



# Utvärdering av sensordata för bedömning av surstötter

---

Elijah Selin Norén

Examensarbete/Självständigt arbete • 15 hp  
Sveriges lantbruksuniversitet, SLU  
NJ-fakulteten/Institutionen för vatten och miljö  
Biologi och miljövetenskap  
Uppsala 2022



# Utvärdering av sensordata för bedömning av surstötter

Elijah Selin Norén

**Handledare:** Jens Fölster, SLU, Institutionen för mark och miljö

**Bitr. handledare:** Marcus Korvela, SLU, institutionen för mark och miljö

**Examinator:** Kevin Bishop, SLU, Institutionen för mark och miljö

**Omfattning:** 15

**Nivå och fördjupning:** Grundnivå, G2E

**Kurstitel:** Självständigt arbete i biologi

**Kurskod:** ex0894

**Program/utbildning:** Biologi och miljövetenskap

**Kursansvarig inst.:** Institutionen för vatten och miljö

**Utgivningsort:** Uppsala

**Utgivningsår:** 2022

**Nyckelord:** Försurningsepisoder, försurningsskador, sensorer, vattendrag, organiska syror, utspädning

**Sveriges lantbruksuniversitet**

NJ-fakulteten

Institutionen för vatten och miljö

Sektionen för geokemi och hydrologi

## Sammanfattning

Surstötter är en naturligt förekommande process i sötvattenssystem. Episoderna kan förvärras av mänsklig aktivitet och kan därför få stor effekt på biota eftersom systemet är mera känsligt under perioder med högflöden. Trots att depositionen är nere på förindustriella nivåer anser vissa att det fortfarande förekommer mänsklig påverkan vid surstötter. Traditionell provtagning missar ofta försurningsepisoderna och bedömningsunderlaget blir dåligt. Sensorer utplacerade i vattendrag är en lösning på detta problem. Sensormätningar av pH, konduktivitet och löst organiskt kol kan ge oss extra information som behövs för att bedöma om försurningsepisoderna är inom den naturliga variationen eller inte.

Syftet med detta arbete är att med sensordata undersöka om man kan skilja på naturliga och antropogena försurningsepisoder genom att prediktera pH via utspädning och organiska syror och om avvikelser mellan predikerat och uppmätt pH kan vara tecken på antropogen försurning.

För att göra detta användes tre olika dataset, sensordata, miljöövervakningsdata från vattenkemilabb samt egna laboratoriemätningar. Den bearbetade informationen från dataseten sattes in i en pH-modell.

Resultatet visar att det var möjligt att ta fram information från dataseten som gjorde det möjligt att prediktera pH med sensorernas data. I undersökta vattendrag är försurningen förmodligen naturlig. Det behövs dock bättre data med vattenprover i samma vattendrag som sensormätningarna för att bedömningen ska bli tillförlitlig.

Slutsatser är att sensorer är ett bra komplement till vanlig provtagning. Modellen predikerade väl pH-nedgången förklarad med konduktivitet och löst organiskt kol men efter nedgången uppstod en ny dynamik som modellen inte kunde förklara. Om sensorer och vanlig provtagning i samma vattendrag kompletteras med varandra så blir det mindre osäkerhet för modeller och för bedömning av vattendrag.

*Nyckelord:* Försurningsepisoder, försurningsskador, sensorer, vattendrag, organisk syra, utspädning

## Abstract

Acidic episodes are a natural occurring process in freshwater ecosystems. The episodes can be worsened by human activity and thus have a large impact on biota because the system is more vulnerable during periods of high flow. Even though the deposition is down to preindustrial level acidic episodes that are enhanced by human activities are still believed to occur. Traditional sampling usually misses the episodes, and the assessment material becomes invalid. Sensors stationed in streams can help to solve this problem. They can provide additional data which can help us assess if the acidic episodes are within the natural variance or not.

The purpose of this project was to examine if data provided by sensors can be used to separate natural and anthropogenic episodes by predicting pH via dilution and organic acids and if a deviation between predicted and measured pH can be a sign of anthropogenic acidification.

To examine this, three datasets were used, data from sensors, environmental assessment data from a water chemistry lab and measurements from a self-performed lab. The processed information was subsequently used in a pH model.

The result showed that it is possible with the information gained from datasets to predict pH from the sensors data. In the surveyed streams it was found that the acidic episodes most likely was natural.

Conclusions is that sensors are a good complement to traditional sampling. The model predicted the decline in pH well, but after the decline a new dynamic settled in the streams which the model was not fit for. If sensors and traditional sampling is used as a complement to each other they would provide information the reduces insecurities in models and assessment of streams.

*Keywords:* Acidic episodes, Acidification damage, Sensors, Streams, dilution, organic acids

# Innehållsförteckning

<b>Tabellförteckning .....</b>	<b>6</b>
<b>Figurförteckning.....</b>	<b>7</b>
<b>Förkortningar.....</b>	<b>8</b>
<b>1. INLEDNING .....</b>	<b>9</b>
1.1 Bakgrund.....	9
1.1.1 Syfte.....	12
1.2 Försurningens effekter på fisk .....	12
1.3 Surhetskemi .....	12
<b>2. MATERIAL OCH METOD .....</b>	<b>15</b>
2.1.1 Sensordatan .....	15
2.1.2 Miljöövervakningsdata .....	15
2.2 Laboratiemätningar .....	16
2.3 Metoder .....	17
2.3.1 pH-modell .....	17
2.4 Sensitivitetsanalys .....	18
<b>3. RESULTAT.....</b>	<b>19</b>
3.1 Sensitivitetsanalys .....	24
<b>4. DISKUSSION.....</b>	<b>26</b>
<b>Referenser .....</b>	<b>28</b>
<b>5. Tack.....</b>	<b>30</b>

# Tabellförteckning

Tabell 1. Översiktlig datastruktur .....	15
--	----

# Figurförteckning

Figur 1. Visar försurningsepisod beskrivet med nedgång i konduktivitet och uppgång i fDOM.....	10
Figur 2. Hur naturlig utspädning påverkar buffertkapaciteten (Laudon, 2000).....	13
Figur 3. skattning av totalaluminium (köhler et al.2014) .....	14
Figur 4. Labbutrustning och labbuppsättning .....	16
Figur 5. Flödesschema .....	17
Figur 6. Hur pH låg pH sammanfaller med hög fDOM och låg konduktivitet.....	19
Figur 7. Bastuåns samband för beräkning av ANC .....	20
Figur 8. Resultat av laboratoriemätningarna.....	20
Figur 9. Predikterat pH Midhenan .....	22
Figur 10.Predikterat pH Stora Härjån .....	23
Figur 11. Sensitivitetanalys av Bastuåns samband för ANC .....	24
Figur 12. Sensitivitetsanalys av andragradsfunktionen för TOC .....	25

## Förkortningar

ANC	Acid Neutralizing Capacity
BC	Baskatjoner
DOC	Dissolved Organic Carbon
fDOM	Fluorescent Dissolved Organic Matter
MÖ	Miljöövervakningsdata
pCO <sub>2</sub>	Partialtrycket koldioxid
TOC	Total Organic Carbon



# 1. INLEDNING

## 1.1 Bakgrund

Försurning är ett stort problem i Sverige och beror huvudsakligen på svaveldeposition som kommer från när depositionen var hög fram till 1990 talet. Den högsta depositionen förekom som en båge från Blekingekusten, via Västkusten och upp till Värmland. Depositionen har dock minskat sedan 80-talet och är nu nere på förindustriella nivåer (Laudon et al. 2002).

Försurningen kan ha stor negativ påverkan på vattenlevande organismer och det är flera mekanismer som kan orsaka skador. För fiskar och andra organismer som andas med gälar är det främst höga halter av oorganiskt aluminium som är skadliga. När pH sjunker kan halten av oorganiskt aluminium öka vilket leder till skador på gälarna. När försurningen var som värst slogs många fiskbestånd ut, främst i södra Sverige. Trots att depositionen nu är låg kvarstår försurningen på grund av att marken är så försurad i denna del av landet. (Fölster et al. 2014, Erlandsson et al. 2010).

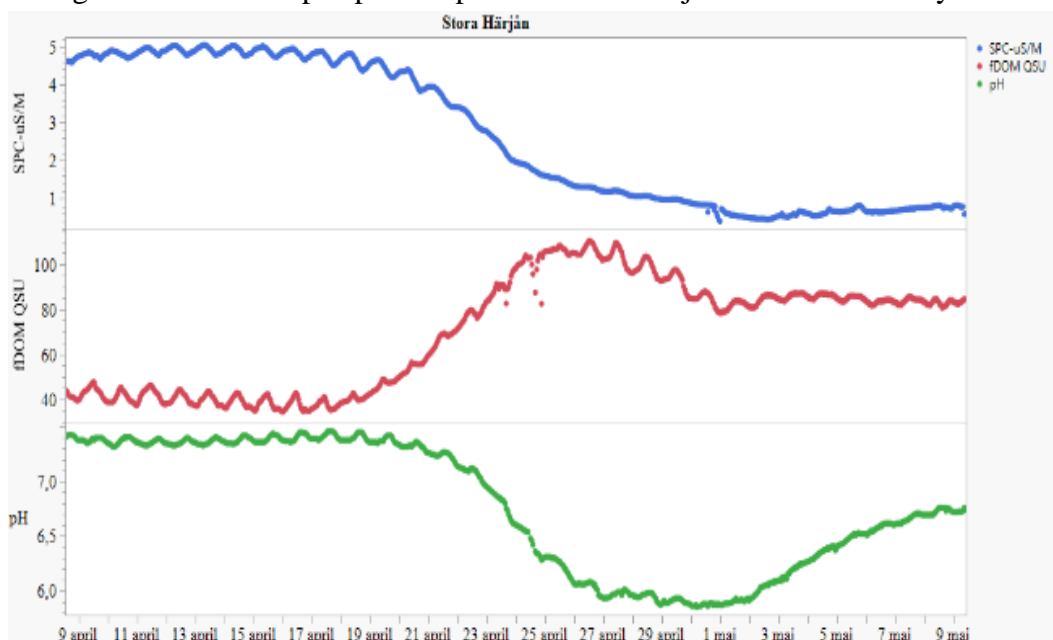
Episodvis försurning av vattendrag, surstötter, är en naturligt förekommande viktig del av sötvattenssystem i den boreala zonen. Det ger levnadsförutsättningar och skapar biodiversitet genom att till exempel skapa konkurrensfördelar för toleranta arter (Laudon 2000).

I perioder med högflöden medför episodvis försurning problem. Episodvis försurning riskerar fortfarande att påverka vattendrag så mycket att det orsakar försurningsskador på vattendragen i södra Sverige, och i norra Sverige uppstår nu försurningsskador främst vid surstötter på våren. (Fölster et al. 2014; Naturvårdsverket 2001; Erlandsson et al. 2010).

Surstötter i sin naturliga form beror på att det nya vattnet blandas med det gamla, mer jonstarka vattnet. Högflöden leder på så vis till ett mycket mer jonsvagt vatten i vattendragen, i proportion till det gamla jonstarka vattnet, och därför sänks vattnets buffertkapacitet. Vattnet blir mindre motståndskraftigt mot

försurningspåverkan. Tillsammans med det nya vattnet kommer också de sura organiska syrorna från allt organiskt material (TOC) som bryts ner i markzonen ut i vattendragen. Det sker på grund av att när grundvattennivån är hög rinner vattnet genom de övre markskikten som bidrar till att öka halten surt organiskt material i markvattnet som sedan rinner ut i vattendragen. Detta leder till ett naturligt surare tillstånd.

Figur 1 visar exempel på en episod den blå linjen visar hur det nya vattnet



Figur 1. Visar försurningsepisod beskrivet med nedgång i konduktivitet (blå linje), och uppgång i organiskt material (röd linje) och hur pH påverkas (grön linje), det går också att se när vattendraget börjar återhämta sig efter surstötten exempel från Stora Härjån, tillhör sensordatan 2019-2020.

påverkar konduktiviteten. Vattnet blir jonsvagare på grund av utspädning. Den röda linjen visar uppgång i organiskt material. Sedan kan man se hur dessa två tillsammans leder till en minskning av pH, vilket syns som den gröna linjen. Man kan också se återhämtningen efter vårfloden när pH börjar gå upp igen. Det kan förklaras av att utspädningen av nytt vatten minskar, vattnet blir långsamt jonstarkare och att tillförseln av organiska syror minskar. (Laudon, 2000).

I de antropogent påverkade surstötarna orsakas den kraftiga försurningen av en kombination av den starka syran (svavelsyra), de svagare organiska syrorna samt den naturliga försvagningen av vattnets motståndskraft när buffertkapaciteten minskar på grund av att det nya jonsvaga vattnet tillförs (Naturvårdsverket 2001).

Vattendragens surhet och deras försurningsepisoder är en process som förvärrats av mänsklig verksamhet och som kan få stor effekt eftersom systemet är känsligt under denna period. De kritiska skadorna har hittills motverkats med kalkning. (Havs och Vattenmyndigheten 2020).

Det antropogena bidraget är i form av nedfall av luftföroreningar, våt deposition, och markanvändning som täktverksamhet och jord-/skogsbruk, vilka leder till utlakning av till exempel svavel från marken som har varit fastlagt från tidigare årtionden med hög deposition. Det extra tillskottet behöver inte vara mycket, även en mindre mängd kan i känsliga vattendrag vara tillräckligt för att skada fisk och andra organismer. Surstötter är särskilt vanliga under snösmältningen i Norrland. Nedgången kan gå upp till 2.5 pH-enheter vid försurningsepisoderna (Laudon, 2000). När den naturliga och antropogena försurningen samverkar kan organismers toleransförmåga överskridas. Dessutom inträffar episoderna på våren när många arter har känsliga livsstadium. (Laudon, 2000).

Episodförsurningen i Norrland anses till stora delar ha upphört i början av 00-talet då den största depositionsminskningen skedde (Laudon et al. 2002).

Länsstyrelsen i Jämtland delar dock inte denna uppfattning utan hävdar att naturen fortfarande påverkas negativt av försurning, framför allt i fjällen. För att få fram bättre underlag för denna ståndpunkt har man genomfört mätningar med sensorer i ett antal vattendrag under vårflodsepisoder under åren 2019–2020<sup>1</sup>.

Med sensorer kan man mäta vattenkvaliteten högfrekvent, upp till flera gånger per timme. De parametrar man kan mäta är till exempel pH, fDOM (fluorescerande löst organiskt kol), och konduktivitet. Sensorer kan därför utgöra ett värdefullt komplement till vanliga mätningar med stickprov som analyseras på labb. Stickprover tas vanligtvis bara en gång i månaden vilket gör att man missar mycket av snabba förändringar i vattenkemi, till exempel under vårfloden. Samtidigt ger sensorer inte samma fullständiga beskrivning av vattenkemin som vattenprover (Fölster et al. 2019). När man missar episoderna får man en sämre koppling mellan biologi och miljöövervakningsdata. När de extrema händelserna missas i vattenmiljön så är det också svårt att i efterhand utreda om det ens var en försurningsepisod som var orsaken. Episoderna, som ofta varar från dagar till några veckor, riskerar att skada och påverka organismerna. I värsta fall uppstår irreversibla skador där allt dör och det tar många år innan miljön återhämtar sig (Fölster et al. 2019).

Genom att komplettera vanlig provtagning med sensorer blir det möjligt att mäta hela försurningsepisoderna och samtidigt avhjälpa problemet som uppstår med vanlig provtagning. Det ger möjlighet till bättre data och beslutsunderlag. Sensorer kan hjälpa oss att bedöma hur mycket av pH-sänkningen i försurningsepisod som beror på utspädning och höga halter av organiska syror (Fölster et al. 2019).

---

<sup>1</sup> Jens Fölster personlig kommunikation/ handledning 2020-06-01

### 1.1.1 Syfte

Syftet med detta arbete är att undersöka om data från sensorer utrustande för att mäta pH, konduktivitet och löst organiskt kol kan användas för att skilja naturliga surstötter från antropogent påverkade surstötter. Sensorernas data undersöktes för att se om det går att avgöra till vilken utsträckning pH-sänkningen beror på utspädning respektive organiska syror. Sedan undersöktes om pH-sänkningen kunde förklaras med de två faktorerna. Om det uppmätta pH-värdet var lägre än det predikterade kunde detta indikera antropogen försurning.

För att undersöka detta användes tre dataset med fleråriga miljöövervakningsdata från Sveriges lantbruksuniversitet (SLU), data från sensorer samt egna mätningar på labb.

Miljöövervakningsdatan och laboratorieundersökningarna användes för att ta fram samband för att prediktera pH-värden från sensordata på konduktivitet och fDOM. Samband för ANC från konduktivitet och pH beräknades med miljöövervakningsdatan. Labbtestet utfördes för att ta fram samband mellan fDOM och totalt organiskt kol. Dessutom jämfördes sensorernas pH-elektroder med en pH-elektrod för laboratoriebruk för att se hur tillförlitliga sensorernas elektroder var.

## 1.2 Försurningens effekter på fisk

Huvudsakligen är det förändringar i pH som fiskar och andra organismer reagerar på. Det faktum att en förändring i pH leder till att aluminium ändrar form förvärrar situationen ytterligare (Naturvårdsverket 2001). Det är kombinationen av surstötter, pH-sänkning och att aluminiums förekomstformer ändras som gör att miljön blir toxisk för fisk. Aluminium som frigörs binder in till fiskens gälar, vilket leder till att de skadas så att aktiva ytan minskar. Fisken får då problem med andning och vatten/jon-reglering. Gälarna har negativa bindningsplatser vilket innebär att positiva aluminiumformer binder framför allt mellan pH 5–6 (Antonio B.S.Poléo 1995). När pH går under 5 är det en kombination av höga halter vätejoner (oxoniumjoner) och aluminium i vattnet som påverkar fisken (Naturvårdsverket 2001).

## 1.3 Surhetskemi

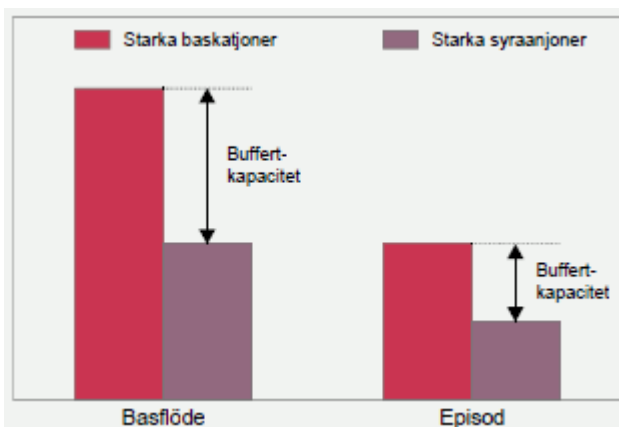
De boreala vattendragen innehåller ofta naturligt löst organiskt kol (DOC) som innehåller organiska syror, dessa sänker pH. Syrorna ingår i vad som mäts som totalt organiskt kol (TOC) som indikerar halterna i vattnet. TOC omfattar också partikulärt kol men den delen är oftast så liten att man kan anta att DOC är lika med

TOC. TOC har en mycket betydelsefull roll för pH sänkningen i vattendragen vid höglöden eftersom vattnet är mindre motståndskraftigt mot antropogena och naturliga syror vid denna period (Naturvårdsverket 2001).

pH påverkas också av kolsyratrycket. Sjöar och vattendrag har ofta ett tryck flera gånger högre än vad som motsvarar jämvikt med luftens koldioxid. Koldioxid tillsammans med vatten bildar bikarbonatjoner och vätejoner vilket sänker pH-värdet. Ett övertryck uppstår på grund av nedbrytning av organiskt material som bildar koldioxid. Marklösningen kan ha till och med ha ett övertryck på 100 gånger jämfört med jämvikt av luftens normala halt av koldioxid. När vattnet från marklösningen når vattendragen bidrar den höga kolsyrhalten till att göra vattnet blir surare (Sobek 2005).

Alkalinitet är det vanliga måttet på vattnets förmåga att neutralisera, stå emot syra utan att pH-värdet sjunker snabbt. I detta begrepp är det främst vätekarbonats buffertsystem som har den betydande rollen. Runt pH 5,5 är alkaliniteten nära 0, då är buffertkapaciteten mycket låg (Naturvårdsverket 2001).

Ett annat mått som används är för att beskriva vattnets buffertkapacitet är Acid Neutralising Capacity, ANC. Mätningen utförs genom att baskatjonerna (BC),  $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+]$  mäts mot starka syror, där av ekvationen  $[BC] - [SO_4^{2-}] - [NO_3^-] - [Cl^-]$ . Figur 2 visar hur buffertkapaciteten sänks vid naturlig utspädning. De starka syror och starka baskatjoner minskar lika mycket vid naturlig utspädning.



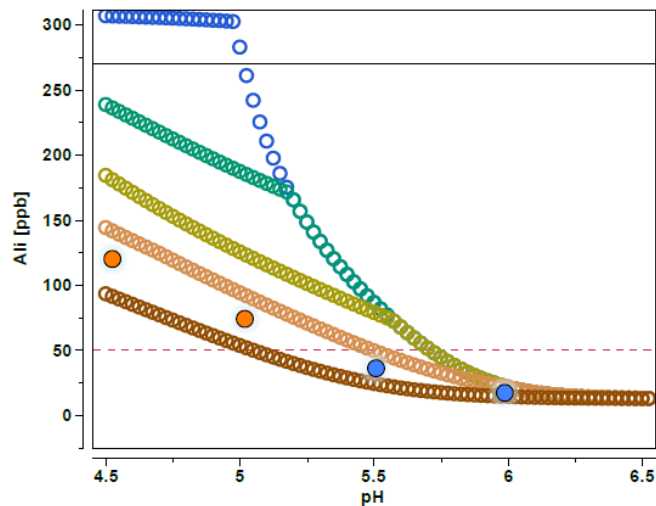
Figur 2. Hur naturlig utspädning påverkar buffertkapaciteten, basflöde till vänster och hur en episod, till exempel vårfloden påverkar buffertkapaciteten negativt till höger. (Laudon, 2000)

Utspädning leder också till att ANC minskar. Ifall de antropogena syror inte minskar i samma grad som baskatjonerna är det en indikation på antropogent tillskott. Det skulle visa sig i grafen med att de inte har minskat i proportion till varandra. (Naturvårdsverket 2001, Laudon 2000).

ANC korrelerar med alkaliniteten och detta begrepp täcker in hela skalan från aciditet till alkalinitet. Denna kvot är bra att använda för att den korrelerar med kvoten  $Ca^{2+}/Aluminium$ , eftersom effekterna på fiskens hälsa är kopplade till aluminiumet (Naturvårdsverket 2001).

Jonstyrka är ett mått som beskriver hur mycket salter det finns i vattnet. Ett annat mått som relaterar till jonstyrka är konduktivitet, vilket är vattnets elektriska ledningsförmåga. Detta ger också ett mått på antal joner/salter i vattnet men vid lägre pH med mycket vätejoner i vattnet som leder elektricitet påverkar detta mätningen genom en ökning av konduktivitet från vätejonerna (Fölster et al. 2019).

I vattendrag är förekomsten av aluminium mycket tydligt kopplad till organiskt kol. Aluminium transporteras nästan uteslutande med humus och organiskt kol i någorlunda fasta förhållanden. Mängden aluminium är nästan konstant över hela området i vattendragen. Högre halter av organiskt kol ger högre halter totalt aluminium, detta visas i figur 3. I de sura vattendragen med pH 4,5–6 i kombination med höga halter organiskt kol, som ger höga halter aluminium, uppstår problemen. Vid dessa förhållanden börjar aluminium påverka fisken på grund av att aluminium förekommer i katjonisk form.



Figur 3. skattning av totalaluminium, sträckad linje visar markant ökat dödlighet. (blå  $toc = 0,1$ , grön ( $toc = 2,4$ ) olivgrön ( $TOC = 6$ ) Orange ( $TOC = 12$ ), Brun ( $TOC = 30$ ) (Köhler et al. 2014). Orangea punkter har  $TOC 17$  och blåa punkter har  $TOC 25$  vid deras respektive  $pH$  på grafen. Punkterna visar beräknat aluminium som inte är uppbundet och riskerar att skada biota.

I detta sammanhang måste man också skilja på totalaluminium och oorganiskt aluminium. De organiska syrorna motverkar också problemen i och med att de binder upp aluminium, till organiskt bundet aluminium. Det betyder att ett vattendrag med högre TOC inte behöver vara giftigare än vattendrag med samma pH och lägre halter av TOC trots att halten totalaluminium kan vara högre. Det är den oorganiska delen aluminium som spelar roll för giftigheten. (Naturvårdsverket 2001, Köhler et al. 2014)

## 2. MATERIAL OCH METOD

Tabell 1. Översiktlig datastruktur.

<b>Dataset</b>	<b>Plats</b>	<b>Användes till</b>
Miljöövervakningsdata	Bastuån och Metbäcken, södra fjällen	Samband för beräkning av ANC i sensordata, sammanställande statistik för pCO <sub>2</sub>
Laboratoriemätningar	Vatten från Komosse, Småland	Samband TOC för beräkning i sensordata
Sensordata	Vattendrag i södra fjällen	Indata till pH-modell

Tabell 1 visar översiktligt var datan kom ifrån och vad den användes till.

### 2.1.1 Sensordatan

Sensordatan omfattar mätningar var 15:e minut från utvalda stationer i Jämtland och kommer från ett samarbete med länsstyrelsen och SLU. Mätningarna gjordes med en YSI EXO2 sensor. Totalt nio stationer undersöktes. Av dessa valdes de stationer ut som hade tydlig minskning med mer än 0,5 pH-enheter. Slutligen valdes Midhenan och Stora Härjån ut för att undersökas närmare.

### 2.1.2 Miljöövervakningsdata

Miljöövervakningsdata är omfattande vattenkemiska analyser från ackrediterat vattenlab. Data laddades ner från Dalarna, Värmland och Jämtland. Stationerna valdes ut för att de hade mindre än 0,15 ANC som medelvärde och rensades för att innehålla data från månaderna april, juli samt oktober på grund av att det är då höglödesepisoder förekommer. Miljöövervakningsdatan användes för att ta fram data och samband via linjär regression då sensorstationernas vattendrag saknar vattenkemiska analyser. Utan miljöövervakningsdatans kompletterande data hade det inte gått att göra denna studie. Av de totalt 13 vattendragen valdes Metbäcken

och Bastuån ut för vidare beräkningar eftersom de var mest representativa mot sensordatan. Parametrar som jämfördes var pH, TOC, Konduktivitet och ANC.

En svaghet med dataunderlaget är att det togs från närliggande liknande vattendrag eftersom det inte fanns vattenkemiska analyser från samma vattendrag som de med sensorer. Labbtestets vatten kommer från Småland då det ej var möjligt att få prover från vattendragen med sensormätningar när arbetet påbörjades.

## 2.2 Laboriemätningar

Utrustning och labbuppsättning i figur 4 det som användes var en In-situ aqua-troll 600, YSI exo-sond, magnetorrörare och pH-elektrod. Dessa placerades i en bägare.



Vatten från Komosse i Småland inhämtades. Detta vatten valdes för att det har en hög halt TOC och för att det inte gick att ta prover från vattendragen som sensorerna hade varit utsatta i under den tid på året då examensarbetet påbörjades. Labbundersökning gjordes för att ta fram samband mellan fDOM och TOC från mätningarna på vattnet tillsammans med data från labbets vattenkemiska analys. Labbtestet utfördes också för att undersöka hur pålitliga sensorernas pH- och konduktivetsmätningar

*Figur 4. Labbutrustning och labbuppsättning, sensorerna hängdes upp och placerades i en bägare.*

är vid så jonsvaga förhållanden. TOC:s koncentration beräknades för varje spädning för att sättas mot fDOM-mätningarna via serieutspädning av vattnet från Komosse. Tre replikat gjordes. Sensorerna hängdes upp för att kunna placeras i bägare, inställda för att mäta fDOM varje sekund. En magnetorrörare placerades under för att blanda under utspädningen och en pH-elektrod för laboriebruk placerades för att jämföra mot sensorerna. Värdet togs från pH-elektrod vid start och varje minut. Hög utspädning kan göra det svårt för pH-sensorer att mäta jonerna om de inte är tillräckligt känsliga. Det kan finnas för få joner för att pH-sensorn ska ge korrekta mätvärden. Dessutom kan vätejoner vid låga pH-värden börja påverka mätningarna. Test på 100% komossevatten följt av utspädningsserie med avjonat milli-Q-vatten på 25%, 50% och 75% gjordes. Varje koncentration undersöktes i 5 minuter.



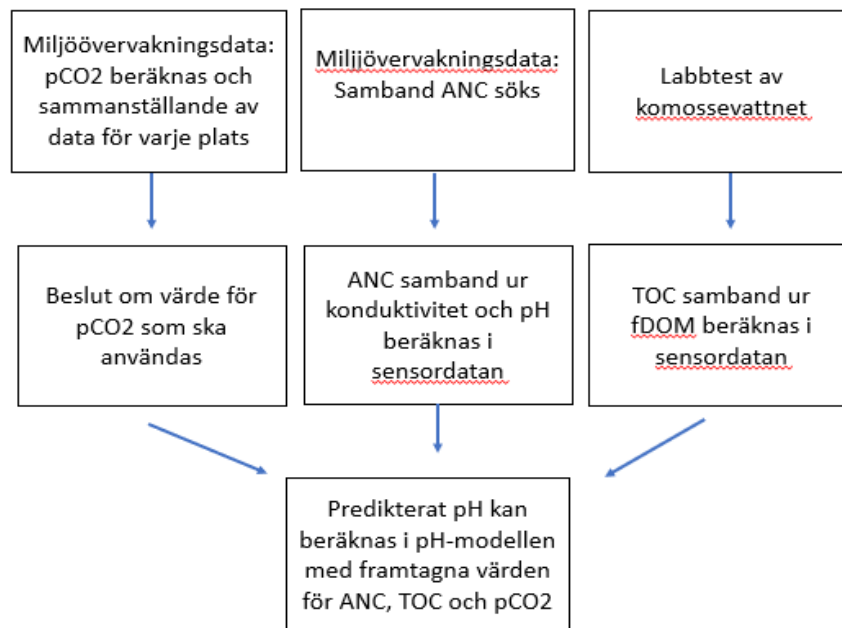
## 2.3 Metoder

### 2.3.1 pH-modell

Sambandet mellan pH, ANC, DOC och kolsyratryck beräknades med en jämvikt-kemisk modell där DOC betraktades som en triprotisk syra (Köhler 2014). Beräkningarna gjordes i ett excelprogram. Med detta program kan man beräkna sambandet mellan ANC, DOC, pH och  $pCO_2$  så att en av parametrarna kan beräknas om man har de övriga tre.

Med programmet beräknades pH ur konduktivitet och fDOM efter att först ha beräknat ANC och DOC ur dessa parametrar. ANC beräknades från miljöövervakningsdatan med linjär regression från konduktivitet och pH. Samband för TOC kommer från labbtestet. Det vattenkemiska testet från Komosse som kom från det ackrediterade vattenlabbet gav ett startvärde för TOC. Med utspädningsserien beräknades sedan en andragsgradsfunktion från de uträknade TOC-värdena för varje utspädning och uppmätta fDOM-värden. Rimliga värden på kolsyratrycket hämtades från närliggande vattendrag (Metbäcken och Bastuån). Kolsyratrycket beräknades då ur uppmätta värden på pH, ANC och TOC från miljöövervakningsdatan med hjälp av pH-modellen. 10 och 90 percentilerna av de beräknade kolsyratrycken användes sedan för beräkning av pH ur sensordata tillsammans med framtagna TOC och ANC värden i pH-modellen.

De beräknade pH-värdena jämfördes sedan med de uppmätta för att undersöka om pH-minskningarna kunde förklaras genom utspädning av ANC och förhöjda halter TOC. Arbetsprocessen beskrivs med ett flödesschema i figur 5.



Figur 5. Här beskrivs stegen i arbetet med hjälp av ett flödesschema.

## 2.4 Sensitivitetsanalys

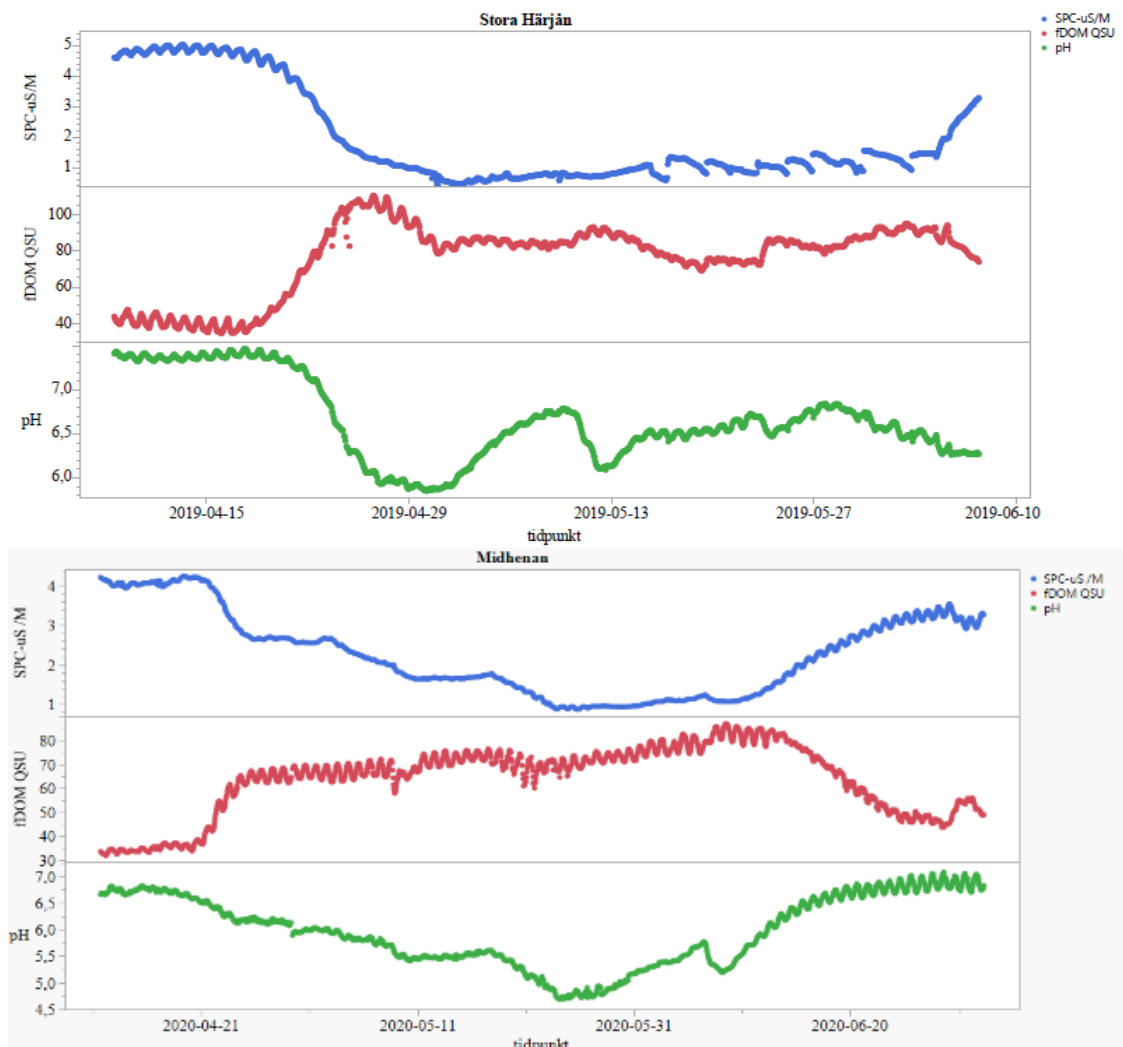
En sensitivitetsanalys gjordes där värden för den variabel som hade störst förklaringsgrad enligt en jämförelse av kvadratsummorna. Koefficienten före variabeln ändrades med subtraktion och addition av standardfelet multiplicerat med 1,96 för att få ett konfidensintervall av prediktionen. För ANC var det konduktiviteten som var den dominerande parametern och standardavvikelsen togs från den linjära regression som gjordes för att ta fram ANC från Bastuån. För TOC så var det andragsgradsfunktionen i ekvationen som var dominerande. Standardavvikelsen kommer från den andragsgradsekvation som användes när samband för TOC från fDOM togs fram (se Figur 8).

Känslighetsanalysen avser att testa betydelsen av fel i lutningen på sambandet mellan ANC och konduktivitet respektive TOC och fDOM. 1.96 standardavvikelse utgör konfidensintervallet. Genom att lägga till eller dra ifrån 1.96 standardavvikelse på lutningen vid beräkningen får man ett intervall på prediktionen av pH som beror på osäkerheten i lutningen av den parametern.

För metoden för  $p\text{CO}_2$  är det redan en form av sensitivitetsanalys eftersom kvartil 10 och 90 användes.

### 3. RESULTAT

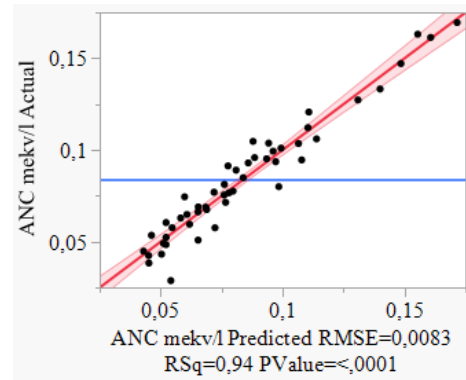
Sensordatan visade att låga pH sammanfaller med hög fDOM och låg konduktivitet, figur 6 visar ett exempel på det. I figuren kan man se hur pH (den gröna linjen) påverkas när vårfloden sätter i gång och hur utspädningen minskar konduktiviteten samt hur allt löst organiskt material som tillkommer i vattendraget ökar värdet på fDOM.



Figur 6. Hur pH (gröna linjen) i vattendraget påverkas av i detta fall vårfloden förklarad med nedgång i konduktivitet (blå linjen) och ökning av fDOM (röda linjen). Exempel från Stora Härjån och Midhenan. fDOM och konduktivitet ska försöka kvantifieras för att prediktera pH.

För att kvantifiera detta i utspädning och organiska syror behövdes ANC, TOC och pCO<sub>2</sub> tas fram för att användas i pH-modellen.

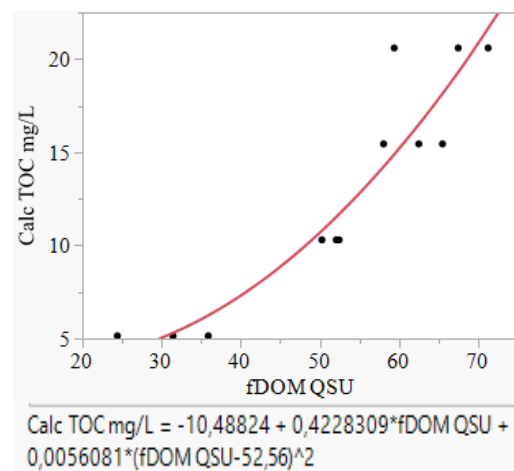
För att kunna beräkna ANC i sensorernas dataset behövde en matematisk funktion tas fram i miljöövervakningsdatan. Resultatet av den linjära regression som gjordes med miljöövervakningsdatan för beräkning av ANC resulterade i två samband från Bastuån respektive Metbäcken. Resultat av Bastuåns linjära regression går att se i figur 7. Determinationskoefficienten (r<sup>2</sup>-värdet) var för Bastuån 0,94 och Metbäcken 0,77. Lutningen, det vill säga parametern framför konduktiviteten i den matematiska formeln, ändrades till lutningen vid ett lågt uppmätt pH i Bastuån. Detta på grund av att kolsyratrycket påverkade lutningen för mycket vid högre pH-värden. Den matematiska funktionen från den linjära regressionen kunde sedan användas för att beräkna ANC i sensorernas dataset från konduktiviteten och pH.



Figur 7. Bastuåns samband för beräkning av ANC (röd linje).

I labbtestet mättes Komossevattnet. Sensorerna tog mätvärden varje sekund på fDOM. Från det vattenkemiska testet kunde TOC beräknas för de olika utspädningarna. I Figur 8 har TOC (de svarta punkterna) satts mot fDOM:s mätvärden.

Resultatet från laboriemätningarna blev en andragsgradsfunktion för att beräkna TOC ur fDOM. Andragsgradsfunktionen hade en determinationskoefficient (r<sup>2</sup> värde) på 0,84. I figur 8 kan man se formeln under grafen och andragsgradsfunktionen som den röda linjen. Andragsgradsfunktionen gjorde det möjligt att beräkna TOC, som behövs i pH-modellen, från fDOM i sensorernas dataset.

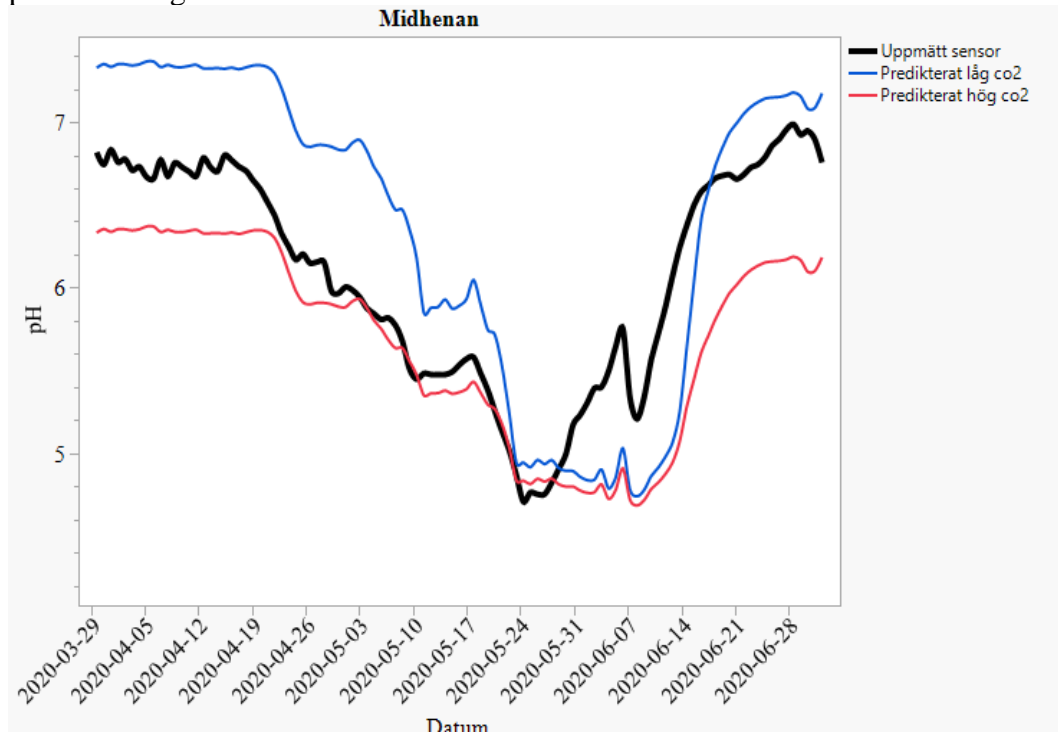


Figur 8. Resultat av laboriemätningarna, andragsgradsfunktionen visas med röd linje och är sambandet TOC ur fDOM. Samt Formeln under grafen. TOC i mg/L på X axel och fDOM:s mätvärden på y axel.

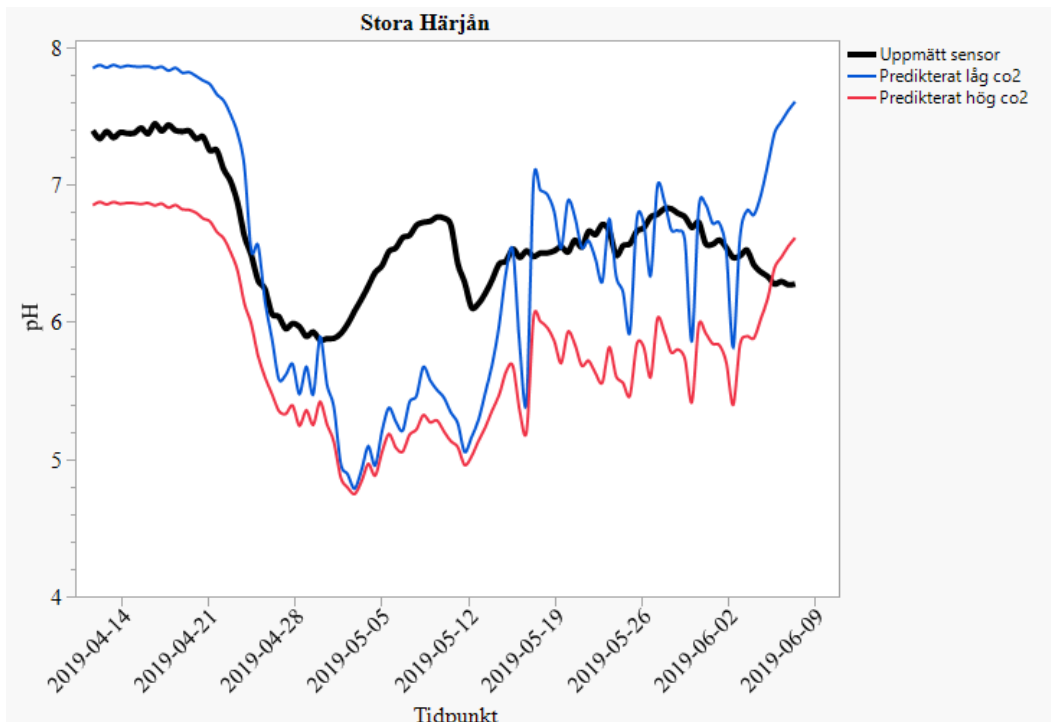
Miljöövervakningsdatan innehöll pH, TOC, och ANC vilket gjorde det möjligt att räkna fram pCO<sub>2</sub> med pH-modellen. Miljöövervakningsdatans pH, TOC,

konduktivitet, och ANC jämfördes med samma parametrar i sensordatans vattendrag för att hitta de som mest liknade varandra vilket resulterade i att Bastuån och Metbäcken valdes ut. Data från dessa vattendrag gav ett  $p\text{CO}_2$  på 0,01 (kvartil 90) och 0,001 (kvartil 10) atmosfärer. Dessa värden används sedan för beräkning av pH i pH-modellen.

De framtagna sambanden möjliggjorde att beräkning kunde göras för ANC och TOC i varje vattendrags sensordata. Resultaten av detta, tillsammans med de valda värdena på  $pCO_2$ , användes i pH-modellen för att räkna ut pH. Beräknat pH jämfördes mot uppmätt pH i vattendragen. I figur 9 och 10 presenteras resultaten av pH-beräkningarna.



Figur 9. Beräkningar för Midhenan. Uppmätt pH sensor (svart linje) jämfört med pH-modellens beräkning av pH (röd linje  $pCO_2 = 0,001$  och grön linje  $pCO_2 = 0,01$  atmosfärer). Samband ANC från Bastuån har använts i denna beräkning.



Figur 10. Beräkningar för Stora Härjån. Uppmätt pH sensor (svart linje) jämfört med pH-modellens beräkning av pH (röd linje  $pCO_2 = 0,001$  och grön linje  $pCO_2 = 0,01$  atmosfärer). Samband ANC från Bastuån har använts i denna beräkning.

Beräkningarna gav trovärdiga predikteringar av pH-nedgången men blev sämre i slutet av episoderna. Beräkningarna av pH visar att de är möjligt att separera utspädningsdelen och TOC från fDOM med metoden. Modellen klarar bäst av episoder där pH sjunker ner mot 4,5 där ingående parametrar i modellen är styrande. Om pH-nedgången och episoden orsakas av andra faktorer eller fler än ANC-nedgång och TOC-ökning så kommer den inte att prediktera så bra.

Det predikterade pH-värdet som beräknades från  $pCO_2$ , TOC och ANC visade en nedgång som någorlunda liknar uppmätt pH från sensorn i Midhenan. pH sjönk från 6,8 till 4,8 i Midhenan och från 7,4 till 6,0 i Stora Härjån. Midhenan hade lägre pH under episoden och det blev bättre prediktioner på Midhenan jämfört med Stora Härjån som hade en pH-nedgång till 6,0 där de predikterade pH-värdena var ganska avvikande under episoden.

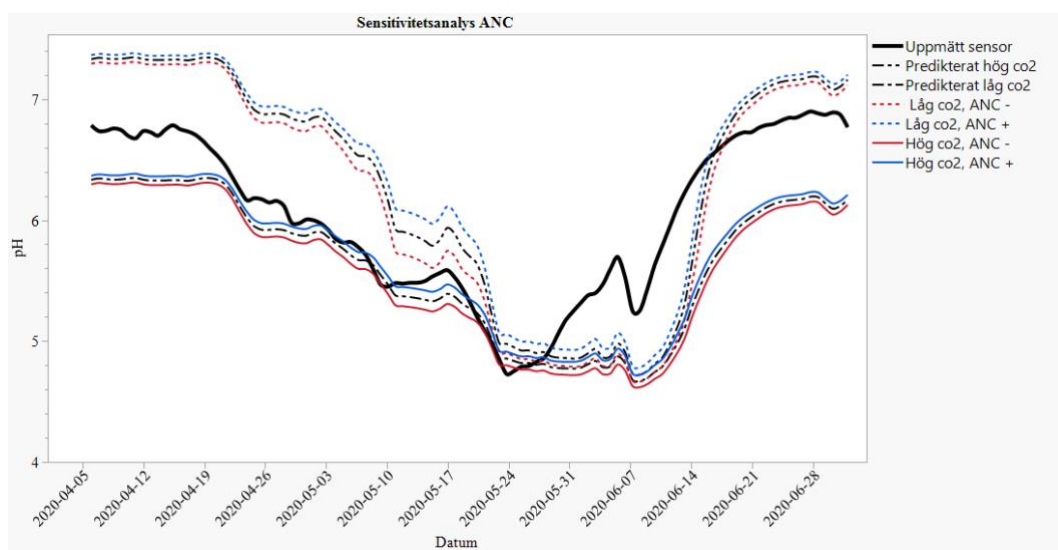
Efter pH-nedgången blev det en annan styrande faktor i vattendragen. Denna faktor kom fram efter nedgången och gjorde att pH stannade vid 6,0 till 6,5 i Stora Härjån vilket gjorde att modellen inte fungerade så bra. Samma fenomen kunde även ses i Midhenans graf efter pH-nedgången. När episoden var över och pH var på väg upp till värdet innan episoden predikterade modellen bra värden för Midhenan. Dock var Stora Härjåns predikterade pH-värden efter episoden fortfarande missvisande; modellerat pH ökade medan uppmätt pH inte gjorde det.

Stora Härjån började återhämta sig, ANC ökade och TOC minskade men uppmätt pH rörde sig inte uppåt. Detta tyder på att det fanns en annan styrande faktor i Stora Härjån som inte ingår i modellen, vilken gjorde att uppmätt pH inte steg när prediktionerna för pH baserat på TOC, ANC och pCO<sub>2</sub> gjorde det.

Det fanns en misstanke om att sensorerna inte var tillräckligt känsliga och kunde ha problem med att mäta konduktivitet och pH vid höga utspädningsnivåer av joner samt att höga halter av vätejoner vid låga pH skulle påverka mätningarna. Därför mättes pH även med en elektrod för laboratoriebruk för att jämföra mot sensorernas pH-elektrod. Detta visade sig inte vara ett problem och sensorernas funktionalitet var god. Sensorernas resultat var likvärdiga med labbelektrodens och gav stabila mätningar snabbt.

### 3.1 Sensitivitetsanalys

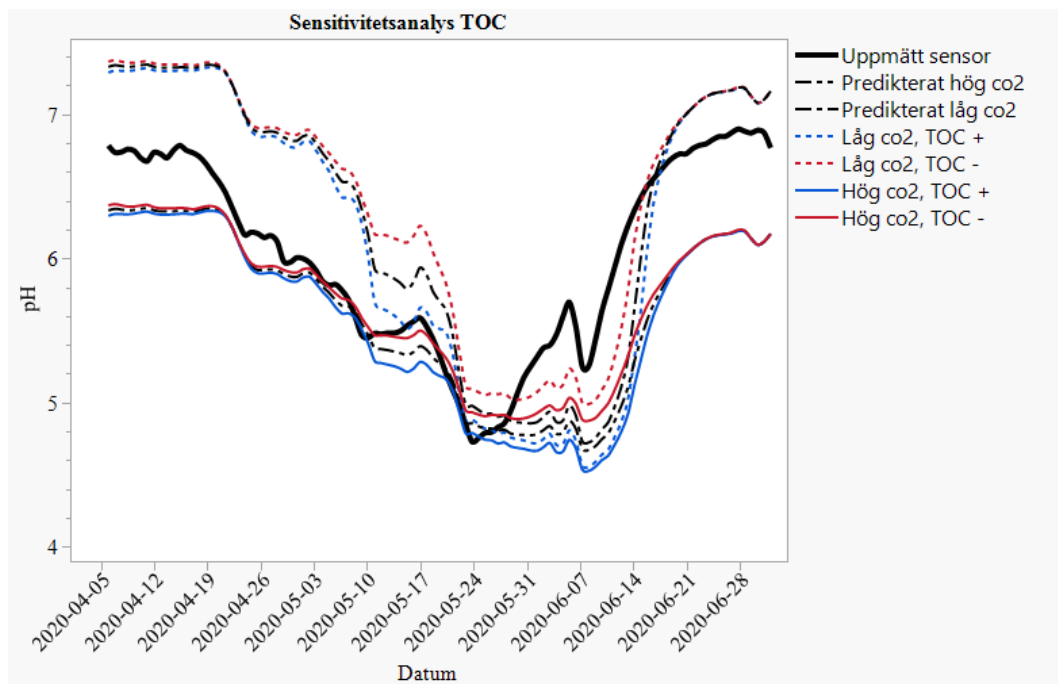
Sensitivitetsanalysen visar betydelsen av osäkerheter i lutningen på sambandet mellan ANC och konduktivitet respektive TOC och fDOM. Det resulterande intervallet av osäkerhet i pH-prediktionerna går att se i figur 11 och 12. De valda värdena för pCO<sub>2</sub> är redan som en sensitivitetsanalys eftersom kvartil 10 och 90 används av pCO<sub>2</sub>. Påverkan av pCO<sub>2</sub> går att se tydligast innan pH-nedgången. pCO<sub>2</sub> är en viktig variabel runt pH 7, vilket går att se i både figur 11 och 12. Vidare minskar felet när pH går ner, på grund av att TOC och ANC:s ändrade värden under surstöten blir mer styrande för modellens pH-predikteringar.



Figur 11. Sensitivitetsanalys av Bastuåns samband för ANC, beräknat pH ändrat ANC +/- standardavvikelsen är de färgade linjerna (röd linje pCO<sub>2</sub> = 0,001 och blå linje pCO<sub>2</sub> = 0,01



atmosfärer). Svarta linjen är uppmätt pH och den svarta streckade linjen är beräknat pH från pH-modellen.



Figur 12. Sensitivitetsanalys av andragsgradsfunktionen för TOC presenterat med predikterat pH från Bastuån, beräknat pH med ändrad TOC +/- standardavvikelsen är de färgade linjerna (röd linje  $pCO_2 = 0,001$  och blå linje  $pCO_2 = 0,01$  atmosfärer). Svarta linjen är uppmätt pH och den svarta streckade linjen är beräknat pH från pH-modellen.

## 4. DISKUSSION

Sensordata visade att pH-minskningarna under högflöden sammanfaller med låg konduktivitet och hög TOC. Låg konduktivitet är en indikation på utspädning, vilket är en av flera faktorer som kan förklara försurningsepisoderna. Erlandsson 2010 undersökte 258 försurningsepisoder och fann att 58% berodde på utspädning. Laudon 2000 har också gjort en studie med en modell för att förklara pH-minskningar där bland annat ANC och TOC är ingående data. I detta arbete användes dock konduktivitet som en proxy för ANC. (Laudon 2000, Erlandsson 2010).

Vi visade att det är möjligt att beräkna pH ur konduktivitet och fDOM under antagande att TOC:s kvalitet är konstant och att ANC späds ut via naturlig utspädning. Osäkerheten blir dock stor när man inte kompletterar med provtagning samtidigt som sensormätningarna i samma vattendrag.

För de två episoderna var det uppmätta pH högre än det modellerade. Det kan bero på att sulfathalten var lägre under episoden jämfört med samma utspädning av baskatjoner. Detta avspeglar att försurningen har minskat så att en del av sulfaten kommer från tidigare perioder med hög deposition. Sulfatet som har lagrats i marken frigörs långsamt (Erlandsson et al. 2010).

En annan orsak är att TOC:s kvalitet förändras över tiden i vattendragen. Det kan bero på flera orsaker men framför allt på hur blött det är, det vill säga hur mycket nederbörd som kommit eller snö som fallit under vintern. Till det kan man tillägga att vilken väg vattnet tar i marken spelar roll, om det kommer från djupa markskikt eller ytliga. Graden av biologisk aktivitet som pågår under denna period påverkar också. Alla ovanstående faktorer påverkas också av temperaturen. Det faktum att detta arbete inte har någon avancerad metod för att inkludera dessa faktorer bidrar till osäkerheter i pH-prediktionerna. (Köhler et al. 2009, Strohmeier et al. 2013).

En slutsats av framtagna pH-prediktioner är att de visar att surstötarna troligen är naturliga men att det skulle behövas labbprover i vattendraget tillsammans med sensordata. Helst före samt vid ett par tillfällen under episoden.

Vi har visat att det var möjligt att använda sensordata för att skilja på naturlig och antropogen försurning. Om man tittar på alla vattendrag (det finns sju till som inte presenteras i denna text) så visar avvikelser i predikterat pH snarare att det pågår återhämtning från försurning i vattendragen. Det faktum att det inte var så stora pH-nedgångar i de flesta vattendrag tyder på att försurningsproblemen inte är så omfattande.

Sensorer kan hjälpa oss på flera sätt. Det finns en risk att tolka naturliga surstötter som försurningsskador idag. Om man exempelvis upptäcker att fisken försvunnit från en plats så kanske man vill kalka för att det vanligtvis finns rikligt med fisk på denna plats. Då riskerar man att kalka för fiske i stället för att kalka mot försurningsskador som uppstår med antropogen påverkan. Man bör ha detta i beaktning så att man inte kalkar i onödan, i alla fall med de pengar som är avsedda för att motverka antropogena försurningsskador. Sensorer som hjälp för bedömning tillsammans med labbanalyser av joner och TOC kan hjälpa oss att undvika att felklassificera vattendrag som försurade (Fölster et al. 2014).

En svaghet med valda värden för  $p\text{CO}_2$  är att percentilerna 90 och 10 som användes från sammanställd statistik gav stora skillnader i uträkningarna. Resultaten visade att  $p\text{CO}_2$  påverkade pH-prediktionerna mycket runt pH 7. Här finns utrymme för förbättring. Komossevattnet var inte heller optimalt men tidpunkten för arbetet gjorde att detta valdes som bästa möjliga alternativ. Det hade varit bättre med vatten och vattenkemiska analyser från sensorstationernas vattendrag för labbtestet. Detsamma gäller för miljöövervakningsdatan. Om det hade varit möjligt hade resultaten blivit säkrare samt att arbetssättet hade blivit mer logiskt.

Som summering är sensorer ett bra komplement till vanlig provtagning. Med sensorernas hjälp blir det enklare att bedöma om vattendragen håller sig inom de naturliga variationerna eftersom man kan mäta hela pH-förloppet, något som inte är möjligt med vanlig provtagning. fDOM och konduktivitetssensorn ger möjlighet att dela upp pH-förändringen i utspädning av ANC och ökning av TOC. Dock så är resultaten av det osäkra. Man bör ta vattenprover före eller under flödestoppen alternativt ha långa tidsserier av miljöövervakningsdata.

Sensorerna gör det också möjligt att uppskatta om det finns risk för höga halter oorganiskt aluminium, vilket i så fall behöver undersökas. Sammantaget kan vi sköta sötvattensystem bättre och bevara de naturliga processerna som pågår med hjälp av ökad förståelse och den kunskap som sensorerna ger oss.

## Referenser

- Antonio B.S.Poléo. (1995). Aluminium polymerization — a mechanism of acute toxicity of aqueous aluminium to fish. *Aquatic Toxicology*. Volume 31, Issue 4, Pages 347-356.1995. [https://doi.org/10.1016/0166-445X\(94\)00083-3](https://doi.org/10.1016/0166-445X(94)00083-3)
- Erlandsson, M. Hjalmar Laudon, Jens Fölster, (2010). Spatiotemporal patterns of drivers of episodic acidification in Swedish streams and their relationships to hydrometeorological factors, *Science of The Total Environment*, Volume 408, Issue 20, 2010, Pages 4633-4643, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.010>.  
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969710006005>)
- Fölster, Jens, Lannergård, Emma, Valley, Stephan och Olshammar, Mikael. (2019). *Sensorer för vattenkvalitet i miljöövervakning av vattendrag av vattendrag*. Diarienummer havs och vattenmyndigheten 2717-2016. Uppsala: SLU, institutionen för vatten och miljö. <https://www.richwaters.se/sensorer-for-vattenkvalitet-i-miljoovervakning-av-vattendrag/>
- Fölster, J., S. Valinia, L. Sandin, and M.N. Futter. 2014. "För var dag blir det bättre men bra lär det aldrig bli". Försurning i sjöar och vattendrag 2014. Uppsala: SLU, Vatten och miljö: Rapport 2014:20 <https://pub.epsilon.slu.se/11943/>
- Havs och vattenmyndigheten (2020). *Målvattendragsundersökningen 2010–2016*. Rapport 2020:29. Göteborg. Havs och vattenmyndigheten elektroniskt tryck endast. <https://www.havochvatten.se/download/18.7d45de5c174e8f2dabed757c/1602576565960/rapport-malvattendragsundersakningen-2010-2016.pdf>
- Köhler, S. & Buffam, I., Seibert, J., Bishop, K., & Laudon, H. (2009). Dynamics of stream water TOC concentrations in a boreal headwater catchment: Controlling factors and implications for climate scenarios. *Journal of Hydrology*. 373. 44-56. 10.1016/j.jhydrol.2009.04.012. [https://www.researchgate.net/publication/200505586\\_Dynamics\\_of\\_stream\\_water\\_TOC\\_concentrations\\_in\\_a\\_boreal\\_headwater\\_catchment\\_Controlling\\_factors\\_and\\_implications\\_for\\_climate\\_scenarios](https://www.researchgate.net/publication/200505586_Dynamics_of_stream_water_TOC_concentrations_in_a_boreal_headwater_catchment_Controlling_factors_and_implications_for_climate_scenarios)
- Köhler, S. (2014). *pH beräkningar för ytvatten – slumpvisa och systematiska fel av olika pH modeller*. Rapport 2014:14. Uppsala: Inst. för vatten och miljö, SLU. <https://pub.epsilon.slu.se/12510/>
- Köhler, S., Andrén, C. (2014). *Analys och riskbedömning för kemiska variabler som styr oorganiskt aluminium i ytvatten*. Uppsala, Sverige: nl,nj -institutionen för vatten och miljö Sveriges lantbruksuniversitet. Rapport / Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för vatten och miljö; 2014:13. <https://pub.epsilon.slu.se/11431/>

- Laudon, H., Bishop, K. (2002). *The Rapid and Extensive Recovery from Episodic Acidification in Northern Sweden Due to Declines in SO<sub>2</sub>- Deposition*. Geophysical Research Letters - GEOPHYS RES LETT. 29. 10.1029/2001GL014211.  
[http://slunik.slu.se/kursfiler/MX0096/40070.1112/LaudonBishop\\_2002.pdf](http://slunik.slu.se/kursfiler/MX0096/40070.1112/LaudonBishop_2002.pdf)
- Laudon, H. (2000). *Separating natural acidity from anthropogenic acidification in the spring flood of northern Sweden*. Diss. (sammanfattning/summary) Uppsala: Sveriges lantbruksuniv., Acta Universitatis Agriculturae Sueciae. Silvestria, 1401–6230; 160 ISBN 91-576-5894-3 [Doktorsavhandling]  
<https://pub.epsilon.slu.se/11191/>
- Naturvårdsverket (2001). *Naturligt sura och försurade vatten i Norrland*. (Rapport 5144). Trelleborg: Naturvårdsverket förlag.  
[https://www.researchgate.net/publication/268411922\\_Naturligt\\_sura\\_och\\_forsurade\\_vatten\\_i\\_Norrland](https://www.researchgate.net/publication/268411922_Naturligt_sura_och_forsurade_vatten_i_Norrland) .
- Naturvårdsverket (2002). *Episodförurning i norrbotten*. (Rapportserie 2002 nr 2). Luleå: länsstyrelsen tryckeri. <http://naturvardsverket.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A763746&dswid=4339>
- Sobek, S. (2005). *Carbon Dioxide Supersaturation in Lakes – Causes, Consequences and Sensitivity to Climate Change* (PhD dissertation, Acta Universitatis Upsaliensis). <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:uu:diva-5920>
- Strohmeier, S., Knorr, K.-H., Reichert, M., Frei, S., Fleckenstein, J. H., Peiffer, S., and Matzner, E. (2013). *Concentrations and fluxes of dissolved organic carbon in runoff from a forested catchment: insights from high frequency measurements*, Biogeosciences, 10, 905–916, <https://doi.org/10.5194/bg-10-905-2013>

## 5. Tack

Så mycket Jens, en riktig kämpe!

Och vännerna i exarbetesrummet som stått ut med mitt gormande under arbetes gång.

## Publicering och arkivering

Godkända självständiga arbeten (examensarbeten) vid SLU publiceras elektroniskt. Som student äger du upphovsrätten till ditt arbete och behöver godkänna publiceringen. Om du kryssar i **JA**, så kommer fulltexten (pdf-filen) och metadata bli synliga och sökbara på internet. Om du kryssar i **NEJ**, kommer endast metadata och sammanfattning bli synliga och sökbara. Även om du inte publicerar fulltexten kommer den arkiveras digitalt. Om fler än en person har skrivit arbetet gäller krysset för samtliga författare. Läs om SLU:s publiceringsavtal här:

- <https://www.slu.se/site/bibliotek/publicera-och-analysera/registrera-och-publicera/avtal-for-publicering/>.

JA, jag/vi ger härmed min/vår tillåtelse till att föreliggande arbete publiceras enligt SLU:s avtal om överlåtelse av rätt att publicera verk.

NEJ, jag/vi ger inte min/vår tillåtelse att publicera fulltexten av föreliggande arbete. Arbetet laddas dock upp för arkivering och metadata och sammanfattning blir synliga och sökbara.