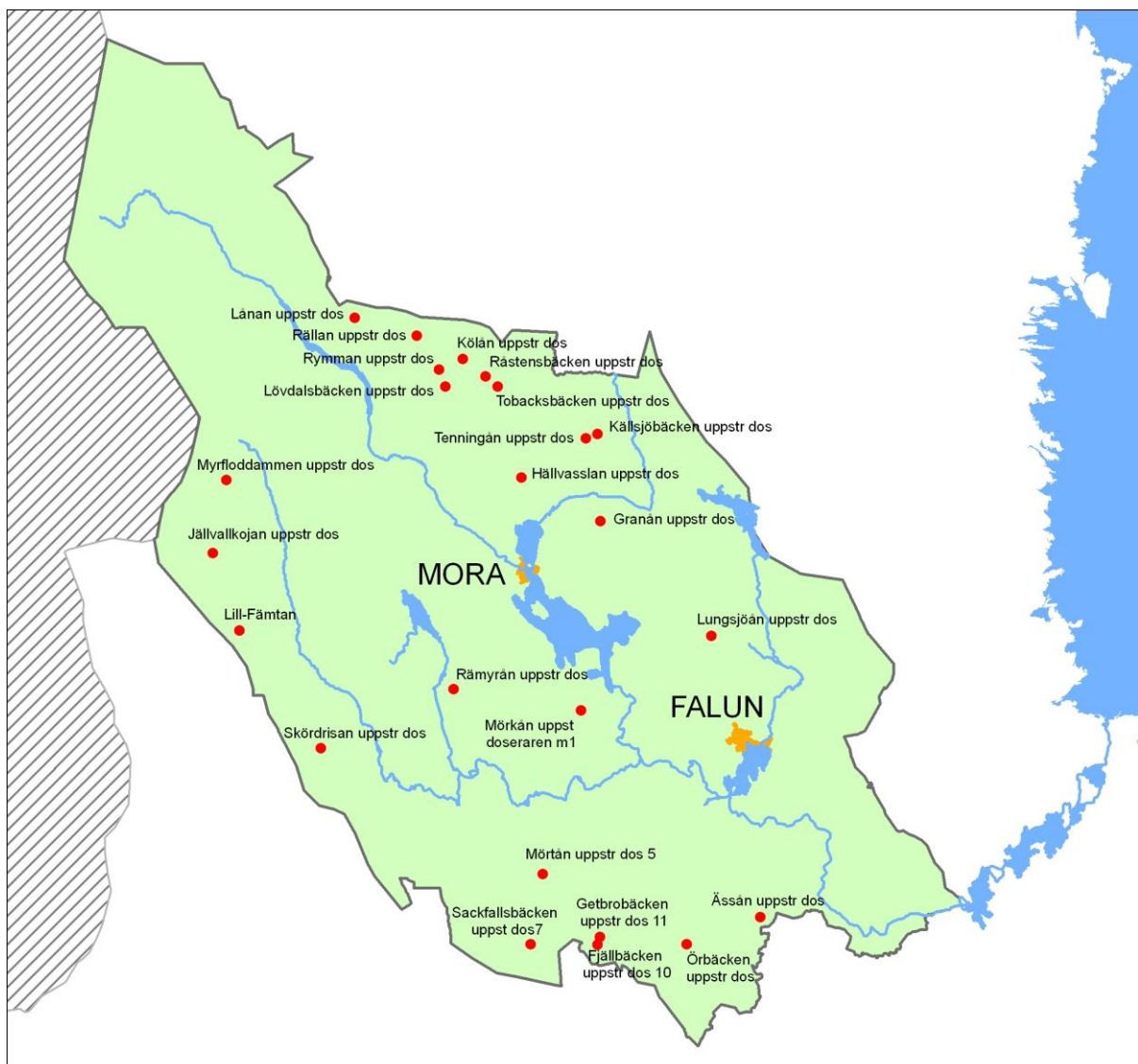
$$ANC = CBALK \quad (\text{ekv. 18})$$

Enligt ekvation 18, kan buffertkapaciteten i svenska vatten beräknas utgående från endast  $Alk_{5,6}$ , TOC och  $\beta$ . Den senare kan erhållas från litteraturen (Köhler et al., 2000).

## Material och metoder

Det här examensarbetet baseras på litteraturstudier av vetenskapliga artiklar, rapporter och läroböcker som berör vattenkemiska buffertsystem och försurning.

Mätvärden från provtagningsplatser enligt Figur 4 samt Tabell 1a och 1b har utvärderats.



**Figur 4.** Översikt av provtagningsplatser från vattendrag som ingår i arbetet

**Tabell 1a.** X-Y koordinater (enligt RT 90) för provtagningsplatserna uppströms doseraren

X-Y koordinater	Provtagningsplats uppströms doserare
6835350-1385350	Lånan uppstr dos
6830500-1402150	Rällan uppstr dos
6824200-1414650	Kölnan uppstr dos
6821200-1408200	Rymman uppstr dos
6819400-1420900	Råstensbäcken uppstr dos
6816700-1424150	Tobacksbäcken uppstr dos
6816700-1409900	Lövdalsbäcken uppstr dos
6803800-1451300	Källsjöbäcken uppstr dos
6802550-1448100	Tenningån uppstr dos
6791850-1430550	Hällvasslan uppstr dos
6791290-1350470	Myrfloddammen uppstr dos
6780100-1452000	Granån uppstr dos
6771400-1346800	Jällvällkojan uppstr dos
6748910-1482180	Lungsjöån uppstr dos
6734400-1412100	Råmyrån uppstr dos
6728610-1446790	Mörkån uppst doseraren m1
6718300-1376100	Skördrisan uppstr dos
6684110-1436370	Mörtån uppstr dos 5
6672450-1495470	Åssån uppstr dos
6666950-1451910	Getbrobäcken uppstr dos 11
6665100-1475500	Örbäcken uppstr dos
6665000-1433040	Sackfallsbäcken uppst dos7
6664960-1451210	Fjällbäcken uppstr dos 10
6750320-1354000	Lill-Fämtan

**Tabell 1b.** X-Y koordinater (enligt RT 90) för provtagningsplatserna nedströms doseraren

X-Y koordinater	Provtagningsplats uppströms doserare
6825250-1402750	Rällan nedre före Rotnen
6726740-1446560	Mörkån uppstr vägen

All data inklusive kartor har erhållits från Länsstyrelsen i Dalarna. De vattenkemiska mätvärdena har analyserats av det ackrediterade analyslaboratorium ALcontrol AB. Provtagningarna utfördes främst under slutet av vintern och början på våren och data som användes samlades in mellan år 1999 – 2009. Prover skickades till laboratoriet samma dag som provtagningen. Innan beräkningar utfördes har alla värden kvalitetssäkrats (tidsserier har granskats visuellt) och starkt avvikande värden har tagits bort. Endast tidsserier innehållande TOC-värden användes.

På grund av att fullständiga jonbalanser oftast inte analyserats uppströms doserarna, har det ibland antagits att halten anjoner nedströms kalkdoserarna motsvarar halten anjoner uppströms kalkdoserarna. Detta antagande gäller provtagningsplatserna Mörkån och Rällan.  $\beta$  antogs motsvara de värden som har uppmäts vid TOC värden över åtta mg (Tabell 2) (Köhler et al. 2000).

**Tabell 2.** Värden på  $\beta$  ( $\mu\text{ekv RCOO}^-/\text{mg TOC}$ ) i respektive pH-intervall med  $\text{TOC} > 8 \text{ mg}$  enligt Köhler et al. (2000)

pH	4,0 - 4,5	4,5 - 5,0	5,0 - 5,5	5,5 - 6,0	6,0 - 6,5	6,5 - 7,0	7
$\beta$ ( $\mu\text{ekv}/\text{mg TOC}$ )	4,4	4,9	5,8	6,6	8,4	11,1	12,6

Ekvation 11 har använts för att beräkna ANC.  $\text{RCOO}^-$  beräknades med hjälp av ekvation 17. Bakgrundshalter av sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) beräknades enligt Wilander (1994) från ekvationen 19.

$$\text{SO}_4^{2-} = 5 + 0,05 \cdot \text{BC} \quad (\text{ekv. 19})$$

där

$$\text{BC} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ \quad (\mu\text{ekv}/\text{l}) \quad (\text{ekv. 20})$$

Utgående från erhållna bakgrundshalter ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) och uppmätta sulfathalter, har andelen sulfat från sur deposition ( $\text{SO}_4^{2-*}$ ) beräknats. Eftersom värden för magnesium saknas i de flesta fall, överskattas  $\text{SO}_4^{2-*}$  halterna.

Surhetstillståndet klassades utifrån pH och Alk/Ac för varje vattendrag enligt de gamla bedömningsgrunderna (Naturvårdsverket, 1999).

Försurningsbedömning kunde inte utföras utifrån en ANC-förändring bestämd med MAGIC-bibliotek eller BDM (Naturvårdsverket, 2007c), utan uppskattades med hjälp av anjonernas haltfördelning, där  $\text{RCOO}^-$  och  $\text{Cl}^-$  antas utgöra naturlig surhet samt i en liten utsträckning även bakgrundshalterna av sulfat,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Resterande andel anjoner vars protoner tillför surhet till vattnet utgörs av sulfatjoner och nitratjoner som antas härstamma från sur deposition. Nitrat har försumrats eftersom det föreligger i så låga halter. Detta möjliggör en uppdelning av naturlig surhet och mänsklig försurning i varje vattendrag. Det måste dock uppmärksammas att analysvärdena för  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  och  $\text{Mg}^{2+}$  oftast är väldigt få, vilket leder till stor osäkerhet i bedömningen.

## Resultat

**Tabell 3.** Bedömningen av tillståndet i vattendrag med avseende på pH och Alk/Ac (Naturvårdsverket, 1999)

Provtagningsplats uppströms doserare	pH	pH-status	Alk/Ac ( $\mu\text{ekv/l}$ )	Alk/Ac-status
Fjällbäcken	4,6	Mycket surt	-55	Ingen eller obetydlig buffertkapacitet
Getbrobäcken	4,3	Mycket surt	-94	Ingen eller obetydlig buffertkapacitet
Granån	5,8	Surt	35	Mycket svag buffertkapacitet
Hällvasslan	5,9	Surt	67	Svag buffertkapacitet
Jällvallkojan	4,9	Mycket surt	-42	Ingen eller obetydlig buffertkapacitet
Källsjöbäcken	5,4	Mycket surt	-7	Ingen eller obetydlig buffertkapacitet
Kölnån	5,0	Mycket surt	-14	Ingen eller obetydlig buffertkapacitet
Lill-Fämtan	4,9	Mycket surt	-30	Ingen eller obetydlig buffertkapacitet
Lungsjöån	6,2	Surt	69	Svag buffertkapacitet
Lånan	5,6	Surt	20	Mycket svag buffertkapacitet
Lövdalsbäcken	5,2	Mycket surt	-5	Ingen eller obetydlig buffertkapacitet
Myrfloddammen	5,9	Surt	50	Mycket svag buffertkapacitet
Mörkån	5,6	Surt	33	Mycket svag buffertkapacitet
Mörtån	5,0	Mycket surt	-31	Ingen eller obetydlig buffertkapacitet
Rymman	5,9	Surt	73	Svag buffertkapacitet
Råstensbäcken	5,3	Mycket surt	10	Mycket svag buffertkapacitet
Rällan	6,1	Surt	73	Svag buffertkapacitet
Rämyrån	6,0	Surt	53	Svag buffertkapacitet
Sackfallsbäcken	4,7	Mycket surt	-52	Ingen eller obetydlig buffertkapacitet
Skördrisan	5,1	Mycket surt	-24	Ingen eller obetydlig buffertkapacitet
Tenningån	5,8	Surt	32	Mycket svag buffertkapacitet
Tobacksbäcken	5,2	Mycket surt	-140	Ingen eller obetydlig buffertkapacitet
Ässån	5,6	Surt	19	Mycket svag buffertkapacitet
Örbäcken	6,0	Surt	54	Svag buffertkapacitet

Hälften av vattendragen uppvisar *mycket surt* tillstånd med pH-värde mellan 4,3 (Getbrobäcken) och 5,4 (tabell 3). Med undantag av Råstensbäcken har vattendragen *ingen eller obetydlig buffertkapacitet*. Resterande vattendrag bedöms ha *surt* tillstånd med högsta pH-värde 6,2 (Lungsjöån). Sju vattendrag har *mycket svag* buffertkapacitet med Alk/Ac-värden i intervallet 10 – 50  $\mu\text{ekv/l}$ . Resterande sex vattendrag har en *svag* buffertkapacitet med högsta värde på 73  $\mu\text{ekv/l}$  (Rällan och Rymman). Bedömningen visar sura förhållanden i samtliga vattendrag, eftersom värden för nära neutrala och svagt sura vatten ligger över pH 6,5 (Naturvårdsverket, 1999). Buffertförmågan är liten i alla vattendrag, då buffertkapacitet anses vara *god* först vid Alk/Ac  $\geq 100 \mu\text{ekv/l}$ .

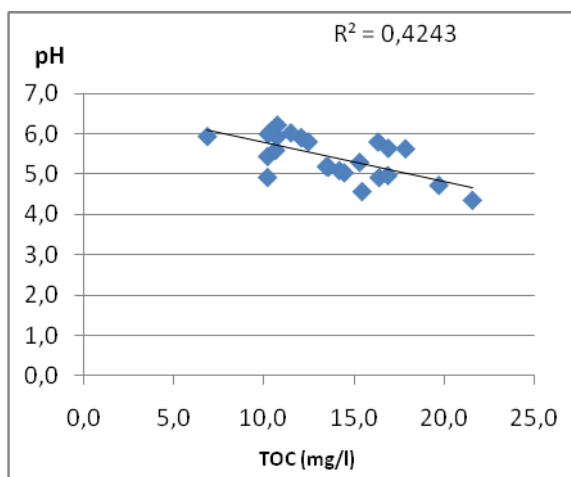
Följande kan utläsas från medelhalterna för olika parametrar (tabell 4). pH varierar mellan 4,5 – 6,0 för de flesta vattendragen förutom Getbrobäcken (4,3) och Lungsjöån (6,2). Vattnet har låga jonhalter, vilket indikeras av konduktiviteten, som stämmer överens med 50 % av vattendrag i Dalarna enligt riksinventeringen 2000 (Wilander, et al. 2003). Alla vattendrag förutom Myrfloddammen, har över 10 mg TOC per liter, vilket återspeglas även på vattnets färg. En fjärdedel av vattendragen i Dalarna har TOC värden kring 13 mg/l (Wilander, et al. 2003) TOC är negativt korrelerat med pH (figur 5). I och med höga TOC-halter ligger halten av organiska anjoner över 70  $\mu\text{ekv/l}$  för de flesta vattendragen.

**Tabell 4.** Mätvärden för respektive provtagningsplats.

Provtagnings Plats uppströms	n <sub>pH</sub>	n <sub>SO<sub>4</sub></sub>	pH	pH- luftat	Konduk- tivitet (mS/m)	Färg (mg /l Pt)	TOC (mg/l)	β	Alk/Ac (µekv/l)	RCOO <sup>-</sup> (µekv/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (µekv/l)	Cl <sup>-</sup> (µekv/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µekv/l)	Ca <sup>2+</sup> (µekv/l)	Mg <sup>2+</sup> (µekv/l)	Na <sup>+</sup> (µekv/l)	K <sup>+</sup> (µekv/l)	ANC (µekv/l)
Fjällbäcken	39	2	4,6	4,6	2,7	158	15,4	4,8	-55	72	57	42	4	39	nd	70	13	nd
Getbrobäcken	52	2	4,3	4,4	3,3	229	21,6	4,4	-94	94	38	106	4	62	nd	377	33	nd
Granån	30	3	5,8	5,9	2,2	180	16,3	7,1	35	112	36	29	12	235	nd	65	12	nd
Hällvasslan	39	2	5,9	6,3	2,1	124	10,7	7,7	67	77	43	19	4	154	nd	79	11	nd
Jällvällkojan	47	2	4,9	4,9	2,0	175	16,4	5,4	-42	76	34	19	9	91	56	61	13	159
Källsjöbäcken	42	1	5,4	5,4	1,6	113	10,2	6,7	-7	65	44	23	9	138	nd	48	14	nd
Kölån	51	1	5,0	5,1	1,9	164	14,5	6,0	-14	82	26	24	5	119	nd	92	9	nd
Lill-Fämtan	135	135	4,9	nd	1,6	111	10,2	5,3	-30	53	31	18	1	24	13	40	4	31
Lungsjöån	48	1	6,2	6,5	2,7	75	10,7	8,9	69	92	57	65	1	161	30	60	10	138
Lånan	49	nd	5,6	5,7	1,6	110	10,6	7,2	20	68	nd	nd	nd	60	nd	nd	nd	nd
Lövdalsbäcken	51	1	5,2	5,3	1,9	158	13,5	6,3	-5	77	34	20	1	78	nd	71	9	nd
Myrfloddammen	43	nd	5,9	6,2	1,5	67	6,9	8,0	50	48	nd	nd	nd	53	nd	nd	nd	nd
Mörkån	40	1	5,6	5,9	2,7	154	17,9	6,8	33	119	63	45	1	nd	nd	nd	nd	nd
Mörtån	40	2	5,0	5,0	2,3	197	16,9	5,4	-31	89	56	57	5	80	nd	77	12	nd
Rymman	44	1	5,9	6,0	2,1	129	12,1	8,1	73	82	31	13	1	151	nd	53	10	nd
Råstensbäcken	36	2	5,3	5,4	2,0	193	15,3	6,7	10	92	33	17	3	85	nd	101	8	nd
Rällan	47	50	6,1	6,2	1,9	101	10,4	8,6	73	80	19	16	1	128	nd	nd	nd	nd
Rämyrån	49	2	6,0	6,3	2,0	118	10,2	7,8	53	79	37	28	6	132	nd	58	12	nd
Sackfallsbäcken	50	2	4,7	4,7	2,5	218	19,7	5,1	-52	99	45	44	2	78	nd	69	7	nd
Skördrisan	50	1	5,1	5,2	1,8	173	14,2	5,6	-24	79	28	37	7	64	nd	43	9	nd
Tenningån	44	2	5,8	5,8	1,7	143	12,5	7,5	32	89	35	17	4	128	nd	56	7	nd
Tobacksbäcken	53	1	5,2	5,2	1,7	150	13,6	6,0	-140	78	33	24	7	75	nd	87	9	nd
Åssån	53	2	5,6	5,8	3,0	148	16,9	6,7	19	109	101	86	6	141	nd	75	11	nd
Örbäcken	56	1	6,0	6,2	3,2	94	11,5	8,2	54	90	126	76	6	152	70	100	10	123

\* indikerar att antal mätvärden är något mindre än angivet  
nd = ingen data





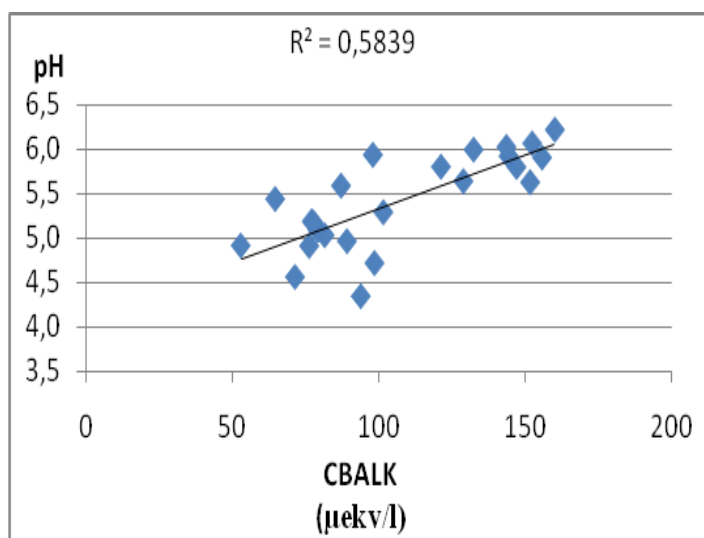
Alkaliniteten varierar mellan olika vattendrag med högsta halten  $\text{HCO}_3^-$  på 73  $\mu\text{ekv/l}$  för Rällan och Rymman.  $\text{HCO}_3^-$  saknas i 11 vattendrag vars pH-värde ligger under 5,6. Sulfathalterna ligger mellan 30 och 40  $\mu\text{ekv/l}$  för de flesta vattendrag. Ässån och Örbäcken har väldigt höga sulfathalter över 100  $\mu\text{ekv/l}$  eftersom, enligt riksinventeringen, endast 10 % av länets vattendrag har genomsnittliga sulfathalter på 96  $\mu\text{ekv/l}$ . Den genomsnittliga halten  $\text{SO}_4^{2-}$  är 36  $\mu\text{ekv/l}$  för hälften av vattendrag undersökta i riksinventeringen (Wilander, et al 2003).

**Figur 5.** Sambandet mellan pH och TOC.

I sulfathalten som redovisas i tabell 4 ingår bakgrundshalten såväl som tillförsel från luftburna föroreningar. Dessa halter kan uppskattas var för sig (Tabell 5). Sulfatjonernas bakgrundshalter är högre än de uppmätta  $\text{SO}_4^{2-*}$ -halterna i Jällvallkojan, Granån, Kölån och Rällan. Örbäcken och Ässån har väldigt höga sulfathalter. I resterande vattendrag överstiger de uppmätta sulfathalterna bakgrundshalterna för sulfat.

**Tabell 5.** Bakgrundshalten av sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}_0$ ) enligt Wilander (1994), sulfathalten kopplat till sur deposition ( $\text{SO}_4^{2-*}$ ) samt buffertkapacitet CBALK och pH för respektive vattendrag

Provtagningsplats uppströms doseraren	$\text{SO}_4^{2-}_0$ ( $\mu\text{ekv/l}$ )	$\text{SO}_4^{2-*}$ ( $\mu\text{ekv/l}$ )	CBALK ( $\mu\text{ekv/l}$ )	pH
Getbrobäcken	5	9	94	4,3
Fjällbäcken	11	46	72	4,6
Sackfallsbäcken	29	32	99	4,7
Jällvallkojan	21	17	76	4,9
Lill-Fämtan	17	22	53	4,9
Kölån	16	10	82	5
Mörtån	15	43	89	5
Skördrisån	16	17	79	5,1
Lövdalsbäcken	9	21	77	5,2
Tobacksbäcken	18	19	78	5,2
Råstensbäcken	8	18	102	5,3
Källsjöbäcken	13	29	65	5,4
Lånan	8	nd	87	5,6
Mörkån	5	58	152	5,6
Ässån	13	85	129	5,6
Granån	16	15	149	5,8
Tenningån	15	20	121	5,8
Hällvasslan	11	26	144	5,9
Myrfloddammen	15	nd	98	5,9
Rymman	13	15	156	5,9
Rämyrån	11	21	132	6
Örbäcken	15	104	144	6
Rällan	14	8	152	6,1
Lungsjöån	16	39	160	6,2



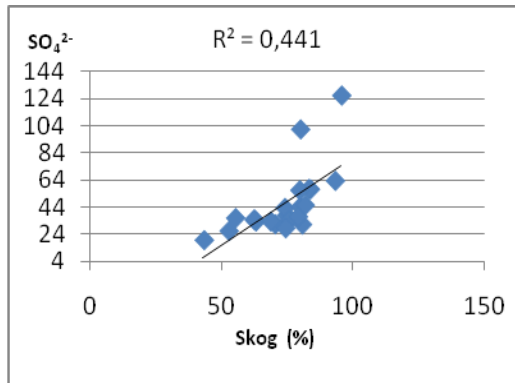
CBALK varierar mellan 53 och 160 µekv/l i olika vattendrag och tycks inte vara kopplade till sulfathalterna, utan har samband med pH (figur 6).

**Figur 6.** Sambandet mellan pH och CBALK.

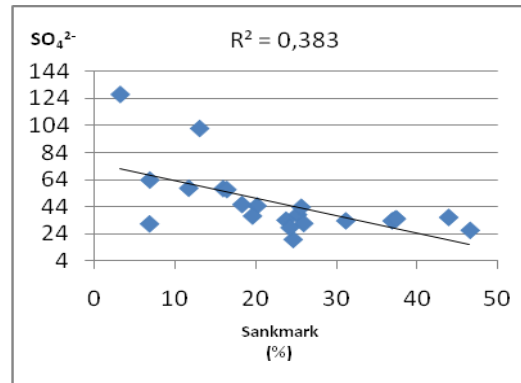
**Tabell 6.** Markslagsfördelning (%) per avrinningsområde för provtagningspunkterna uppströms doseraren

Provtagningsplats Uppströms Doserare	Avrinnings- område (km <sup>2</sup> )	Fjällhed kalfjäll (%)	Fjäll skog (%)	Öppen mark (%)	Sank mark (%)	Skog (%)	Vatten (%)
Kölån	10,1				47	53	
Granån	25,4				44	55	
Tenningån	14,6				37	62	
Lövdalsbäcken	24,0				37	63	
Råstensbäcken	7,2				37	63	
Tobacksbäcken	3,6				31	69	
Lånan	23,0	14	17		27	43	
Rymman	22,6		3		26	70	
Hällvasslan	9,4				26	74	
Getbrobäcken	2,3				25	75	
Rällan	41,9	17	14		25	43	
Skördrisan	17,4				24	74	
Jällvalkojan	13,6			1	24	76	
Källsjöbäcken	2,2				20	80	
Rämyrån	10,4				20	79	
Sackfallsbäcken	1,6				18	82	
Mörtån	4,3			3	16	80	1
Fjällbäcken	1,5				16	84	
Ässån	15,4			1	13	80	
Lungsjöån	48,8				12	83	5
Myrfloddammen	3,9	32			9	58	
Mörkån	4,5				7	93	
Lill-Fämtan	8,9		11		7	81	
Örbäcken	7,3			1	3	96	

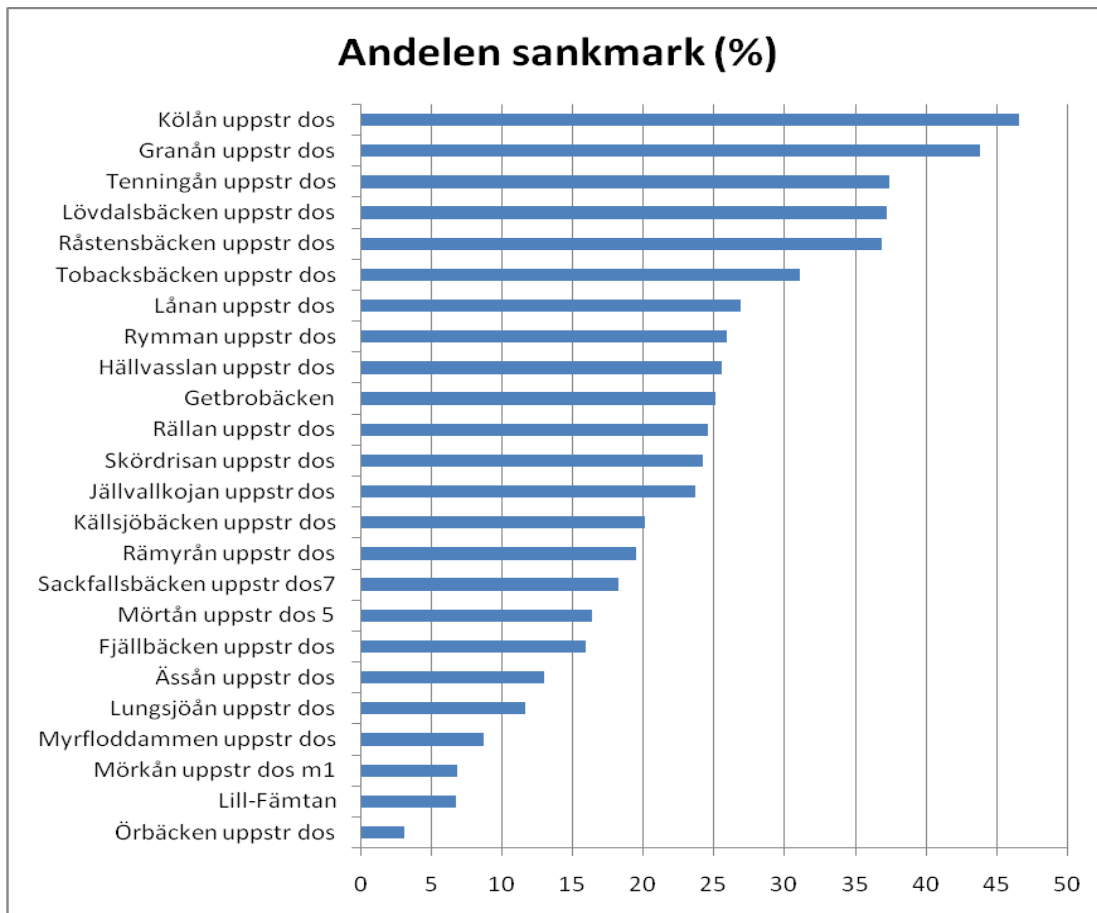
Avrinningsområdena varierar i storlek från 1,5 km<sup>2</sup> för Fjällbäcken till 48 km<sup>2</sup> för Lungsjöån. Nästan samtliga avrinningsområdena har över 50 % skogsmark förutom Lånan och Rällan. Figur 9 och 10 illustrerar fördelningen mellan sankmark och skogsmark. Områden med mycket skogsmark tenderar att ha högre halter av sulfatjoner (figur 7). Motsatt korrelation kan ses när man jämför andelen sankmark och sulfathalten (figur 8).



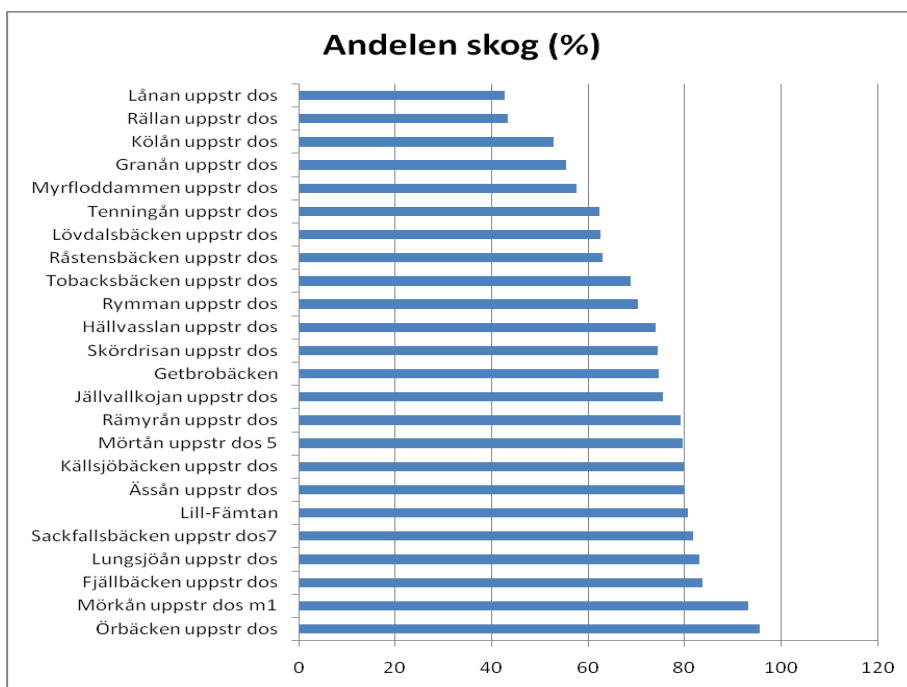
**Figur 7.** Sambandet mellan andelen skog och totala sulfathalten.



**Figur 8.** Sambandet mellan andelen sankmark och totala sulfathalten.

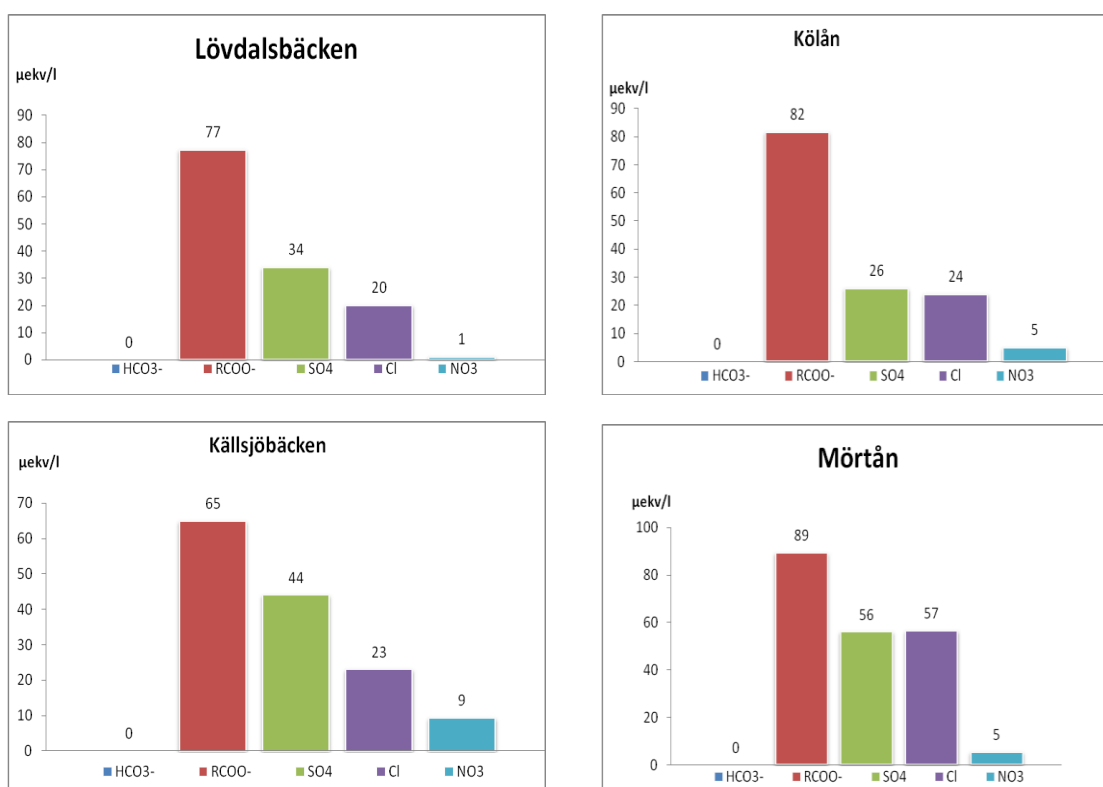


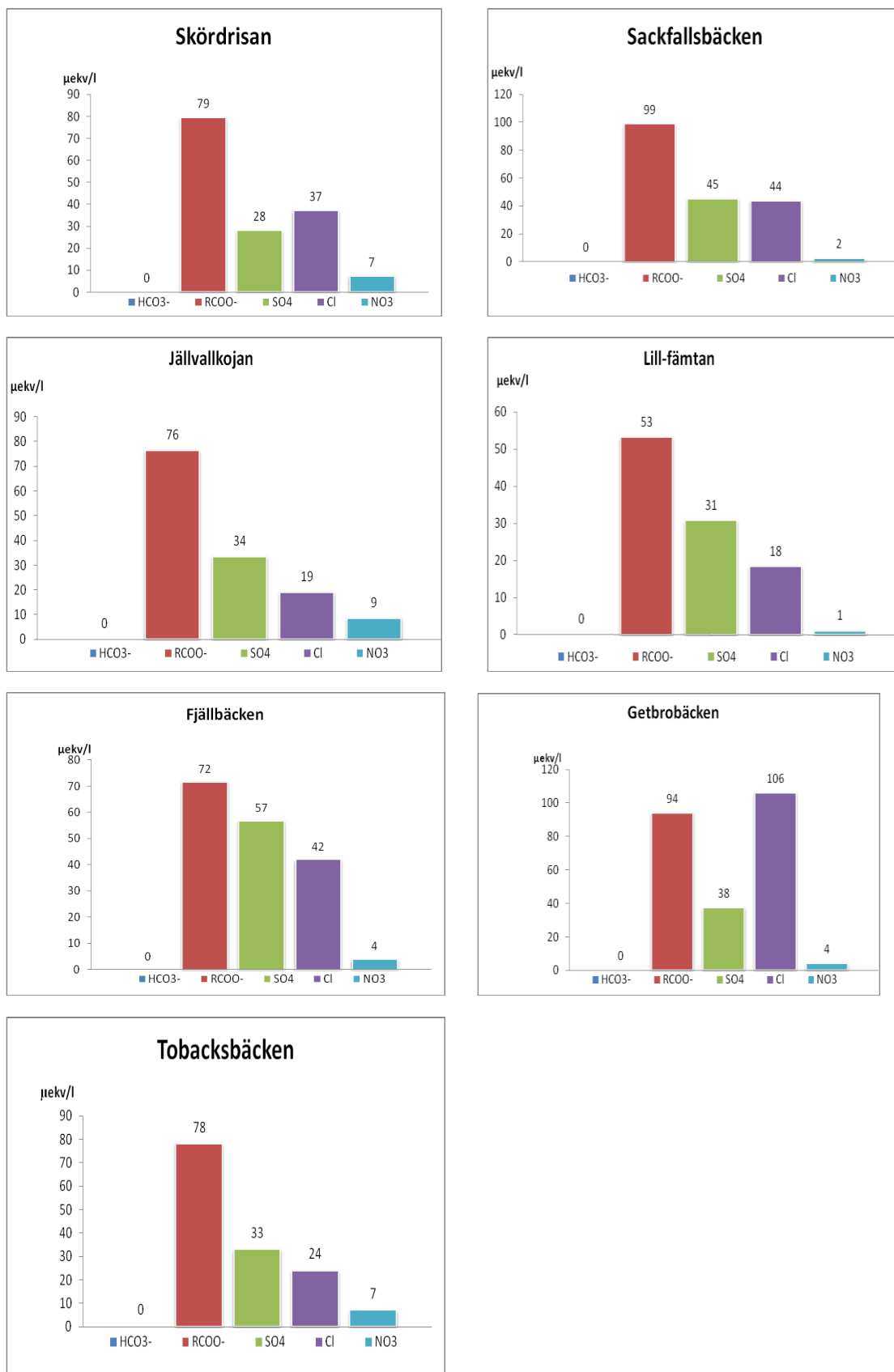
**Figur 9.** Fördelning av sankmark (%) i avrinningsområden för respektive provtagningsplats.



**Figur 10.** Fördelning av skog (%) i avrinningsområden för respektive provtagningsplats.

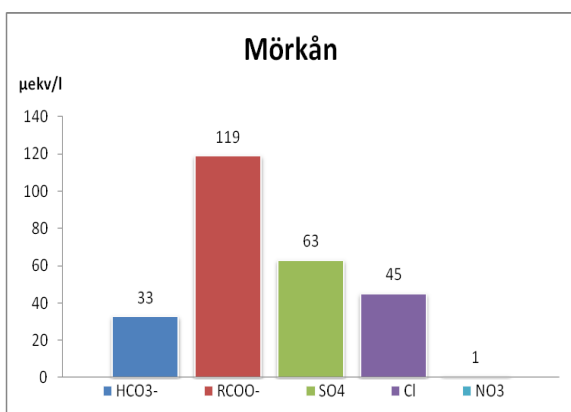
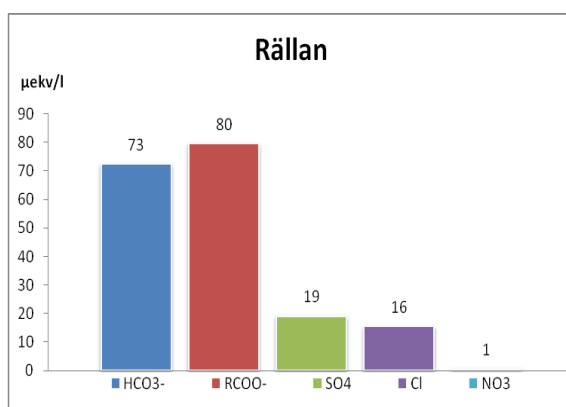
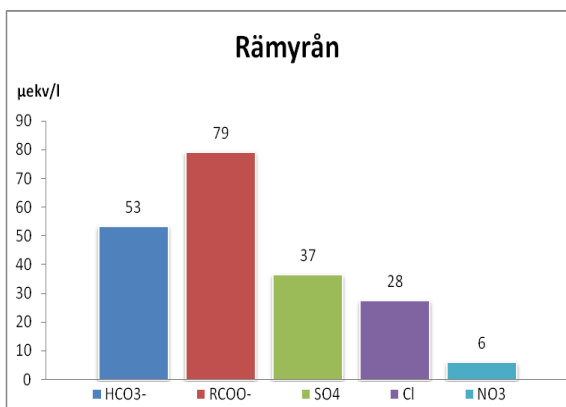
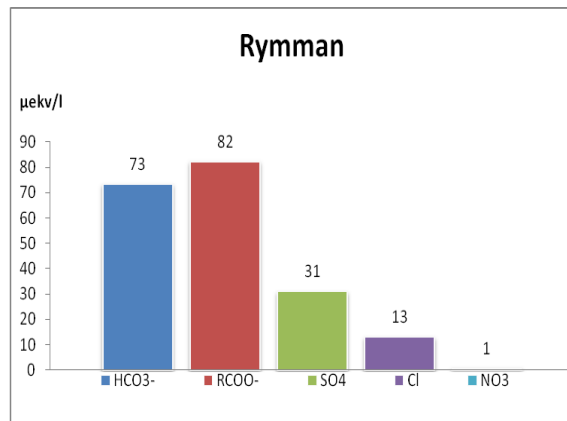
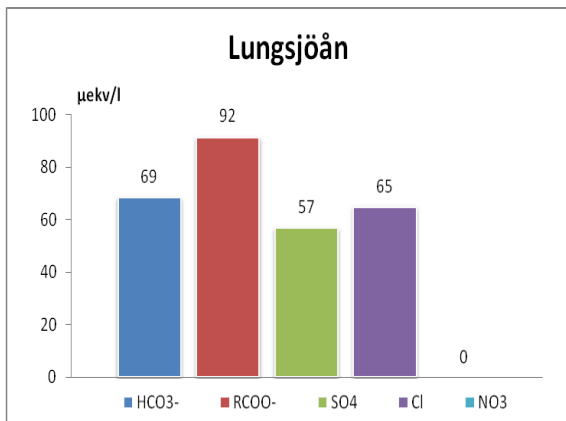
Vattendragen kan grupperas efter deras buffertkapacitet (figur 11 och 12). Förhållandet mellan anjonerna i vattnet ger en uppskattning av storleken på den antropogena försurningen.

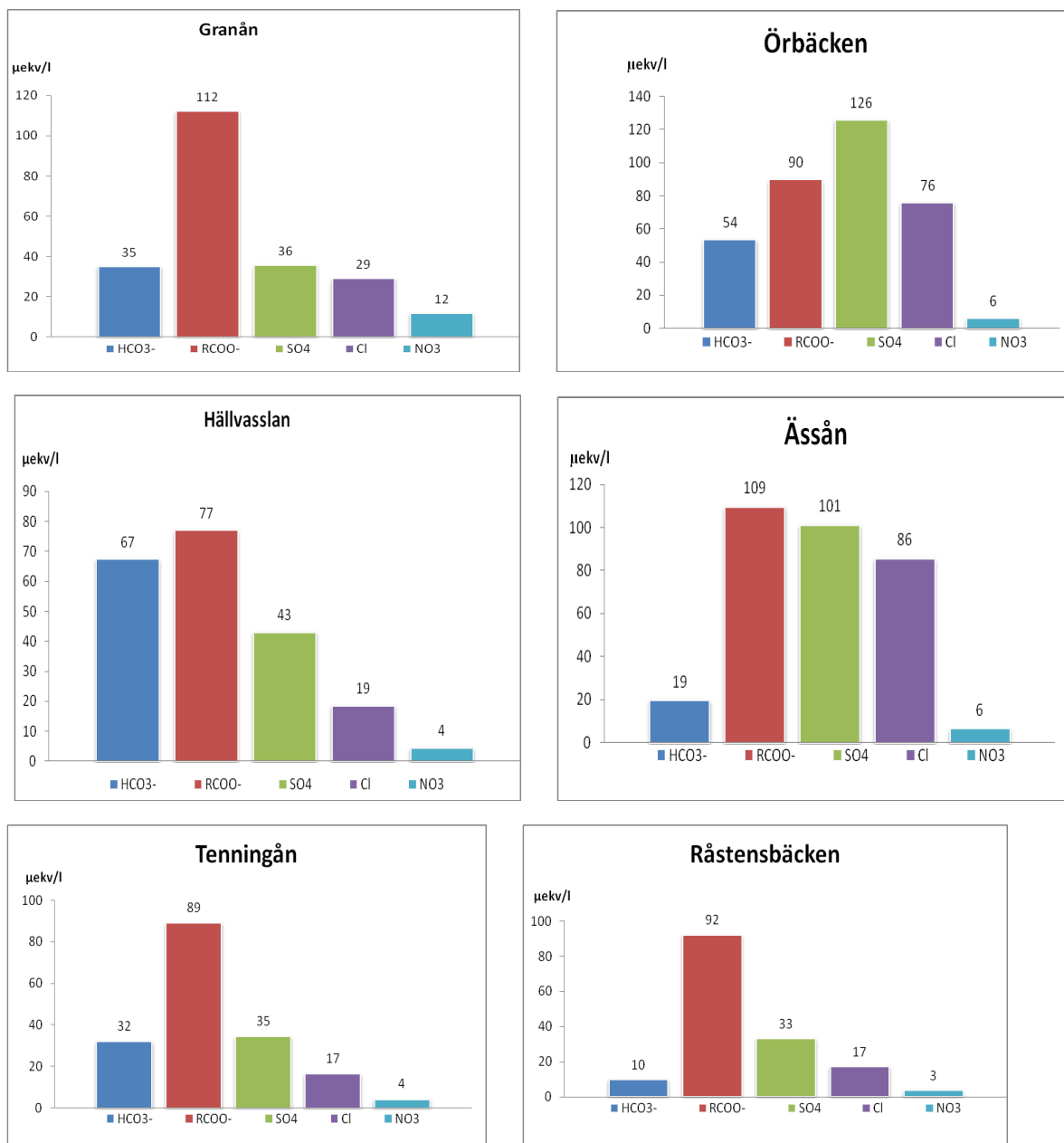




**Figur 11.** Vattendrag som saknar vätekarbonater ( $Alk_{5,6} \leq 0$ ) och vars buffrande förmåga främst utgörs av organiska anjoner.

En uppskattning av andelen naturlig surhet ( $\text{RCOO}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ ) och andelen från sur deposition ( $\text{SO}_4^{2-*}$ ) som utgör mänsklig försurning kan göras (Figur 10 och 11). Största delen av vätejonerna kommer från organiska syror, vilket höga halter av organiska anjoner ( $\text{RCOO}^-$ ) visar. I alla vattendrag, bidrar sulfatjoner från sur deposition ( $\text{SO}_4^{2-*}$ ) med mindre än 30 % till vattnets surhetstillstånd. Den största andelen finns i Fjällbäcken (27 %) och den minsta i Getbrobäcken (4 %).





**Figur 12.** Vattendrag vars buffrande förmåga delvis utgörs av vätekarbonat (Alk<sub>5,6</sub>).

Vattendragen i figur 12 har högre buffertkapacitet än de i figur 11. CBALK ligger över 100 µekv/l för samtliga vattendrag, med minsta värde i Råstensbäcken (102 µekv/l) och högsta i Lungsjöån (160 µekv/l). pH beror till stor del på buffrande vätekarbonater (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) som medför att vattendragen med den lägsta halten vätekarbonat (Råstensbäcken och Ässån) har lägst pH-värden. Sulfatjoner från sur deposition utgör som högst 36 % (Örbäcken) och ligger i intervallet 10-20 % för de flesta vattendragen. Försurningspåverkan från surt nedfall är störst i Örbäcken och minst i Rällan. Inget tydligt samband kan ses mellan pH och andelen sankmark.

**Tabell 7.** Vattendrag rangordnade efter andelen naturlig surhet (%) och sulfatjoner från sur deposition (%)

Provtagningsplats uppströms doseraren	Andelen naturlig surhet (%)	Andelen mänsklig surhet, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)	pH
Getbrobäcken	96	4	4,3
Rällan	93	7	6,1
Köln	92	8	5
Granån	91	9	5,8
Rymman	88	12	5,9
Skördrisan	88	12	5,1
Jällvällkojan	87	13	4,9
Råstensbäcken	87	13	5,3
Tenningån	86	14	5,8
Tobacksbäcken	86	14	5,2
Rämyrån	85	15	6
Lövdalsbäcken	84	16	5,2
Sackfallsbäcken	83	17	4,7
Lungsjöån	82	18	6,2
Hällvasslan	81	19	5,9
Lill-Fämtan	79	21	4,9
Mörtån	79	21	5
Källsjöbäcken	78	22	5,4
Mörkån	75	25	5,6
Fjällbäcken	73	27	4,6
Ässån	71	29	5,6
Örbäcken	64	36	6

Alla vattendrag har hög andel av naturlig surhet (tabell 7). Torts det varierar pH-värden, beroende av vattendragets buffertkapacitet (tabell 5).

Vattendrag med största andelen sulfater ligger i södra delen av länet, vilket är områden som även har högsta deposition av svavel (figur 2). Vattendrag med minsta andel av sulfat ligger i norra delen av länet, som har haft lägst deposition av svavel.



## Diskussion

### Surhetstillstånd

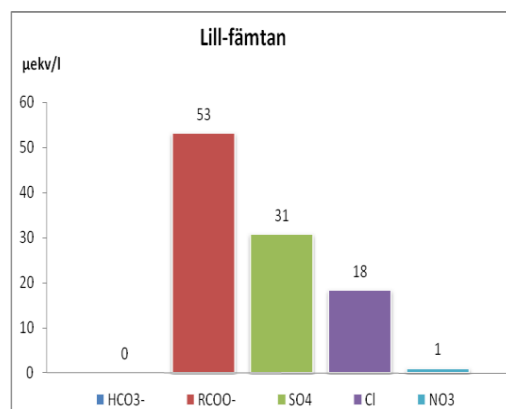
Surhetstillståndet bestämdes enligt Naturvårdsverkets (1999) gamla bedömningsgrunder som utgår från pH och Alk/Ac. I alla vattendrag bedöms det vara sura till mycket sura förhållanden (tabell 3). De flesta provtagningar ägde rum under höst- och vårfloed och pH-värdet kan vara lägre under dessa perioder beroende på ökad tillförsel av TOC (figur 5).

Vattnets buffertkapacitet (ANC) är låg i samtliga vattendrag. De vattendrag som har något högre buffertkapacitet, har även alkalinitet (vätekarbonat). Alla bäckar uppvisar höga halter organiska anjoner uppströms doseraren (figur 11 och 12). Organiska syror tillför protoner till de bäckar där vätekarbonat saknas och pH ligger under 5,6.

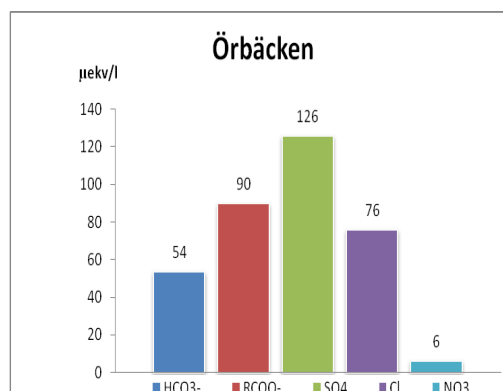
### Försurningsbedömning

Trots att alla vattendrag har sura förhållanden, måste naturligt sura vatten skiljas från försurade. Bedömningen av försurningsläget enligt nuvarande bedömningsgrunder kunde inte göras på grund av ofullständiga analyser. Däremot har en uppskattning av försurningen gjorts med hjälp av anjonfördelningen. Kloridjoner ( $\text{Cl}^-$ ) och organiska anjoner ( $\text{RCOO}^-$ ) antas ha tillfört naturlig surhet till vattnet, såväl som bakgrundshalterna av sulfatjoner. Det mänskliga bidraget till försurningspåverkan utgörs av resterande sulfatjoner. Då humusämnen tillförs vattendraget vid t.ex. höga vattenflöden, spelar organiska syror en viktig roll för syratillförseln och buffringsförmågan. Detta kan man se vid provtagningsplatserna där koncentrationen av vätekarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) saknas och buffertkapaciteten domineras av organiska anjoner. Som ett exempel kan tas vattendraget Lill-fämtan (figur 13). Om man antar att den naturliga surheten var  $80 \mu\text{ekv/l}$  ( $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- +$

$\text{RCOO}^-$ ) utgörs den antropogena försurningen av  $22 \mu\text{ekv/l}$  alltså bara en mindre del (21 %). Bäckens har även låg ANC ( $31 \mu\text{ekv/l}$ ) (tabell 4). När andelen försurande sulfater är större än den naturliga surheten, tyder detta på en större försurningsgrad. Ett exempel på detta är Örbäcken (figur 14). Den naturliga surheten var  $166 \mu\text{ekv/l}$  och den antropogena  $104 \mu\text{ekv/l}$ . Sulfatjoner från deposition utgör 36 % av den försurande effekten och man kan säga att den mänskliga påverkan på bäcken är mycket större jämfört med övriga vattendrag. Denna bäck förväntas ha låga pH-värden då den största delen av avrinningsområdet är skogsmark, (figur 10). Trots det ligger pH runt 6,0 tack vare buffrande vätekarbonater vilket även ger högre ANC ( $123 \mu\text{ekv/l}$ ) (tabell 4).

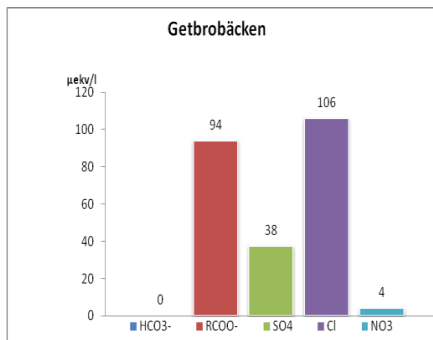


Figur 13. Anjonfördelningen i vattendraget uppströms kalkdosare



Figur 14. Anjonfördelningen i vattendraget uppströms kalkdosare

På följande sätt kan naturligt sura och försurade bäckar skiljas åt. Osäkerheten vid bedömningen beror till största delen på bristande dataunderlag. Mätvärdena för sulfat- och kloridjoner är väldigt få, vilket ger en stor osäkerhet. De ovanligt höga kloridhalterna i Getbrobäcken (figur 15) baseras på endast två mätvärden. Dessa förhållanden gäller för ett större antal provtagningsplatser och understryker vikten av en bättre uppföljning av vattenkemin genom analys av flera parametrar. De provtagningspunkter som med störst säkerhet återspeglar verkliga förhållanden mellan anjoner är Lill-fämtan och Rällan, vars dataunderlag är bra (Tabell 4). Lånan och



Figur 15. Anjonfördelningen i vattendraget uppströms kalkdoserare

Myrfloddammen saknar helt värden på anjoner och har därför inte tagits med i utvärderingen av försurningspåverkan.

Vegetationen i avrinningsområden har betydelse för halten av sulfatjoner (figur 7, 8 samt tabell 6). Sankmark fungerar som en sänka, då mycket av svavelnedfall fångas upp och fastläggs i torvmarker (Löfgren, 1997). Detta förklarar delvis att områden med största andel sankmark (Kölån, Granån) har väldigt låg andel sulfatjoner från sur deposition. Andelen sulfatjoner tenderar att öka i områden med hög andel skogsmark. Delvis beror detta på att barrträd fångar upp en del av luftburna föroreningar som sedan tillförs marken och vatten, med det finns dessutom liten andel sankmark och fastläggningen av sulfat i områden med mycket skog.

Andelen sulfatjoner från sur deposition understiger vanligtvis 25 %. Endast tre bäckar uppvisar en högre andel och av dessa är det endast Fjällbäcken som har ett pH < 5,6. Försurningsbedömning ska enligt Naturvårdsverket (2007c) utgå från förändring av ANC och pH, vilket inte kunde beräknas. Det kan dock antas att vattendrag med största andelen naturlig surhet kan anses vara naturligt sura, medan vattendrag med högsta andelen sulfater från sur deposition kan anses vara mest påverkade av försurning.

### **Kalkeffektuppföljningens utformning**

Dagens utformning av kalkeffektuppföljning är inte användbar för försurningsbedömningen. För att kunna bedöma försurningsläge i vattendrag krävs analys av ett större antal parametrar (se nedan). De nya bedömningsgrunderna har resulterat i minskat antal försurade sjöar, från 10 % till 3,8 % (Naturvårdsverket, 2007a). Ytvattenkalkning drevs från början av Fiskeriverket vilket resulterade att i vissa fall även naturligt sura vatten kalkades för att förbättra fisket. Än idag finns det intressekonflikter som försvårar avslutning av kalkningsverksamhet i naturligt sura vatten. Det är därför viktigt att ha hög kvalitet på data vid bedömning av försurningsläget. Följande krav på underlagsdata (Naturvårdsverket, 2008) ställs för att kunna använda respektive modell:

MAGIC-biblioteket: pH, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> TOC

BDM: ANC (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>3-</sup>) och TOC under vårflöde och basflöde

pBDM: ANC (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>3-</sup>) och TOC under vinterbasflöde

Idag saknas bra underlag från analyser av baskatjoner (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) och anjoner (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>3-</sup>). Då dessa parametrar endast har analyserats vid några få tillfällen, ger de osäkra data. Även Al<sup>3+</sup> bör analyseras för att undersöka om halterna påverkar levande organismer. Ändring av parameteruppsättningen skulle höja kostnaden med ca 350 - 400 kr

per prov och med mindre än 100 kr om analys av aluminium inkluderas (tabell 8). Ökningen blir inte så hög när man jämför den totala kostnaden av vattenkemiundersökningen då kostnader för fältarbete och resor inräknas. Medför det förbättrade dataunderlaget att kalkningar kan avslutas i naturligt sura vatten, kan den totala kostnaden för samhället till och med minska.

**Tabell 8.** Nuvarande kostnad för analys av parameteruppsättning som används för de flesta prover (1) och kostnad för parameteruppsättning som ger säkra resultat (2), (priser från Alcontrol)

	Analys av variabler	Kostnad (sek)	Kostnad inkl. Al (sek)
Parameter uppsättning 1	pH, pH luftat, Alk/Ac, Konduktivitet, Färg, TOC	223	545
Parameter uppsättning 2	pH, pH luftat, Alk/Ac, Konduktivitet, Färg, TOC, Ca, Mg, Na, K, SO <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> , Cl	576	634

Dessa förändringar skulle ge bra dataunderlag som gör det möjligt att följa Naturvårdsverkets rekommendationer för att skilja åt naturligt surhet från antropogen försurning.

## Slutsatser

- Surhetstillståndet i vattendragen bedöms vara mycket sur till sur med ingen eller mycket svag buffertkapacitet i enlighet med Naturvårdsverkets gamla (1999) bedömningsgrunder.
- Den vattenkemiska data som finns från kalkeffektuppföljningen är inte tillräcklig för att göra en kvalificerad försurningsbedömning. För det krävs fler analyser av baskatjoner ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) och anjoner ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ )
- Några vattendrag kunde grovt bedömas utifrån anjonernas fördelning, där en del bäckar var naturligt sura med organiska anjoner som huvudsakligt buffertsystem, och ett mindre antal bäckar där bufferten utgjordes av karbonater. Örbäcken, Ässån och Fjällbäcken förefaller vara mest påverkade av mänsklig försurning. Resterande bäckar kan anses i huvudsak vara naturligt sura.
- Andelen sankmark inom avrinningsområdet har betydelse för fastläggning av sulfatjoner  $\text{SO}_4^{2-}$ , vilket kan påverka andelen försurande svavel i vattendragen.
- Kalkeffektuppföljningen bör kompletteras med fullständig analys av baskatjoner och anjoner samt aluminium för att kunna beräkna pH-förändringen utifrån ANC och möjliggöra användning av MAGIC-biblioteket och/eller BDM modellerna för att skilja mellan naturligt sura och försurade vatten (Naturvårdsverket, 2007c).

## Erkännande

Författaren vill tacka docenten Stefan Löfgren, SLU, för handledning och stöd igenom detta arbete, råd, kommentarer och mycket tålamod, Ulrika Stöt Andersson, miljöenheten Länsstyrelsen Dalarnas län, för all stöd som biträdande handledare och hjälp med material och information kring kalkningsverksamhet på Länsstyrelsen, Håkan Danielsson och David Lundvall som bidrog med information och tog fram kartor, samt alla andra tjänstemän som arbetar på miljöenheten för Länsstyrelsen i Dalarnas län i Falun, för trevligt bemötande, stöd och information. Sist med inte minst stor tack till examinator Lars Lundin, SLU, för bedömningen av detta examensarbete.

## Referenser

- Alcontrol AB. Avdelning för vatten 013 25 49 90. [www.alcontrol.se](http://www.alcontrol.se)
- Chang, R. (1998): Chemistry, sixth edition. ISBN 0-07-115221-0
- Köhler, S. J., Laudon, H., Wilander, A., Bishop, K. (2000): Estimating organic acid dissociation in natural surface waters using total alkalinity and TOC. *Water Research* 34(5):1425-1434.
- Länsstyrelsen Dalarnas län (2009): Vattenvårdsplan för Dalälvens avrinningsområde. Miljöenheten. Rapport 2009:04.
- Löfgren, S. & Laudon, H. (2004): Surstötar i norra Dalarna 1994-2002. Länsstyrelsen i Dalarnas län, Miljövårdsenheten, Rapport 2004:7.
- Löfgren, S. (1997): Tillståndet i Dalarnas sjöar i oktober 1995. Länsstyrelsen i Dalarnas län, Miljövårdsenheten, Rapport 1997:1
- Naturvårdsverket (2010): Handbok för kalkning av sjöar och vattendrag. Handbok 2010:2, Utgåva 1.
- Naturvårdsverket (2008): Naturvårdsverkets författningssamling ISSN 1403-8238. NFS 2008:1.
- Naturvårdsverket (2007 a): Bara naturlig försurning, underlagsrapport till fördjupad utvärdering av miljömålsarbetet. Rapport 5766.
- Naturvårdsverket (2007 b): Bara naturlig försurning, bilagor till underlagsrapport till fördjupad utvärdering av miljömålsarbetet. Rapport 5780.
- Naturvårdsverket (2007 c): Status, potential och kvalitetskrav för sjöar, vattendrag, kustvatten och vatten i övergångszon. En handbok om hur kvalitetskrav i ytvattenförekomster kan bestämmas och följas upp. 2007:1 Utgåva 1.
- Naturvårdsverket (1999): Bedömningsgrunder för miljökvalitet. Sjöar och vattendrag. Rapport 4913. Naturvårdsverket förlag.
- Odén, S. 1967: Nederbördens försurning. Artikel i *Dagens Nyheter* 24 oktober 1967.
- Reuss, J.O. & Johnson, D.W. (1986): Acid deposition and the Acidification of Soils and Waters. *Ecological studies volume 59*. Springer-Verlag.
- Stumm, W. & Morgan, J.J. (1996): Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters. Third edition. A wiley-interscience publication.
- Wilander, A., Johnson, R.K. Goedkoop, W. (2003): Riksinventering 2000. En synoptisk studie av vattenkemi och bottenfauna i svenska sjöar och vattendrag. Institutionen för miljöanalys, SLU Rapport 2003:1.
- Wilander A. (1994): Estimation of background sulphate concentrations in natural surface waters in Sweden. *Water Air and Soil Pollution* 75:371-387.