



Länsstyrelsen i Jönköpings län

# Humusämnen och försurning

- en studie av den övre delen av Nissans avrinningsområde





## ■ Humusämnen och försurning

- en studie av den övre delen av Nissans avrinningsområde

---

Meddelande	nr 2005:39
Referens	Måns Lindell, Samhällsbyggnadsavd., augusti 2005
Kontaktperson	Måns Lindell, Länsstyrelsen i Jönköpings län, Direkttelefon 036-395053, e-post mans.lindell@f.lst.se
Beställningsadress	Länsstyrelsen i Jönköpings län, Samhällsbyggnadsavd., 551 86 Jönköping Telefon 036-39 50 00 (vx)
Webbplats	<a href="http://www.f.lst.se">www.f.lst.se</a>
Fotografier	Framsida: Fredrik Nöbbelin (Länsstyrelsens arkiv)
Kartmaterial	Översiktskartan (skala 1:250 000, röda kartan raster och vektor) © Lantmäteriet 2005. Ur GSD-Översiktskartan ärende 106-2004/188F
ISSN	1101-9425
ISRN	LSTY-F-M—05/39--SE
Upplaga	30 ex
Tryckt på	Länsstyrelsen, Jönköping 2005
Miljö och återvinning	Rapporten är tryckt på Svanenmärkt papper och omslaget består av PET-plast, kartong, bomullsväv och miljömärkt lim. Vid återvinning tas omslaget bort och sorteras som brännbart avfall, rapportsidorna sorteras som papper

## Förord

Länsstyrelsen i Jönköpings län publicerar relevanta examensarbeten innehållande resultat från länet i Länsstyrelsens ordinarie meddelandeserie. Examensarbetena publiceras i den form de godkänts av utbildningsinstitutionen. Redovisade slutsatser är författarens egna och kan inte åberopas som Länsstyrelsens ståndpunkt eller ställningstagande.





# *Humusämnen och försurning*

*– en studie av den övre delen av Nissans avrinningsområde*

**Peter Mellbo**

2004

Jönköping, 2004-10-29

C-nivå, 10 poäng

Miljöteknik

Handledare: Måns Lindell, Länsstyrelsen i Jönköpings län

Handledare: Bo Bergbäck, Högskolan i Kalmar, Institutionen för biologi och miljövetenskap

Examinator: William Hogland, Högskolan i Kalmar, Institutionen för teknik

Institutionen för teknik

Högskolan i Kalmar

# Sammanfattning

Organiska syror, som ingår i humusämnen, bidrar till försurningen av ytvatten. De finns naturligt och härstammar från delvis nedbrutna växt- och djurdelar. Humus förs ut till vattendragen i samband med nederbörd eller ytavrinning. Mängden organiskt kol i vatten kan mätas genom att mäta löst organiskt kol (DOC - Dissolved Organic Carbon) eller genom att mäta total mängd organiskt kol i vattnet (TOC - Total Organic Carbon). I föreliggande studie används TOC som ett mått på humuskoncentrationen i vatten, och antagandet att  $TOC \approx DOC$  görs. År 1965-2000 har det i svenska ytvatten existerat perioder med starkt färgat vatten. Humus färgar vatten, och därför är syftet med mitt arbete att ta reda på om det ökade färgtalet i övre delen av Nissans avrinningsområde ytterligare bidrar till rådande försurning. Målet är att finna samband mellan förändring av vattnets alkalinitet och en förändring av TOC-halten.

Storleken på försurningsbidraget från de organiska syrorna beror på molekylstrukturen. Trots att humusämnen är helt naturliga, finns det platser i norra Sverige där humus har ett starkare samband med surheten än vad svavelnedfall har.

För att beräkna humusämnenas bidrag till försurningen har fyra empiriska modeller från litteraturen använts. Försurningsbidraget från humus har kopplats samman med vattnets alkalinitet. Tre av modellerna bestämmer försurningsbidraget med hjälp av variablerna pH och DOC-halt, medan den fjärde baserar sig på enbart DOC-halt. 20 mätpunkter i den övre delen av Nissans avrinningsområde har använts och perioden 1995-2003 har studerats.

Av de totalt 20 mätpunkter som ingår i föreliggande studie bedöms 14 som allvarligt påverkade av humusämnenas försurning. Genom att använda samtliga data från de 20 mätpunkterna togs tre samband mellan vattnets alkalinitet och TOC-halt fram.

Det finns tydliga samband mellan TOC-halt och färgtal i de vattendrag som ingår i föreliggande studie, och nederbörd kan förklara periodvisa ökningar av humus i vatten. Det är viktigt att poängtera att modellerna, som har använts för att bestämma de organiska syrornas försurningsbidrag, bara uppskattar bidraget, inte beräknar det exakt.

Jag kommer i mitt arbete fram till tre samband som beskriver hur alkaliniteten påverkas vid förändrad TOC-halt. Humusämnen orsakade som mest en alkalinitetsminskning på 0,23 mekv/l i Nissans avrinningsområde under perioden 1995-2003.



# Summary

Organic acids contribute to the acidification of surface waters. Organic acids are naturally occurring and are transported to the surface water during precipitation and surface runoff. Organic carbon in surface water can be measured as DOC – Dissolved Organic Carbon or as TOC – Total Organic Carbon. In this analysis TOC is used as a measurement of the concentration of organic acids in surface water, and the assumption that  $TOC \approx DOC$  was made. In the years of 1965-2000 periods with high colour occurred in Swedish surface waters. Organic acids contribute to the colour of surface waters, and there for the objective of this analysis is to determinate whether the increasing colour in the northern part of the catchment of the river Nissan is contributing to existing acidification. The aim is to find connections between the change of the waters alkalinity and the change of the TOC-concentration.

The size of the acidification contribution from the organic acids is depending on their molecular structure. Despite the fact that organic acids are naturally occurring, there are places in northern Sweden where organic acids have stronger connection with acidity then sulphurous deposition.

Four empirical models have been used to determinate the contribution of acidity from the organic acids. The contribution has been connected with the waters alkalinity. Three of the models use pH and DOC to determine the contribution, while the fourth use only DOC. 20 sampling locations in the northern part of the catchment of the river Nissan were used, during the period of 1995-2003.

14 of the total 20 locations, which are studied in this analysis, are seriously influenced by the acidity of organic acids. By using all of the data from the 20 locations, three connections between alkalinity and TOC were created.

Precipitation can explain the periodic increases of organic acids in surface water. It is important to emphasize that the models, which are used to determinate the contribution of acidity from the organic acids, only estimates the contribution, not calculating it exactly.

This analysis produces three relationships, describing how the alkalinity changes as the TOC concentration changes. The organic acids caused as most a decrease of the alkalinity with 0,23 meq/l in the catchment of Nissan during the period of 1995-2003.

# Abstract

Organiska syror, som ingår i humusämnen, förekommer naturligt i ytvatten och bidrar till försurningen av ytvatten. I föreliggande studie har försurningsbidraget från organiska syror i den övre delen av Nissans avrinningsområde beräknats genom fyra empiriska modeller. Totalt 20 mätpunkter användes i arbetet och perioden 1995-2003 studerades. Utifrån de resultat som erhöles från de 20 mätpunkterna kunde tre stycken samband fastställas, som beskriver hur ett ytvattens alkalinitet förändras vid förändrad humushalt. Av de 20 mätpunkter som föreliggande studie avser bedöms 14 som allvarligt påverkade av humusämnenas försurning.

Nyckelord: Organiska syror, humus, försurning, Nissan, TOC.

# Förord

Det här examensarbetet är utfört i samarbete med Länsstyrelsen i Jönköpings län, enheten för miljöövervakning. Idéerna till det här arbetet, liksom all den mängd data som har använts i studien, kommer från Länsstyrelsen i Jönköpings län. Innan jag började jobba med den här studien var jag övertygad om att det skulle bli intressant. Men jag trodde aldrig att det skulle bli så intressant och lärorikt som det blev! Mina handledare Bo Bergbäck (på Högskolan i Kalmar) och Måns Lindell (på Länsstyrelsen i Jönköpings län) ska ha ett stort tack, då ni på alla vis varit mycket hjälpsamma. Tack vare er har det här varit en mycket lärorik period! Jag vill även passa på att tacka alla Er på Länsstyrelsen i Jönköpings län som har hjälpt mig på ett eller annat sätt, däribland Tobias Haag för datauppgifter och korrekturläsning, Bernhard Jaldemark för datauppgifter, Maria Carlsson för kartan och Ann-Sofie Weimarsson för PDF:ande och CD-bränning. Tack! Det har varit väldigt roligt att få komma ut till en arbetsplats som är så öppen och trevlig som miljöövervakningen på Länsstyrelsen i Jönköpings län! Slutligen vill jag även tacka min fru Karin, som har hjälpt mig med korrekturläsning. Men framförallt för att du har stått ut med alla långa diskussioner om humusämnen, och faktiskt lyssnat emellanåt!

Kalmar den 14 december 2004.



Peter Mellbo

# Innehållsförteckning

<b>1. Introduktion</b> .....	<b>8</b>
1.1 Bakgrund .....	9
1.2 Syfte.....	10
1.3 Mål.....	10
1.4 Avgränsningar.....	10
<b>2. Teori</b> .....	<b>12</b>
<b>3. Metod</b> .....	<b>14</b>
3.1 Material och metoder vid databehandling.....	14
3.1.1 Modell 1, Beräkning enligt Oliver, Thurman och Malcolm (1983).....	16
3.1.2 Modell 2, Beräkning enligt Driscoll, Lehtinen och Sullivan (1994) .....	17
3.1.3 Modell 3, Beräkning enligt Kortelainen (1993).....	17
3.1.4 Modell 4, Beräkning enligt Kullberg et al. (1993) .....	18
3.2 Mätpunkter.....	18
3.3 Väderförhållanden .....	23
<b>4. Resultat</b> .....	<b>26</b>
4.1 Sambandet förändrad alkalinitet mot förändrad TOC-halt.....	28
4.2 Sambandet förändrad alkalinitet mot procentuellt förändrad TOC-halt .....	30
4.3 Sambandet procentuell förändring av alkalinitet mot förändring av TOC-halt....	31
4.4 Uppmätt alkalinitet och modellerad alkalinitet.....	32
4.5 TOC-halt och färgtal .....	34
<b>5. Analys</b> .....	<b>36</b>
5.1 Nederbörd, temperatur och flöde .....	36
<b>6. Diskussion</b> .....	<b>38</b>
6.1 Modellerna .....	39
6.2 Övrigt.....	41
<b>7. Slutsatser</b> .....	<b>44</b>
<b>8. Referenser</b> .....	<b>45</b>

9. Bilagor ..... 48

# 1. Introduktion

Organiska syror är naturligt förekommande i ytvatten. Syrorna härstammar från delvis nedbrutna växt- och djurdelar, som bland annat förs ut i vattendragen i samband med nederbörd eller ytavrinning. Väl i vattnet kommer de organiska syror att i olika utsträckning, beroende på sammansättning, ge ifrån sig vätejoner, och på så vis bidra till försurning av vattnet.

Humusämnen är ett samlingsnamn för de organiska syror som härstammar från nedbrytningen av organiskt material (Bydén, Larsson & Olsson 2003).

Organiska syror kan delas upp i fulvosyror, humussyror och humin (McKnight & Aiken 1998). Fulvosyror är vattenlösliga, humussyror är vattenlösliga vid pH-värden över 2 och humin är inte vattenlösligt (McKnight & Aiken 1998; Wetzel 2001). De tre

grupperna av organiska syror har alla liknande struktur, men skiljer sig åt när det gäller funktionella grupper och molekylvikt (Wetzel 2001). Fulvosyror har lägre molekylvikt än humussyror och humin. Gemensamt är dock att samtliga färgar vatten och är gula till svarta i färgen (McKnight & Aiken 1998).

## Fakta färgtal

Ett vattens färgtal mäts genom att vattenprovet jämförs med en standardfärgskiva i en komparator. Alternativt kan vattenprovet jämföras mot en standardlösning av kloroplatinatjon ( $\text{PtCl}_6^{2-}$ ). Enheten är milligram platina per liter (mg Pt/l). (Bydén, Larsson & Olsson 2003)

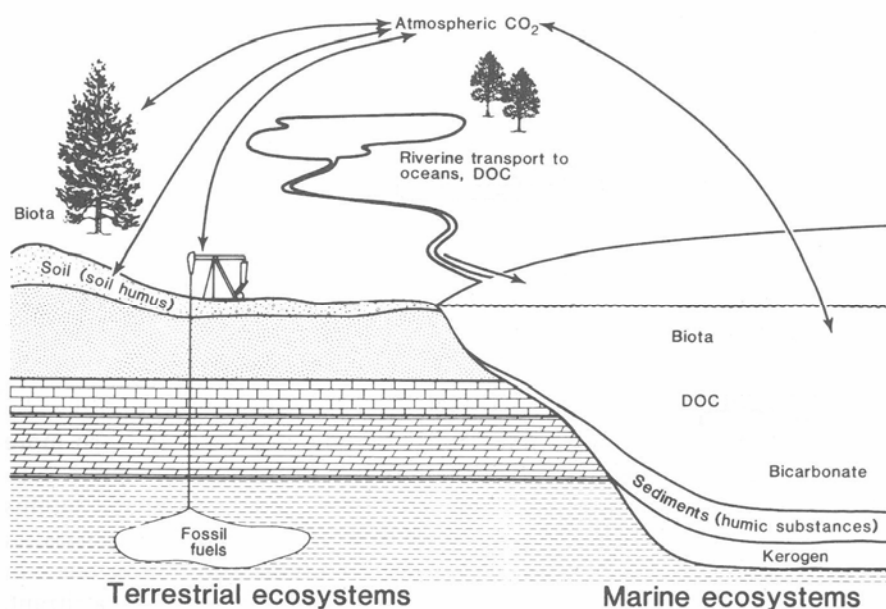
När det gäller organiska ämnen i vatten kan antagandet att  $\text{TOC} \approx \text{DOC}$  göras, eftersom större delen av allt organiskt kol i ytvatten består av DOC och en mindre mängd partikulärt organiskt kol (Wetzel 2001). Det här innebär att TOC kan antas beskriva koncentrationen av humusämnen i vattnet.

Humusämnen i vatten härstammar både från det egna akvatiska ekosystemet, men även från andra ekosystem, till exempel landekosystem, se Figur 1 (McKnight & Aiken 1998).

## Fakta DOC och TOC

Mängden organiskt kol i vatten kan mätas på olika sätt:

- DOC – Dissolved Organic Carbon innebär att mängden löst organiskt kol i vattnet bestäms. Enhet: milligram kol per liter (mg C/l).
- TOC – Total Organic Carbon innebär att den totala mängden organiskt kol i vattnet bestäms. Enhet: mg C/l. (Bydén, Larsson & Olsson 2003)



**Figur 1. Humusämnenas kretslopp (efter McKnight & Aiken 1998).**

## 1.1 Bakgrund

Mellan åren 1965-2000 har varierande färgtal hos ytvatten i Sverige och Norge uppmätts (Hongve, Rüse & Kristiansen 2004). Under hela perioden har flera delperioder med höga färgtal förekommit, bland annat under 1980-talet och framför allt åren 1997-2001. Vattnets ökade färg beror till stor del på ökade mängder humusämnen i vattnet. Humusämnen är komplexa molekyler (se Figur 2), ofta med hög andel ljusabsorberande struktur (Jones 1998), vilket ger vattnet gul till brun eller svart färg. Den ökande mängden humus i vattnet antas bero på bland annat rikare nederbörd och, kanske framförallt, intensivare nederbörd än tidigare. Hög nederbörd ger högre grundvatten, något som gör att vattnet har mer kontakt med de organiska lagren i marken, innan vattnet kommer ut till vattendragen. Humusämnena är svaga syror, men vissa har även egenskaper liknande starka syror, och samtliga bidrar till försurning av ytvatten. Försurningsbidraget från organiska syror kan sänka pH med mellan 0,5 och 2,5 pH-enheter (Lydersen 1998).

Eftersom humusämnen påverkar försurningssituationen i ett ytvatten undrade Länsstyrelsen i Jönköpings län om perioder med höga humushalter påverkar försurningssituationen i vattnet i någon större utsträckning. För Länsstyrelsen är det

viktigt att kunna förutse försurningssituationen i ytvatten, efter som de arbetar med kalkning av vattendrag.

## 1.2 Syfte

Syftet med arbetet är att ta reda på om den ökade förbruningen (det ökade färgtalet) i övre delen av Nissans avrinningsområde ytterligare bidragit till rådande försurning, och om så är fallet även ta reda på storleken på försurningsbidraget, som den ökade mängden humusämnen i vattnet har åstadkommit.

## 1.3 Mål

Målet med arbetet är att erhålla kunskap om humusämnen i vatten, för att sedan kunna bedöma hur den ökande humushalten i de övre delarna av Nissans avrinningsområde påverkar försurningen. Den eventuella försurningspåverkan storleksbestäms genom att beskriva hur den ökade humushalten har påverkat Nissans övre del gällande minskad alkalinitet. Storleksbestämningen ska göras genom tre matematiska samband, som beskriver hur alkaliniteten förändras vid en förändring av TOC:

1. Förändrad alkalinitet (reellt tal) mot förändrad TOC-halt (reellt tal).
2. Förändrad alkalinitet (reellt tal) mot förändrad TOC-halt (procentuellt).
3. Förändrad alkalinitet (procentuellt) mot förändrad TOC-halt (reellt tal).

Ett delmål i arbetet är även att bestämma anledningen till varför en ökning av humusämnen har ägt rum.

## 1.4 Avgränsningar

Data som används i studien begränsar sig till att omfatta vattendraget Nissan och dess avrinningsområde. För att få relevant mätdata, spridda i tid och rum, har 20 stycken mätpunkter i Nissans övre del valts ut (se även kapitel 3.2 Mätpunkter samt Figur 3).

Det finns två olika sätt att uppskatta de organiska syrornas bidrag till försurningen. De två sätten är baserade på olika antaganden. Det ena sättet bygger på laddningsbalans och innebär en mätning av koncentrationen hos joner i vattnet. Utifrån mätningar av



kända joner beräknas sedan koncentrationen av organiska anjoner som ”fattas”. Koncentrationen av anjoner används sedan för att bestämma de organiska syrnas bidrag till vätejonkoncentrationen. Det här sättet kräver stora mängder vattenkemiskdata, eftersom vattnets koncentration av ett flertal joner måste vara kända (Driscoll, Fuller & Schecher 1989; Kortelainen 1993).

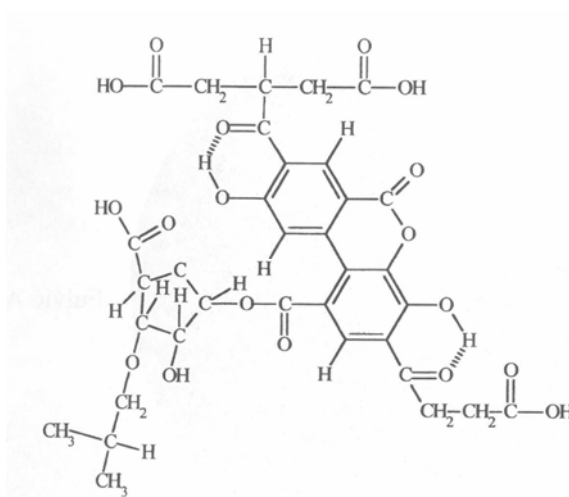
Det andra sättet att bestämma de organiska syrnas bidrag till försurningen baserar sig på en protolyseringsmodell för organiska syror och är kalibrerad genom titrering. För att bestämma de organiska syrnas bidrag till försurningen enligt det andra sättet krävs följande parametrar:

- Vattnets pH
- Vattnets DOC-halt (Driscoll, Fuller & Schecher 1989; Kortelainen 1993).

Hos Länsstyrelsen i Jönköpings län finns databaser över mätpunkter i länet, där ofta både pH och TOC-halt är bestämda. Det finns även mätdata med koncentrationer av anjoner såväl som katjoner i vattnet, men bara i begränsad omfattning. Eftersom jag i mitt arbete vill ha ett mer omfattande datamaterial att arbeta med gör jag därför avgränsningen att bara arbeta med det bestämningssätt där pH och DOC-halt behövs för att beräkna de organiska syrnas bidrag till försurningen. Antagandet att  $\text{TOC} \approx \text{DOC}$  görs, vilket är nödvändigt eftersom Länsstyrelsen i Jönköpings län vid provtagningar har bestämt TOC medan bestämningssättet för att beräkna de organiska syrnas bidrag till försurningen baserar sig på DOC. Antagandet är dock realistiskt att göra, eftersom huvuddelen av TOC är DOC (Wetzel 2001).

## 2. Teori

De organiska syrornas bidrag till försurningen av ytvatten är beroende av syrans molekylstruktur (se exempel Figur 2). Det är antalet funktionella grupper med syra/bas karaktär, hos molekylerna, som är avgörande för hur många vätejoner som molekylerna kommer att släppa ifrån sig när den går i lösning. Karboxylgruppen ( $-\text{COOH}$ ) är den viktigaste funktionella gruppen när det gäller humusämnenas syraegenskaper, gruppen utgör nämligen cirka 90 % av humusens funktionella grupper som har syra/bas egenskaper (Kullberg et al. 1993).



**Figur 2. Exempel på molekylstruktur hos en fulvosyra (McKnight & Aiken 1998).**

En anledning till det ökande färgtalet och den ökande mängden humus i svenska vattendrag är att nederbörden har ökat. Enligt en norsk undersökning finns det tydliga samband mellan nederbörd och ett ytvattens färgtal och humuskoncentration (Hongve, Riise & Kristiansen 2004). Enligt den norska undersökningen ökade respektive minskade koncentrationen av DOC i ytvatten under våta respektive torra år. Det är inte bara ökande total nederbörd som leder till färgrikare ytvatten, utan även det faktum att det blir vanligare med regnperioder, med intensivare nederbörd än tidigare. Regnperioder med intensivare regn än tidigare, liksom ökad total nederbörd, leder till en ökad avrinning av färg- och humusrika partiklar. Även i Sverige kan man se samband mellan ökad nederbörd och ökande färgtal hos ytvatten. Under perioden 1965-1986 ökade färgtalet i svenska sjöar och vattendrag, en ökning som var störst i slutet av perioden, vilket förklaras av den ökade nederbörden under början på 1980-talet (Hongve, Riise & Kristiansen 2004; Karlström red. 2001a).

Det finns ett flertal andra faktorer än humusämnen, som bidrar till ett vattens färgtal, exempelvis järnjoner och alger (Kortelainen 1993). Organiska syror bidrar dock med

huvuddelen till färgen, det finns nämligen tydliga samband mellan ökande halter av TOC och vattnets ökande färg, enligt en studie av finska sjöar (Kortelainen 1993).

De organiska syrorna i ytvatten spelar en stor roll när det gäller bidrag till försurningen av ytvatten (Nilsson 1993; Kullberg et al. 1993). Det finns platser i norra Sverige där organiska syror har ett starkare samband med surheten än vad svavelnedfall har (Kullberg et al. 1993). Trots att försurning på grund av höga humushalter är helt naturlig, kan den alltså spela en större roll än sur nederbörd, när det gäller att bidra till att ytvatten blir surare. Speciellt mindre sjöar och vattendrag påverkas av försurningen från organiska syror (Hruška, Köhler & Bishop 1999). TOC-halten har en dokumenterad roll vid de organiska syrornas bidrag till försurningen (Lydersen, Larssen & Fjeld 2004). I områden med höga TOC-halter, exempelvis sydöstra Norge, Finland och Sverige, har de organiska syrorna medfört ett bidrag till försurningen. Att humussyror bidrar till försurningen av ytvatten konstateras även av andra studier (Hongve, Riise & Kristiansen 2004; Kortelainen 1993).

Alkaliniteten hos ett vatten är beroende av ett flertal parametrar och presenteras av Warfvinge (1999) på följande sätt:

$$\text{Alkalinitet} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Syraneutraliserande förmåga, ANC (Acid Neutralization Capacity), är ett annat sätt att beskriva syra-baskemin i naturliga vatten. ANC presenteras av både Köhler (1999) och Warfvinge (1999) som ett samband mellan  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ , aluminium och organiska syror:

$$[\text{ANC}] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{R}^-] - [\text{H}^+] - \sum_{m=1}^3 m[\text{Al}(\text{OH})_{3-m}^{m+}]$$

där  $[\text{R}^-]$  = koncentrationen av organiska anjoner

$$\sum_{m=1}^3 m[\text{Al}(\text{OH})_{3-m}^{m+}] = \text{koncentrationen av aluminiumkomplex.}$$

## 3. Metod

För att få klarhet kring de teorier som är relevanta för arbetet har litteraturstudier genomförts. Litteraturstudier har även legat till grund för de modeller, som har använts vid databehandlingen i arbetet. Vid litteraturstudierna användes kvalitativ litteratur, såsom vetenskapliga artiklar, doktorsavhandlingar och läroböcker.

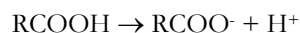
För att beskriva humusens påverkan på försurningen har en databehandling genomförts. Databehandlingen avsåg material från Länsstyrelsen i Jönköpings län, med provtagningsdata från relevanta mätpunkter (se Figur 3).

### 3.1 Material och metoder vid databehandling

Vid bedömning av de organiska syrornas bidrag till försurningen har studien inriktats mot att koppla samman de organiska syrornas påverkan med vattnets alkalinitet. Anledningen till detta är att det finns ett mer direkt samband mellan syrornas bidrag till försurningen och alkalinitet än det gör mellan försurningsbidraget och pH i ett vatten. pH är beroende av fler parametrar än alkalinitet och därför är studien inriktad mot att koppla ihop försurningsbidraget från de organiska syrorna med alkaliniteten hos ett vatten.

Enligt sambanden alkalinitet och ANC, som presenterades av Warfvinge och Köhler (se Kapitel 2. Teori) är det många variabler som styr ett vattens alkalinitet och ANC. Därför är det svårt att beräkna alkalinitet eller ANC om man inte har alla ingående data. Trots detta har jag i min studie försökt att beräkna alkaliniteten hos vatten om förändringen av TOC aldrig hade inträffat. Jag har i dessa beräkningar gjort antagandet att det bara är TOC-halten som förändrats, medan alla andra parametrar som styr alkaliniteten antas vara oförändrade.

Genom att beräkna koncentrationen av organiska anjoner, beräknas även de organiska syrornas bidrag till  $H^+$ -koncentrationen, eftersom koncentrationen av anjoner överensstämmer med koncentrationen av vätejoner:



där  $RCOOH$  = organisk syra

$RCOO^-$  = organisk anjon (Kortelainen 1993; Driscoll, Fuller & Schecher 1989).

Fortsättningsvis kommer koncentrationen av organiska anjoner, i matematiska sammanhang, att betecknas med [A].

För att se effekten av den förändrade TOC-halten har beräkningarna gjorts på förändringen av humus jämfört med ett treårsmedelvärde (som fungerar som startvärde). Treårsmedelvärdet är beräknat på perioden 1994-96 eller 1995-97. I första hand har medelvärdet beräknats på perioden 1994-96, men i de fall då Länsstyrelsen i Jönköpings län påbörjade mätningarna först 1995 har perioden 1995-97 använts. Se Tabell 1 för respektive lokal och dess period för treårsmedelvärde. Databehandling har gjorts på perioden 1995-2003.

Anledningen till att nedanstående empiriska samband har använts i denna studie är att de bara är beroende av pH och TOC-halt. Länsstyrelsen i Jönköpings län har bestämt både pH och TOC-halt vid tidigare vattenprovtagningar, vilket gör det möjligt att använda dessa data till de empiriska sambanden.

I enlighet med tidigare studier (Lydersen 1998; Kortelainen 1993) används TOC i beräkningarna istället för DOC, vilken anges formlerna, då det kan antas att  $TOC \approx DOC$ .

För att beräkna de organiska syrnans bidrag till försurningen har fyra empiriska modeller använts (Kapitel 3.1.1-4). De tre första modellerna, Modell 1, 2 och 3, är mycket lika och de tar alla hänsyn till vattnets pH och DOC-halt för att beräkna den organiska anjonkoncentrationen. Modell 4 skiljer sig åt från Modell 1, 2 och 3, då den endast tar hänsyn till vattnets DOC-halt vid beräkning av den organiska anjonkoncentrationen.

### 3.1.1 Modell 1, Beräkning enligt Oliver, Thurman och Malcolm (1983)

$$[A^-] = \frac{K \cdot [C_T]}{K + [H^+]}$$

där  $[A^-]$  ( $\mu\text{ekv/l}$ ) = Koncentrationen av organiska anjoner

$$[C_T] (\mu\text{ekv/l}) = 10 (\mu\text{ekv/mg DOC}) \cdot \text{DOC (mg/l)}$$

$$[H^+] = \text{vätejonkoncentrationen} (= 10^{-\text{pH}})$$

$$K = 10^{-(0,96+0,90 \cdot \text{pH} - 0,039 \cdot \text{pH} \cdot \text{pH})}$$

Detta ger:

$$[A^-] = \frac{10 \cdot \text{DOC} \cdot 10^{-(0,96+0,90 \cdot \text{pH} - 0,039 \cdot \text{pH} \cdot \text{pH})}}{10^{-\text{pH}} + 10^{-(0,96+0,90 \cdot \text{pH} - 0,039 \cdot \text{pH} \cdot \text{pH})}}$$

Modell 1 är en modell som bygger på empiriska samband, efter analys av naturligt ytvatten i Kanada (Oliver, Thurman & Malcolm 1983). De organiska syror i vattenprover har extraherats, genom att bland annat först sänka vattnets pH till 2, för att sedan genomgå en titrering (upp till pH 7). Utifrån de resultat som erhållits från titreringen har sambandet för att beskriva den organiska anjonkoncentrationen, som en variabel beroende av pH och DOC-halt, tagits fram. Beteckningen  $C_T$  som används i formeln är ett uttryck för att beskriva den totala laddningen av organiska anjoner per liter vatten.  $C_T$  är beroende av den så kallade laddningsdensiteten hos de organiska syror och koncentrationen av organiska syror i vattnet. Laddningsdensiteten kan beskrivas som de organiska syroras bidrag av organiska anjoner till vattnet per milligram löst organiskt kol. Laddningsdensiteten är beroende av antalet funktionella grupper hos den organiska syrans molekyl som har syra/bas karaktär (exempelvis en karboxylgrupp). Laddningsdensiteten uttrycks som mikroekvivalenter per milligram löst organiskt kol  $\mu\text{ekv/mg DOC}$ . Koncentrationen av organiska syror i vattnet uttrycks med hjälp av DOC.

### 3.1.2 Modell 2, Beräkning enligt Driscoll, Lehtinen och Sullivan (1994)

$$[A^-] = \frac{K \cdot [C_T]}{K + [H^+]}$$

där  $[A^-]$  ( $\mu\text{ekv/l}$ ) = Koncentrationen av organiska anjoner

$$[C_T] (\mu\text{ekv/l}) = 15,1 (\mu\text{ekv/mg DOC}) \cdot \text{DOC (mg/l)}$$

$$[H^+] = \text{vätejonkoncentrationen} (= 10^{-\text{pH}})$$

$$K = 10^{-(0,15+1,41 \cdot \text{pH} - 0,078 \cdot \text{pH} \cdot \text{pH})}$$

Detta ger:

$$[A^-] = \frac{15,1 \cdot \text{DOC} \cdot 10^{-(0,15+1,41 \cdot \text{pH} - 0,078 \cdot \text{pH} \cdot \text{pH})}}{10^{-\text{pH}} + 10^{-(0,15+1,41 \cdot \text{pH} - 0,078 \cdot \text{pH} \cdot \text{pH})}}$$

Det här är en empirisk modell som grundar sig på Modell 1, som presenteras av Oliver, Thurman och Malcolm (Driscoll, Lehtinen & Sullivan 1994). Det som skiljer sig är att data från en undersökning av sjöarna i Adirondack, New York, har använts för att kalibrera modellen presenterad av Oliver, Thurman och Malcolm. Skillnaderna ligger i ett annorlunda K-värde och ett högre värde på laddningsdensiteten hos de organiska syrorerna (15,1  $\mu\text{ekv/mg DOC}$  istället för 10  $\mu\text{ekv/mg DOC}$ ).

### 3.1.3 Modell 3, Beräkning enligt Kortelainen (1993)

$$[A^-] = d_f \cdot \text{DOC} \cdot [CD_{\text{HPO-A}}] + e_f \cdot \text{DOC} \cdot [CD_{\text{HPI-A}}]$$

där  $[A^-]$  ( $\mu\text{ekv/l}$ ) = Koncentrationen av organiska anjoner

$$d_f = 0,426 + 0,00991 \cdot \text{DOC (mg/l)}$$

$$e_f = 0,373 - 0,00387 \cdot \text{DOC (mg/l)}$$

$$[CD_{\text{HPO-A}}] (\mu\text{ekv/mg DOC}) = -10,1 + 5,02 \cdot \text{pH} - 0,312 \cdot (\text{pH})^2$$

$$[CD_{\text{HPI-A}}] (\mu\text{ekv/mg DOC}) = -11,3 + 5,78 \cdot \text{pH} - 0,371 \cdot (\text{pH})^2$$

Detta ger:

$$[A^-] = (0,426 + 0,00991 \cdot \text{DOC}) \cdot \text{DOC} \cdot (-10,1 + 5,02 \cdot \text{pH} - 0,312 \cdot (\text{pH})^2) + (0,373 - 0,00387 \cdot \text{DOC}) \cdot \text{DOC} \cdot (-11,3 + 5,78 \cdot \text{pH} - 0,371 \cdot (\text{pH})^2)$$

Modellen av Kortelainen (1993) baserar sig på en undersökning av finska sjöar och den empiriska modell som Kortelainen har tagit fram grundar sig på titreringar utförda på isolerade organiska syror.  $[CD_{HPO-A}]$  betecknar laddningsdensiteten för de hydrofoba organiska syrorerna i finska sjöar och  $[CD_{HPI-A}]$  betecknar laddningsdensiteten för de hydrofila organiska syrorerna.  $d_f$  och  $e_f$  är konstanter som beskriver fördelningen mellan de hydrofoba och de hydrofila organiska syrorerna. Kortelainen fann nämligen ett samband att när DOC-halten ökar så ökar andelen hydrofoba organiska syror.

### 3.1.4 Modell 4, Beräkning enligt Kullberg et al. (1993)

$$[A^-] = 4,39 \cdot \text{DOC} + 29,8$$

där  $[A^-]$  ( $\mu\text{ekv/l}$ ) = Koncentrationen av organiska anjoner

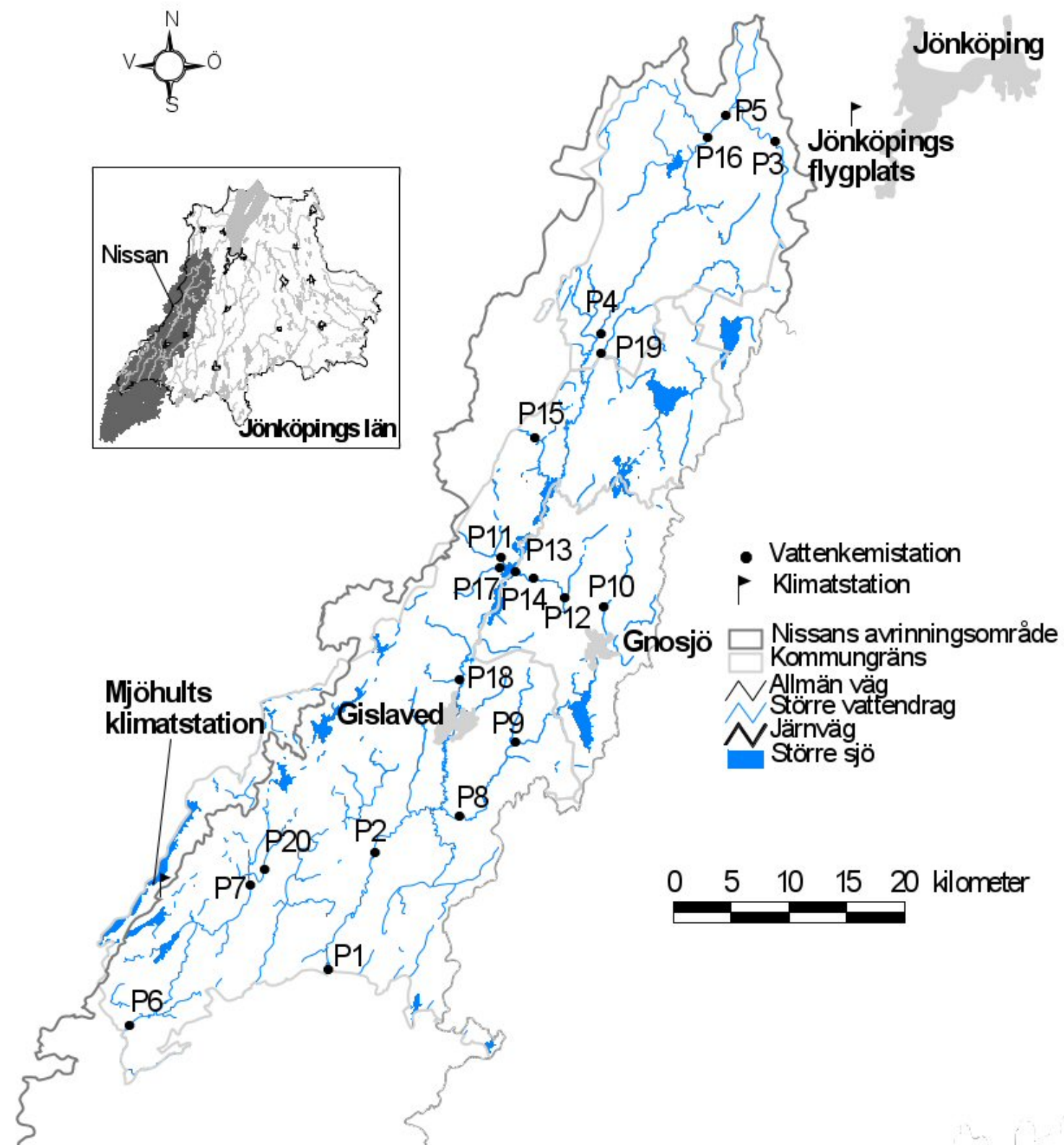
Den här modellen bygger på vattenprover tagna i norra Sverige (Kullberg et al. 1993). Modellen är framtagen genom titrering på vattenprover, men till skillnad från de tidigare presenterade modellerna så har titreringen utförts direkt på vattenprovet, utan att först extrahera eller isolera de organiska syrorerna.

## 3.2 Mätpunkter

I föreliggande studie har 20 lokaler inom övre delen av Nissans avrinningsområde använts som mätpunkter (se Figur 3, Tabell 1 samt Bilaga 1). För att visa förändringar under perioden 1995-2003 har perioden delats in i tre stycken treårsintervall (1995-1997, 1998-2000 samt 2001-2003). Indelningen av hela perioden i treårsintervall är godtyckligt gjord. Avvikelser från 1995-2003-års medelvärden för respektive treårsintervall gällande pH, alkalinitet, färgtal och TOC-halt redovisas nedan (Figur 4-7). pH-värdena under hela perioden (1995-2003) är i princip konstanta, mindre fluktuationer förekommer hos 18 mätpunkter (Figur 4). Endast två mätpunkter uppvisar större förändringar i pH-värde. Alkaliniteten hos mätpunkterna är som regel högre, än hela periodens medelvärde, under 1995-1997 (Figur 5). Under 1998-2000 är alkaliniteten lägre för samtliga mätpunkter, än hela periodens medelvärde. För färgtal och TOC-halt är resultaten liknande. För perioden 1998-2000 är färgtalet och TOC-halten högre än medelvärdet för hela perioden (Figur 6 och 7). Perioderna 1995-1997 och 2001-2003 har dock lägre färgtal och TOC-halt än medelvärdet (1995-2003). Mätdata för respektive punkt och tidsintervall presenteras i Bilaga 1.



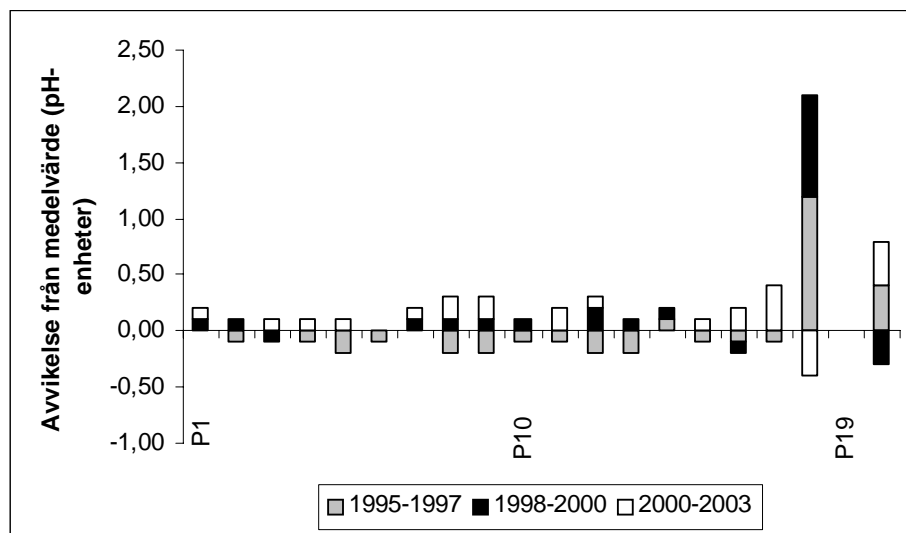
Provtagningspunkterna (se Figur 3) är valda med hänsyn till att så mycket som möjligt av det organiska kol som finns i vattnet ska vara humusämnen. Därför används endast rinnande vattendrag i studien. I sjöar, som har stillastående vatten, riskerar det organiska kolet i vattnet att även bestå av alger och inte bara av humusämnen. Likaså har provtagningspunkter som kan vara påverkade av samhällen (exempelvis genom utlopp från reningsverk) valts bort i studien.



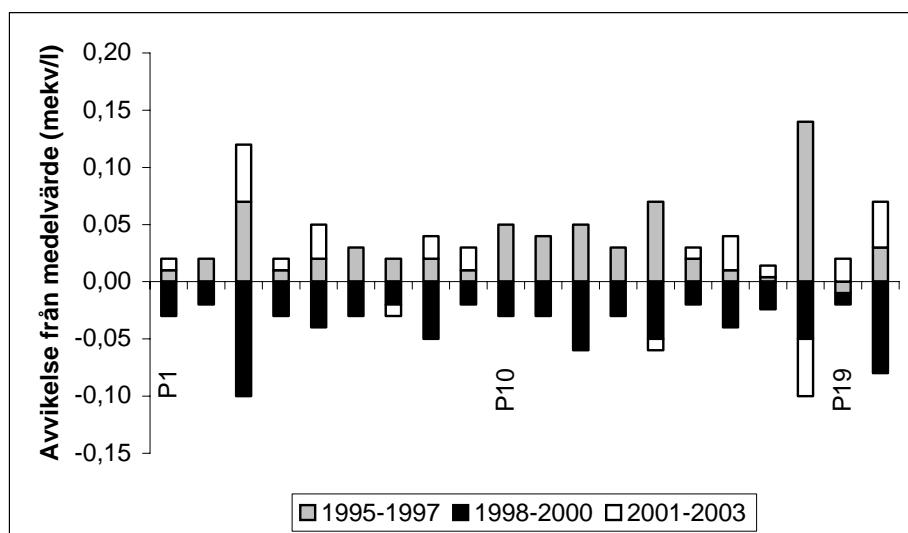
Figur 3. Karta över den övre delen av Nissans avrinningsområde, med de mätpunkter som använts i föreliggande studie.

**Tabell 1. Benämning av mätpunkter, samt vilken period som har använts vid beräkning av treårsmedelvärde för respektive lokal.**

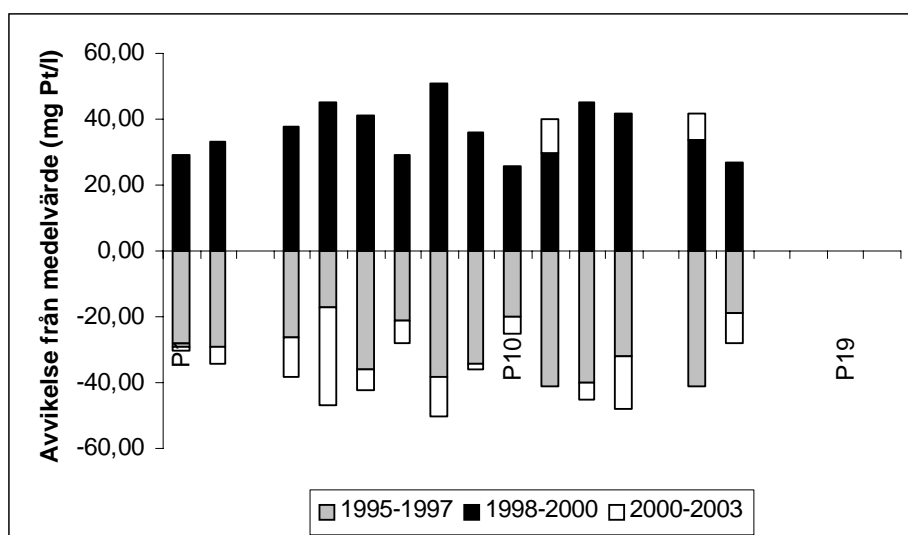
Benämning	Mätpunkt	Period för treårsmedelvärde
P1	Nissan, nedströms Skeppshult	1994-96
P2	Nissan, uppströms Smålandsstenar	1994-96
P3	Nissan, vid Svinhult	1995-97
P4	Nissan, nedströms Norra Unnaryd	1994-96
P5	Nissan, uppströms Ryd	1994-96
P6	Västerån, Strömmen	1994-96
P7	Västerån, Oakullen	1994-96
P8	Anderstorpsån, före inflödet i Nissan	1994-96
P9	Anderstorpsån, uppströms Anderstorp	1994-96
P10	Götarpsån, nedströms Åsenhöga	1994-96
P11	Hylteån, nedströms Isaberg	1994-96
P12	Källerydsån, Dummebäcken	1994-96
P13	Källerydsån, inlopp Vikaresjön	1995-97
P14	Källerydsån, vid Åbo	1995-97
P15	Västerån, bro vid Skogfors	1994-96
P16	Älgån	1994-96
P17	Flankabäcken	1995-97
P18	Moa Sågbäck	1995-97
P19	Radan, utlopp i Svanån	1995-97
P20	Yxabäcken	1995-97



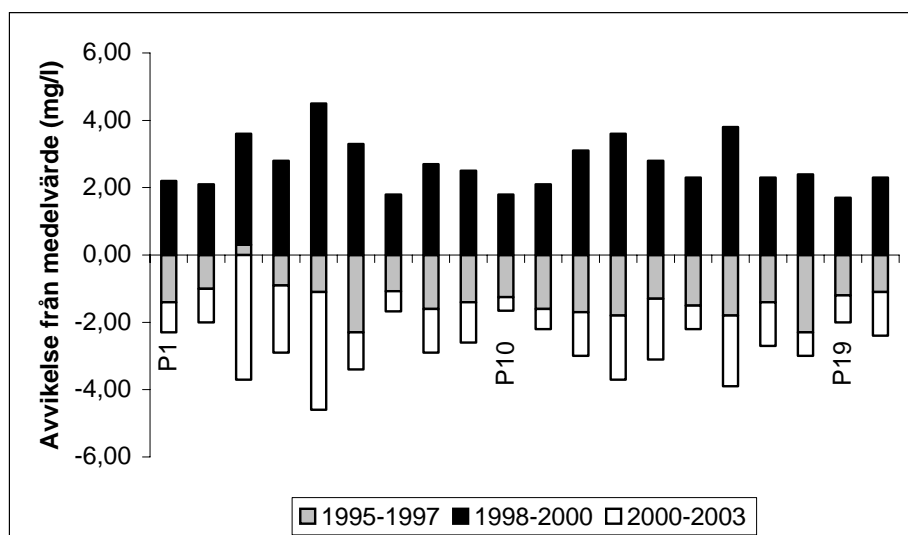
**Figur 4. Avvikelse från medelvärdet för pH (perioden 1995-2003) för respektive mätpunkt och tidsperiod. Medelvärdena för pH är beräknade utifrån medelvärden av vätejonkoncentrationen. I de fall någon eller några staplar för tidsperioderna saknas, har tidsperiodens medelvärde varit lika stort som hela periodens medelvärde (1995-2003).**



Figur 5. Avvikelse från medelvärdet för alkaliniteten (perioden 1995-2003) för respektive mät punkt och tidsperiod.



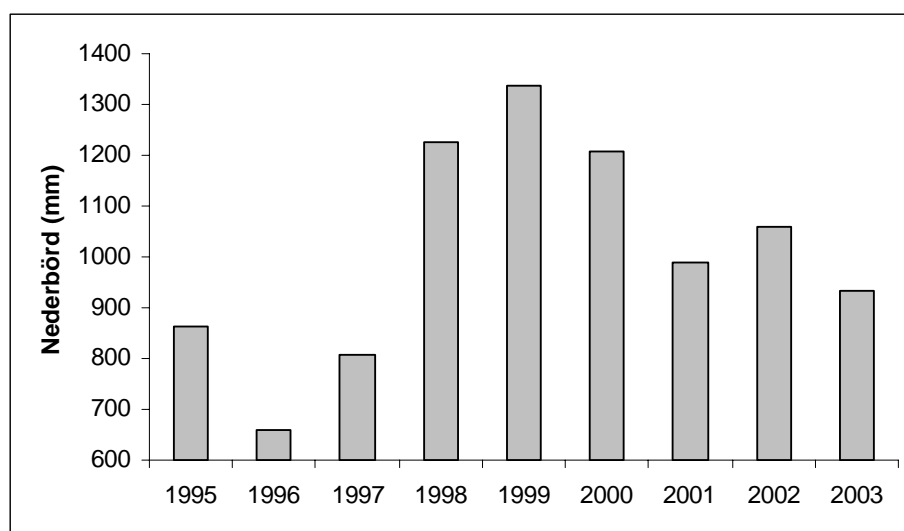
Figur 6. Avvikelse från medelvärdet för färgtalet (perioden 1995-2003) för respektive mät punkt och tidsperiod. Uppgifter om färgtal saknas för mätpunkterna P3, P 14 och P17-P20, därför saknar mätpunkterna staplar i figuren.



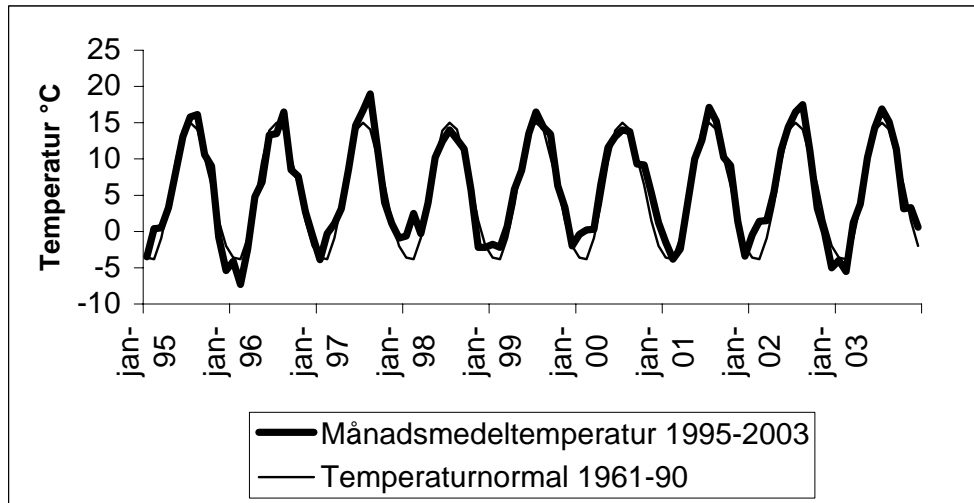
Figur 7. Avvikelse från medelvärdet för TOC-halten (perioden 1995-2003) för respektive mätningstidpunkt och tidsperiod.

### 3.3 Väderförhållanden

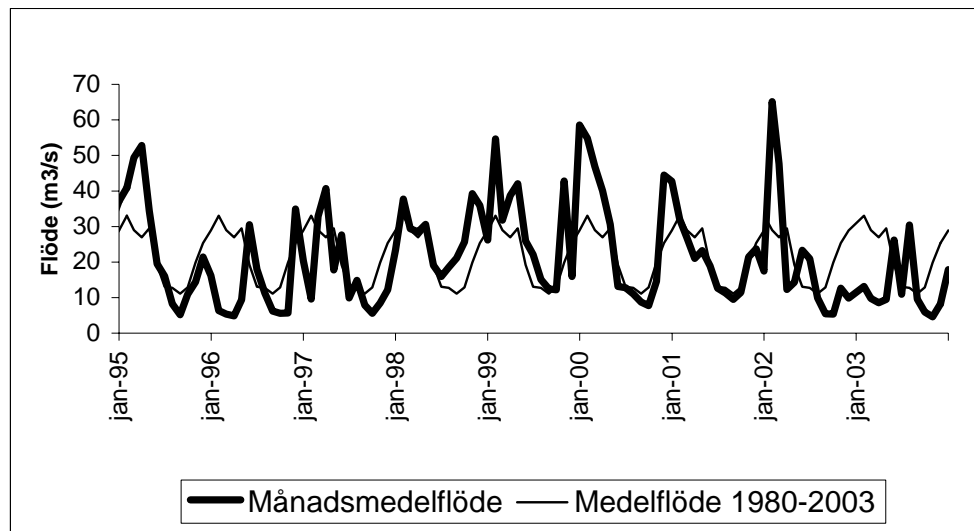
De väderförhållanden som tagits hänsyn till i den här studien är årsnederbörd under perioden 1995-2003 (Figur 8), månadsmedeltemperatur (Figur 9), vattenflöden i Nissan, nedströms Skeppshult (Figur 10) samt vattenflöden i Nissan, nedströms Norra Unnaryd (Figur 11).



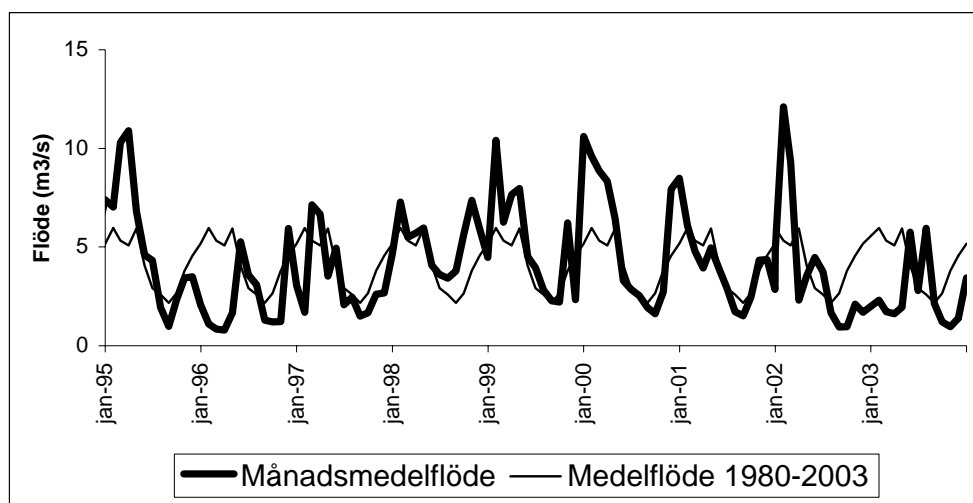
Figur 8. Årsnederbörd vid Mjöhults väderstation. Data hämtad från Länsstyrelsen i Jönköpings län.



**Figur 9. Månadsmedeltemperatur 1995-2003, Jönköpingsflygplats. Data hämtad från Länsstyrelsen i Jönköpings län.**



**Figur 10. Vattenflöde i Nissan, nedströms Skeppshult (lokal P1). Data hämtad från Länsstyrelsen i Jönköpings län.**



**Figur 11. Vattenflöde i Nissan, nedströms Norra Unnaryd (lokal P4). Data hämtad från Länsstyrelsen i Jönköpings län.**

## 4. Resultat

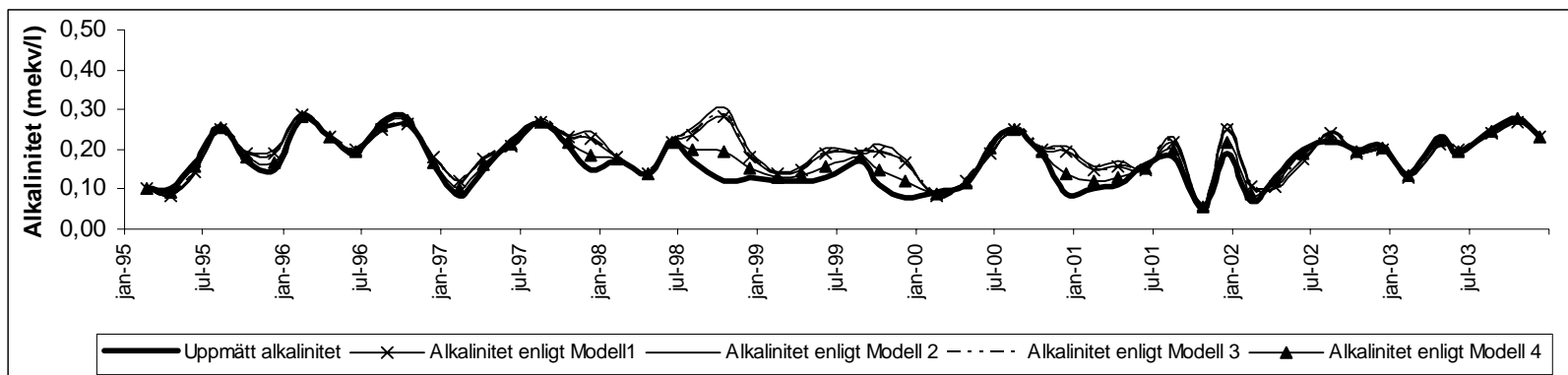
Den databehandling som har gjorts visar hur de olika mätpunkternas alkalinitet skulle ha sett ut vid olika tidpunkter, enligt de olika beräkningsmodellerna, om TOC-halten hade legat kvar på ett medelvärde av 1994-96 alternativt 1995-97 års halt.

Modell 2 (Driscoll, Lehtinen & Sullivan 1994) är den modell som ger högst alkalinitetsökning, om TOC-halten hade varit konstant enligt treårsmedelvärdet (startvärdet). Modell 1 (Oliver, Thurman och Malcolm 1983), och Modell 3, (Kortelainen 1993), ger i de allra flesta fall likartade värden. Modell 1 och 3 ger alkalinitetsvärden som ligger nära Modell 2, men de uppvisar lägre alkalinitetsökningar. Slutligen ger Modell 4 (Kullberg et al. 1993) den lägsta alkalinitetsökningen, storleksmässigt ofta knappt hälften så stor som övriga modeller. Eftersom Modell 1,2 och 3 uppvisar liknande resultat presenteras de som ett medelvärde i figurer och tabeller, för att underlätta den grafiska presentationen. Modell 4, som avviker från de övriga tre modellerna, presenteras enskilt.

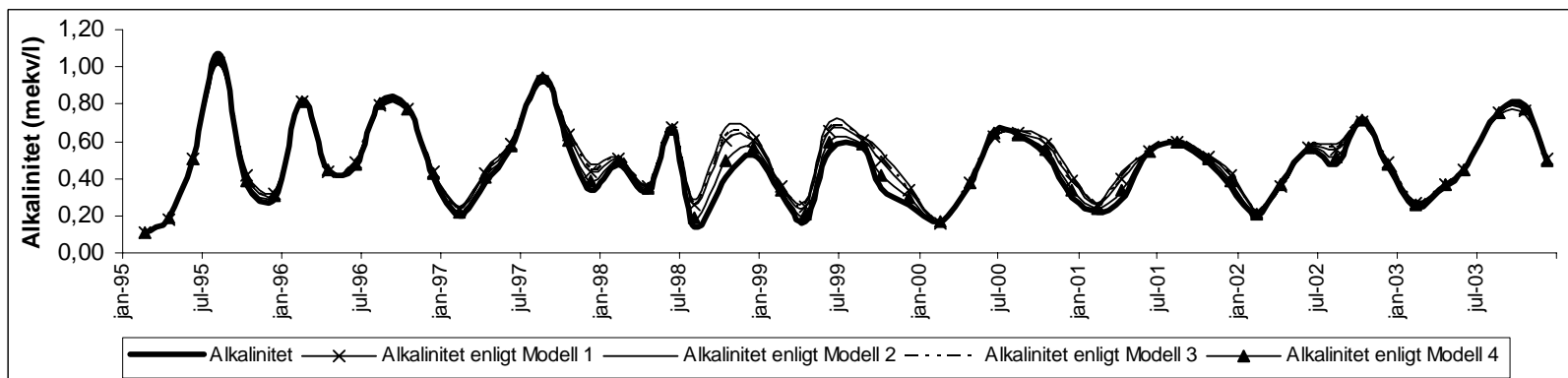
Alkaliniteten vid mätpunkten Nissan, uppströms Smålandsstenar, har under perioden 1995-2003, varierat mellan 0,05 mekv/l och 0,28 mekv/l (Figur 12). Medelvärdet på alkaliniteten under 1995-2003 var 0,17 mekv/l. Enligt ett medelvärde av Modell 1-3 varierade alkaliniteten mellan 0,06 mekv/l och 0,29 mekv/l, med ett medelvärde på 0,19 mekv/l, vid en konstant TOC-halt enligt 1994-1996 års medelvärde. Enligt Modell 4 skulle alkaliniteten ha varierat mellan 0,05 mekv/l och 0,28 mekv/l, med ett medelvärde på 0,18 mekv/l, vid oförändrad TOC-halt. Mät punkten Nissan, uppströms Smålandsstenar, är en mätpunkt där det framgår att alkaliniteten hos vattnet borde ha varit högre under vissa perioder, än vad den var, om en kraftig TOC ökning inte hade ägt rum.

Vid Källerydsån, Dummebäcken (se Figur 13), ger inte modellerna lika tydliga alkalinitetsökningar, som vid lokalen Nissan, uppströms Smålandsstenar (Figur 12). Alkaliniteten i Källerydsån, Dummebäcken, varierade mellan 0,11 mekv/l och 1,07 mekv/l, medelvärde 0,47 mekv/l. Ett medelvärde av Modell 1-3 gav en modellerad alkalinitet mellan 0,11 mekv/l och 1,02 mekv/l, medelvärde under perioden 1995-2003 var 0,50 mekv/l. Modell 4 gav en modellerad alkalinitet mellan 0,11 mekv/l och 1,05 mekv/l, med ett medelvärde på 0,48 mekv/l.





Figur 12. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Nissan, uppströms Smålandsstenar, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1994-96-års medelvärde).



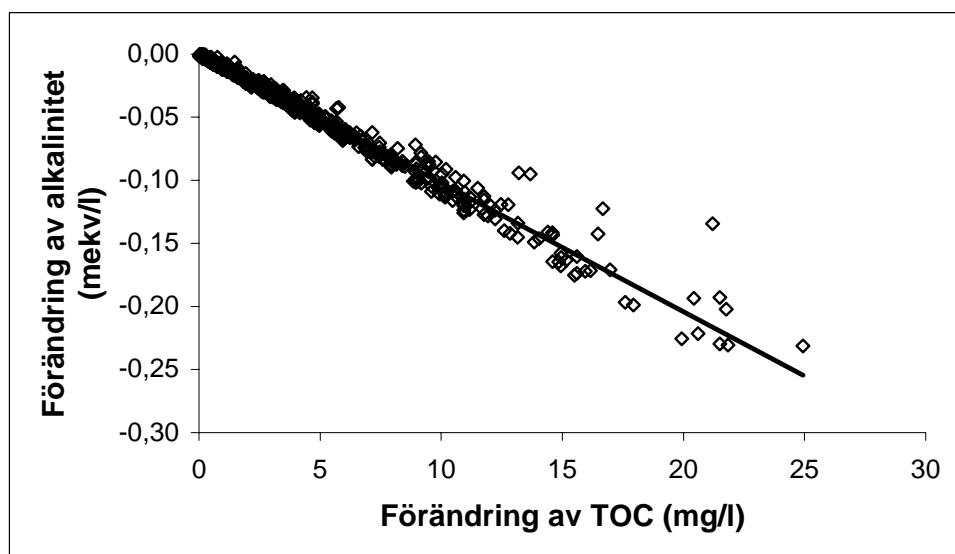
Figur 13. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Källerydsån, Dummebäcken, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1994-96-års medelvärde).

Av de totalt 20 mätpunkter som ingår i studien, uppvisar sex av platserna bara på mindre alkalinitetsökningar (jämför Figur 12, 13 samt Bilaga 2), om TOC ökningen inte ägt rum. De övriga 14 platserna uppvisar förhållandevis höga alkalinitetsökningar vid en oförändrad TOC-halt, i enighet med lokalen Nissan, uppströms Smälandsstenar (Figur 12). Diagrammen för de övriga lokalerna återfinns i Bilaga 2.

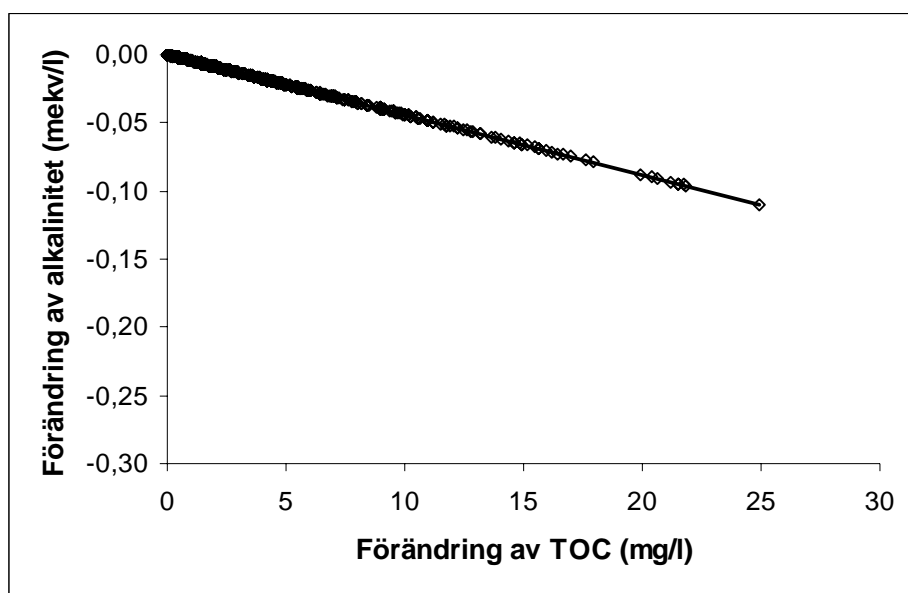
Vid 11 av 20 lokaler visar de fyra modellerna att alkaliniteten minskade månaderna kring årsskiftet 1997/98, på grund av humusökningen i vattnet, samtidigt som 19 av 20 lokaler tydligt visar på alkalinitetsökningar enligt alla modeller, under hösten och förvintern 1998. Samtliga modeller visar även att vattnets alkalinitet under hösten och förvintern 1999 skulle ha varit högre på 13 av de 20 provtagningspunkterna, om TOC halten hade varit oförändrad. Vintern 2000/2001 ger liknande resultat. Enligt modellerna skulle 14 av 20 provtagningspunkter ha haft högre alkalinitet om ökningen av TOC uteblivit. Även under hösten och förvintern 2001 och sommaren 2002 kan man se liknande mönster, om än inte lika tydligt. Vid 10 respektive 9 av 20 lokaler pekar modellerna på att den ökade TOC-halten gjorde att alkaliniteten blev lägre.

## 4.1 Sambandet förändrad alkalinitet mot förändrad TOC-halt

Genom att utnyttja samtliga data från de 20 lokalerna, har en rad samband tagits fram. Det första sambandet är förändringen av alkaliniteten mot förändringen av TOC-halten. Ett medelvärde av Modell 1, 2 och 3 ger ett negativt samband (Figur 14), vilket innebär att en ökning av TOC-halten ger en minskning av alkaliniteten. Genom att studera trendlinjens linjära regression framgår det att en ökning av TOC-halten med 10 mg/l medför en minskning av alkaliniteten med 0,10 mekv/l. Sambandet är signifikant (linjär regression,  $p < 0,01$ , se Tabell 2). I Bilaga 3 presenteras sambandet mellan förändringen av alkaliniteten och förändringen av TOC för Modell 1, 2 och 3. Även Modell 4 ger för sambandet förändrad alkalinitet mot förändrad TOC-halt ett negativt samband (Figur 15). Trendlinjens regression ger en minskad alkalinitet på 0,04 mekv/l vid en ökning av TOC-halten på 10 mg/l (linjär regression,  $p < 0,01$ , se Tabell 2).



**Figur 14. Förändring av alkalinitet - förändring av TOC, enligt ett medelvärde av Modell 1-3, n = 1091.**



**Figur 15. Förändring av alkalinitet - förändring av TOC, enligt Modell 4, n = 1091.**

## 4.2 Sambandet förändrad alkalinitet mot procentuellt förändrad TOC-halt

En alternativ presentation kan göras genom linjär regression mellan förändringen av alkalinitet mot procentuell förändring av TOC (Figur 16 och 17). Både för ett

medelvärde av Modell

1-3 och för Modell 4

är sambandet negativt

(Figur 16 och 17) och

signifikant (linjär

regression,  $p < 0,01$ , se

Tabell 2). Trendlinjen

för ett medelvärde av

Modell 1-3 (se Figur

16) visar att en ökning

av TOC-halten med

100 % ger en

minskning av

alkaliniteten med 0,11

mekv/l. Sambandet

mellan alkalinitets-

förändringen och den

procentuella

förändringen av TOC,

för modell 1, 2 och 3

beskrivs i Bilaga 3.

Genom att analysera

trendlinjen för Modell

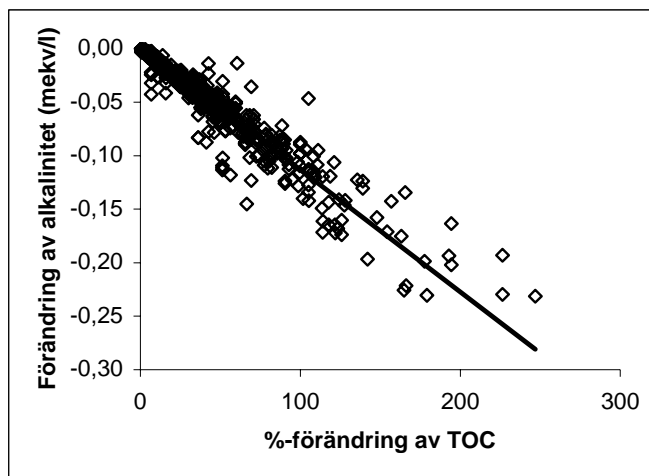
4 (Figur 17) går det att

utläsa att en ökning

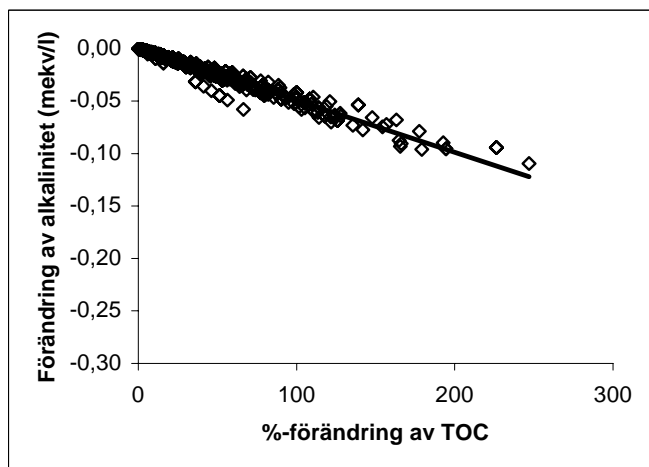
av TOC-halten med

100 % medför en

minskning av alkaliniteten med 0,05 mekv/l.



**Figur 16. Förändring av alkalinitet – procentuell förändring av TOC, enligt medelvärde av Modell 1-3, n = 1091.**



**Figur 17. Förändring av alkalinitet – procentuell förändring av TOC, enligt Modell 4, n = 1091.**

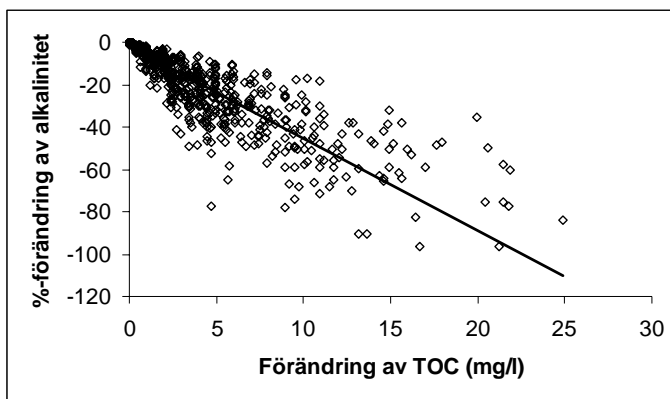
### 4.3 Sambandet procentuell förändring av alkalinitet mot förändring av TOC-halt

Det tredje sambandet som presenteras är sambandet mellan den procentuella förändringen av alkaliniteten och förändringen av TOC-halten (Figur 18 och 19). Ett medelvärde av

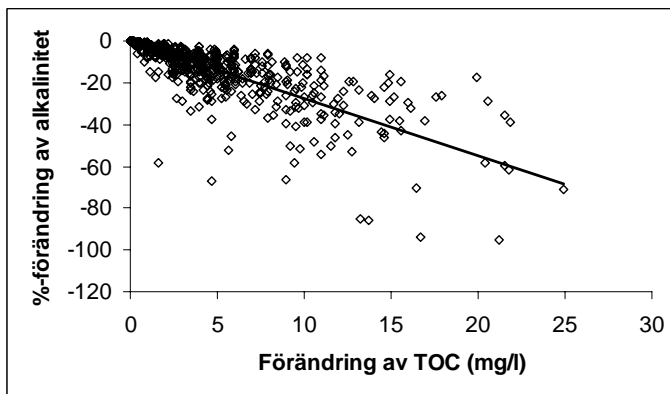
Modell 1-3 visar att sambandet mellan procentuell förändring av alkalinitet och förändring av TOC är ett negativt samband (Figur 18) som är signifikant (linjär regression,  $p < 0,01$ , se Tabell 2).

Trendlinjen för sambandet mellan procentuell förändring av alkaliniteten och förändringen av TOC visar att 10 mg/l högre TOC-halt ger en sänkning av alkaliniteten med 45 %. Även för sambandet mellan procentuell

förändring av alkaliniteten och förändringen av TOC finns enskilda figurer för Modell 1, 2 och 3, se Bilaga 3. Enligt Modell 4 är sambandet mellan alkalinitetens procentuella förändring och förändringen av TOC negativt (se Figur 19) och signifikant (linjär



**Figur 18. Procentuell förändring av alkalinitet - förändring av TOC, enligt ett medelvärde av Modell 1-3, n = 1091.**



**Figur 19. Procentuell förändring av alkalinitet - förändring av TOC, enligt Modell 4, n = 1091.**

regression,  $p < 0,01$ , se Tabell 2). En ökning av TOC-halten med 10 mg/l ger en minskning av alkaliniteten med 28 %, enligt trendlinjen.

**Tabell 2. Sambanden mellan alkalinitet och TOC, dess trendlinjer och signifikansnivå. Signifikansnivån är bestämd med hjälp av Sokal och Rohlf (1987, s. 332). Gällande trendlinjerna och deras ekvationer, så betecknar  $y_{1-3}$  ekvationen för medelvärdet av Modell 1-3 och  $y_4$  betecknar ekvationen för Modell 4.**

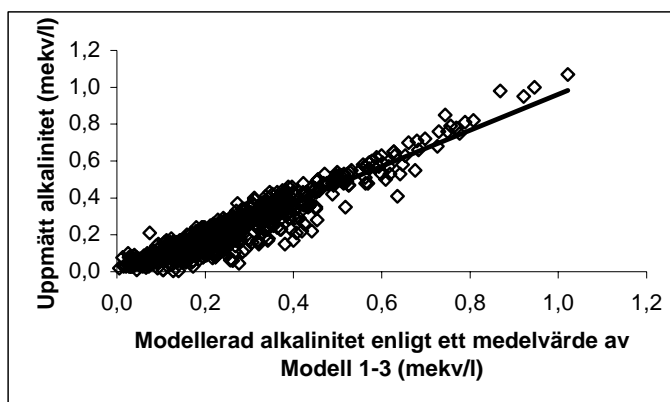
Samband	Trendlinjens ekvation	R <sup>2</sup> -värde	Antal punkter (n)	Signifikansnivå
Förändring alk (mekv/l) – förändring TOC (mg/l)	$y_{1-3} = -1,02 \cdot 10^{-2} x - 1,37 \cdot 10^{-4}$ $y_4 = -4,39 \cdot 10^{-3} x - 3,46 \cdot 10^{-18}$	0,99 1,00	1091 1091	$p < 0,01$ $p < 0,01$
Förändring alk (mekv/l) – förändring TOC (%)	$y_{1-3} = -1,14 \cdot 10^{-3} x + 1,10 \cdot 10^{-3}$ $y_4 = -4,95 \cdot 10^{-4} x - 3,41 \cdot 10^{-4}$	0,94 0,97	1091 1091	$p < 0,01$ $p < 0,01$
Förändring alk (%) – förändring TOC (mg/l)	$y_{1-3} = -4,35 x - 1,84$ $y_4 = -2,73 x - 4,78 \cdot 10^{-1}$	0,18 0,18	1091 1091	$p < 0,01$ $p < 0,01$

#### 4.4 Uppmätt alkalinitet och modellerad alkalinitet

Det finns en korrelation mellan uppmätt alkalinitet och den modellerade alkaliniteten, enligt ett medelvärde av Modell 1-3, som är positiv (Figur 20). Sambandet är signifikant (linjär regression,  $p < 0,01$ ) och det visar att den modellerade alkaliniteten vid respektive lokal, enligt ett medelvärde av Modell 1-3, är signifikant för hela perioden 1995-2003.

Liknande resultat erhålls från korrelationen mellan uppmätt

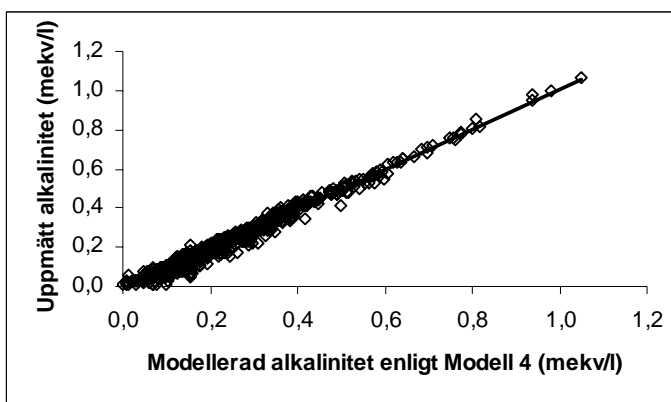
alkalinitet och modellerad alkalinitet enligt Modell 4 (Figur 21). Sambandet mellan uppmätt alkalinitet och modellerad alkalinitet enligt Modell 4 är positivt och signifikant, till och med mer signifikant än för medelvärdet av Modell 1-3, (linjär



**Figur 20. Uppmätt alkalinitet - modellerad alkalinitet, enligt ett medelvärde av Modell 1-3. Trendlinjens ekvation lyder:  $y = 9,76 \cdot 10^{-1} x - 1,43 \cdot 10^{-2}$   $R^2 = 0,89$   $n = 1091$**

regression,  $p < 0,01$ ) och säger att den modellerade alkaliniteten vid respektive lokal är signifikant för hela perioden 1995-2003.

Riktningkoefficienten hos trendlinjen för sambandet mellan den uppmätta alkaliniteten och



**Figur 21. Uppmätt alkalinitet - modellerad alkalinitet, enligt Modell 4. Trendlinjens ekvation lyder:**

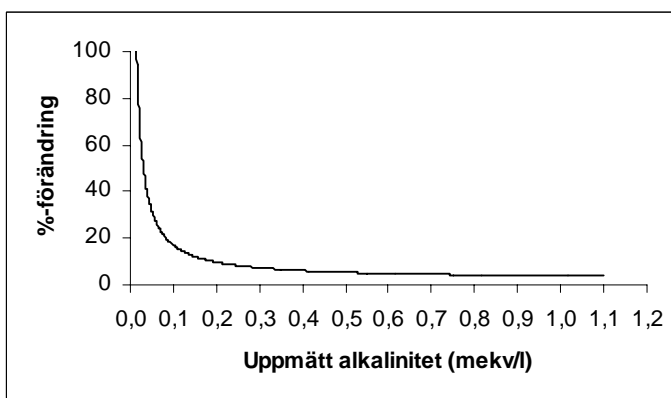
$$y = 1,02x - 1,37 \cdot 10^{-2}$$

$$R^2 = 0,98 \quad n = 1091$$

den modellerade alkaliniteten, enligt ett medelvärde av Modell 1-3 (Figur 20), avviker med ett värde av  $-2,4 \cdot 10^{-2}$  från 1:1-linjen. Trendlinjen korsar y-axeln vid värdet  $-1,43 \cdot 10^{-2}$ . För sambandet mellan uppmätt alkalinitet och modellerad alkalinitet, enligt Modell 4 (Figur 21), är skillnaden mellan trendlinjens riktningkoefficient och 1:1-linjen  $2,0 \cdot 10^{-2}$  och trendlinjen skär y-axeln vid värdet  $-1,37 \cdot 10^{-2}$ .

Trendlinjernas ekvationer för sambandet mellan uppmätt alkalinitet och modellerad alkalinitet, enligt ett medelvärde av Modell 1-3 och Modell 4 ligger till grund för samband som visar den uppmätta alkaliniteten mot en procentuell förändring av den uppmätta alkaliniteten (Figur 22 och 23). Sambandet mellan den uppmätta alkaliniteten och den

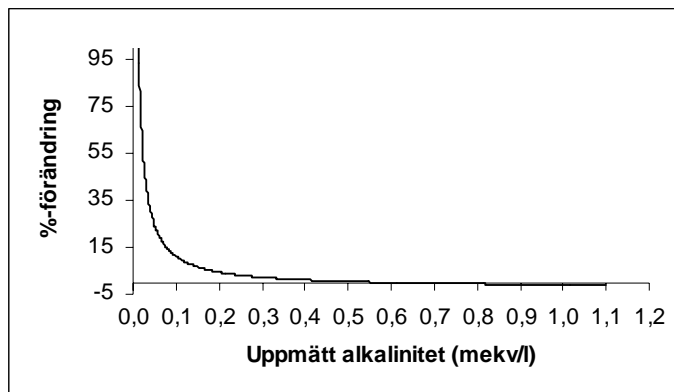
procentuella förändringen av alkaliniteten, enligt ett medelvärde av Modell 1-3, visar exempelvis att om den uppmätta alkaliniteten vid en provtagningspunkt var 0,10 mekv/l så



**Figur 22. Procentuell förändring av den uppmätta alkaliniteten, vid oförändrad TOC-halt, under perioden 1995-2003, enligt ett medelvärde av Modell 1-3.**

borde alkaliniteten ha varit 17 % större, om TOC förändringen under perioden 1995-2003 aldrig ägt rum (Figur 22).

Sambandet mellan den uppmätta alkaliniteten och den procentuella förändringen av alkaliniteten, enligt ett medelvärde av



**Figur 23. Procentuell förändring av den uppmätta alkaliniteten, vid oförändrad TOC-halt, under perioden 1995-2003, enligt Modell 4.**

Modell 1-3 samt Modell 4 (Figur 22 och 23) visar

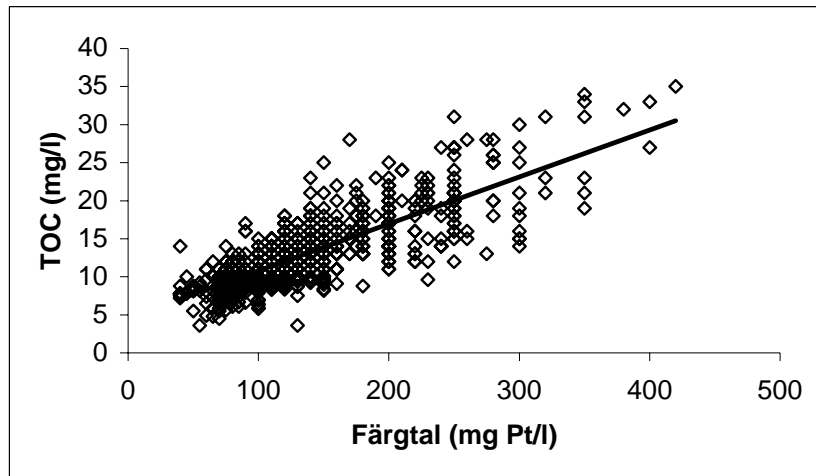
bara generellt hur den procentuella alkalinitetsförändringen ser ut enligt modellerna, då förändringen av TOC aldrig ägt rum. Studier av de enskilda lokalerna visar att det förekommer en del extremt höga värden. De tre högsta värdena för procentuell alkalinitetsförändring vid de enskilda lokalerna, enligt ett medelvärde av Modell 1-3, var 2700 % (Yxabäcken), 2400 % (Flankabäcken) och 950 % (Flankabäcken). De tre högsta procentuella förändringarna av alkaliniteten för Modell 4 var 1900 % (Yxabäcken), 1500 % (Flankabäcken) och 600 % (Flankabäcken).

Enligt ett medelvärde av Modell 1-3 borde alkaliniteten som högst varit 0,23 mekv/l högre, under perioden 1995-2003, med ett medelvärde av 0,04 mekv/l (minimivärde 0 mekv/l), om TOC-halten hade varit konstant enligt treårsmedelvärdet (1994-96 eller 1995-97). Modell 4 gav 0,11 mekv/l, med ett medelvärde på 0,02 mekv/l, minimivärde 0 mekv/l (se Figur 12, 13 samt Bilaga 2).

## 4.5 TOC-halt och färgtal

Genom att utnyttja samtliga data från undersökningen, som har TOC-värden och färgtal, har sambandet mellan TOC-halten och vattnets färgtal tagits fram (Figur 24). Sambandet är positivt, och indikerar att ökad TOC-halt innebär ökat färgtal, och är signifikant (linjär regression,  $p < 0,01$ ). Vid en analys av trendlinjens koefficient framgår att om TOC-halten ökar med 10 mg/l ökar färgtalet med 160 mg Pt/l.





Figur 24. Sambandet mellan TOC och färgtal. Trendlinjens ekvation lyder:

$$y = 6,16 \cdot 10^{-2} x + 4,61 \quad R^2 = 0,65 \quad n = 810.$$

## 5. Analys

Det finns tydliga samband mellan TOC-halt och färgtal i de vattendrag som föreliggande studie avser (Figur 24). Även i andra studier, bland annat vid undersökningar av finska sjöar, har liknande resultat presenterats, och en tydlig koppling mellan TOC-halt och ett vattens färgtal har kunnat konstateras (Kortelainen 1993). Givetvis ger även andra parametrar påverkan på färgtal, exempelvis järn och mangan (Bydén, Larsson & Olsson 2003), men så länge som dessa parametrar inte är onormalt höga, så är humusämnen en viktig bidragande orsak till ett vattendrags ökade färgtal. Att det finns en tydlig koppling mellan TOC-halt och färgtal gör att det periodvis ökade färgtalet under 1965-2000 även medfört ett försurningsbidrag till ytvattnet.

### 5.1 Nederbörd, temperatur och flöde

December 1997 var enligt SMHI:s Årskrönika (Årskrönika 1997) till större delen mild och ostadig. Även januarimånad 1998 beskrivs av SMHI som nederbördsrik och mild och Götaland upplevde under 1998 seklets näst mildaste februarimånad (Årskrönika 1998). Även mars och april var milda för årstiden (Årskrönika 1998). Detta stämmer väl överrens med de temperaturmätningar från Jönköpings flygplats (Figur 9) som visar att vintern 1997/98 var mildare än vanligt.

Hela 1998 beskrivs som nederbördsrik. Större delen av Götaland fick under detta år 20-40 % mer nederbörd än normalt (Årskrönika 1998). Nederbördsmätningar från Mjöhults väderstation (Figur 8) visar även på stor nederbördsmängd under året 1998, totalt hela 1226 mm. Sommaren 1998 beskrivs som sval och regnig och regnet dominerade även augusti, oktober och slutet av december (Årskrönika 1998).

Vintern i början av 1999 var också mild och nederbördsrik (Karlström & Häggström red. 2000). Även hösten och förvintern 1999 beskrivs som mild och nederbördsrik, exempelvis decembermånad var i delar av Götaland bland de regnigaste decembermånaderna som är kända (Karlström & Häggström red. 2000).

Vintern i början av år 2000 beskrivs som betydligt mildare än normalt (Karlström & Vedin red. 2000). Även år 2000 var nederbördsrikt, stora delar av Götaland hade

10-20 % mer nederbörd än normalt. Samma år beskrivs oktober och november som nederbördsrika (Karlström & Vedin red. 2000).

Hösten 2001 beskrivs av SMHI (Karlström red. 2001b) som mild och månaderna september och oktober var nederbördsrika.

Januari och februari månad år 2002 var milda och sommaren 2002 var på många håll rekordvarm, men det förekom skyfall runt om i Sverige (Karlström red. 2002).

Dessa fakta från SMHI stärker de temperaturmätningar från Jönköpings flygplats (Figur 9) som visar att vintrarna 97/98, 98/99, 99/00 och 01/02 var mildare än vanligt. Detta kan i sin tur förklara varför läckaget av humusämnen från marken har varit större, eftersom det förmodligen inte har varit så mycket tjäle i marken som förhindrat humuspartiklarna från att läcka ut i vattendragen.

Under perioden 1998 till mitten av år 2000 var vattenflödena i Nissans avrinningsområde högre än vanligt (Figur 10 och Figur 11). Flödena var också höga månaderna kring årsskiftet 2000/2001.

En regnig sommar och höst 1998 förklarar varför 19 av de 20 lokaler som var med i undersökningen hade avsevärt lägre alkalinitetsvärden, under den perioden, än vad modellerna presenterade. Exempel på lokaler är Nissan (uppströms Ryd), Västerån (bro vid Skogsfors) och Anderstorpsån (uppströms Anderstorp).

Rik nederbörd samt något högre temperatur (se Figur 9) under hösten och förvintern år 2000 kan förklara varför många lokaler, exempelvis Anderstorp (före inflödet i Nissan), Nissan (nedströms Norra Unnaryd) och Västerån (Strömmen) borde ha haft högre alkalinitet under perioden, än vad som mättes upp. Nederbörden och den något högre temperaturen gjorde att läckaget av humusämnen till vattnet ökade, med sänkt alkalinitet som följd.

Sommaren 2002 hade 9 av 20 lokaler i Nissans övre del, exempelvis Hylteån (nedströms Isaberg) och Älgån, ökade TOC-halter, med en minskad alkalinitet som följd. Förklaringen till detta kan vara de skyfall som förekom den sommaren.

På liknande sätt kan nederbörd och temperatur förklara varför Nissans övre del gång på gång drabbades av kraftiga ökning av färgtal och TOC-halt, med sänkt alkalinitet som följd, under perioden 1995-2003.

## 6. Diskussion

Rik nederbörd verkar vara den främsta orsaken till ökad TOC-halt i Nissans övre del. Det är ganska naturligt att rik nederbörd leder till ökad TOC-halt, eftersom mycket nederbörd även innebär stor avrinning från skog och mark, något som för med sig humuspartiklar till vattendragen. Vintertid spelar även temperaturen en stor roll, eftersom tjäle i marken kan förhindra läckage av humusämnen till vattendragen. Nederbördsrika och milda vinterhalvår, som exempelvis vintern 1997/98, hösten och förvintern 1998, hösten och förvintern 1999 och vintern 2000/2001 har inneburit att stora mängder humus har transporterats ut till vattendragen i den övre delen av Nissans avrinningsområde. Resultat som stämmer väl överrens med de resultat som Hongve, Riise och Kristiansen (2004) presenterade från sin norska undersökning. Klimatet är en avgörande faktor när det gäller hur stor betydelse humusämnen har för försurning av ytvatten. Klimatet är även avgörande när det gäller framtida humushalter i våra vattendrag.

Resultat från föreliggande studie visar, i enighet med bland annat Kortelainen (1993), att TOC-halten i ett vatten har en tydlig koppling med färgtalet. Givetvis är det tänkbart att det i vissa vattendrag kan vara andra faktorer som bidrar mer till en ökning i färgtal än humushalten, till exempel metallerna järn och mangan. Men generellt sett så finns det en tydlig koppling mellan ökad TOC-halt och ökat färgtal i den övre delen av Nissans avrinningsområde. Det vill säga att ökningen av organiskt material, mätt som TOC, utgörs av färgade substanser, troligen humusämnen.

Den ökande halten humusämnen i den övre delen av Nissans avrinningsområde har inneburit en negativ påverkan på försurningssituationen i vattnet. Enligt modellerna skulle alkaliniteten i vattendragen periodvis ha varit högre än den uppmätta alkaliniteten, med upp till 0,23 mekv/l enligt ett medelvärde av Modell 1-3, om ökningen av TOC aldrig ägt rum. Resultaten från föreliggande studie stämmer väl överrens med tidigare presenterade studier, som pekar på humusämnenas försurande effekt (Kortelainen 1993; Nilsson 1993; Kullberg et al. 1993; Hruška, Köhler & Bishop 1999; Hongve, Riise & Kristiansen 2004; Lydersen, Larssen & Fjeld 2004).

Sambanden som presenteras i resultatdelen hjälper oss att förstå hur en förändrad TOC-halt kan påverka alkaliniteten i våra vattendrag. För myndigheter och miljöorganisationer, som exempelvis Länsstyrelsernas och kommunernas

miljöövervakningsenheter, kan det vara viktigt att kunna förutse hur våra vattendrag kommer att förändras i framtiden. Om vi får ett förändrat klimat, med rikare nederbörd i framtiden, kommer det att innebära att mer humusämnen läcker ut till vattendragen. Våra vattendrag riskerar då att påverkas negativt av det försurningsbidrag som den ökade mängden humusämnen innebär.

Ökningen av färgtalet under perioden 1995-2003 har lett till ökat behov av kalkning, i och med humusämnenas försurningsbidrag. Detta kan vara en förklaring till varför det inte varit möjligt att sänka kalkdosen, trots det minskade nedfallet av försurande ämnen<sup>1</sup>.

Det samband som jag tycker presenterar de organiska syrornas bidrag till försurningen på bästa sätt är sambandet förändring av alkalinitet mot förändring av TOC, enligt ett medelvärde av Modell 1-3 (se Figur 14). Sambandets båda variabler (alkalinitet och TOC) är presenterade i reella tal och det blir enkelt att uppskatta vad en eventuell förändring i TOC-halt kan innebära för vattnets alkalinitet.

## 6.1 Modellerna

Gällande modellerna är det värt att nämna att den modell som Oliver, Thurman och Malcolm presenterar (Modell 1) bara är framtagen för pH-värden upp till 7,0 (Oliver, Thurman & Malcolm 1983). Det innebär att modellen kan visa något felaktiga värden för anjonkoncentrationen när pH överstiger 7. Dessutom anses modellen generellt ge för höga koncentrationer av organiska anjoner, eftersom de organiska syrorna antas vara helt protolyserade, utan att komplexbinda till katjoner (Kortelainen 1993). I ett naturligt vatten kan man tänka sig att en del av de organiska syrorna kommer att komplexbinda, till bland annat metalljoner, vilket gör att naturliga vatten förmodligen har lägre koncentration av organiska anjoner än vad Oliver, Thurman och Malcolm (1983) vill visa på. Även andra forskare pekar på modellens begränsningar, eftersom metall-organiska komplex, bland annat med metallen aluminium, spelar en stor roll i naturliga vatten (Driscoll, Lehtinen och Sullivan 1994).

Modellen enligt Oliver, Thurman och Malcolm överskattar koncentrationen av organiska anjoner i pH intervallet 4-6, samtidigt som modellen underskattar

---

<sup>1</sup> Tobias Haag. Ansvarig för kalkningsverksamheten. Länsstyrelsen i Jönköpings län. Samtal. 2004-10-28.

koncentrationen av organiska anjoner vid pH 6 eller mer (Lydersen 1998). Det innebär att modellen, som inte är gjord för pH-värden över 7, kan visa för låga värden på den organiska anjonkoncentrationen vid pH-värden över 7. I min studie ligger pH-värdena mellan 4,3 (mätpunkten Moa Sågbäck) och 7,7 (bland annat mätpunkten Nissan, vid Svinhult). Cirka 20 % av all mätdata hade ett pH-värde som var större än 7,0.

Den modell som Driscoll, Lehtinen och Sullivan (1994) presenterar (Modell 2) är konstruerad för pH intervallet 3,9 till 7,0 (Driscoll, Lehtinen & Sullivan 1994). Detta innebär att osäkerheten på den organiska anjonkoncentrationen för pH-värden över 7,0 uppträder även hos den här modellen.

Kortelainsens modell (Modell 3) gäller för pH-värden mellan 4,0 och 7,0 (Kortelainen 1994). Även här finns alltså en osäkerhet hos den organiska anjonkoncentrationen vid höga pH-värden.

Den modell som Kullberg et al. (1993) lägger fram (Modell 4) är den som är giltig för det bredaste pH intervallet, nämligen från pH 3 till pH 8 (Kullberg et al. 1993). Det innebär att det här är den enda modell som inte riskerar att ge missvisande värden på de högre pH-värdena ( $>7,0$ ). Svagheten med modellen är dock att den bara tar hänsyn till en parameter, nämligen DOC-halten, och inte både pH och DOC som de andra tre modellerna. Det kan innebära att modellen är sämre på att beskriva den organiska anjonkoncentrationen och dess koppling till en förändrad humushalt. En stor fördel med modellen är däremot att den är baserad på titreringar utförda på naturligt vatten, utan att de organiska syrorna först har extraherats eller isolerats (Kullberg et al. 1993). Detta innebär att modellen har tagit hänsyn till de förhållanden som gäller i naturliga vatten, och är kanske därför den modell som är mest rättvisande.

Osäkerheten hos de tre första modellerna (Modell 1, 2 och 3) när det gäller höga pH-värden (över 7,0) innebär att cirka 20 % av alla värden riskerar att vara felvisande. Det går dock inte att säga om modellerna presenterar för höga eller för låga värden.

När det gäller Modell 4, enligt Kullberg et al. är den signifikansnivå som presenteras för sambandet förändring av alkalinitet och förändring av TOC (Figur 15 och Tabell 2) värd att kommentera. Signifikansnivån för modellen, när det gäller sambandet förändring av alkalinitet och förändring av TOC, blir 1,00. Anledningen till detta är att modellen, som tidigare nämnts, bara är beroende av TOC-halten, medan övriga modeller även tar hänsyn till vattnets pH.

## 6.2 Övrigt

Jag har i min studie modellerat hur alkaliniteten borde ha sett ut om TOC-halten hade legat kvar på ett medelvärde av 1994-96 alternativt 1995-97 års halt. Modellerna har visat hur den ökade humushalten har påverkat försurningssituationen i vattnet. Det innebär att ursprungsmedelvärdena (1994-96 alternativt 1995-97) på humushalten har spelat en stor roll när det gäller resultatet av denna studie. Ett högre ursprungsmedelvärde på humushalten hade resulterat i ett lägre försurningsbidrag från humusämnen. För att kunna visa på den ökade humushaltens försurningsbidrag krävs ett ursprungsmedelvärde på humushalten som är lägre än periodens TOC-halt. Detta är dock inget märkvärdigt, eftersom perioder med höga TOC-halter förekommer naturligt.

Vattenkemiska processer är i stor utsträckning beroende av temperatur. Tyvärr har det inte varit möjligt att ta hänsyn till temperaturen när alkaliniteten hos de olika vattendragen har beräknats enligt de fyra olika modellerna, eftersom modellerna bygger på laboratorieförsök. Det går inte heller att säga om temperaturskillnader medför någon påverkan på resultatet av modellerna.

När jag har analyserat förhållandet mellan vattnets TOC-halt och nederbörd har jag utgått ifrån att nederbörd fört med sig humusämnen ut i vattnet, humusämnen som genast har påverkat försurningssituationen i vattnet. Det skulle även vara möjligt att kraftig nederbörd för med sig mycket organiskt material (till exempel löv) till vattendragen, vilket sedan bryts ner i vattnet. Det skulle kunna innebära att kraftig nederbörd kan ge höga humushalter även en tid efter nederbörden (då det organiska materialet har brutits ner).

Det tredje sambandet som presenteras i resultatdelen, sambandet mellan procentuell förändring av alkalinitet och förändring av TOC (Kapitel 4.3) har ett  $R^2$ -värde som är betydligt lägre än de andra sambandens  $R^2$ -värde (Tabell 2). Anledningen till det är att eftersom sambandet grundar sig på den procentuella förändringen av alkaliniteten, så spelar alkalinitetens ursprungsvärde en stor roll. Det vill säga att om alkaliniteten från början är mycket låg ( $<0,05$  mekv/l) så kommer även en liten förändring av alkaliniteten att ge stor procentuell förändring. Medan om alkaliniteten är hög ( $>0,5$  mekv/l) så krävs det stora förändringar i alkaliniteten för att få stora procentuella förändringar. Eftersom de 20 mätpunkterna som har använts i studien har mycket varierande alkalinitet från början innebär det att en lika stor förändring i TOC kan

ibland innebära en stor procentuell förändring och ibland en liten procentuell förändring av alkaliniteten. Därför blir spridningen hos sambandet mellan den procentuella förändringen av alkaliniteten och förändringen av TOC större än för de andra två sambanden (Tabell 2). Det innebär att sambandet mellan den procentuella förändringen av alkaliniteten och förändringen av TOC kan vara det minst lämpliga sambandet att använda om man vill använda sambanden för att uppskatta de organiska syrornas bidrag till försurningen.

Under resultatdelen presenteras två lokaler, Yxabäcken och Flankabäcken, som under vissa perioder borde ha haft flera hundra, i en del fall tusen, procent högre alkalinitet enligt modellerna. Anledningen till att Yxabäcken och Flankabäcken borde ha haft så stora procentuella ökning av alkaliniteten beror på att de vid de aktuella tidpunkterna haft en mycket låg alkalinitet (0,005-0,01 mekv/l) från början och därför är mycket känsliga för förändringar i alkaliniteten.

Det är viktigt att poängtera att modellerna som har använts i föreliggande studie, för att bestämma de organiska syrornas bidrag till försurningen, bara uppskattar försurningsbidraget, inte beräknar det exakt. Därför är det en stor fördel att flera modeller har använts, för det gör det möjligt att visa på en möjlig spännvidd för försurningsbidraget. Resultatet från det här arbetet bör därför användas för att just uppskatta den möjliga spännvidden hos försurningsbidraget från de organiska syrorna, snarare än att användas för att exakt beräkna bidraget.

En sak som vore intressant att undersöka är hur naturen ser ut runt varje mätpunkt. Tankar om att försöka innefatta det i det här arbetet har funnits, men brist på tid gjorde att det fick väljas bort. Om en studie av mätstationernas kringliggande natur skulle göras, skulle det vara möjligt att se hur stor påverkan naturtypen kan ha, när det gäller ökningen av humusämnen i vattnet. Det kanske skulle vara möjligt att se kopplingar mellan vattendragets storlek, mängden skogs- eller jordbruk runt vattendraget och ökningen av humusämnen i vattnet. Om en studie av mätpunkternas närmiljö hade gjorts i det här arbetet, hade det kanske varit möjligt att förklara varför vissa vattendrag drabbats hårdare av ökningen av humusämnen än vad andra vattendrag gjorde.

Den här studien avser den övre delen av Nissans avrinningsområde. Det är dock tänkbart att resultaten från den här studien även kan tillämpas vid uppskattning av



humusämnenas försurningsbidrag för andra, liknande sydsvenska vattendrag, där liknande periodvisa ökningar i TOC-halt äger rum.

Resultatet från den här studien skulle även kunna användas för att koppla ihop humusämnen med modeller för tungmetallers rörlighet. Resultatet skulle också kunna kopplas till klimatmodeller, för att beskriva hur exempelvis ökad nederbörd och varmare klimat kommer att påverka försurningsituationen i våra vattendrag.

## 7. Slutsatser

- Fyra stycken empiriska modeller har använts för att bestämma de organiska syromnas påverkan på ett ytvattens alkalinitet. Utifrån de fyra empiriska modellerna har tre stycken samband tagits fram, som beskriver hur alkaliniteten påverkas vid förändrad TOC-halt i ett ytvatten. Ett exempel på samband som har tagits fram är sambandet mellan förändrad alkalinitet (mekv/l) och förändrad TOC-halt (mg/l).
- Humusämnen orsakade alkalinitetsminskningar med som högst 0,23 mekv/l och ett medelvärde på 0,04 mekv/l (minimivärde 0 mekv/l), enligt ett medelvärde utifrån Modell 1-3, under perioden 1995-2003. Ett av vattendragen i Nissans avrinningsområde, Yxabäcken, borde enligt modellerna, periodvis ha haft mellan 19 och 27 gånger högre alkalinitet, om ökningen av TOC aldrig ägt rum.
- Generellt sett borde ett vatten som hade en uppmätt alkalinitet på 0,10 mekv/l under perioden 1995-2003, haft mellan 11 % och 17 % högre alkalinitet, om humushalten aldrig hade ökat. Motsvarande siffra för alkalinitetsvärden på 0,05 mekv/l är mellan 25 % och 30 % högre alkalinitet.
- Av de 20 mätpunkter som undersöktes i föreliggande studie bedöms 14 som allvarligt påverkade av humusämnenas försurning, eftersom de periodvis drabbades av förhållandevis höga alkalinitetsminskningar. Alkalinitetsminskningarna skedde till följd av periodvisa ökning av humusämnen i vattnet.
- Mängden humusämnen i vatten är starkt kopplad till nederbörd och klimat. Rik nederbörd leder till ökad avrinning från skog och mark, något som för med sig humusämnen ut i vatten. Likaså kan vintrar utan tjäle i marken medföra att mer humusämnen läcker ut i vattnet än om det hade varit tjäle i marken.

## 8. Referenser

- Bydén, S., Larsson, A. M. & Olsson, M. (2003) *Mäta vatten – Undersökningar av sött och salt vatten*. 3 uppl. Göteborg: Bohuslän'5.
- Driscoll, C. T., Fuller, R. D. & Schecher, W. D. (1989) The role of organic acids in the acidification of surface waters in the eastern U. S. *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 43, ss. 21-40.
- Driscoll, C. T., Lehtinen, M. D. & Sullivan, T. J. (1994) Modeling the acid-base chemistry of organic solutes in Adirondack, New York, lakes. *Water resources research*, vol. 30, ss. 297-306.
- Hongve, D., Riise, G. & Kristiansen J. F. (2004) Increased colour and organic acid concentrations in Norwegian forest lakes and drinking water – a result of increased precipitation? *Aquatic Sciences*, vol. 66, ss. 231-238.
- Hruška, J., Köhler, S. & Bishop, K. (1999) Buffering processes in a boreal dissolved organic carbon-rich stream during experimental acidification. *Environmental Pollution*, vol. 106, ss. 55-65.
- Jones, R. I. (1998) Phytoplankton, Primary Production and Nutrient Cycling. I Hessen, D. O. & Tranvik, L. J. (red.) *Aquatic Humic Substances*. Ecological studies, vol. 133. Berlin: Springer, 1998, ss. 145-175.
- Karlström, C. E. (red.) (2001a) *Väder och Vatten under ett århundrade 1900-1999*. Sveriges Meteorologiska och Hydrologiska Institut. Norrköping: Direkt Offset AB.
- Karlström, C.E. (red.) (2001b) Årets väder 2001 Varmt och blött med fin sommar och rekordregn. *Väder och vatten*, nr 13. Sveriges Meteorologiska och Hydrologiska Institut.
- Karlström, C. E. (red.) (2002) Årets väder 2002 Lång varm inledning med rekordvarm sommar, kall avslutning. *Väder och Vatten*, nr 13. Sveriges Meteorologiska och Hydrologiska Institut.
- Karlström, C. E. & Häggström, M. (red.) (2000) Årets väder 1999 Fin sommar och rekordmild höst. Sveriges Meteorologiska och Hydrologiska Institut.

- Karlström, C. E. & Vedin, H. (red.) (2000) Årets väder 2000 Regn, regn och åter regn. *Väder och vatten*, nr 13. Sveriges Meteorologiska och Hydrologiska Institut.
- Kortelainen, P. (1993) *Contribution of organic acids to the acidity of Finnish lakes*. Diss. Water and Environment Research Institute, National Board of Waters and the Environment. No 13. Helsinki.
- Kullberg, A., Bishop, K. H., Hargeby, A., Jansson, M. & Petersen, R. C. Jr. (1993) The Ecological Significance of Dissolved Organic Carbon in Acidified Waters. *Ambio*, vol. 22, ss. 331-336.
- Köhler, S. (1999) *Quantifying the Role of Natural Organic Acids on pH and Buffering in Swedish Surface Waters*. Diss. Swedish University of Agricultural Sciences. Umeå.
- Lydersen, E. (1998) Humus and Acidification. I Hessen, D. O. & Tranvik, L. J. (red.) *Aquatic Humic Substances*. Ecological studies, vol. 133. Berlin: Springer, 1998, ss. 63-92.
- Lydersen, E., Larssen, T. & Fjeld, E. (2004) The influence of total organic carbon (TOC) on the relationship between acid neutralizing capacity (ANC) and fish status in Norwegian lakes. *Science of the Total Environment*, vol. 326, ss. 63-69.
- McKnight, D. M. & Aiken G. R. (1998) Sources and Age of Aquatic Humus. I Hessen, D. O. & Tranvik, L. J. (red.) *Aquatic Humic Substances*. Ecological studies, vol. 133. Berlin: Springer, 1998, ss. 9-39.
- Nilsson, S. I. (1993) Acidification of Swedish Oligotrophic Lakes – Interactions Between Deposition, Forest Growth and Effects on Lake-water Quality. *Ambio*, vol. 22, ss. 272-276.
- Oliver, B. G., Thurman, E. M. & Malcolm, R. L. (1983) The contribution of humic substances to the acidity of coloured natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 47, ss. 2031-2035.
- Sokal, R. R. & Rohlf, F. J. (1987) *Introduction to Biostatistics*. 2 uppl. New York: W.H. Freeman and Company.

Warfvinge, P. (1999) *Miljö kemi – Miljövetenskap i biogeokemiskt perspektiv*. Ver. 1.5. Lund:  
KFS i Lund AB.

Wetzel, R. G. (2001) *Limnology – Lake and River Ecosystems*. 3 uppl. San Diego:  
Academic Press.

Årskrönika 1997 (1998) *Jönköpings-Posten*, 15 januari.

Årskrönika 1998 (1999) *Jönköpings-Posten*, 13 januari.

## 9. Bilagor

Bilaga 1: Mätpunkter

Bilaga 2: Diagram över alkaliniteten för respektive mätpunkt

Bilaga 3: Resultat för Modell 1, 2 och 3

# Bilaga 1 (Antal sidor: 3)

Mätpunkter.

Tabell 3. Mätpunkterna med benämning och koordinater.

Benämning	Mätpunkt	X-koordinat	Y-koordinat
P1	Nissan, nedströms Skeppshult	633450	135350
P2	Nissan, uppströms Smålandsstenar	634403	135730
P3	Nissan, vid Svinhult	640186	138992
P4	Nissan, nedströms Norra Unnaryd	638620	137570
P5	Nissan, uppströms Ryd	640398	138590
P6	Västerån, Strömmen	633000	133740
P7	Västerån, Oakullen	634135	134720
P8	Anderstorpsån, före inflödet i Nissan	634700	136420
P9	Anderstorpsån, uppströms Anderstorp	635300	136880
P10	Götarpsån, nedströms Åsenhöga	636400	137600
P11	Hylteån, nedströms Isaberg	636800	136760
P12	Källerydsån, Dummebäcken	636480	137280
P13	Källerydsån, inlopp Vikaresjön	636690	136880
P14	Källerydsån, vid Åbo	636632	137020
P15	Västerån, bro vid Skogfors	637780	137035
P16	Älgån	640220	138440
P17	Flankabäcken	636716	136746
P18	Moa Sågbäck	635806	136417
P19	Radan, utlopp i Svanån	638464	137575
P20	Yxabäcken	634270	134835

**Tabell 4. Mätdata för respektive mätpunkt. I varje cell presenteras tre värden, det översta värdet är för perioden 1995-1997, det mellersta värdet för perioden 1998-2000 och det sista värdet för perioden 2001-2003. Samtliga värden är medelvärden. Medelvärdena för pH är beräknade utifrån medelvärden på vätejonkoncentrationen.**

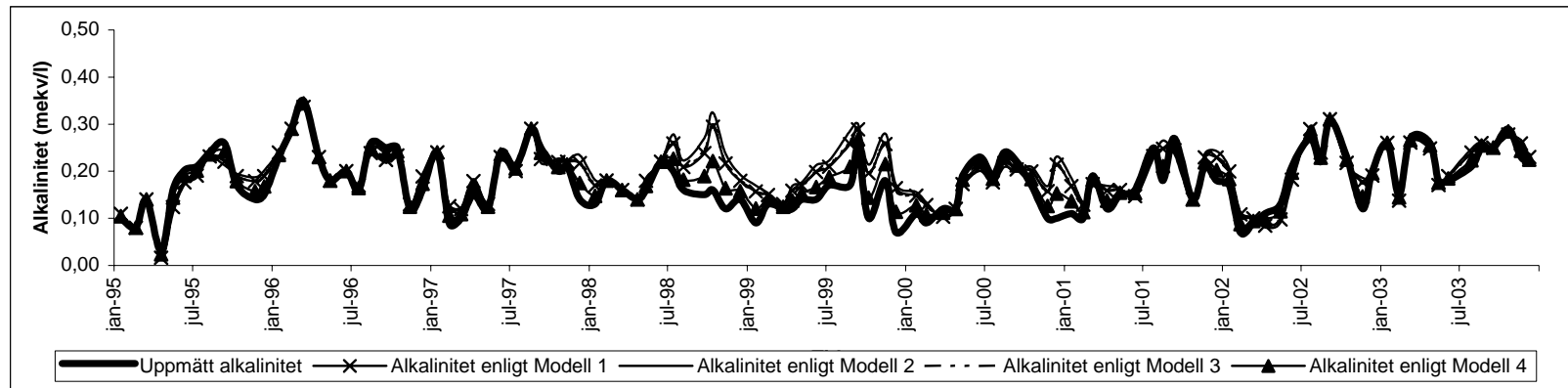
Mätpunkt	pH	Alkalinitet (mekv/l)	Färgtal (mg Pt/l)	TOC (mg/l)
P1	6,6	0,19	107	11,3
	6,7	0,15	165	14,9
	6,7	0,19	135	11,8
P2	6,5	0,19	108	11,9
	6,7	0,15	170	15,0
	6,6	0,17	132	11,9
P3	6,6	0,41	Uppgift saknas	19,9
	6,5	0,24		22,9
	6,7	0,39		15,9
P4	6,6	0,21	116	11,4
	6,7	0,17	180	15,1
	6,8	0,21	130	10,3
P5	6,5	0,26	154	13,9
	6,7	0,20	216	19,5
	6,8	0,27	141	11,5
P6	6,4	0,19	97,7	10,5
	6,5	0,13	175	16,1
	6,5	0,16	128	11,7
P7	6,6	0,18	66,7	9,43
	6,7	0,14	117	12,3
	6,7	0,15	80,6	9,90
P8	6,1	0,19	105	12,3
	6,4	0,12	194	16,6
	6,5	0,19	131	12,6
P9	6,2	0,13	87,2	11,3
	6,5	0,10	157	15,2
	6,6	0,14	119	11,5
P10	6,5	0,31	73,6	9,35
	6,7	0,23	120	12,4
	6,6	0,26	89,2	10,2
P11	6,2	0,17	112	11,2
	6,3	0,10	183	14,9
	6,5	0,13	163	12,2
P12	6,7	0,52	106	13,5
	7,1	0,41	191	18,3
	7,0	0,47	141	13,9
P13	6,7	0,34	118	12,2
	7,0	0,28	192	17,6
	6,9	0,31	134	12,1
P14	7,0	0,43	Uppgift saknas	13,1
	7,0	0,31		17,2



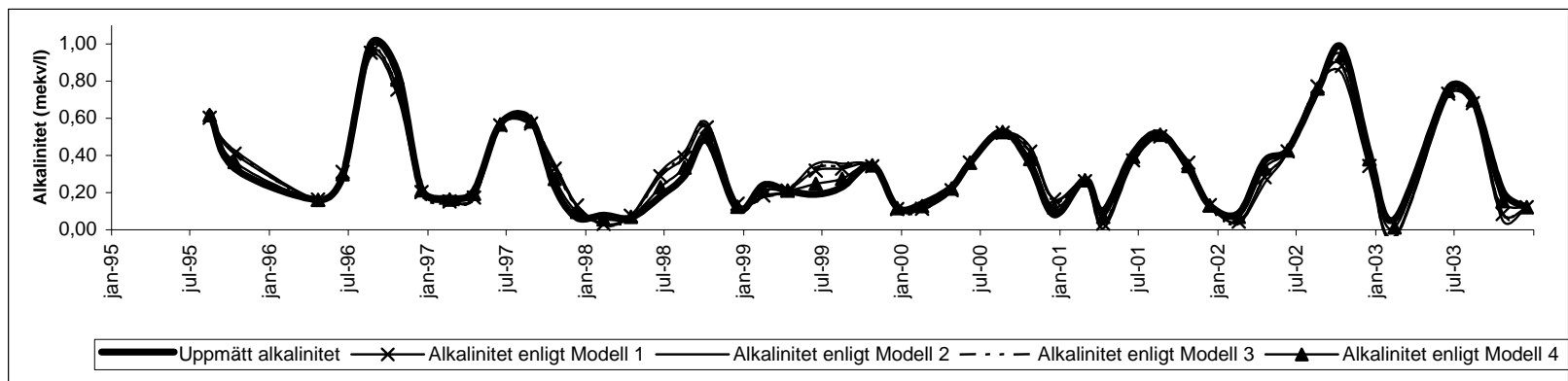
	6,9	0,35		12,6
P15	6,5	0,16	93,6	12,2
	6,6	0,12	169	16,0
	6,7	0,15	143	13,0
P16	6,5	0,22	140	11,5
	6,5	0,17	186	17,1
	6,8	0,24	150	11,2
P17	5,7	0,094	Uppgift saknas	12,3
	5,8	0,066		16,0
	6,2	0,10		12,4
P18	7,1	0,41	Uppgift saknas	11,4
	6,8	0,22		16,1
	5,5	0,22		13,0
P19	7,0	0,20	Uppgift saknas	10,1
	7,0	0,20		13,0
	7,0	0,23		10,5
P20	6,6	0,24	Uppgift saknas	12,8
	5,9	0,13		16,2
	6,6	0,25		12,6

## Bilaga 2 (antal sidor: 10)

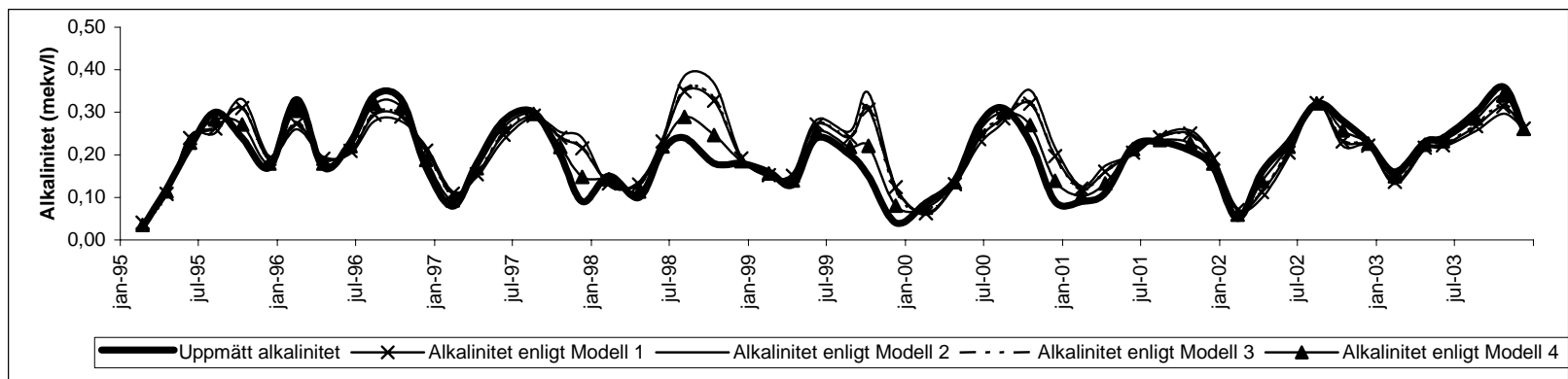
Diagram över alkaliniteten för respektive mätpunkt.



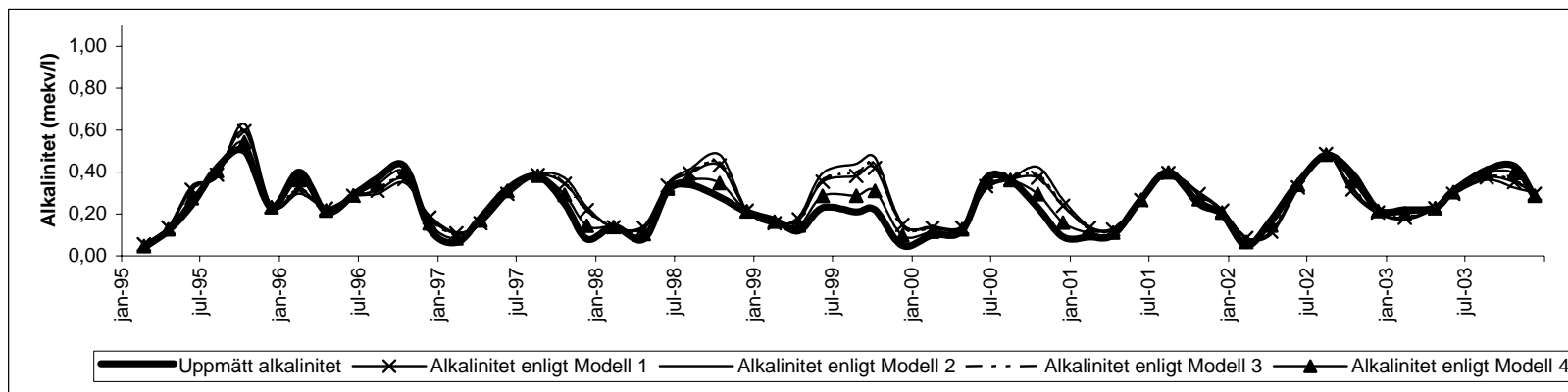
**Figur 1. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Nissan, nedströms Skeppshult, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1994-96-års medelvärde).**



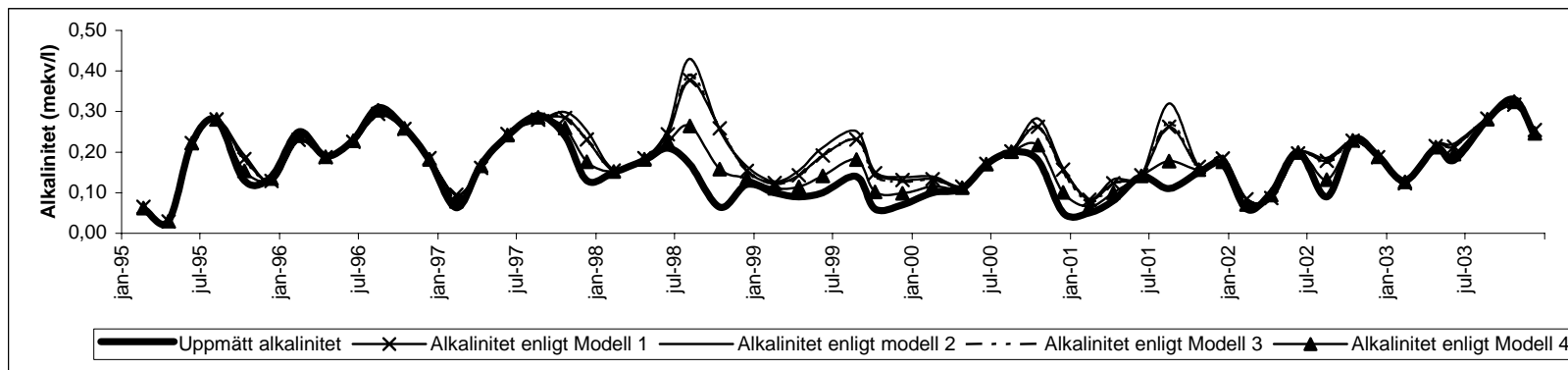
Figur 2. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Nissan, vid Svinhult, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1995-97-års medelvärde).



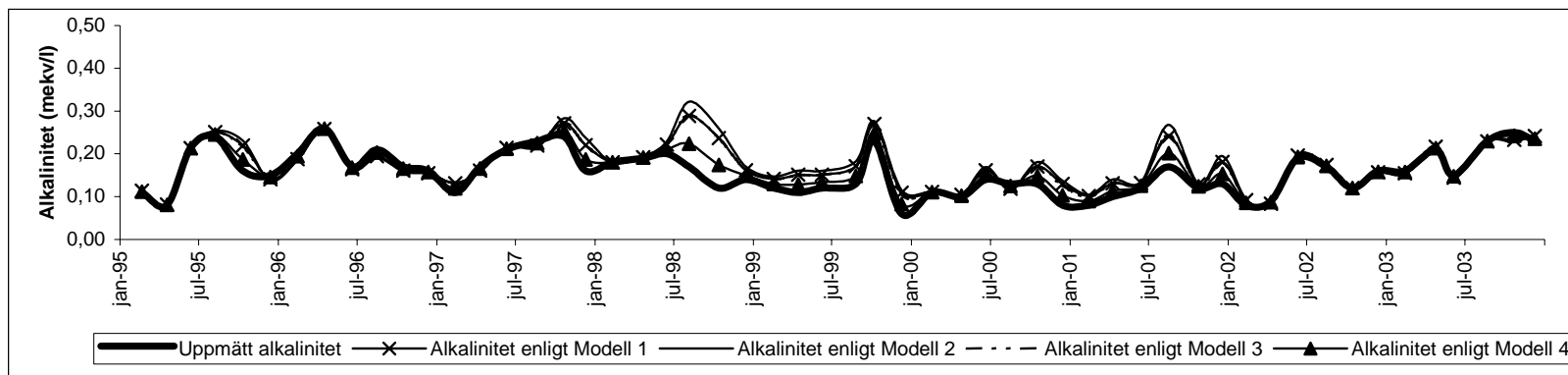
Figur 3. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Nissan, nedströms Norra Unnaryd, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1994-96-års medelvärde).



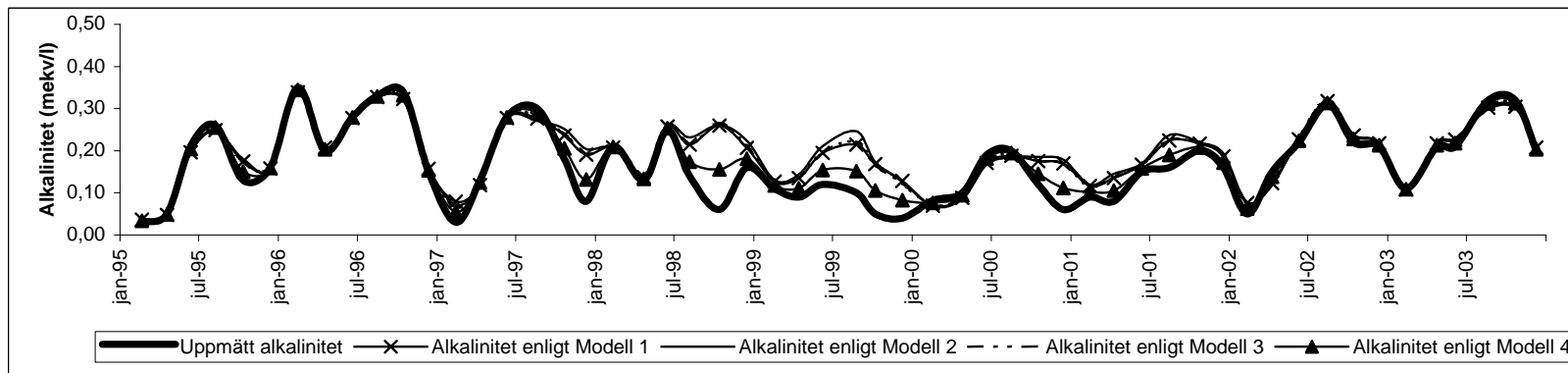
Figur 4. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Nissan, uppströms Ryd, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1994-96-års medelvärde).



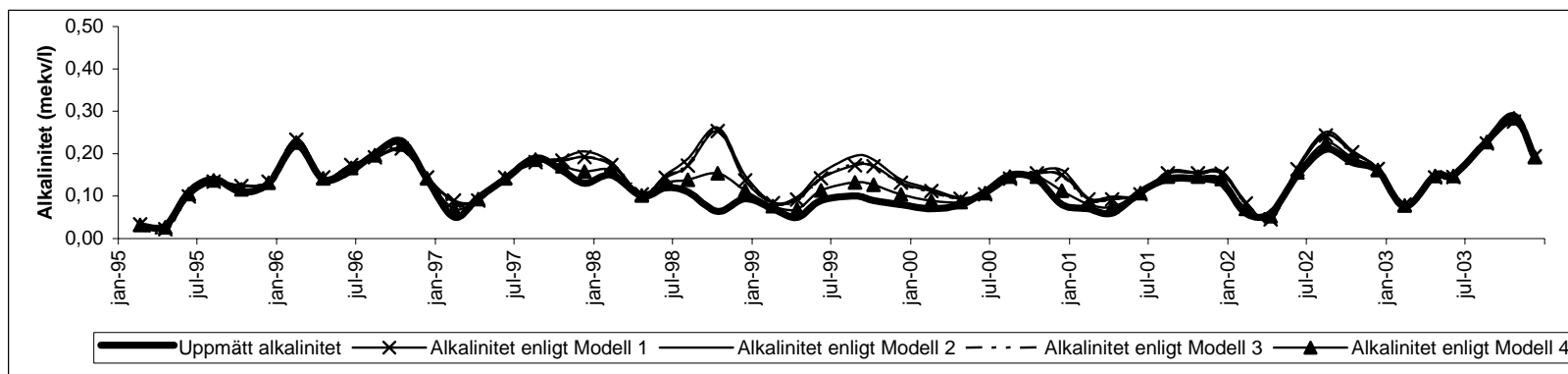
Figur 5. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Västerån, Strömmen, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1994-96-års medelvärde).



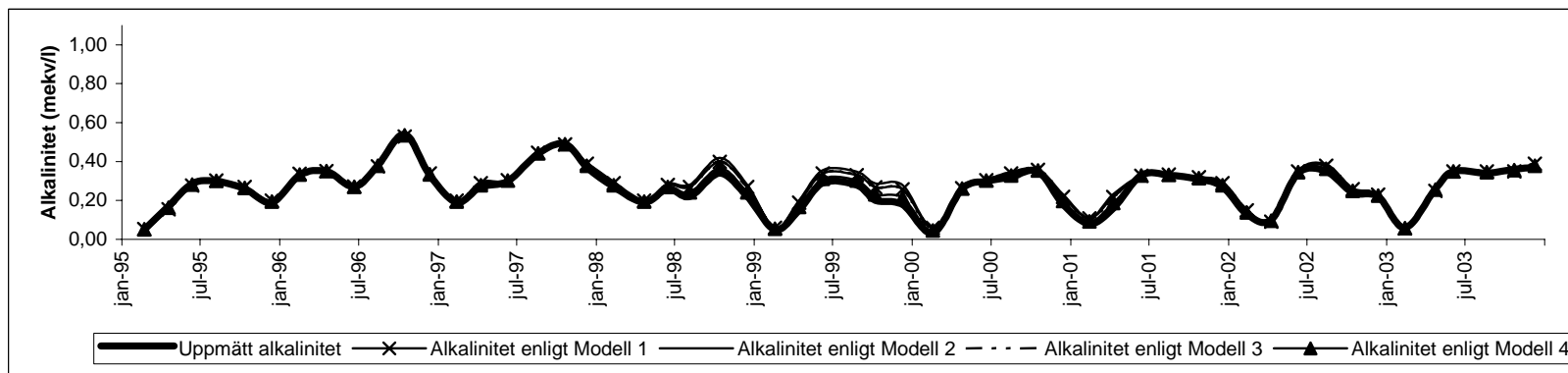
Figur 6. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Västerån, Oakullen, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1994-96-års medelvärde).



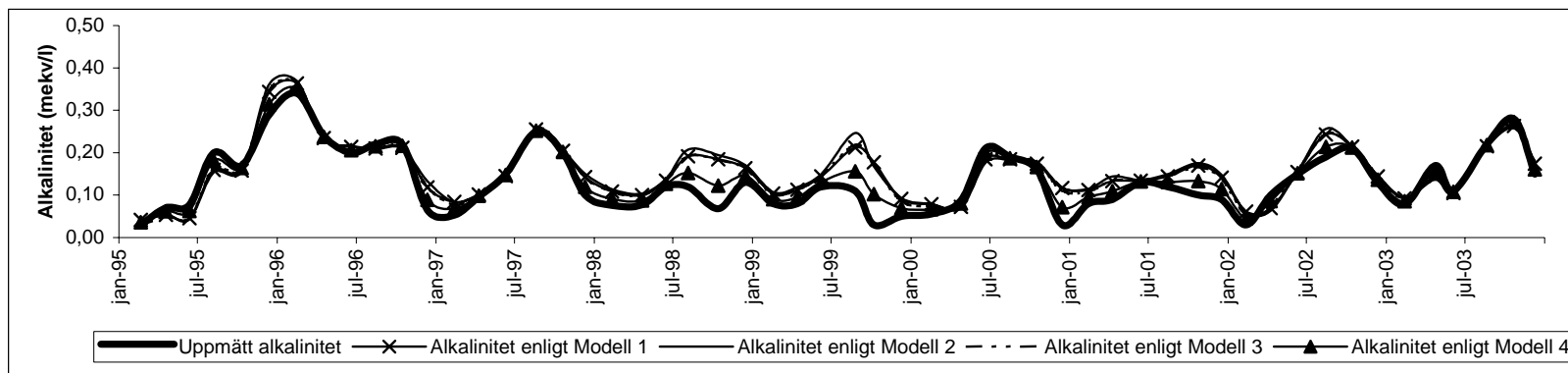
Figur 7. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Anderstorpsån, före inflödet i Nissan, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1994-96-års medelvärde).



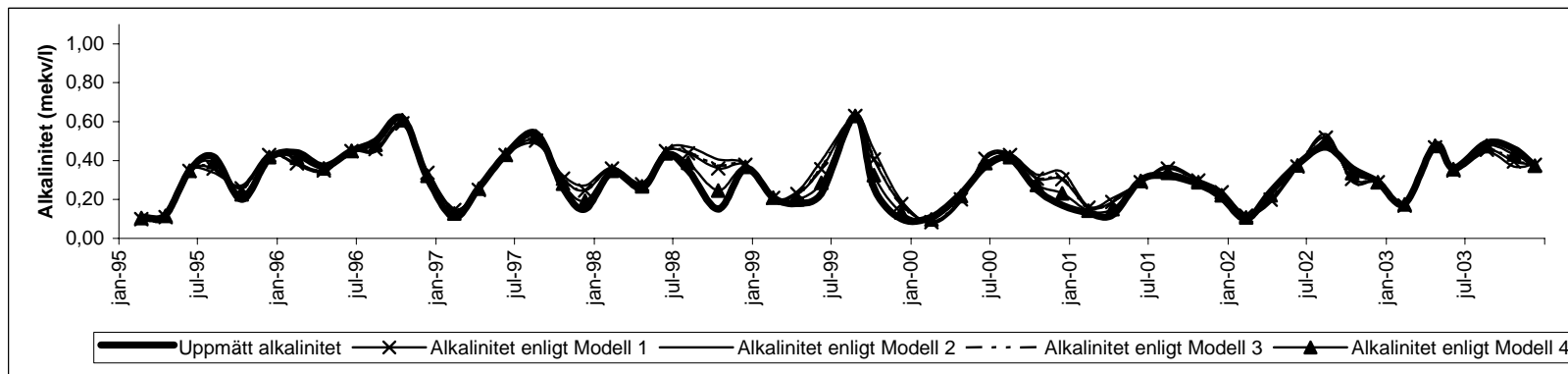
Figur 8. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Anderstorpsån, uppströms Anderstorp, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1994-96-års medelvärde).



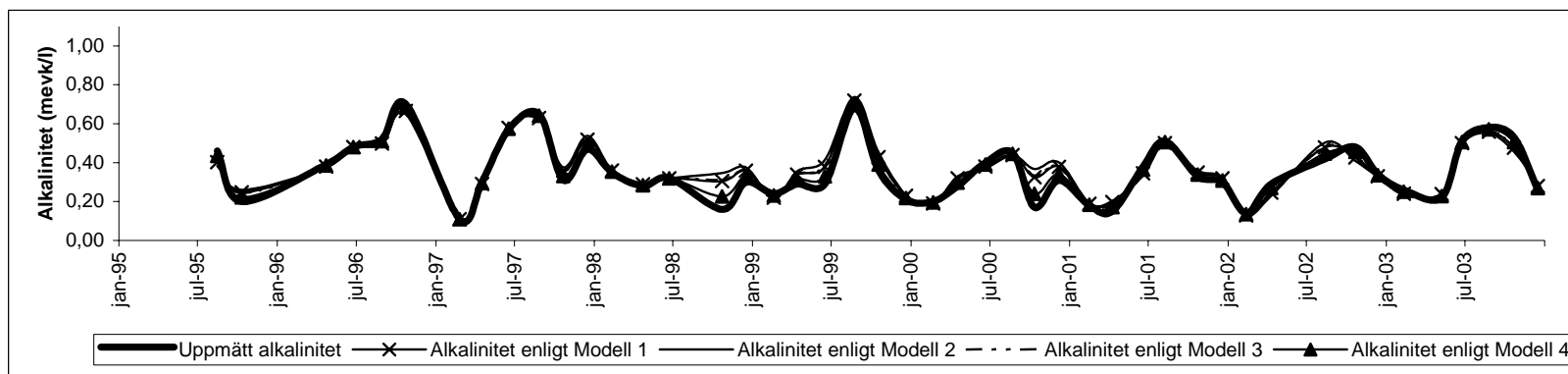
Figur 9. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Götarpsån, nedströms Åsenhöga, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1994-96-års medelvärde).



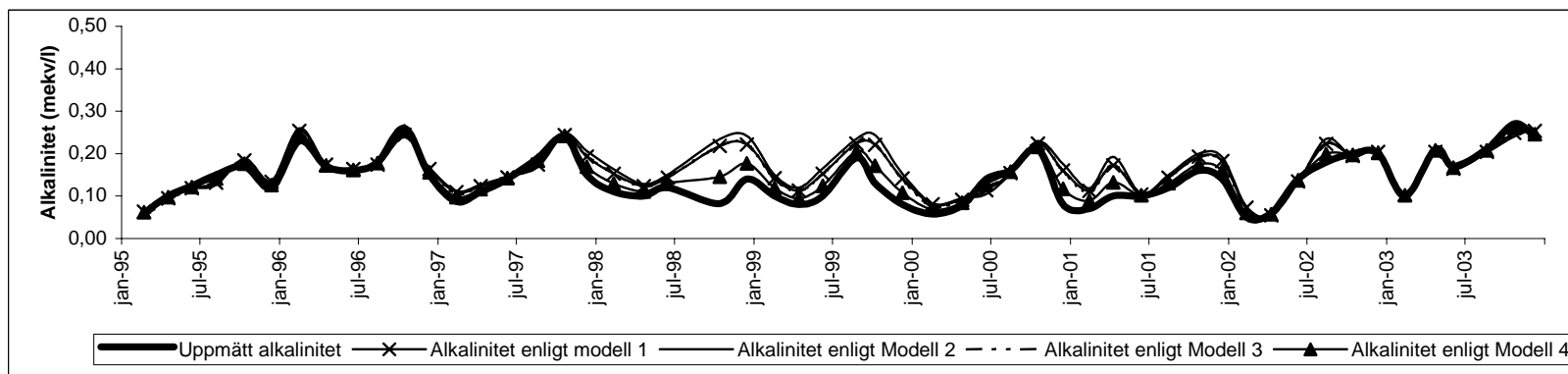
Figur 10. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Hylteån, nedströms Isaberg, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1994-96-års medelvärde).



Figur 11. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Källerydsån, inlopp Vikaresjön, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1995-97-års medelvärde).

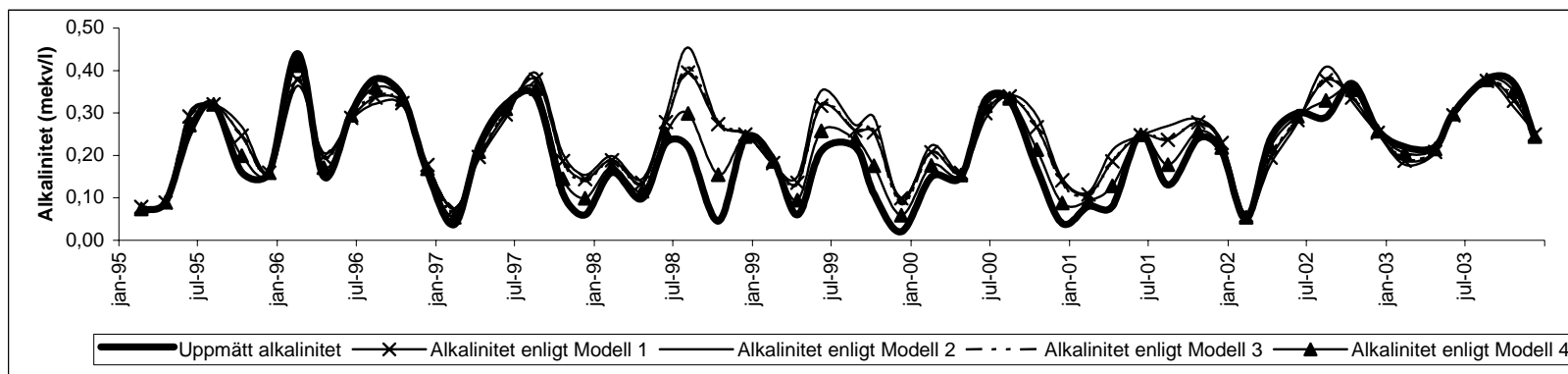


Figur 12. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Källerydsån, vid Åbo, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1995-97-års medelvärde).

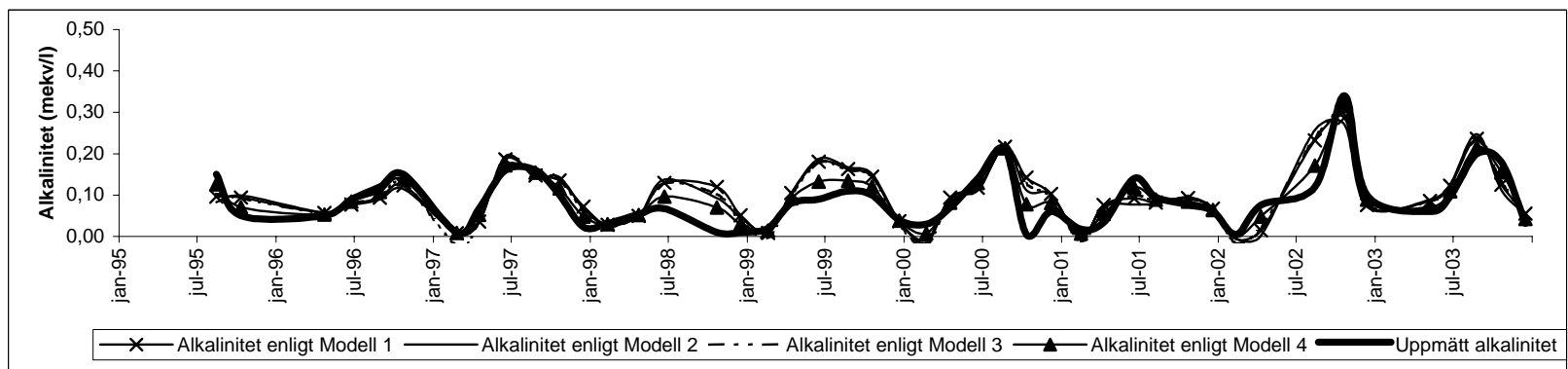


Figur 13. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Västerån, bro vid Skogsfors, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1994-96-års medelvärde).

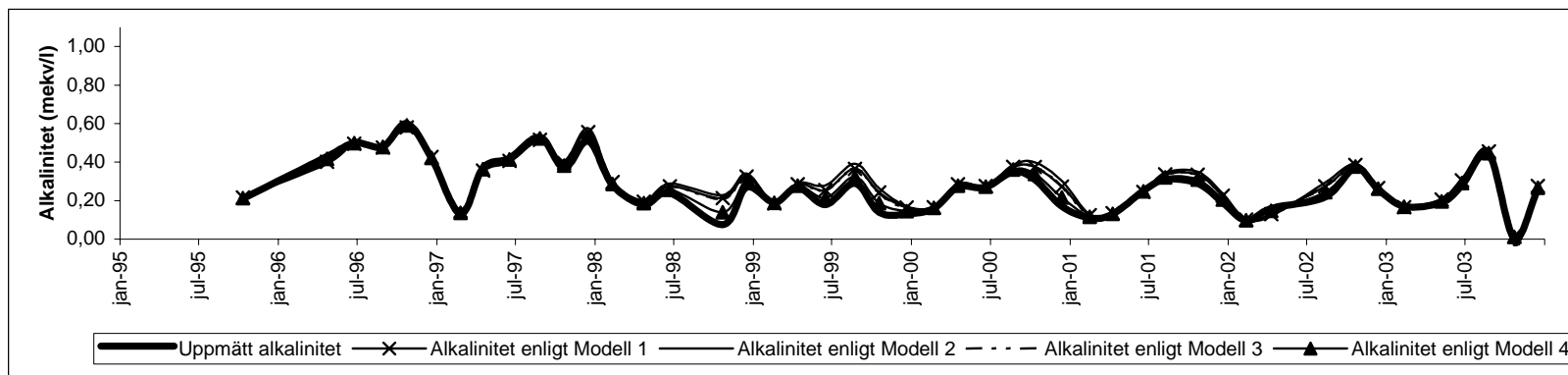




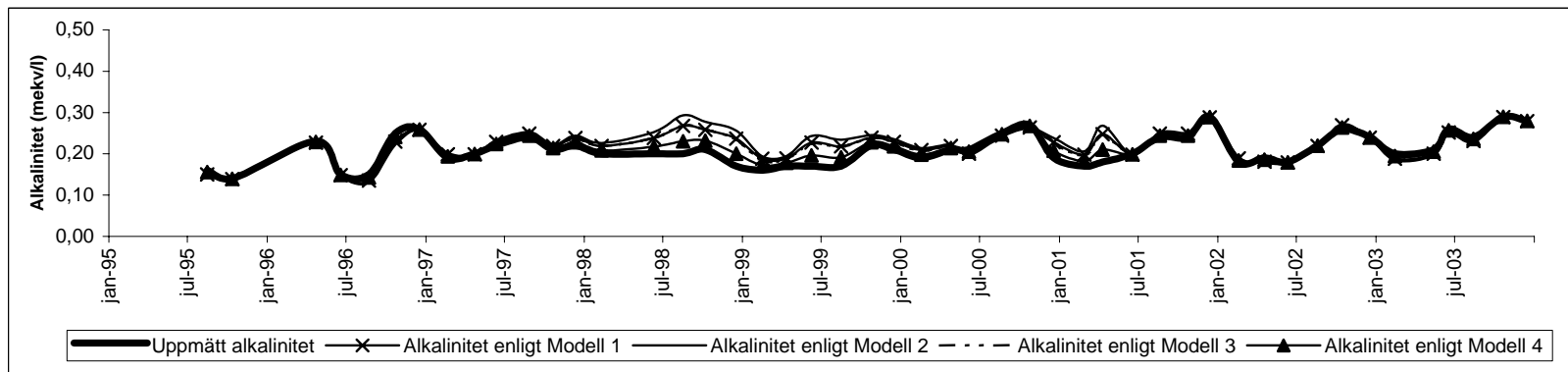
Figur 14. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Älgån, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1994-96-års medelvärde).



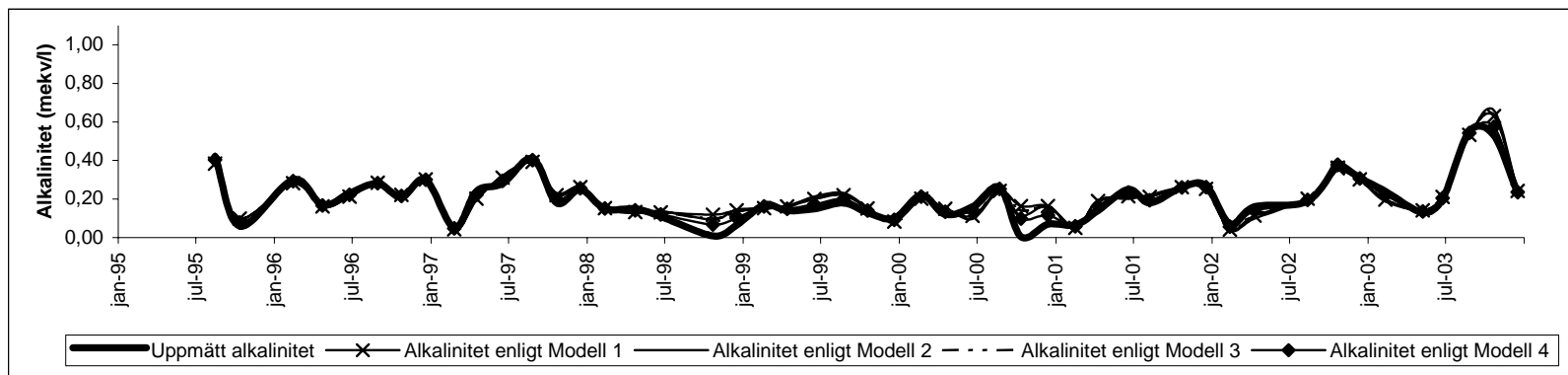
Figur 15. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Flankabäcken, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1995-97-års medelvärde).



Figur 16. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Moa Sågbäck, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1995-97-års medelvärde).



Figur 17. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Radan, utlopp i Svanån, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1995-97-års medelvärde).

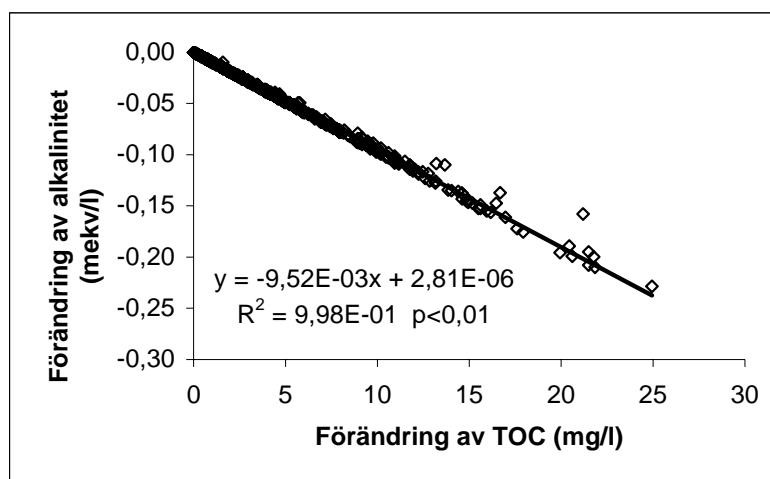


Figur 18. Uppmätt alkalinitet (tjock linje) i Yxabäcken, samt modellerad alkalinitet enligt fyra olika modeller, vid konstant TOC-halt (1995-97-års medelvärde).

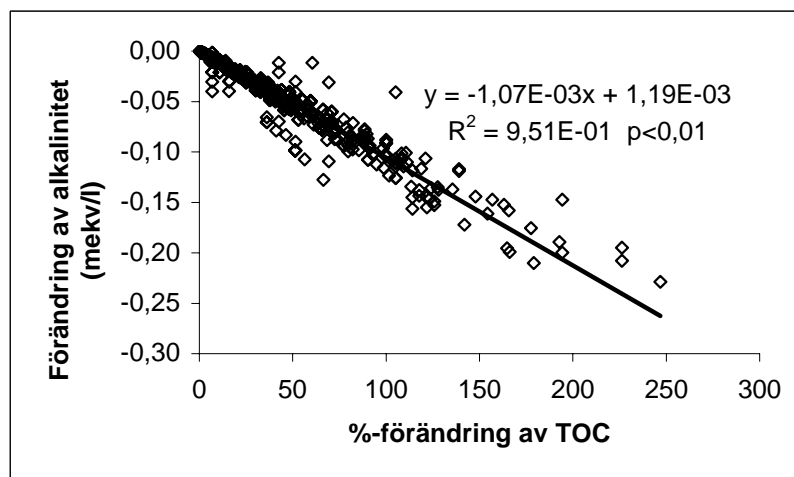
## Bilaga 3 (antal sidor: 6)

Resultat från modell 1, 2 och 3.

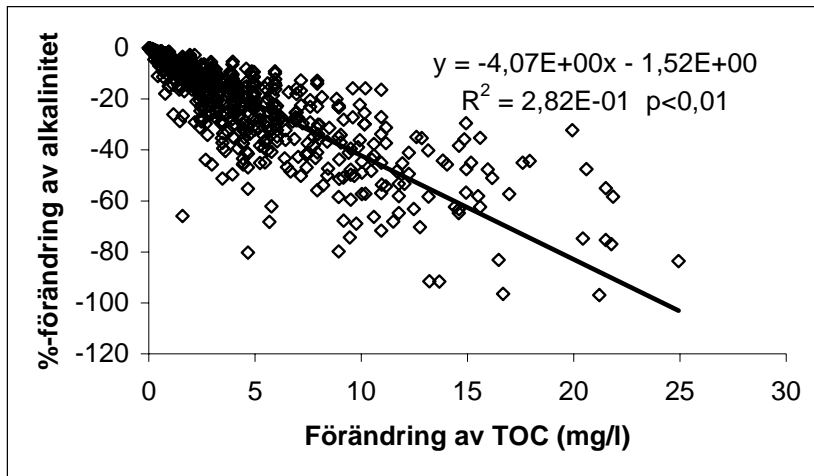
En sammanfattning över sambanden förändring av alkalinitet och förändring av TOC, förändring av alkalinitet och procentuell förändring av TOC samt procentuell förändring av alkalinitet och förändring av TOC för Modell 1, 2 och 3 finns i slutet av denna bilaga (Tabell 1).



**Figur 1a.**  
Förändring av alkalinitet - förändring av TOC, enligt Modell 1, n = 1091.

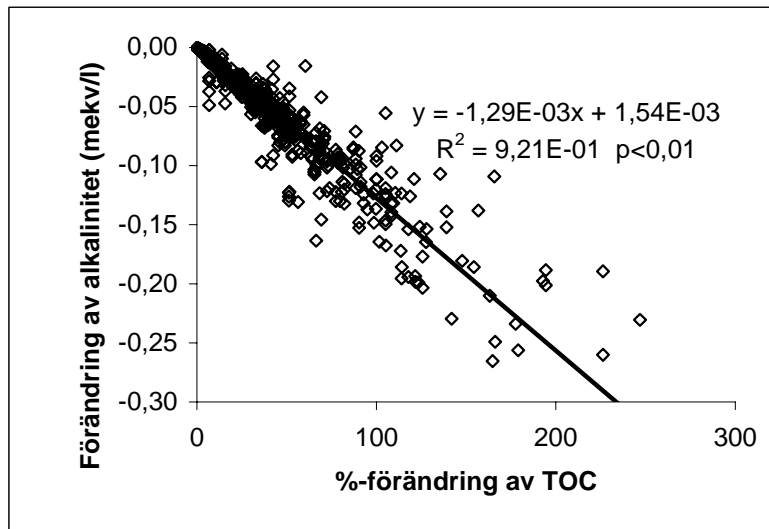
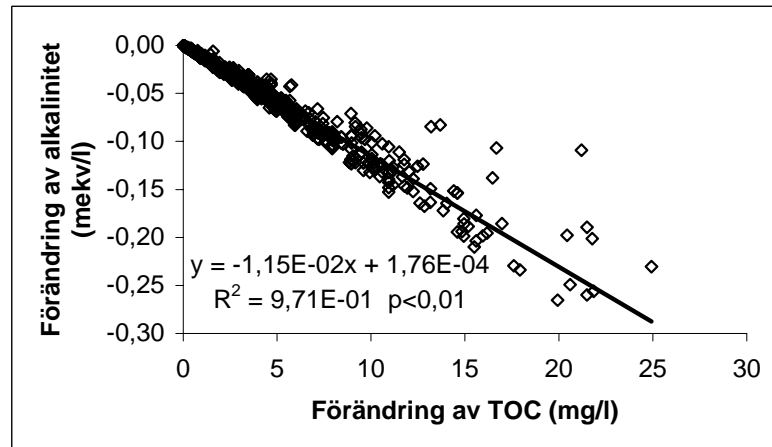


**Figur 1b.**  
Förändring av alkalinitet - procentuell förändring av TOC, enligt Modell 1, n = 1091.

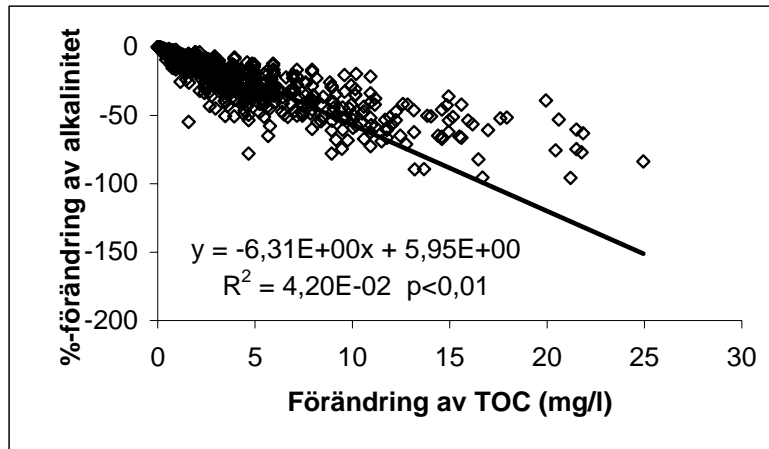


**Figur 1c.**  
 Procentuell  
 förändring av  
 alkalinitet -  
 förändring av  
 TOC, enligt  
 Modell 1,  
 n = 1091.

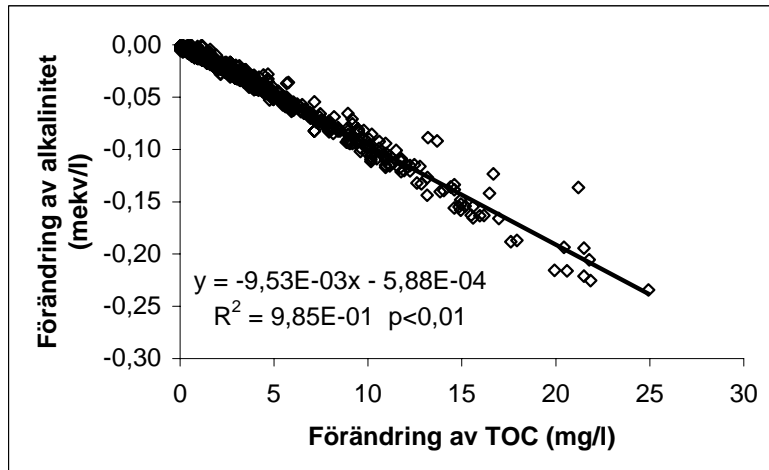
**Figur 2a.**  
 Förändring av  
 alkalinitet -  
 förändring av  
 TOC, enligt  
 Modell 2



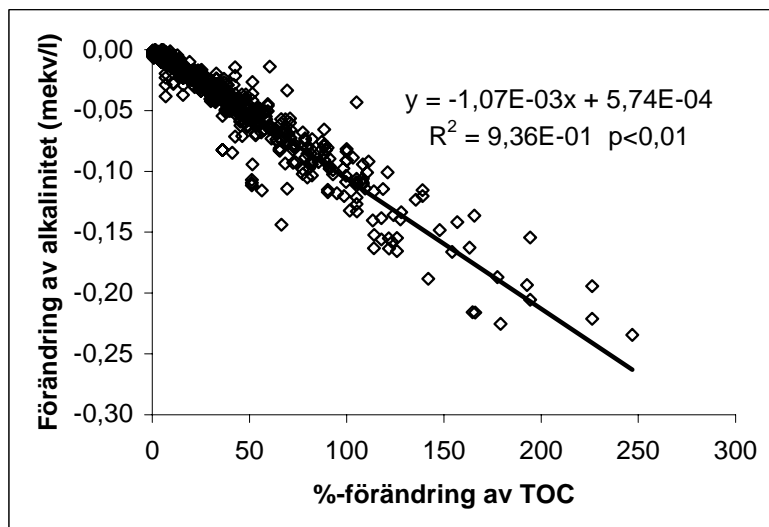
**Figur 2b.**  
 Förändring av  
 alkalinitet -  
 procentuell  
 förändring av  
 TOC, enligt  
 Modell 2,  
 n = 1091.



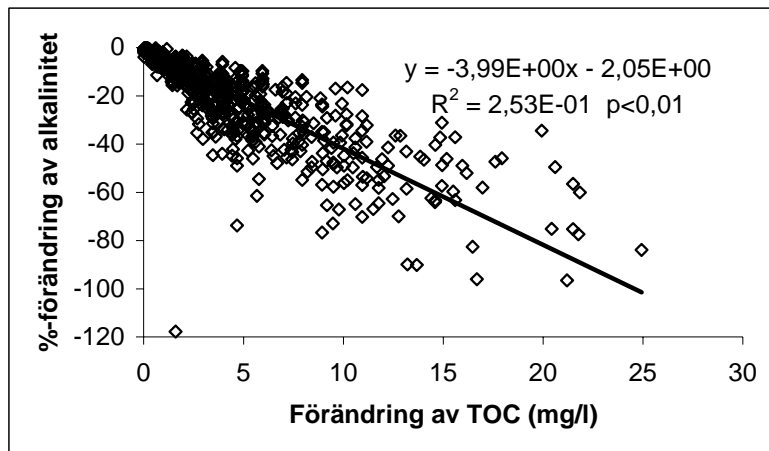
**Figur 2c.**  
 Procentuell  
 förändring av  
 alkalinitet -  
 förändring av  
 TOC, enligt  
 Modell 2,  
 n = 1091.



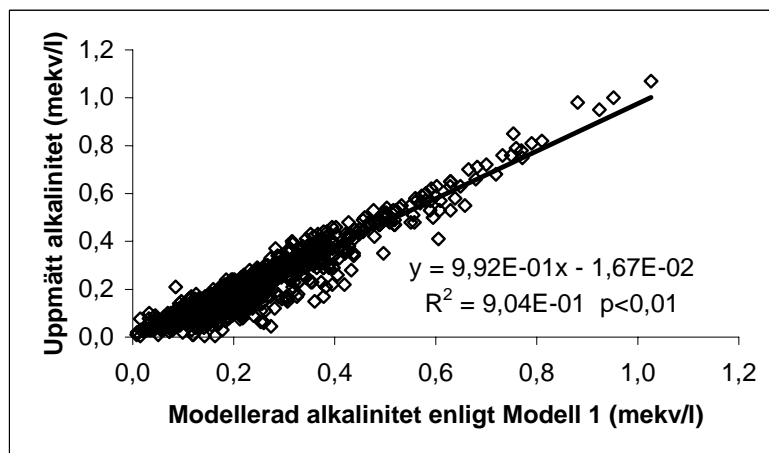
**Figur 3a.**  
 Förändring av  
 alkalinitet -  
 förändring av  
 TOC, enligt  
 Modell 3.



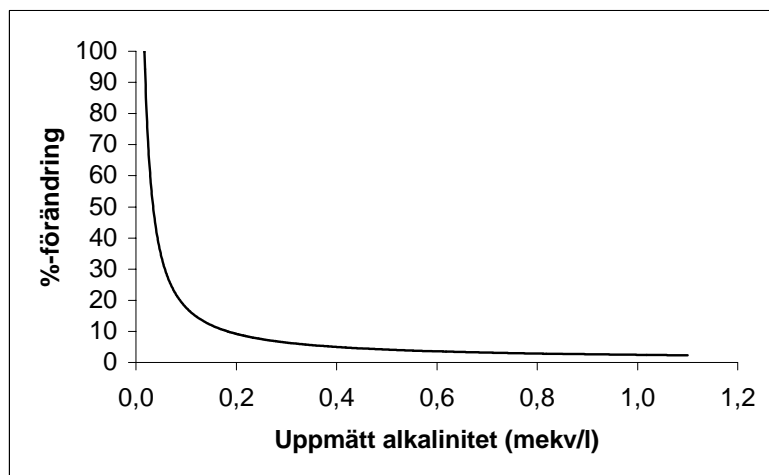
**Figur 3b.**  
 Förändring av  
 alkalinitet -  
 procentuell  
 förändring av  
 TOC, enligt  
 Modell 3,  
 n = 1091.



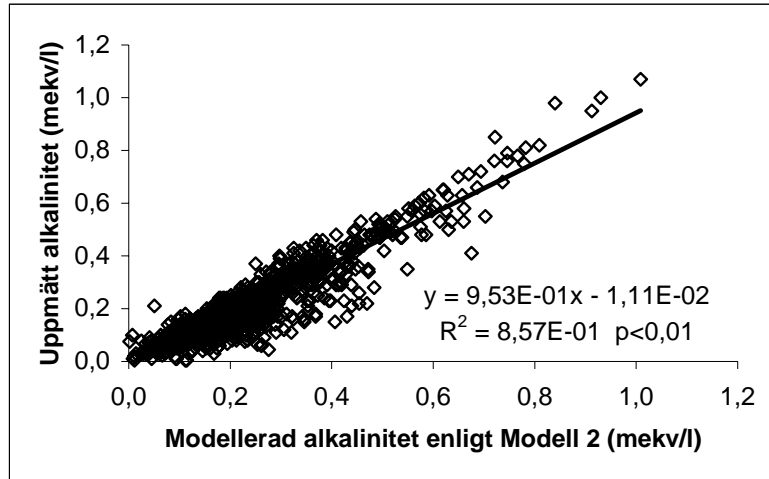
**Figur 3c.**  
 Procentuell  
 förändring av  
 alkalinitet -  
 förändring av  
 TOC, enligt  
 Modell 3,  
 n = 1091.



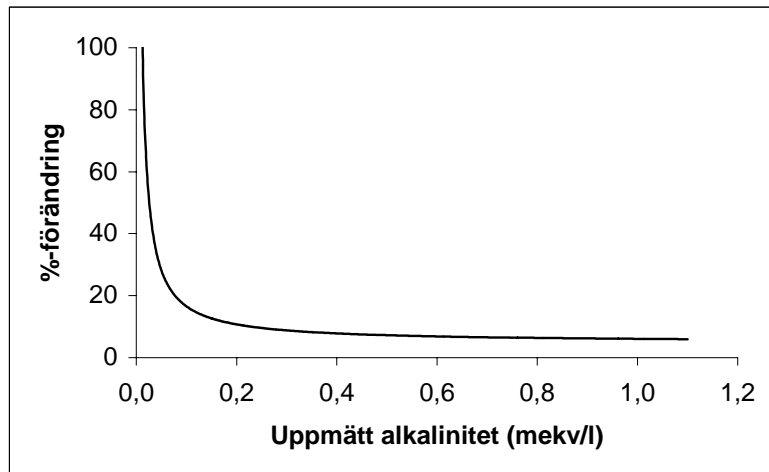
**Figur 4a.**  
 Uppmätt  
 alkalinitet -  
 modellerad  
 alkalinitet  
 enligt Modell 1,  
 n = 1091.



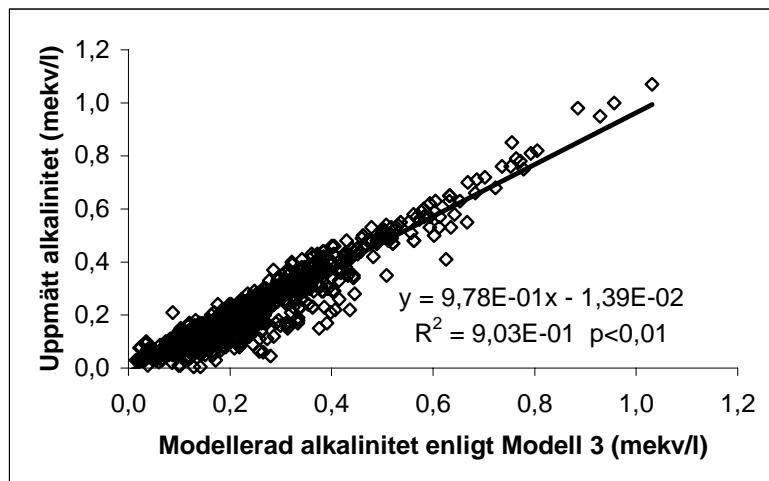
**Figur 4b.**  
 Procentuell  
 förändring  
 av den  
 uppmätta  
 alkaliniteten,  
 vid  
 oförändrad  
 TOC-halt,  
 enligt  
 Modell 1,  
 n = 1091.



**Figur 5a.**  
 Uppmätt alkalinitet -  
 modellerad alkalinitet enligt  
 Modell 2,  
 n = 1091.

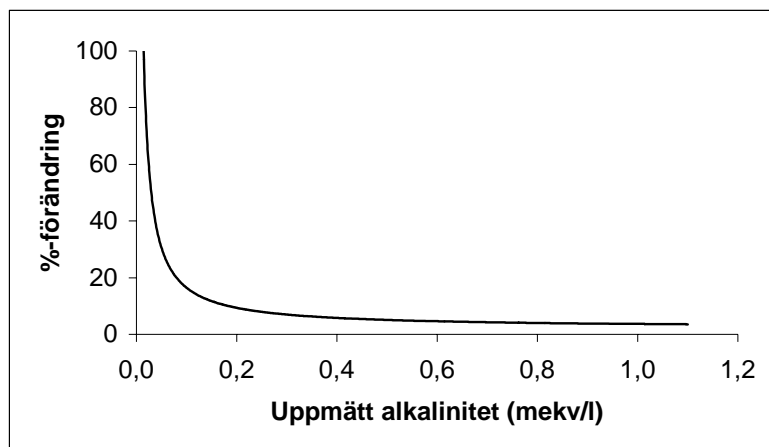


**Figur 5b.**  
 Procentuell  
 förändring av  
 den uppmätta  
 alkaliniteten,  
 vid oförändrad  
 TOC-halt,  
 enligt Modell 2,  
 n = 1091.



**Figur 6a.**  
 Uppmätt alkalinitet -  
 modellerad alkalinitet  
 enligt Modell 3,  
 n = 1091.





**Figur 6b.**  
**Procentuell**  
**förändring av**  
**den uppmätta**  
**alkaliniteten,**  
**vid oförändrad**  
**TOC-halt,**  
**enligt Modell 2,**  
**n = 1091.**

**Tabell 1. Sambanden mellan alkalinitet och TOC, dess trendlinjer och signifikansnivå.**  
**Signifikansnivån är bestämd med hjälp av Sokal och Rohlf (1987, s. 332). Gällande**  
**trendlinjerna och deras ekvationer, så betecknar  $y_1$  ekvationen för Modell 1,  $y_2$  betecknar**  
**ekvationen för Modell 2 och  $y_3$  betecknar ekvationen för Modell 3.**

Samband	Trendlinjens ekvation	R <sup>2</sup> -värde	Antal punkter (n)	Signifikansnivå
Förändring alk (mekv/l) – förändring TOC (mg/l)	$y_1 = -9,52 \cdot 10^{-3} x + 2,81 \cdot 10^{-6}$	0,99	1091	p<0,01
	$y_2 = -1,15 \cdot 10^{-2} x + 1,76 \cdot 10^{-4}$	0,97	1091	p<0,01
	$y_3 = -9,53 \cdot 10^{-3} x - 5,88 \cdot 10^{-4}$	0,99	1091	p<0,01
Förändring alk (mekv/l) – förändring TOC (%)	$y_1 = -1,07 \cdot 10^{-3} x - 1,19 \cdot 10^{-3}$	0,95	1091	p<0,01
	$y_2 = -1,29 \cdot 10^{-3} x + 1,54 \cdot 10^{-3}$	0,92	1091	p<0,01
	$y_3 = -1,07 \cdot 10^{-3} x + 5,74 \cdot 10^{-4}$	0,94	1091	p<0,01
Förändring alk (%) – förändring TOC (mg/l)	$y_1 = -4,07 x - 1,52$	0,28	1091	p<0,01
	$y_2 = -6,31 x + 5,95$	0,42	1091	p<0,01
	$y_3 = -3,99 x - 2,05$	0,25	1091	p<0,01