

2b:1

Allmän vattenkemi i rinnande vatten inom IKEU-projektet – status, typvis jämförelser och trender

FÖRFATTARE

Jens Fölster, IMA, Institutionen för vatten och miljö, Sveriges lantbruksuniversitet

2b:1

Allmän vattenkemi i rinnande vatten inom IKEU-projektet – status, typvis jämförelser och trender

FÖRFATTARE

Jens Fölster, IMA, Institutionen för vatten och miljö, Sveriges lantbruksuniversitet

INNEHÅLL

Sammanfattning 425

Inledning 425

Material och metoder 425

Karaktäristiska halter 426

Ger förtätad provtagning en annan bild av surhetens variation? 426

Trender 431

Förändring i kalkpåverkan 432

Förändring i antal pH-värden under 5,6 432

Längre tidsserier ger fördjupad kunskap 433

Försurningsbedömning 434

Okalkade vatten 434

Kalkade vatten 434

Referenser 436

SAMMANFATTNING

- Följande rapport omfattar allmänkemiska parametrar i vattendrag inom IKEU-programmet. Programmet omfattar 22 kalkade vattendrag och 19 referenser varav 11 klassades som sura. Tidsseriernas längd varierar mellan 17 och 1 år.
- I hälften av de kalkade vattendragen underskred pH-värdet kalkningsmålet vid något tillfälle under perioden 2004–2006. Fyra av de kalkade vattendragen betraktades som överkalkade.
- Provtagningen gjordes månadsvis, men i ett urval av stationerna kompletterades den månadsvisa provtagningen med veckovis provtagning under höglödesperioder för att upptäcka eventuella sura episoder. Resultaten visade att det bara var i en del av vattendragen som den veckovisa provtagningen gav nämnvärt lägre pH-värden jämfört med den månadsvisa provtagningen.
- Sulfathalterna minskade i samtliga vattendrag. Detta bidrog till generell ökande trender i ANC. Eftersom trenderna i ANC ofta var betydligt större än sulfattrenderna drogs slutsatsen att den naturliga variationen har lika stor betydelse som sulfathalterna för surhetsstillståndet.
- TOC-halterna visade tendenser till minskande trender i vattendragen under perioden 1998–2006, men få förändringar var signifikanta.
- Trender i kvoten mellan ickemarint kalcium och magnesium indikerade en tendens till minskande kalkningspåverkan i de kalkade vattendragen.
- Fem av nio sura referenserna var försurade enligt MAGIC-modellering eller bedömning med MAGIC-bibliotek.
- Av de kalkade vattendragen bedömdes endast tre som entydigt försurade och tolv bedömdes som entydigt icke försurade. Resultaten ska dock ses som preliminära eftersom det hittills saknats tillförlitliga referenser för korrigering av kalkpåverkan.
- Inget samband mellan kalkningspåverkan och totalfosforhalt kunde påvisas. Däremot fanns tendenser till negativ korrelation mellan sulfathalt och kalkpåverkan i fem kalkade vattendrag.

INLEDNING

IKEU-programmet startade 1989 och omfattade då bara 7 kalkade vattendrag. Med tiden har programmet successivt utökats. Syftet med programmet var att genomföra en integrerad övervakning av sjöar och vattendrag som motsvarade den ordinarie kalkningsverksamheten. Eftersom programmet startade efter att kalkningen byggts ut, finns sällan data från tiden

före kalkningen. Det går därför inte att direkt studera effekterna av kalkningen. Programmet kompletterades därför 1998 med okalkade referenser. Kalkningens effekter studeras därmed indirekt genom att jämföra de kalkade vattnen med sura och neutrala referenser. Den senaste utökningen gjordes 2005–2006 och idag omfattar programmet 41 vattendrag med åtminstone månadsvisa provtagningar av vattenkemi. Av dessa är 22 kalkade och 19 referenser. I fyra av de kalkade vattendragen har kalkningen avslutats. 2005 utökades programmet även med 26 slumpvis utvalda kalkade vattendrag som endast provtas kemiskt 4 ggr per år med syftet att ge en mer representativ bild av vattenkemin i kalkade vattendrag.

Denna rapport, som är ett underlag till utvärderingen av IKEU-programmet, beskriver vattenkemin i IKEU-vattendragen inom basprogrammet med betoning på surhetsrelaterade parametrar. Det extensiva delprogrammet behandlas inte. Rapporten omfattar en allmän beskrivning av halter, trender och till viss del även inbördes relation mellan parametrar. Bedömningar av försurningspåverkan gjordes enligt Naturvårdsvektets riktlinjer. Metaller omfattas inte av denna delrapport utan redovisas i en separat rapport.

MATERIAL OCH METODER

Studien omfattar data från 41 vattendrag i IKEU:s basprogram varav 19 är referenser. Referenserna delades in i 11 sura och 8 neutrala referenser. Som sura betecknas de som hade ett min-pH (minimum värde av pH) < 5,6 eller ett median-pH < 6,5 under perioden 2004–2006. Tidsseriernas längd varierar betydligt. De längsta tidsserierna startade 1990, men de flesta tillkom 1997. Ett mindre antal tillkom 2006. Vattendragen provtas i regel månadsvis. I en del av vattendragen har det periodvis skett en förtätad provtagning med veckovisa prover under höglödessäsonger. För att jämförelsen mellan stationerna ska bli rättvis har bara den månadsvisa provtagningen tagits med. Betydelsen av den veckovisa provtagningen behandlas i ett särskilt avsnitt.

Av de nytillkomna stationerna finns i vissa fall äldre data utanför programmet. Ofta saknas många parametrar, eller så har provtagningsfrekvensen varit oregelbunden och dessa data har inte använts i denna utvärdering.

För trendanalysen begränsades materialet till tidsperioden 1998–2006 för att få ett enhetligt material med så många stationer som möjligt. Tidsserierna utvärderades med ickeparametriska metoder. Lutningen beräknades som Theils lutning (Helsel och Hirsch, 1992) och statistisk signifikans beräknades med Seasonal-Kendall (Loftis, 1991).

Försurningsbedömningar av vattendragen är gjorda enligt Naturvårdsverkets riktlinjer (Naturvårdsverket 2007b). Samtliga vattendrag bedömdes med MAGIC-bibliotek utifrån mediankemin för 2004–2006. För sex av de sura referenserna finns även MAGIC-modelleringar gjorda. Samtliga försurningsbedömningar är uppskattade för 2005. MAGIC-modellerna är kalibrerad med flödesvägt medelvärde för 2000. För de kalkade vattendragen korrigerades vattenkemin för kalkningspåverkan med kvoten av ickemarint kalcium och magnesium (Ca^*/Mg^*). Referensvärde för Ca^*/Mg^* hämtades från de tre närmsta jonsvaga sjöarna i sjöinventeringen 2005 som var opåverkade av kalkning (Wilander och Fölster, 2007). En separat bedömning är gjord utifrån varje referens, vilket ger en uppskattning av osäkerheten i bedömningen. Med en pH-förändring på 0,4 enheter eller mer jämfört med det förindustriella tillståndet enligt MAGIC-modellen, klassas vattendraget som försurat.

KARAKTÄRISTISKA HALTER

Genomsnittliga halter och fördelningar av vattenkemin i vattendrag för perioden 1995–1999 finns presenterat på IKEU:s hemsida. Nedan följer en mer kortfattad sammanställning av data för perioden 2004–2006 (Tabell 1). För en del nytilkomna stationer finns bara data från 2006.

De okalkade referenserna omfattar en surhetsgradient med median-pH från 4,93 i Laxbäcken till 7,38 i Gnyltån. De flesta sura referenser hade ett min-pH under 5, men Ö. Häggingeån, Härån, Tangån och Sörjabäcken var mindre sura. De suraste vattendragen var Laxbäcken och Lillån-Bosgårdsån som hade median-pH under 5. De högsta medianvärdena återfanns i de neutrala referenserna, Stråfulan och Gnyltån med värden på 7,16 och 7,38. Detta var högre än något av de kalkade vattendragen.

De kalkade vattendragen hade median-pH mellan 6,34 och 6,96. I ett flertal vattendrag förekom pH-värden under 6 och i Enån till och med ett värde under 5. I hälften av vattendragen underskred pH-värdet kalkningsmålet vid något tillfälle under perioden 2004–2006. Det vattenkemiska kalkningsmålet för pH-värde var $\text{pH} > 6$ med undantag för Enån som hade kalkningsmålet $\text{pH} > 5,6$.

För att undvika oönskade effekter av kalkningen bör alkaliniteten ligga under 0,25 mekv/l (Persson m fl., 2007). Hästgångsån, Ljungån, Ströhultsån och Djurvasslan hade medianhalter av alkalinitet över detta värde och kan betraktas som överkalkade.

Fem av de sura referenserna hade aciditet, här uttryckt som negativ alkalinitet, i medianvärdet. Bland de neutrala referenserna sticker Gnyltån ut med en

median-alkalinitet på 0,734. De kalkade vattendragen hade median-alkaliniteter mellan 0,068 och 0,304, men enstaka negativa alkaliniteter förekom i Enån och Skuggälven samt i Hammarbäcken där kalkningen avslutats. Negativa värden på ANC förekom bara i Lillån-Bosgårdsån.

De sura referenserna var relativt färgade av organiskt material med dominerande höga absorbanser (AbsF_{420}) och höga TOC-halter. De neutrala referenserna hade betydligt klarare vatten. Även de kalkade vattnen var förhållandevis färgade. Inget av vattendragen var obetydligt eller svagt färgat enligt klassningen i Bedömningsgrunder från 1999 ($\text{AbsF}_{420} < 0,05$). Alla kalkade vattendrag utom ett var betydligt färgat eller starkt färgat ($\text{AbsF}_{420} > 0,12$).

De lägsta halterna av Ca, Mg och SO_4 återfanns i den sura referensen Tangån, 0,027, 0,08, respektive 0,022 mekv/l (Tabell 2). De högsta halterna av samma ämnen återfanns i den neutrala referensen Gnyltån, 0,753, 0,255 respektive 0,256 mekv/l. Ejgstån hade den högsta kloridhalten, 0,495 mekv/l.

De flesta vattendragen hade låga medianhalter av Tot-P enligt klassningen i Bedömningsgrunder 1999 ($< 12,5 \mu\text{g/l}$). Höga halter av Tot-P ($> 25 \mu\text{g/l}$) återfanns i två neutrala referenser och två kalkade vattendrag. I dessa fyra vattendrag, Ejgstån, Hörlingeån, Ströhultsån och Rökeån var även nitrathalterna höga vilket tyder på påverkan från jordbruk.

Ger förtätad provtagning en annan bild av surhetens variation?

Vattenkemin i små vattendrag är ofta variabel och den månadsvisa provtagningen räcker ofta inte till för att fånga in förhållanden under extrema höglödessituationer. Den förtätade provtagningen under höglödessäsonger i ett urval av stationer syftar till att fånga en större del av variationen. Man kan då förvänta sig att en sådan provtagning ger lägre minimumvärden av pH. En jämförelse av minimumvärden för 2004–2006 av pH beräknat med den förtätade provtagningen inkluderat och värden baserade endast på de månadsvisa värdena som presenteras i tabell 1, visar att det endast var i de sura referenserna Tangån och Sörjabäcken som den förtätade provtagningen gav betydande skillnader i minimum pH (figur 1).

För enskilda år kan dock den förtätade provtagningen ge värdefull information i fler vattendrag. I tre sura referenser och tre kalkade vatten finns förtätad provtagning sedan 2000 och i ett par fall sedan 1998. I de sura referenserna Härån och Sörjabäcken samt i den kalkade Skuggälven gav den förtätade provtagningen årsvisa pH-min som var mer än 0,4 enheter lägre jämfört med den månadsvisa provtagningen (figurer 2 och 3). I Skuggälven var t ex lägsta pH

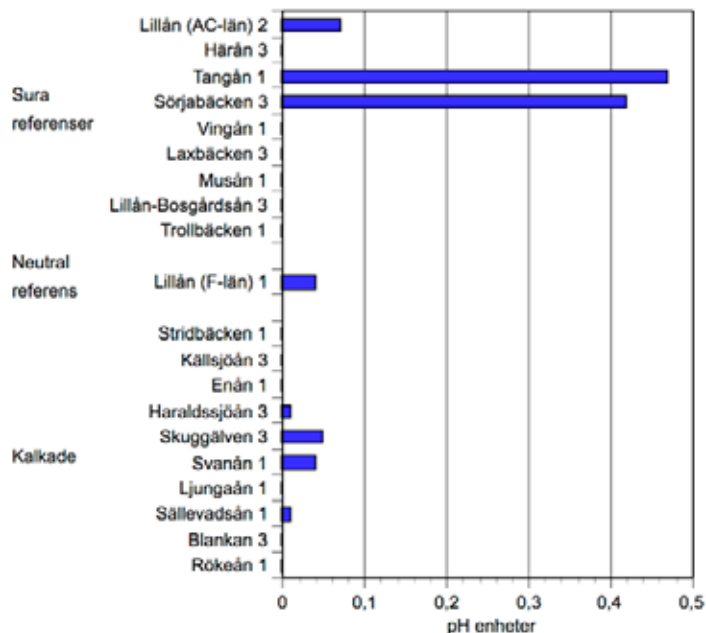
TABELL 1. Median- och minimumvärden av surhetsrelaterad vattenkemi i IKEU-vattendrag för perioden 2004-2006
Stationer markerade med "*" har endast data från 2006. "+" anger att AbsF420 beräknats som färgtal/500. Sura referenser har pH medel < 6,5 eller pH min < 5,6. Stationerna är ordnade från norr till söder inom varje grupp.

	Namn	pH		Alk./Acid.		ANC		AbsF420		TOC	
		Median	Min	Median	Min	Median	Min	Median	Max	Median	Max
Sura referenser	Lillån (AC-län)	5,33	4,42	-0,014	-0,110	0,149	0,068	0,37	0,70	18,5	34,0
	Ö Häggingån*+	6,50	5,20	0,088	0,001	0,170	0,068	0,14	0,48	7,5	27,5
	Härån	6,76	5,36	0,193	-0,017	0,274	0,124	0,17	0,45	7,6	21,0
	Havssvalgsbäcken*+	5,05	4,50	-0,028	-0,073	0,099	0,019	0,39	0,48	19,1	28,2
	Tangån*	6,08	5,35	0,011	-0,008	0,022	0,009	0,02	0,08	1,5	3,7
	Sörjabäcken	6,41	5,64	0,068	0,004	0,176	0,116	0,27	0,39	12,5	19,7
	Vingån, Vingång	5,18	4,45	-0,020	-0,105	0,093	0,048	0,38	0,60	16,1	27,9
	Laxbäcken	4,93	4,22	-0,033	-0,089	0,098	0,039	0,39	0,68	16,5	29,1
	Musån*	5,90	4,66	0,026	-0,046	0,142	0,077	0,46	0,71	17,2	23,3
	Lillån-Bosgårdsån	4,95	4,35	-0,036	-0,081	0,069	-0,038	0,41	0,71	14,6	26,4
	Trollbäcken	6,17	4,62	0,025	-0,046	0,113	0,016	0,23	0,48	9,7	18,4
Neutrale referenser	Bastuån	6,71	5,86	0,068	0,008	0,097	0,048	0,05	0,21	2,6	9,4
	Hornsjöbäcken	6,96	6,57	0,179	0,102	0,240	0,171	0,12	0,20	6,4	9,8
	Stråfulan	7,16	6,53	0,244	0,041	0,271	0,092	0,08	0,21	4,4	10,0
	Ejgstån	6,90	6,41	0,286	0,113	0,414	0,216	0,24	0,35	12,2	17,3
	Gnyltån	7,38	6,85	0,734	0,351	0,770	0,437	0,11	0,53	5,1	23,7
	Lillån (F-län)*	6,92	6,09	0,232	0,034	0,353	0,159	0,19	0,29	11,6	19,8
	Morån	6,58	6,15	0,162	0,070	0,322	0,228	0,29	0,51	14,8	23,9
	Hörlingeån	6,72	5,61	0,189	0,018	0,377	0,172	0,52	1,01	20,1	38,1
Kalkade	Storselsån	6,85	6,13	0,151	0,059	0,250	0,168	0,23	0,27	10,6	13,6
	Stridbäcken	6,68	5,82	0,104	0,019	0,185	0,090	0,20	0,39	10,2	23,7
	Arån Arålund	6,81	6,15	0,101	0,033	0,123	0,078	0,06	0,18	3,2	10,5
	Ådalsån	6,81	6,28	0,186	0,047	0,321	0,201	0,36	0,72	15,1	28,0
	Källsjöån	6,75	6,17	0,125	0,044	0,263	0,197	0,30	0,46	14,3	21,0
	Enångersån	6,95	6,43	0,175	0,056	0,251	0,187	0,13	0,37	7,7	17,6
	Enån*	6,34	4,98	0,068	-0,024	0,180	0,079	0,30	0,40	14,3	22,2
	Haraldssjöån	6,39	5,86	0,099	0,039	0,183	0,120	0,23	0,31	10,7	13,8
	Skuggälven	6,79	5,13	0,121	-0,010	0,182	0,046	0,14	0,32	8,2	16,2
	Svanån*	6,82	6,04	0,221	0,053	0,358	0,181	0,42	0,70	16,0	31,2
	Hästgångsån	6,86	6,39	0,304	0,107	0,441	0,210	0,27	0,57	13,4	25,0
	Ljungaån*	6,94	6,26	0,272	0,058	0,369	0,180	0,25	0,50	11,2	22,1
	Sällevadsån*	6,96	6,28	0,155	0,059	0,276	0,201	0,21	0,46	12,5	18,6
	Hovgårdsån	6,68	5,84	0,148	0,027	0,205	0,044	0,14	0,31	7,3	14,2
	Lillån	6,62	5,70	0,191	0,016	0,271	0,053	0,18	0,44	8,1	20,0
	Blankan	6,53	5,44	0,077	0,000	0,195	0,020	0,33	0,87	12,3	25,8
	Strönhultsån	6,82	5,91	0,264	0,044	0,444	0,242	0,48	1,10	19,2	30,9
	Rökeån	6,68	5,48	0,189	-0,001	0,325	0,178	0,36	0,85	14,1	30,4
Kalkavslut	Djurvasslan+	6,9	6,1	0,32	0,033	0,436	0,152	0,16	0,4	7,6	22,7
	Hammarbäcken+	6,8	5,3	0,11	-0,006	0,226	0,113	0,2	0,5	11,8	28,4
	Örvalsbäcken 4241*+	6,4	5,8	0,07	0,018	0,231	0,167	0,36	0,44	17,2	20,7
	Örvalsbäcken 4250*+	6,9	6,2	0,11	0,033	0,232	0,145	0,27	0,32	14,3	17,3

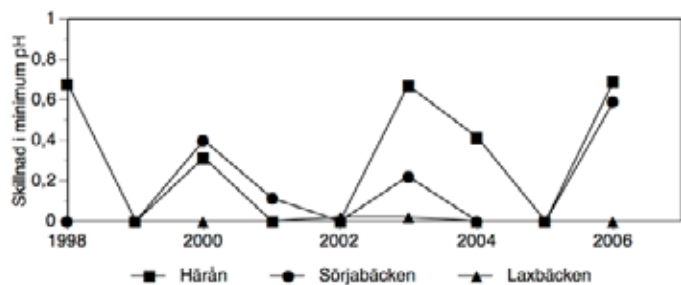
TABELL 2. Medianvärden av vattenkemi i IKEU-vattendrag för perioden 2004-2006 (Stationer markerade med ”**” har endast data från 2006). Stationerna är ordnade från norr till söder inom varje grupp.

	Namn	Ca mekv/l	Mg	SO4	Cl	Tot-P µg/l	Tot-N	NO2+3-N
Sura referenser	Lillån (AC-län)	0,104	0,041	0,051	0,042	11	404	31
	Ö Häggingån*	0,131	0,039	0,023	0,016	13	140	5
	Härån	0,165	0,075	0,045	0,026	7	249	34
	Havssvalgsbäcken*	0,076	0,041	0,048	0,040	11	300	20
	Tangån*	0,027	0,008	0,022	0,007	7	224	29
	Sörjabäcken	0,118	0,052	0,046	0,026	8	285	19
	Vingån, Vingång	0,059	0,026	0,026	0,029	10	321	21
	Laxbäcken	0,066	0,036	0,048	0,041	9	329	16
	Musån*	0,142	0,077	0,083	0,239	17	481	94
	Lillån-Bosgårdsån	0,098	0,067	0,075	0,236	12	575	136
	Trollbäcken	0,172	0,127	0,182	0,258	18	755	467
Neutrala referenser	Bastuån	0,064	0,040	0,030	0,014	4	221	21
	Hornsjöbäcken	0,200	0,056	0,060	0,036	6	251	39
	Stråfulan	0,182	0,075	0,026	0,013	5	238	15
	Ejgstån	0,270	0,230	0,154	0,495	45	812	443
	Gnyltån	0,753	0,255	0,256	0,203	20	681	465
	Lillån (F-län)*	0,278	0,167	0,161	0,183	12	489	188
	Morån	0,270	0,128	0,121	0,136	11	518	109
	Hörlingeån	0,445	0,132	0,172	0,330	41	856	429
Kalkade	Storselsån	0,199	0,037	0,025	0,016	8	258	25
	Stridbäcken	0,158	0,031	0,043	0,031	8	307	22
	Arån Arålund	0,092	0,043	0,034	0,018	7	211	17
	Ådalsån	0,256	0,051	0,036	0,032	11	296	16
	Källsjöån	0,210	0,048	0,046	0,024	10	327	38
	Enångersån	0,198	0,054	0,058	0,030	7	277	44
	Enån*	0,130	0,044	0,048	0,051	18	381	47
	Haraldssjöån	0,152	0,045	0,059	0,041	7	298	45
	Skuggälven	0,194	0,059	0,071	0,253	7	410	104
	Svanån*	0,334	0,103	0,091	0,172	16	455	107
	Hästgångsån	0,422	0,124	0,134	0,215	15	582	286
	Ljungaån*	0,386	0,100	0,099	0,292	17	548	222
	Sällevadsån*	0,279	0,109	0,154	0,143	12	470	116
	Hovgårdsån	0,239	0,122	0,134	0,327	11	800	513
	Lillån	0,315	0,106	0,131	0,278	11	639	415
	Blankan	0,200	0,068	0,078	0,205	11	510	116
Strönhultsån	0,496	0,122	0,196	0,266	29	925	439	
Rökeån	0,397	0,164	0,225	0,332	29	1198	835	
Kalkavslut	Djurvasslan	0,403	0,036	0,0203	0,0163	13	210	10
	Hammarbäcken	0,141	0,051	0,0212	0,0155	13,5	202,5	10
	Örvalsbäcken 4241*	0,19	0,047	0,04165	0,0395	10	347,5	15
	Örvalsbäcken 4250*	0,186	0,0635	0,05695	0,04375	7,5	297,5	50

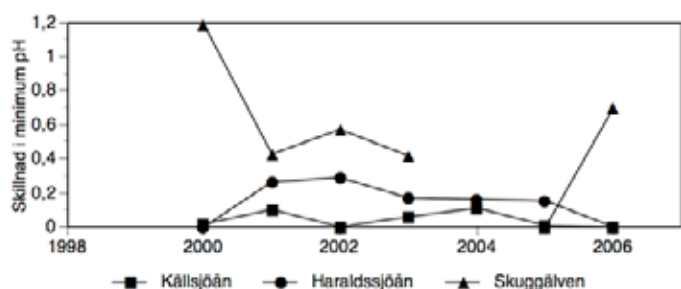
FIGUR 1. Skillnad i minimum-pH beräknat på månadsvärden respektive med förtätad provtagning under högfloödesperioder. Data är från 2004-2006, men för flera stationer har förtätad provtagning bara genomförts ett eller ett par av åren. Siffran efter namnet anger för hur många år det skett förtätad provtagning. Stationerna är ordnade från norr till söder inom varje grupp.



FIGUR 2. Skillnad i minimum-pH beräknat på månadsvärden respektive med förtätad provtagning under högfloödesperioder. Årsvisa data för tre okalkade referenser.



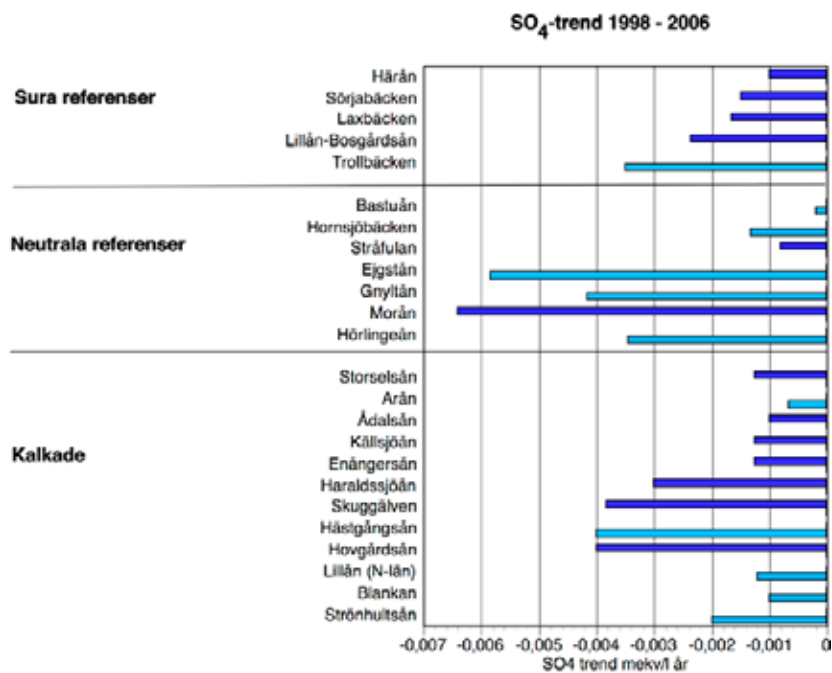
FIGUR 3. Skillnad i minimum-pH beräknat på månadsvärden respektive med förtätad provtagning under högfloödesperioder. Årsvisa data för tre kalkade vattendrag.



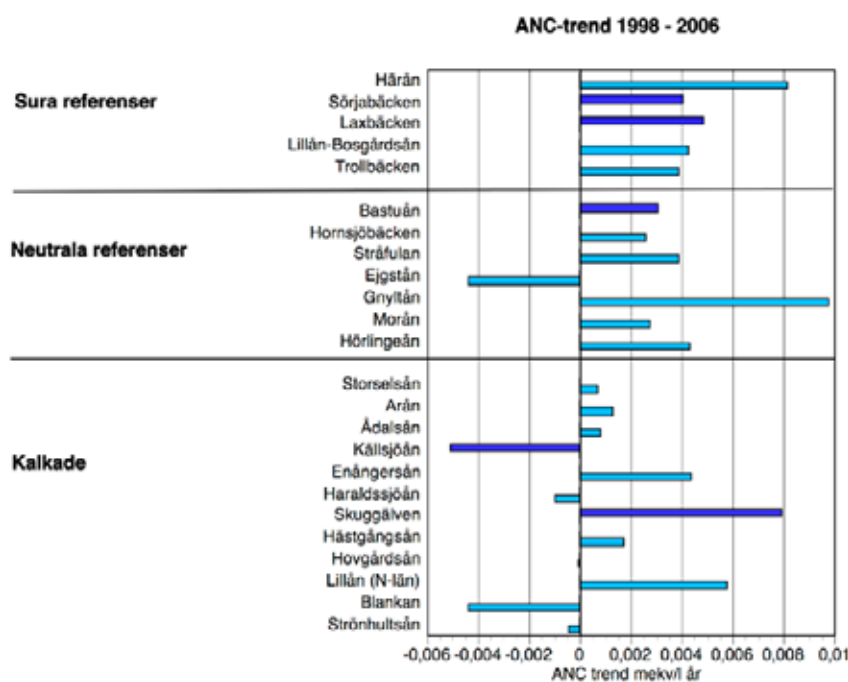
i episodprovtagningen så mycket som 0,7 enheter lägre än i den månadsvisa provtagningen 2007. När man däremot jämför de olika provtagningsstrategierna utifrån en treårsperiod var skillnaden bara 0,05

pH-enheter. Under en treårsperiod är sannolikheten stor att även den månadsvisa provtagningen fångar det suraste tillståndet. I den sura referensen Laxbäcken och i de kalkade Källsjöån och Haraldssjöån

FIGUR 4. Trender av sulfat i IKEU-vattendrag 1998-2006 beräknat med Theils slope. Mörka staplar anger signifikanta förändringar enligt Seasonal-Kendall (tvåsidigt test, $p < 0,05$). Stationerna är ordnade från norr till söder inom varje grupp.



FIGUR 5. Trender i ANC i IKEU-vattendrag 1998-2006 beräknat med Theils slope. Mörka staplar anger signifikanta förändringar enligt Seasonal-Kendall (tvåsidigt test, $p < 0,05$). Stationerna är ordnade från norr till söder inom varje grupp.



var skillnaden i pH-min liten mellan den förtätade provtagningen och den månadsvisa provtagningen för samtliga år.

I en utvärdering av episodförsurning inom IKEU-projektet (Andrén, 2005) konstaterades att den veckovisa provtagningen i många fall inte räcker för att fånga alla episoder, som ofta har ett betydligt snabbare förlopp. Mot bakgrund av detta, och här presenterade resultat, föreslås att episodstudierna begränsas till de vattendrag där den veckovisa provtagningen visat på en betydande variation i vattenkemin, och att provtagningen i dessa förtätas ytterligare, helst med någon form av flödesstyrd provtagning. Vid urvalet av stationer bör man även ta hänsyn till senare års mätningar och halterna av oorganiskt aluminium (se Borg och Andrén, 2008).

TRENDER

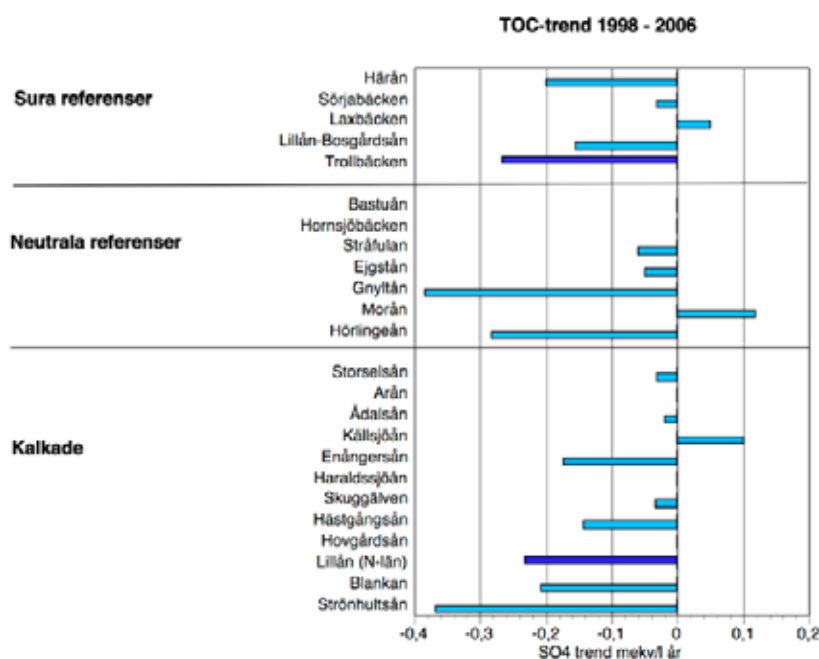
Begränsningen av materialet till perioden 1998–2006 innebär att tidsserierna börjar först efter den stora depositionsminskningen av sulfat i början och mitten av 1990-talet, men tydliga nedåtgående trender i sulfathalterna kunde ändå noteras (figur 4). De fortsatta trenderna efter depositionsminskningen beror troligen på att svavel som lagrats upp i marken lakats ut. Storleken på trenderna ökar generellt sett från norr till söder vilket avspeglar att depositionsminskningarna varit störst i söder där depositionen varit störst.

Undantaget från detta är de tre kalkade stationerna Lillån, Blankan och Ströhultsån. Trenderna av sulfat i dessa stationer är visserligen minskande, men svaga och ej signifikanta. I dessa stationer finns längre tids-serier vilka visar att den största sulfatminskningen skedde redan före 1998.

Trenderna i ANC är ökande, med ökningarna som ofta är dubbelt så stora som sulfatminskningen uttryckt i ekvivalenter. ANC kan förenklat beskrivas som skillnaden mellan icke marina baskatjoner och sulfat. Man förväntar sig därför att ökningen i ANC ska vara lika stor som sulfatminskningen eller snarare något mindre. Sulfatminskningen leder inte alltid till en direkt ökning av ANC och pH. En del av svaveldepositionen neutraliseras och när depositionen minskar, minskar även buffringen och därmed halten av baskatjoner. Det gör att ANC-ökningen oftast är mindre än sulfatminskningen uttryckt i ekvivalenter (Stoddard m.fl., 1999). I de okalkade referenserna är ANC-ökningen större än sulfatminskningen. Det tyder på att en del av ökningen utgörs av de naturliga svängningarna i vattenkemi som styrs av klimatet (Naturvårdsverket, 2007a).

Även halterna av organiskt material styrs både av klimatet och den sura depositionen (Erlandsson, m.fl., 2008). I IKEU-vattendragen dominerar minskande trender av TOC under perioden 1998–2006, även om få trender är signifikanta (figur 6). Det tyder på att klimatets naturliga variation har haft större betydelse

FIGUR 6. Trender av TOC i IKEU-vattendrag 1998-2006 beräknat med Theils slope. Mörka staplar anger signifikanta förändringar enligt Seasonal-Kendall (tvåsidigt test, $p < 0,05$). Stationerna är ordnade från norr till söder inom varje grupp.



för halten TOC än depositionsminskningen. Normalt förväntar man sig ökande halter av TOC när sulfathalten sjunker (Monteith m.fl., 2007). I sjöarna inom IKEU redovisas ökande trender av TOC (Wilander och Sundbom, 2008). Skillnaden mot vattendragen beror främst på att sjöarna omfattar längre tidsserier med en början 1984. För sjöarna omfattar tidsserierna därmed perioden med de största sulfatminskningarna.

Förändringarna av ANC och TOC har lett till att pH har ökat i de flesta vattendragen (figur 7). Generellt har trenderna i vattenkemi varit små, särskilt i förhållande till inomårsvariationen (tabell 1). Förändringarna i pH för de okalkade vattendragen var oftast under 0,04 enheter. Det innebär en pH ökning på 0,4 enheter på en 10-årsperiod vilket bara har en mindre betydelse för de levande organismerna.

Förändring i kalkpåverkan

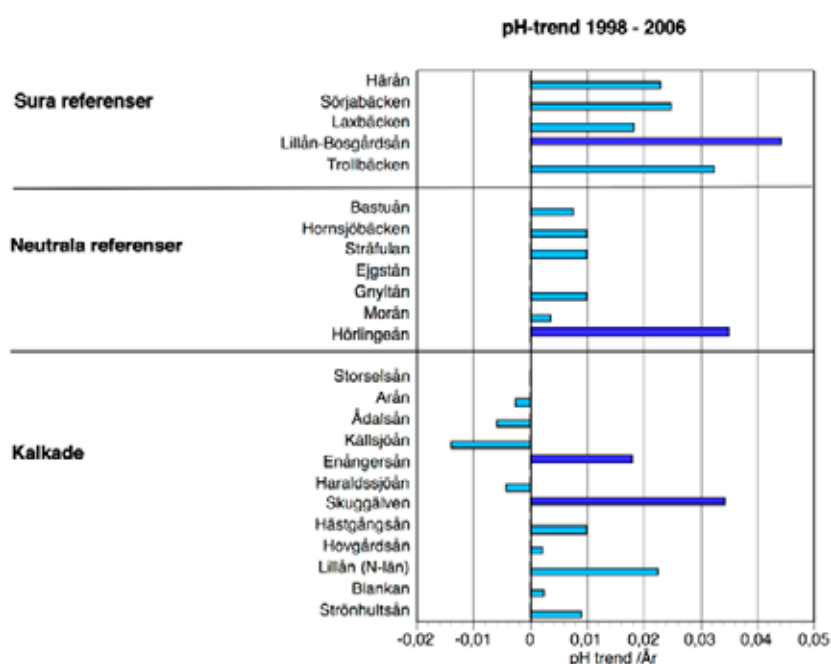
I de kalkade vattendragen påverkas vattenkemin av kalkningen och eventuella trender kan bero på förändringar av kalkdoser och strategier vid sidan av den naturliga variationen och depositionsminskningar. Ett sätt att studera förändringen i kalkpåverkan är att se på förändringen av kvoten mellan icke marint kalcium och magnesium (Ca^*/Mg^*). Den kalk som tillförs innehåller främst Ca och endast mindre mängder Mg (Fölster och Wilander, 2005). I okalkade vattendrag, som avspeglar naturliga förändringar, var

trenderna av Ca^*/Mg^* genomgående ökande, men med små och oftast icke signifikanta förändringar. Även för de kalkade vattendragen var förändringarna små och oftast ej signifikanta, men här dominerade minskande trender. Detta tyder på att en viss minskning av kalkningen skett. Källsjöån och Skuggälven avviker från det generella mönstret med att ha stora signifikanta trender. I båda fallen rör det sig om stegvisa förändringar kring 2004. I Källsjöån minskade kalkningspåverkan och i Skuggälven ökade den.

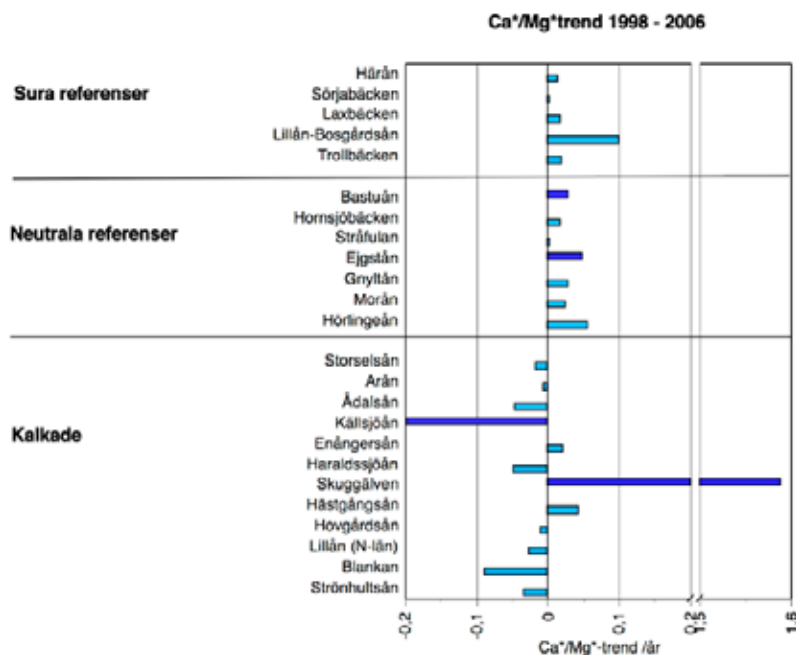
Förändring i antal pH-värden under 5,6

Ett pH-värde på 5,6 anges ofta som ett kritiskt värde för många organismer (Fölster, 2007). Återhämtningen från försurningen i de sura referenserna kan därför följas genom att studera förändringen av förekomsten av pH-värden < 5,6. Av de fem sura referenserna var återhämtningen tydligast i Trollbäcken där andelen värden under 5,6 minskade från ungefär hälften före 2000 till cirka 10% (figur 9). Man får dock tolka trenden i Trollbäcken med försiktighet eftersom provfrekvensen succesivt ökat från 4 ggr per år fram till 1994, 6 ggr per år fram till 2004 och därefter 12 ggr per år. Även i Sörjabäcken kan man se en återhämtning, där enstaka förekomster med låga pH-värden helt har försvunnit. I de surare vattendragen Laxbäcken och Lillån-Bosgårdsån ser man ingen förändring i förekomsten av pH-värden under 5,6.

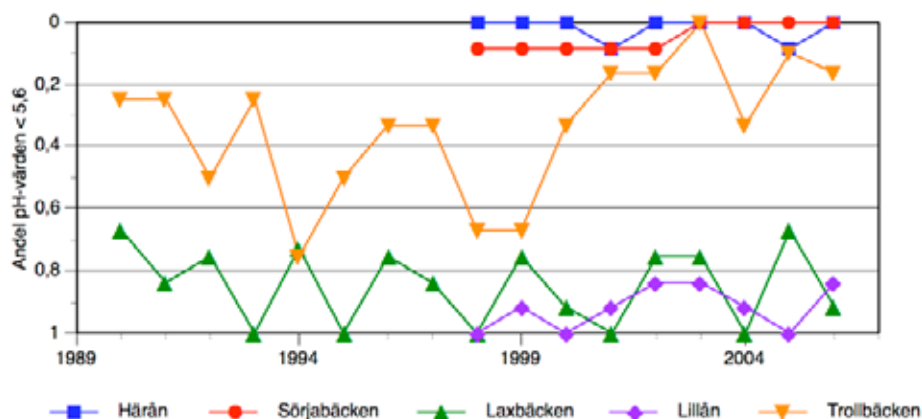
FIGUR 7. Trender av pH i IKEU-vattendrag 1998-2006 beräknat med Theils slope. Mörka staplar anger signifikanta förändringar enligt Seasonal-Kendall (tvåsidigt test, $p < 0,05$). Stationerna är ordnade från norr till söder inom varje grupp.



FIGUR 8. Trend i Ca*/Mg* i IKEU-vattendrag 1998-2006 beräknat med Theils slope. Mörka staplar anger signifikanta förändringar enligt Seasonal-Kendall (tvåsidigt test, p<0,05). Stationerna är ordnade från norr till söder inom varje grupp.



FIGUR 9. Andel pH-värden < 5,6 i 5 sura referensbäckar inom IKEU utifrån månadsvis provtagning.



LÄNGRE TIDSSERIER GER FÖR DJUPAD KUNSKAP

I många av de kalkade vattendragen finns data från 1994 och i de sura referenserna Laxbäcken och Trollbäcken finns data från 1989. Detta gör det möjligt att studera vattenkemins förändring under en längre tid av återhämtningsfasen. Med så långa tidsserier är det vanligt att det förekommer både ökning och minskningar inom tidsserien. Det är då inte möjligt

att göra en vanlig trendanalys som bygger på monotona förändringar, dvs. att halterna antingen minskar eller ökar. Istället ger det möjligheten att göra en fördjupad analys och skilja på den förändring som beror på depositionsminskningen och den som är en del av naturliga klimatstyrda, ofta cykliska variationen. En sådan analys ligger dock utanför ramen för detta arbete.

FÖRSURNINGSBEDÖMNING

Okalkade vatten

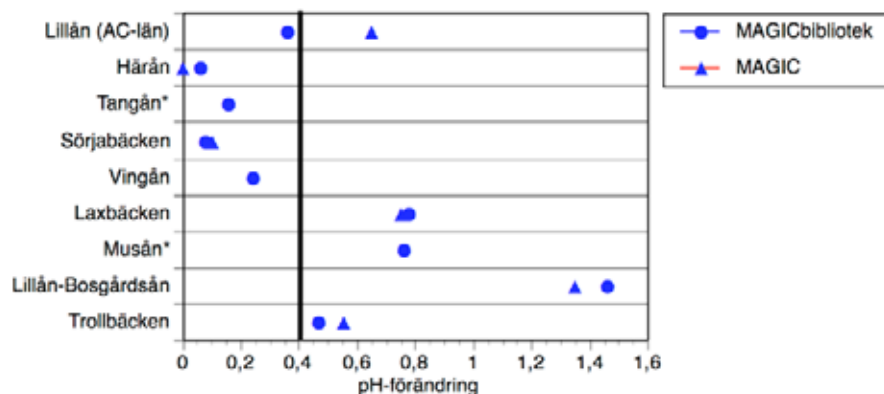
Av de sura referenserna var det endast de fyra sydligast belägna vattendragen som entydigt bedömdes som försurade (figur 10). Lillån (AC-län) bedömdes försurad med en MAGIC-modellering baserad på flödesvägt årsmedel, men inte med MAGIC-bibliotek gjord på medianvärdet. Det mest försurade vattendraget var Lillån-Bosgårdsån som hade en pH-förändring på cirka 1,4 enheter. Bedömningarna med MAGIC-bibliotek avvek endast obetydligt från MAGIC-modelleringarna. Att det var en skillnad innebär att vattendragen inte matchade mot sig själv i biblioteket utan mot någon annan sjö eller vattendrag. Det beror på att medianhalterna för 2004–2006 skiljer sig något från de flödesvägda medelvärdena för 2000. För Laxbäcken och Lillån-Bosgårdsån gav MAGIC-bibliotek något större försurningspåverkan jämfört med MAGIC. Man kunde förvänta sig motsatsen eftersom bedömningen med MAGICbibliotek här gjordes med medianvärden medan MAGIC-modelleringen gjordes med flödesvägda årsmedelvärden. Det senare ger en större vikt åt högflödesperioder vilket kan antas ge en större försurningspåverkan. Resultaten visar att mellanårsvariationen i vattenkemin har större betydelse än skillnaden mellan medianvärde och flödesvägt medelvärde för försurningsbedömning i de två bäckarna. I den mer nordligt belägna Lillån med mer utpräglad vårflod gav dock MAGIC-modelleringen gjord på flödesvägt medelvärde en större försurningspåverkan jämfört med bedömningen baserad på medianvärde.

Kalkade vatten

Av de kalkade vattendragen bedömdes endast Enån, Skuggälven och Blankan entydigt som försurade. Ljungaån, Sällevadsån och Ströhultsån bedömdes som försurad utifrån en av de tre referenserna. De övriga 12 stationerna bedömdes som icke-försurade. Enligt bedömningen skulle alltså de flesta av de kalkade IKEU-vattendragen inte vara försurade även om de inte kalkades. I nordligt liggande vattendrag kan episodförsurning under vårfloden förekomma. En uppskattning av förekomsten av antropogen episodförsurning i dagsläget visar dock att det numera endast inträffar undantagsvis (Laudon, 2007).

Resultaten visar att kalkningen skulle kunna avslutas i många av IKEU-vattendragen. Dessa skulle därmed kunna ingå i studier av kalkavslut. För ett sådant beslut krävs dock en noggrannare försurningsbedömning än den som gjorts här. Den största osäkerheten gäller referenserna för Ca^*/Mg^* . Underlaget av säkert okalkade sura referenser i sjöinventeringen 2005 omfattar bara 610 sjöar fördelade över landet. Inom den pågående målsjöinventeringen samlas data in från ytterligare 2000 okalkade sura referenser. Detta kommer att ge ett betydligt bättre underlag för att hitta lämpliga referenser för korrigering av kalkningspåverkan på vattenkemin. Under 2008 kommer även MAGICbibliotek att kompletteras med ett stort antal sjöar vilket kommer ge säkrare bedömningar, särskilt i Norrland som idag är dåligt representerat. För en korrekt bedömning ska den göras utifrån det flödesvägda medelvärdet och inte på medianvärdet som gjorts här. Modellerad vattenföring finns för samtliga vattendrag.

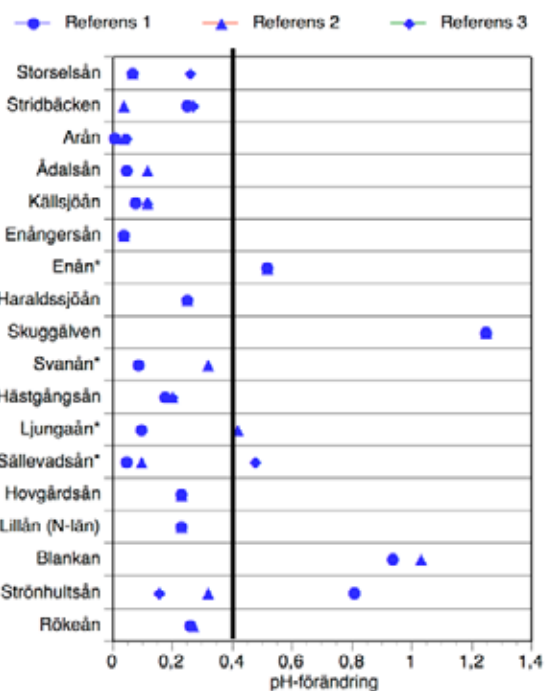
FIGUR 10. Försurningsbedömning av okalkade sura referenser inom IKEU baserat på medianvärden för 2004-2006. (Stationer markerade med "*" har endast data från 2006). Bedömningarna är gjorda med MAGICbibliotek och för de flesta även med MAGIC. Med en pH-förändring på 0,4 enheter eller mer klassas vattendraget som försurad. Stationerna är ordnade från norr till söder.



TABELL 3. Signifikanta linjära samband ($p < 0,05$ med linjär regression). Kalkade IKEU-vattendrag 1998-2006, episodprover inkluderade. "+" anger ett positivt samband och "-" anger ett negativt samband. "(-)" anger ett tydligt men icke linjärt samband. Stationerna är ordnade från norr till söder.

Stn ID	Signifikanta samband med Ca*/Mg*	
	Tot-P	SO4
Storselsån		
Arån		(-)
Ådalsån	+	-
Källsjöån		
Enångersån		
Haraldssjöån		
Skuggälven		
Hästgångsån		-
Hovgårdsån		
Lillån (N-län)		-
Blankan	-	
Strönhultsån		-

FIGUR 11. Försurningsbedömning av kalkade vattendrag inom IKEU med MAGICbibliotek baserat på medianvärdet för 2004–2006. (Stationer markerade med "*" har endast data från 2006). Vattenkemin är korrigerad för kalkningspåverkan med Ca*/Mg* från tre närliggande referenssjöar. En bedömning är gjord utifrån varje referens. Med en pH-förändring på 0,4 enheter eller mer klassas vattendraget som försurad. Stationerna är ordnade från norr till söder.



När resultaten från målsjöinventeringen är klar och MAGICbibliotek har uppdaterats föreslås att en ny försurningsbedömning görs baserad på flödesvägda medelvärden.

Kalkningseffekter på fosfor och sulfat

Det har föreslagits att kalkningen skulle kunna påverka vattenkemin utöver den direkta kalktillförseln och en utfällning av metaller när pH höjs (Lydersen m.fl., 2002). Till exempel skulle fosfor kunna medfällas med aluminium när pH höjs (Wilander m.fl., 1995). Det skulle då leda till en oligotrofiering av vattnet som kan vara negativt för näringsfattiga system. Sulfat skulle också kunna fällas ut som gips på ytan av sedimentterande kalkpartiklar. Det skulle då leda till en underskattning av försurningspåverkan. Tidsserierna av vattenkemi i de kalkade vattendragen användes här för att testa dessa hypoteser.

Kvoten Ca*/Mg* kan ses som ett mått på kalkpåverkan i en tidsserie. När kvoten är hög är kalkpåverkan hög och tvärtom. Om kalkningen leder till en sänkning av halterna av Tot-P och SO₄ skulle det leda till ett negativt samband mellan Ca*/Mg* och Tot-P respektive SO₄. Hypotesen testades på data från de 12 kalkade vattendragen med tidsserier från 1998 eller längre. Data från 1998–2006 användes och prover från den förtätade provtagningen inkluderades i datasetet. I det här sammanhanget ger den förtätade provtagningen ingen snedvridning av materialet men ökar dataunderlaget för analysen.

För Tot-P var det endast ett positivt och ett negativt signifikant samband med Ca*/Mg*. Resultaten stöder därmed inte att det sker en utfällning av fosfor i direkt anslutning till kalkning. Däremot motsäger inte resultaten att det sker en kontinuerlig utfällning av fosfor när pH-värdet väl nått över ett visst tröskelvärde där man får utfällning av aluminium.

Sulfat visade på ett negativt samband med Ca*/Mg* i fem av tolv vattendrag. Det ger visst stöd för hypotesen att kalkningen kan sänka sulfathalten. Man får dock komma ihåg att det bara är ett statistiskt samband och kausalsambandet kan vara ett annat. Det kan till exempel vara så att sulfathalterna naturligt är lägst den tid på året då kalkpåverkan är störst. Resultaten är ändå tillräckligt intressanta för att motivera en studie t ex med vattenkemisk provtagning i ett urval stationer direkt före och efter kalkning i sjöar eller uppströms och nedströms doserare och våtmarker i vattendrag.

REFERENSER

- Andren, C. 2005. Studier av episodisk försurning inom IKEU-projektet. ITM-rapport 144.
- Borg, H. & Andrén, C. (2008) *Inverkan av kalkning på metaller i vattendrag. Redovisning av delprojekt 2b.B inom IKEU-utvärderingen 2008.*
- Erlandsson, M., I. Buffam, J. Folster, H. Laudon, J. Temnerud, G. A. Weyhenmeyer and K. Bishop (2008). "Thirty-five years of synchrony in the organic matter concentrations of Swedish rivers explained by variation in flow and sulphate." *Global Change Biology* 14(5): 1191-1198.
- Fölster, J. (2007). "Förslag till Bedömningsgrunder för försurning i sjöar och vattendrag. Inst. för Miljöanalys, SLU. Rapport 2007:9." 28.
- Fölster, J. and A. Wilander (2005). "Försurningsbedömning in kalkade vatten med kvoten Ca^*/Mg^* . Institutionen för Miljöanalys, SLU. Rapport 2005:3."
- Helsel, D. R. and R. M. Hirsch (1992). "Statistical measures in water research. Amsterdam. 1992. Elsevier Science Publishers B.V." 529.
- Laudon, H. (2007). "Försurningsläget i Norrland: En regional bedömning av situationen 1994, 2004 och 2020. Slutrapport till Naturvårdsverket dnr 235-5862-07Me."
- Loftis, J. C., C. H. Taylor, A. D. Newell and P. L. Chapman (1991). "Multivariate trend testing of lake water quality." *Water Resources Bulletin* 27(3): 461-473.
- Lydersen, E., S. Lofgren and R. T. Arnesen (2002). "Metals in Scandinavian surface waters: Effects of acidification, liming, and potential reacidification." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 32(2-3): 73-295.
- Monteith, D. T., J. L. Stoddard, C. D. Evans, H. A. de Wit, M. Forsius, T. Hogasen, A. Wilander, B. L. Skjelkvale, D. S. Jeffries, J. Vuorenmaa, B. Keller, J. Kopacek and J. Vesely (2007). "Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry." *Nature* 450(7169): 537-U9.
- Naturvårdsverket (2007a). "Bara naturlig försurning. Underlagsrapport till fördjupad utvärdering av miljömålsarbetet. Rapport 5766."
- Naturvårdsverket (2007b). "Status, potential och kvalitetskrav för sjöar, vattendrag, kustvatten och vatten i övergångszon. Handbok 2007:4."
- Persson, G., Wilander, A., Willén, E. & Wällstedt, T. (2007) Överdoser av kalk; Underlag till revision av Naturvårdsverkets handbok för kalkning av sjöar och vattendrag. Inst. för miljöanalys, SLU, Uppsala, Rapport 2007:3.
- Stoddard, J. L., D. S. Jeffries, et al. (1999). "Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe." *Nature* 401(6753): 575-578.
- Wilander, A., P. Andersson, H. Borg and O. Broberg (1995). The effects of liming on water chemistry Liming of Acidified Surface Waters A Swedish Synthesis. L. Henrikson and Y. W. Brodin. Heidelberg, Springer-Verlag.
- Wilander, A. and J. Fölster 2007. "Sjöinventeringen 2005 – En synoptisk vattenkemisk undersökning av Sveriges sjöar". Inst. för Miljöanalys, SLU. Rapport 2007:16.
- Wilander, A. & Sundbom, M. (2008) *Kalkningseffekter på allmän vattenkemi i sjöar inkl. mål och måluppfyllelse. Redovisning av delprojekt 3 inom IKEU-utvärderingen 2008.*