

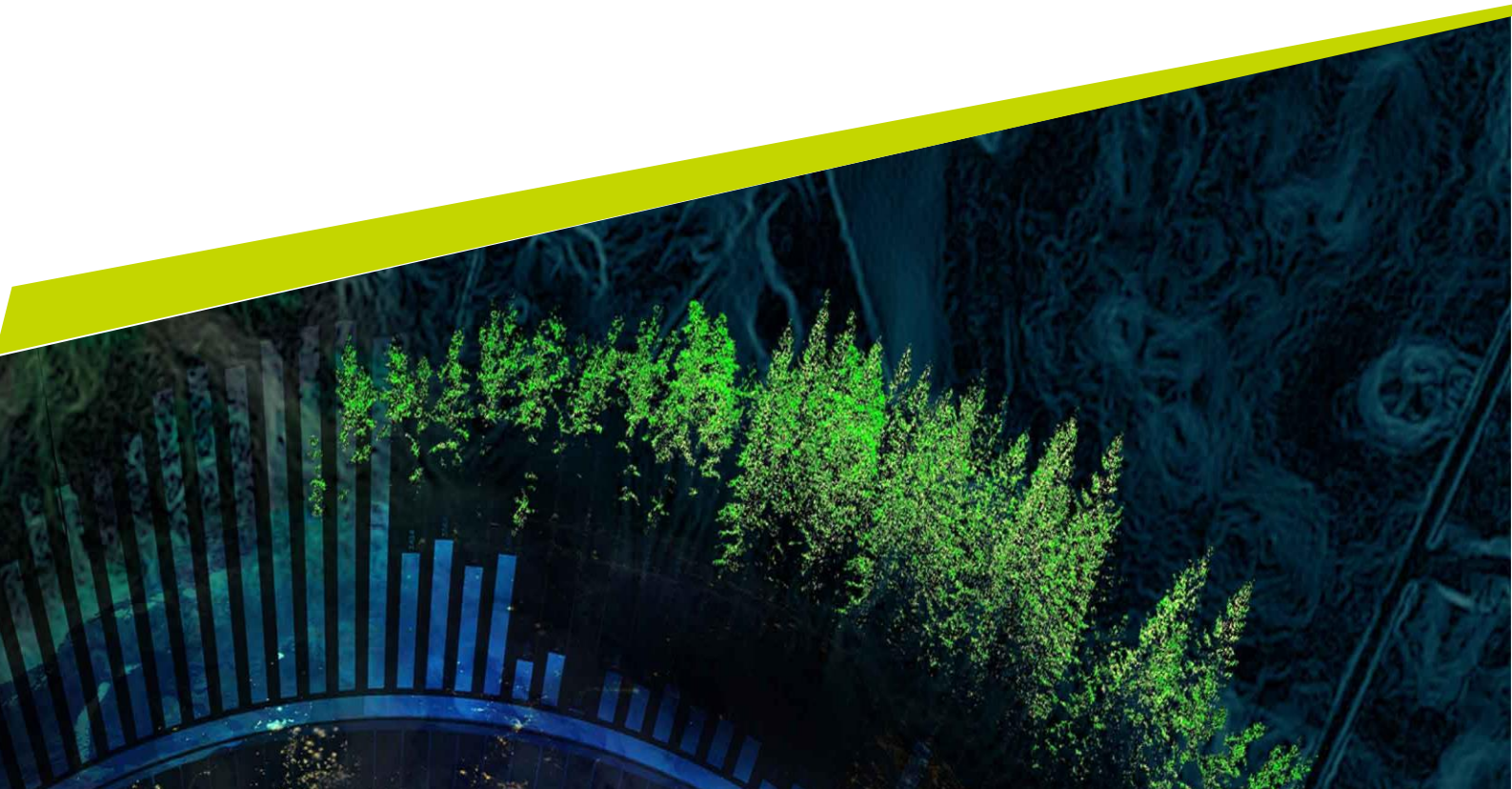


Organiskt kol i svenskt markvatten

Förändras det och varför?

Emma Eliasson

Examensarbete/Självständigt arbete • 15 hp
Sveriges lantbruksuniversitet, SLU
Institutionen för vatten och miljö
Biologi- och miljövetenskapsprogrammet
Uppsala 2024



Organiskt kol i svenskt markvatten. Förändras det och varför?

Emma Eliasson

Handledare: Kevin Bishop, SLU, Vatten och miljö
Bitr. handledare: Anna Lackner, SLU, Vatten och miljö
Examinator: Jens Fölster, SLU, Vatten och miljö

Omfattning: 15 hp
Nivå och fördjupning: Grundnivå, G2E
Kurstitel: Självständigt arbete i miljövetenskap
Kurskod: EX0896
Program/utbildning: Biologi- och miljövetenskapsprogrammet
Kursansvarig inst.: Vatten och miljö
Utgivningsort: Uppsala
Utgivningsår: 2024
Upphovsrätt: Alla bilder används med upphovspersonens tillstånd.

Nyckelord: brunifiering, markvatten, organiskt kol, återhämtning från försurning

Sveriges lantbruksuniversitet, SLU

Fakulteten för naturresurser och jordbruksvetenskap

Institutionen för vatten och miljö

Geokemi och hydrologi

Sammanfattning

Sedan 1980-talet har många sjöar och vattendrag fått en brunare färg. Fenomenet kallas för brunifiering och beror på att halten organiskt kol, eller humus, ökar i vattnet. Den främsta orsaken till detta tror man beror på att det sker en återhämtning från den försurning som rådde under den senare delen av 1900-talet.

I följande rapport var syftet att undersöka om det organiska kolets koncentration har ändrats över en lång tid och orsakerna till det. Markvattendata över en 30-årsperiod (1986 – 2023) erhöles från Krondropps nätet med provytor utspridda över hela Sverige, samt tre områden från miljöövervakningsprogrammet IM (Integrated Monitoring). Eftersom det organiska kolet i ytvatten kommer från marken är det viktigt att studera faktorerna som kontrollerar dess löslighet där. Uppmätta och beräknade variabler från datakällorna som fokuserades på i resultatet var pH, sulfatkoncentration, TOC-koncentration (total organic carbon), alkalinitet, nettoladdning hos markvattnets joner och laddningsdensitet (nettoladdning/TOC) hos humusmolekylerna.

I resultatet visade tidsserier att pH ökat och koncentrationen av sulfatjoner minskat under hela perioden som beror på återhämtningen från försurningen. Tidsserier för TOC visar att koncentrationen är hög innan år 2000, därefter är den lägre mellan 2000 - 2010 innan den ökar igen efter 2010. Sambandsdiagram på variablerna delades upp i jordmåner på grund av olika halt TOC och pH. Sambandsdiagrammen för TOC och pH samt nettoladdning och pH visade båda ett negativt samband för podsolerna medan histosolerna hade ett positivt samband. Ett tydligt positivt samband visade sig mellan nettoladdning och TOC. Laddningsdensiteten verkade speciellt för IM-områdena öka med ökat pH. För Krondropps nätet fanns det ett positivt samband mellan nettoladdning och sulfathalt.

Att TOC-tidsserierna inte visade konstant ökning var förvånande med tanke på den brunifiering som flera andra studier sett. Det var även förvånande att TOC-koncentrationerna minskade med ökat pH för framför allt podsoler eftersom återhämtningen från försurningen bidrar till ökat pH och skulle enligt den teorin bidra till ökad koncentration TOC. Det som särskiljer denna rapport från andra är att den analyserade datan är från en lång tidsperiod som ger en bättre helhetsbild av förändringarna än om det varit en kortare period.

Nyckelord: brunifiering, markvatten, organiskt kol, återhämtning från försurning

Abstract

Since the 1980s, many lakes and rivers have become browner in color. This phenomenon is called browning and is due to an increase in organic carbon, or humus, in the water. The main reason for this is thought to be a recovery from the acidification that occurred in the latter part of the 20th century.

In the following report, the aim was to investigate whether the concentration of organic carbon has changed over a long period of time and the reasons for this. Soil water data over a 30-year period (1986 - 2023) were obtained from Krondroppsnetet with sample plots scattered throughout Sweden, as well as three sites from the Integrated Monitoring (IM) programme. Since the organic carbon in surface water comes from the soil, it is important to study the factors controlling its solubility there. Measured and calculated variables from the data sources focused on in the results were pH, sulphate concentration, total organic carbon (TOC) concentration, alkalinity, net charge of soil water ions and charge density (net charge/TOC) of humus molecules.

In the results, time series showed that pH increased and sulphate ion concentration decreased throughout the period, which is due to the recovery from acidification. Time series for TOC show that the concentration is high before 2000, then it is lower between 2000 - 2010 before increasing again after 2010. Correlation plots of the variables were divided into soil types due to different TOC and pH contents. The correlation plots for TOC and pH and net charge and pH both showed a negative correlation for the podzols while the histosols had a positive correlation. A clear positive correlation was found between net charge and TOC. The charge density seemed to increase with increasing pH, especially for the IM areas. For Krondroppsnetet, there was a positive correlation between net charge and sulphate content.

The fact that the TOC time series did not show a constant increase was surprising given the browning observed in several other studies. It was also surprising that TOC concentrations decreased with increasing pH for podzols in particular, since recovery from acidification contributes to increased pH and would, according to that theory, contribute to increased TOC concentrations. What distinguishes this report from others is that the data analysed is from a long period of time, which gives a better overall picture of the changes than if it had been a shorter period.

Keywords: brownification, soil water, organic carbon, recovery from acidification

Innehållsförteckning

Tabellförteckning	7
Figurförteckning.....	8
Förkortningar	10
1. Inledning	11
1.1 Bakgrund.....	12
1.1.1 Återhämtning från försurning	12
1.1.2 Markens organiska material.....	12
1.1.3 Nettoladdning i marken.....	13
1.1.4 Alkalinitet.....	14
1.1.5 Miljökvalitetsmål.....	14
1.2 Syfte och frågeställningar	15
2. Material och metod	16
2.1 Krondropps nätet. Svenska miljöinstitutet.....	16
2.2 IM-områdena Aneboda, Kindla och Gammtratten	18
2.3 Beskrivning av jordmåner	19
2.3.1 Podsol	20
2.3.2 Brunjord/Inceptisol/Gleysol	20
2.3.3 Histosol	21
3. Resultat	22
3.1 Tidsserier	22
3.1.1 Tidsserier sulfat, SO ₄ ²⁻ och pH	22
3.1.2 Tidsserier och spridning av TOC	25
3.2 Sambandsdiagram	27
3.2.1 Alkalinitet/pH	28
3.2.2 Alkalinitet/TOC	29
3.2.3 TOC/pH.....	31
3.2.4 Nettoladdning/pH	32
3.2.5 Nettoladdning/TOC	34
3.2.6 Nettoladdning/TOC /pH	35
3.2.7 Nettoladdning/sulfat (SO ₄ ²⁻)	37
4. Diskussion	39

4.1	Analys av resultat.....	39
4.2	Framtiden	41
4.3	Förbättringsförslag	41
	Referenser.....	43
	Tack	45
	Bilaga 1.....	46
	Bilaga 2.....	52

Tabellförteckning

Tabell 1. Antal mätvärden, medelvärde, standardavvikelse och medianvärde för pH och sulfat SO_4^{2-} för period 1 (1986 – 1998), period 2 (1999 – 2010) och period 3 (2011 – 2022) för Krondroppsnetet.....	23
Tabell 2. Antal mätvärden, medelvärde, standardavvikelse och medianvärde för pH och sulfat SO_4^{2-} för period 1 (1994 – 2003), period 2 (2004 – 2013) och period 3 (2014 – 2023) för IM-områdena.....	24
Tabell 3. Antal mätvärden, medelvärde, standardavvikelse och medianvärde för TOC för period 1 (1986 – 1998), period 2 (1999 – 2010) och period 3 (2011 – 2022) för Krondroppsnetet och för period 1 (1994 – 2003), period 2 (2004 – 2013) och period 3 (2014 – 2023) för IM-områdena.....	26

Figurförteckning

Figur 1. Karta över Krondroppsnätets aktiva provytor under 2020/2021 (Krondroppsnätet u.å.)	17
Figur 2. Formel som användes för beräkning av nettoladdning i enheten cmol_c	18
Figur 3. Karta över IM-områdena Gammtratten, Kindla och Aneboda (Löfgren et al. 2010)	18
Figur 4. Tidsserie för årsmedelvärden av pH och SO_4^{2-} för all data i Krondroppsnätet mellan 1986 – 2022.	22
Figur 5. Årsmedelvärden för SO_4^{2-} och pH för all lysimeterdata från IM-områdena.	24
Figur 6. Årsmedelvärden för TOC för all data i Krondroppsnätet och för all lysimeterdata för IM-områdena.	25
Figur 7. Låddiagram med spridning av TOC-koncentrationer för Krondroppsnätet uppdelat i period 1 (1986 – 1998), period 2 (1999 – 2010) och period 3 (2011 – 2022) och för IM-områdena uppdelat i period 1 (1994 – 2003), period 2 (2004 – 2013) och period 3 (2014 – 2023).	26
Figur 8. Medelvärden av TOC från varje län från Krondroppsnätet sorterat i latitud från längst norrut till längst söderut.	27
Figur 9. Sambandsdiagram mellan alkalinitet och pH för Krondroppsnätet indelat i jordmånerna brunjord och podsol med trendlinjer.	28
Figur 10. Sambandsdiagram mellan alkalinitet och pH för IM-områdena indelat i jordmånerna gleysol, histosol och podsol med trendlinjer.	28
Figur 11. Sambandsdiagram mellan alkalinitet och TOC för Krondroppsnätet uppdelat i jordmånerna brunjord och podsol med trendlinjer.	29
Figur 12. Sambandsdiagram mellan alkalinitet och TOC för IM-områdena indelat i jordmånerna gleysol, histosol och podsol med trendlinjer.	30
Figur 13. Sambandsdiagram mellan TOC och pH för Krondroppsnätet uppdelat i jordmånerna brunjord och podsol med trendlinjer.	31

Figur 14. Sambandsdiagram mellan TOC och pH för IM-områdena uppdelat i jordmånerna histosol, gleysol och podsol med trendlinjer.....	31
Figur 15. Sambandsdiagram mellan nettoladdning och pH för Krondropps nätet uppdelat i jordmånerna brunjord och podsol med trendlinjer.....	32
Figur 16. Sambandsdiagram mellan nettoladdning och pH för IM-områdena uppdelat i jordmånerna histosol, gleysol och podsol med trendlinjer.....	33
Figur 17. Sambandsdiagram mellan nettoladdning och TOC för Krondropps nätet uppdelat i jordmånerna brunjord och podsol med trendlinjer.....	34
Figur 18. Sambandsdiagram mellan nettoladdning och TOC för IM-områdena uppdelat i jordmånerna histosol, gleysol och podsol med trendlinjer.....	34
Figur 19. Sambandsdiagram mellan nettoladdning/TOC (laddningsdensitet) och pH för Krondropps nätet uppdelat i jordmånerna brunjord och podsol med trendlinjer.....	35
Figur 20. Sambandsdiagram mellan nettoladdning/TOC (laddningsdensitet) och pH för IM-områdena uppdelat i jordmånerna gleysol, histosol och podsol med trendlinjer.....	36
Figur 21. Sambandsdiagram mellan nettoladdning och sulfat för Krondropps nätet uppdelat i jordmånerna brunjord och podsol med trendlinjer.....	37
Figur 22. Sambandsdiagram mellan nettoladdning och sulfat för IM-områdena uppdelat i jordmånerna gleysol, histosol och podsol med trendlinjer.....	37

Förkortningar

Alk	Alkalinitet (buffringskapacitet)
DOC	Dissolved Organic Carbon (Löst organiskt kol)
IM	Integrated Monitoring (Integrerad Miljöövervakning)
TOC	Total Organic Carbon (Totalt organiskt kol)

1. Inledning

Under de senaste årtiondena har det observerats att sjöar och vattendrag i de norra delarna av Europa och Nordamerika fått en allt brunare färg vilket har väckt intresset hos många forskare världen över. Det är ett fenomen som kallas för brunifiering och som beror på att koncentrationen av löst organiskt material ökar i vattnet (Livsmedelsverket 2024).

Vattnets färg och dess kolinnehåll är viktiga faktorer hos vattenkemin och variationen hos dessa är stor i Sverige. Det finns klara sjöar där innehållet av löst organiskt kol, DOC (dissolved organic carbon) kan vara mindre än 1 mg/l men även riktigt mörka sjöar med ett kolinnehåll på över 40 mg/l. Medelvärdet för DOC i Sverige är högt jämfört med andra länder vilket beror på att Sverige har mycket torvmarker och kärr som bidrar med mycket DOC till ytvatten. Trots att det är vanligt med höga DOC-värden i Sverige så har det sedan man började göra mätningar på 1980-talet skett en ökning, och denna trend är inte unik för Sverige (Monteith et al. 2007).

Att sjöarna blir brunare kan både påverka ekosystem och skapa problem för oss människor. För det första absorberar kolmolekylerna ljus vilket gör att det blir svårare för solljuset att nå djupt ner i vattnet. Det kan minska primärproduktionen i sjöarna då växterna inte får tillräckligt med ljus till sin fotosyntes och eventuellt inte kan fortsätta leva där de levt tidigare. För det andra kan fiskar få svårt att hitta föda om vattnet är mörkt och grumligt och de är beroende av sin syn för att se och jaga i vattnet. För det tredje vill man inte ha kol i vårt dricksvatten för med ökade koncentrationer av DOC kan det bli svårare att rena och man kan behöva ta till kemikalier som både är dyra och dåliga för miljön. Dessutom kan bruna vatten anses vara mindre attraktiva att bada i. (Ekström 2013).

Dock är orsakerna till de ökade koncentrationerna av DOC inte helt klara. Samtidigt som brunifieringen ökar sker det en återhämtning från försurningen som nådde en topp på 1970-talet då surt regn med svavelsyra försurade många sjöar, vilket tros kunna ha ett samband. Eklöf et al. (2021) nämner utöver återhämtning från försurning även ändrad marktäckning och klimatförändringar som möjliga förklaringar till brunifieringen.

Denna rapport använder två datakällor med markvattendata eftersom mycket av det organiska materialet kommer från avrinningsområdets mark vilket gör det viktigt att titta på faktorerna som kontrollerar lösligheten hos kolet där. Datakällorna innehåller data från 30-åriga tidsperioder som gör det möjligt att se förändringar hos kolets koncentration över lång tid och ger bättre insikt i vad som kontrollerar lösligheten.

1.1 Bakgrund

1.1.1 Återhämtning från försurning

År 1979 bildades Luftvårdskonventionen, CLRTAP (the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution) som ett resultat av att man ville minska den sura nederbörd som förstörde skogar och statyer och försurade sjöar och vattendrag. Sedan dess har stora framsteg nåtts och mellan 1990 – 2006 minskade halterna av svaveldioxid, SO_2 i luften med 70% i EU (UNECE 2009). När SO_2 reagerar med vattnet i atmosfären bildas svavelsyra, H_2SO_4 som är orsaken till det sura regnet (Havs- och vattenmyndigheten 2019).

Både Löfgren et al. (2010) och Monteith et al. (2023) diskuterar kring om återhämtningen från den försurning som rådde under den senare halvan av 1900-talet kan ha bidragit till ökade humushalter i de svenska ytvattnen. Deras hypotes var att om svaveldepositionen minskade skulle pH öka och jonstyrkan i vattnet minska vilket skulle leda till ökad löslighet och koncentration av DOC. Kemin bakom det bygger på att vid ökat pH så ökar nettoladdningen hos markens organiska material vilket gör det mer hydrofilt och mobilt i vattnet (Ekström 2013). Men Löfgrens et al. (2010) resultat motsade sig hypotesen och menade att ökade DOC-trender inte behöver bero på återhämtning från försurning. Detta eftersom ett ökat pH som leder till ökad nettoladdning skulle motverkas av minskad jonstyrka och därmed leda till minskad nettoladdning och minskad DOC-löslighet.

1.1.2 Markens organiska material

Humus är markens organiska material och negativt laddade partiklar. Det kan både vara blandat med markens mineralpartiklar eller vara som ett eget skikt högst upp i marken. Humus består till 50% av kol men även av svavel, fosfor, syre och väte. I ändarna på de stora humusmolekylerna sitter karboxylgrupper som ger upphov till att humuspartiklar har egenskapen att bete sig som svaga syror. Det gör att de har pH-beroende laddning eftersom karboxylgrupperna dissocierar och släpper ifrån en vätejon när pH stiger och binder in vätejoner när pH sjunker. Så ju högre pH det är i marken ju mer negativt laddade blir humuspartiklarna och ju lägre pH och surare

markvatten desto fler positiva laddningar. Fast det finns både positiva och negativa laddningar på humuspartiklarna hela tiden, det är bara fördelningen mellan dem som förskjuts när pH ändras. I svenska jordar är nettoladdningen på humuspartiklarna i princip alltid negativ eftersom en majoritet av positiva laddningar först uppkommer när $\text{pH} < 3$, och så sura jordar finns inte i Sverige. (Eriksson et al. 2011). Eftersom humus är nedbrutet organiskt material och nedbrytningstakten ökar vid varmare och blötare klimat orsakar klimatförändringarna att mer organiskt material kan brytas ner. (Livsmedelsverket 2024).

Varifrån kommer de humuspartiklar som orsakar brunifiering i svenska vatten? Enligt Ledesma et al. (2018) kommer det lösta organiska koleket som finns i ytvatten från ett speciellt skikt med ett visst djup i organogena strandzoner. De undersökte den kemiska strukturen hos DOC i vattendragen och upptäckte att det hade stora likheter med det DOC som fanns i strandzonen och inte alls liknade det DOC som fanns längre upp i den boreala skogen med mineralisk podsol. Trots de var säkra på detta tog de i diskussionen upp möjligheten att DOC från markvatten i podsoler längre upp från vattendragen kan transporteras ner till strandzonen och där omvandlas till det kol som finns i vattendragen. Monteith et al. (2023) nämner även att hydrologiska förhållanden styr hur mycket DOC som kommer in i vattendragen. Om det exempelvis regnar mer så blir vattenflödet större och för med sig mer ämnen från markvattnet till vattendragen.

1.1.3 Nettoladdning i marken

I marken råder en nettobalans mellan positiva och negativa laddningar och de laddade markpartiklarna; till exempel humus- och lerpartiklar, neutraliseras av utbytbara katjoner och anjoner som finns i vattenlösningen i marken. Jonerna är utbytbara eftersom markpartiklarna agerar jonbytare dit jonerna kan binda till men även dissociera från om markförhållandena ändras (Eriksson et al. 2011).

Området närmast partiklarna består av en innerlösning, där det råder hög koncentrationen av joner med motsatt laddning än vad markpartikelns yta har. På grund av den elektrostatiske laddning som markpartikeln utövar bildas en elektrisk potentialgradient där exempelvis katjonerna vid en negativt laddad humuspartikel dras in mot partikeln (ibid).

Samtidigt finns en kemisk potentialgradient som vill jämna ut koncentrationerna av de olika jonerna och motverkar den höga koncentrationen av katjoner närmast humuspartikeln och riktar dem ut mot ytterlösningen. Trots koncentrationen av katjoner är störst i innerlösningen finns även anjoner närvarande vilket gör att den totala mängden katjoner i innerlösningen är något större än partikelns motsvarande

ytladdning. I ytterlösningen däremot råder en laddningsbalans mellan katjoner och anjoner och den påverkas inte av markpartikelns laddning (ibid).

Laddningsdensitet är mängden laddningar på en viss yta och kan användas för att beskriva humuspartiklarnas ytladdning. Den beräknas i arbetet som nettoladdning/TOC. Nettoladdningen är den totala laddningen av jonerna som befinner sig i marklösningen och neutraliserar markpartiklarnas laddning. Genom att dividera den med koncentrationen av TOC visar det hur tätt laddningarna sitter på humusmolekylen (Monteith 2023).

1.1.4 Alkalinitet

Alkalinitet är ett mått på vattnets förmåga att stå emot försurning och hög alkalinitet visar på en hög buffrande kapacitet hos vattnet (SMHI 2023). I kalkrika jordar med pH 7 - 8,5 sker karbonatvittring där kalk, CaCO_3 löses upp vid tillsats av H^+ och bildar Ca^{2+} och vätekarbonat, HCO_3^- . När markvattnet tagit emot så mycket H^+ så att det inte finns något mer kalk till buffringen och pH sjunkit till 6,5 kan HCO_3^- neutralisera ytterligare en vätejon om den övergår till kolsyra, H_2CO_3 . Men detta sker inte alltid och HCO_3^- kan lakas ut vilket ger en förlust av alkalinitet till marken (Eriksson et al. 2011).

1.1.5 Miljökvalitetsmål

Sverige har antagit 16 miljökvalitetsmål som beskriver det önskade läget i miljön som vi vill uppnå. Ett av målen är Levande sjöar och vattendrag som syftar till att uppnå ekologisk hållbarhet, värna om den biologiska mångfalden och ha god hushållning med vattnet i sjöar och vattendrag (Havs- och vattenmyndigheten 2023). Målet innehåller 11 preciseringar där en av dem handlar om att ytvattentäkter som används för dricksvattenproduktion ska ha god kvalitet. Där ingår brunifiering av vatten som ett problem eftersom det bruna vattnet med höga halter humus och även järn gör det svårare och mer kostsamt att rena vattnet (ibid).

1.2 Syfte och frågeställningar

Syftet med följande rapport är att med hjälp av insamlade data från två datakällor med mark- och grundvattendata i avrinningsområden över en 30-årsperiod (1986 – 2023) undersöka om halterna av löst organiskt kol förändras och de eventuella orsakerna till dessa förändringar.

Datan är insamlad från markvatten (grunt grundvatten) från hela Sverige och detta markvatten med medföljande organiskt material kan sedan transporteras ut i sjöar och brunifiera ytvattnet vilket gör det viktigt att titta på.

De faktorer som analyseras är TOC-halt, pH, nettoladdning, alkalinitet och sulfathalt samt den beräknade laddningsdensiteten (nettoladdning/TOC). Utifrån dessa görs tidsserier och sambandsdiagram för att se om det finns och hur sambanden mellan dessa variabler ser ut. Eftersom TOC-halter kan skilja sig mycket beroende på vilken jord som provtagits kommer jämförelser mellan jordmåner att göras för att se hur skillnaden mellan dem ser ut.

2. Material och metod

I följande rapport användes två olika datakällor som underlag till att undersöka om halterna av organiskt kol förändras som leder till att vattnet blivit brunare de senaste decennierna.

I resultatet och diskussionen användes termen TOC (totalt organiskt kol) vid beskrivningar av det organiska materialet i vattnet i stället för termen DOC (löst organiskt kol). TOC är summan av partiklar och DOC när oorganiskt kol avlägsnats med syra. DOC är det organiska kolet som från ett vattenprov filtrerats genom ett 0,45 µm filter (Sillanpää et al. 2015). TOC användes då kolet i datakällorna benämndes så. Det beror troligtvis på svårigheten att veta exakt om det kol som uppmätts uppnår definitionen på DOC och därför är det säkrare att benämna det som TOC.

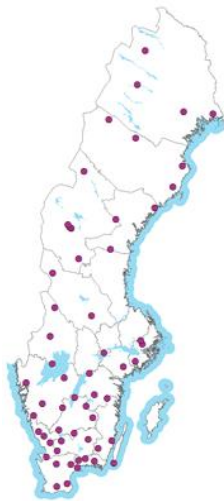
Statistik fördes på datan från tidsserierna för att se om de innehöll statistiskt signifikanta ökning eller minskningar mellan olika tidsperioder. Den statistiska metoden ANOVA användes för att se om det fanns en signifikant skillnad mellan perioderna och signifikansnivån var 0,05. Om det fanns en signifikant skillnad mellan grupperna gjordes post-hoc test för att se var skillnaden låg och eftersom tre perioder jämfördes var signifikansnivån då 0,017 ($0,05/3 = 0,017$).

2.1 Krondroppsnetet. Svenska miljöinstitutet

Den första datakällan är markvattenkemidata från Krondroppsnetet av Svenska miljöinstitutet (u.å.). Datan var uppdelad länsvis där det ingick totalt 241 unika provtagningsplatser med provtagningar som pågått under olika lång tid med de tidigaste mätningarna från april 1986 och de senaste från oktober 2022. Enligt

Krondropps nätet (u.å.) pågår aktiva mätningar på 56 av platserna idag (figur 1).

Figur 1. Karta över Krondropps nätets aktiva provytor under 2020/2021 (Krondropps nätet u.å.)



Platserna provtogs tre gånger per år för att få en bild av markförhållandena innan, under och efter vegetationsperioden. Mätningarna gjordes med hjälp av undertryckslysimetrar som var belägna 50 cm under den egentliga rotzonen. Det fanns 5 lysimetrar på varje plats som sög in vatten genom ett fint filter under 2 dygn som sedan slogs samman till ett samlingsprov för platsen (Krondropps nätet u.å.).

Den insamlade datan från lysimetrarna var värden på pH, alkalinitet, koncentrationer av lösta joner i vattnet och TOC. Dessa data sammanställdes i Excel och med hjälp av pivottabeller kunde tidsserier och sambandsdiagram som beskriver hur TOC, pH, alkalinitet och nettoladdning hänger ihop göras.

Vid beräkning av nettoladdning behövde de inmätta halterna från varje jon räknas om från enheten mg/l till cmol_c för att få dem i en jämförbar enhet. Vid flera tillfällen hade de inmätta jonernas halter skrivits som ” <0.002 mg/l” vilket inte gick att räkna vidare med på grund av ”mindre-än-tecknet”. Så dessa skrevs om och antogs vara = 0,002, även fast det eventuellt inte är det sanna värdet som var omöjlig

att veta utifrån den givna datan. För att få nettoladdningen togs summan av alla positiva joner subtraherat med summan av alla negativa joner (figur 2).

$$\begin{aligned} \text{Nettoladdning (cmol}_c) &= ([NH_4^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] + [Mn^{2+}] \\ &+ [Fe^{2+}] + [Al^{3+}]) - ([SO_4^{2-}] + [Cl^-] + [NO_3^-]) \end{aligned}$$

Figur 2. Formel som användes för beräkning av nettoladdning i enheten cmol_c.

Det aluminium som användes i beräkningarna var en summa av organiskt och oorganiskt aluminium.

Information om provytornas jordmåner fanns endast för de aktiva ytorna (IVL Svenska miljöinstitutet 2017) så när sambandsdiagrammen gjordes användes endast data från provtytor med kända jordmåner. Jordmånerna var uppdelade i flera underkategorier och för att tydliggöra resultatet delades dessa upp i de två huvudgrupperna podsol och brunjord utefter vilka de ansågs vara mest lika.

Uppdelningen gjordes enligt följande:

Podsol svag podsol, järnpodsol, övergångspodsol, ung podsol → Podsol
Brunjord, övergångsjord, kulturjord, brunjordspodsol → Brunjord

Alkaliniteten bestämdes genom att göra en enkelsidig titrering till pH 5. Så om pH > 5 tillsattes en syra tills pH blev 5. Om pH < 5 blev alkaliniteten 0.

2.2 IM-områdena Aneboda, Kindla och Gammtratten

Den andra datakällan som användes var data från IM-områdena Aneboda i Småland, Kindlahöjden i Västmanland och Gammtratten i Ångermanland (figur 3). I Aneboda och Kindla har mätningarna pågått sedan 1994 medan mätningarna i Gammtratten inte startade förrän år 2000. Idag pågår mätningar på alla tre områdena. Stefan Löfgren som var ansvarig för datan gav sitt tillstånd att använda den till följande rapport.

IM står för Integrated Monitoring (Integrerad Miljöövervakning) och är ett internationellt miljöövervakningsprogram som utgår från Luftvårdskonventionen CLRTAP. Syftet med programmet är att undersöka långsiktiga effekter av luftföroreningar på ekosystem



Figur 3. Karta över IM-områdena Gammtratten, Kindla och Aneboda (Löfgren et al. 2010).

och mätningar görs på både fysikaliska, kemiska och biologiska egenskaper i miljön (SLU 2022).

Mätningarna till denna datan genomfördes också med lysimetrar som var belägna med olika avstånd till det vattendrag som fanns i varje område. Lysimetrarna i podsolerna sattes parvis i E- och B-horisonterna medan de i gleysolerna och histosolerna sattes på 30 respektive 37 cm djup (Löfgren et al. 2010). Mätningar gjordes även på ytvatten från vattendrag men dessa togs inte med i beräkningarna under arbetet för att kunna jämföras med Krondroppsnetets data som endast är på markvatten.

I denna datan fanns jordmånsinformation från varje lysimeter och de som togs upp var podsol, gleysol och histosol. Dessa användes för att dela upp datan i diagrammen i resultatet och se om det fanns skillnader mellan dem.

Vid beräkning av nettoladdningen användes samma metod och joner som för Krondroppsnetet (figur 2). Här var vissa joner mätta i enheten mekv/l samt $\mu\text{ekv/l}$ som var obekant vid arbetets början så en enhetsomvandlare (Miljödata-MVM u.å.) användes till hjälp för att omvandla dessa till mg/l och därefter till cmol_c .

Aluminium (Al^{3+}) var inte uppmätt på samma sätt som för Krondroppsnetet. För IM-områdena fanns många olika rubriker för Al och det var svårt att veta vilka värden som var korrekta att ta med i beräkningarna. Det naturliga valet hade varit Al μl eftersom alla andra joner stod på det sättet. Men där stod det knappt några uppmätta värden vilket det däremot gjorde för Al_s som innebär syralösligt aluminium. Dock saknades även värden för dessa under flera perioder och under dessa perioder stod i stället värden för Al_ICPAS där mätningar gjorts på icke surgjort prov. Så Al_s och Al_ICPAS användes för aluminium-värdena.

Vid bestämning av alkalinitet gjordes troligtvis en dubbel titrering eftersom det finns negativa värden under pH 5 och positiva värden över pH 5 (figur 10). Om pH i vattnet var över 5 tillsattes en syra tills pH blev 5 och om pH var under 5 tillsattes en bas tills pH blev 5.

2.3 Beskrivning av jordmåner

Sambandsdiagrammen i resultatet delades upp i jordmåner eftersom exempelvis koncentrationen av TOC kan skilja sig mycket åt beroende på vilken jordmån det är. Därför beskrivs jordmånernas egenskaper som förekommer i resultatet nedan.

2.3.1 Podsol

Podsoler är en vanlig jordmån i Sverige och bildas ofta i tempererade och kalla zoner som är utmärkande för det norra halvklotet. De är vanliga i barrskogar där produktion av svårnedbruten föna är stor vilket gör att det vid nedbrytningen bildas organiska syror som gör att marken får lågt pH. Jordarten är ofta grovkorniga moräner med en lerhalt på <10% och de befinner sig på granitiska bergarter med låg halt av basiska mineral eftersom förekomsten av karbonat skulle hämmat podsolbildningen (Eriksson et al. 2011).

Podsoler är en utlakningsjordmån med en O-(A)-E-B-C-profil där de tre första horisonterna; O-A-E utgör urlakningshorisonterna medan B-(C) utgör anrikningshorisonterna. Den översta O-horisonten är ett organiskt ytskikt (mårsikt) där det bildas organiska syror som lakas ner i markprofilen med perkolerande vatten. Därefter befinner sig en tunn A-horizont med humusblandad mineraljord som följs av E-horisonten som är en starkt vittrad blekjord där alla näringsämnen lakats ut. Under transporten ner i marken komplexbinds de organiska syrorna med metalljonerna och fälls först ut när de anrikas B-horisonten. Här färgas jorden röd/brun på grund av det utfällda järnet och humushalten är högre i den övre delen av B-horisonten (Eriksson et al. 2011).

2.3.2 Brunjord/Inceptisol/Gleysol

En annan vanlig jordmån i Sverige är inceptisolen som i mer vardagligt språk kallas brunjord. Det är ofta naturmark som inte blivit odlad och finns vanligen i lövskogar där det växer örter och gräs i humida till semihumida klimat. Inceptisolen kännetecknas av en A-B-C-profil med en gradvis övergång mellan horisonterna som resultat av hög dagmaskaktivitet som blandar materialet. A-horisonten är en urlakningsjordmån som är utsatt av försurande påverkan och är mörkt färgad på grund av inblandningen av humus. Det sker ingen betydande lervandring och inte heller någon transport av komplex med humus och Fe och Al. Det gör att B-horisonten inte är en riktig anrikningshorizont utan det finns bara en antydning till att vittring har skett. Inceptisol har både högre basmättnadsgrad och högre pH än podsoler vilket beror på flera saker. De har mer lättnedbruten föna som inte leder till att lika mycket organiska syror bildas, finkornigare material som är mer lättvittrade och ibland finns kalk i marken som leder till bättre buffring (Eriksson et al. 2011).

Gleysoler är en typ av inceptisol där roströda fläckar kan observeras i B-horisonten. Det är ett resultat av att jorden till och från har varit vattenmättad och växlat mellan att vara i reducerade och oxiderade förhållanden (Eriksson et al. 2011).

2.3.3 Histosol

Histosoler är beteckningen på svenska torvmarker som kännetecknas av att ha hög halt organiskt material. Torvmarkerna täcker 15% av Sveriges yta och delas in i kärrtorv och mossetorv.

Kärrtorvjordarna har organiskt material till minst 40 cm djup och har ett relativt högt pH på minst 5,5. De är näringsrika och kan få näring från omgivande marker. Deras ursprung är att de är igenvuxna sjöar och deras organiska material är väl nedbrutet.

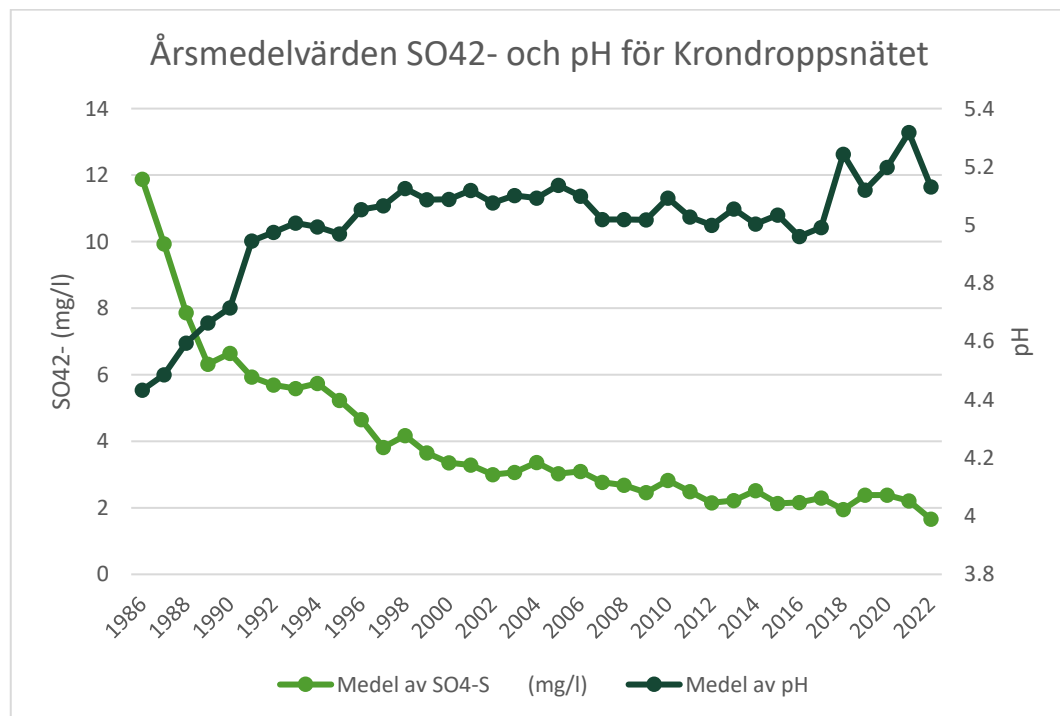
Mossetorvjordarna är uppbyggda av olika vitmossarter och har ett konvext utseende vilket får dem att kallas högmossar. De har organiskt material ner till minst 60 cm och ett lägre pH på mindre än 5,5. De är näringsfattiga vilket gör att de kräver mer gödsling och även kalkning om de är dränerade och används till jordbruk. Mossetorvarna får bara vatten från atmosfären, det vill säga nederbörden men har även god förmåga att suga upp vatten (Eriksson et al. 2011).

3. Resultat

3.1 Tidsserier

Tidsserierna delades upp i 3 perioder och för Krondroppsnetet var period 1 mellan 1986 – 1998, period 2 mellan 1999 – 2010 och period 3 mellan 2011 – 2022. Mätningarna för IM-områdena började några år senare och delas därför upp lite annorlunda. Där är period 1 mellan 1994 – 2003, period 2 mellan 2004 – 2013 och period 3 mellan 2014 – 2023.

3.1.1 Tidsserier sulfat, SO_4^{2-} och pH



Figur 4. Tidsserie för årsmedelvärden av pH och SO_4^{2-} för all data i Krondroppsnetet mellan 1986 – 2022.

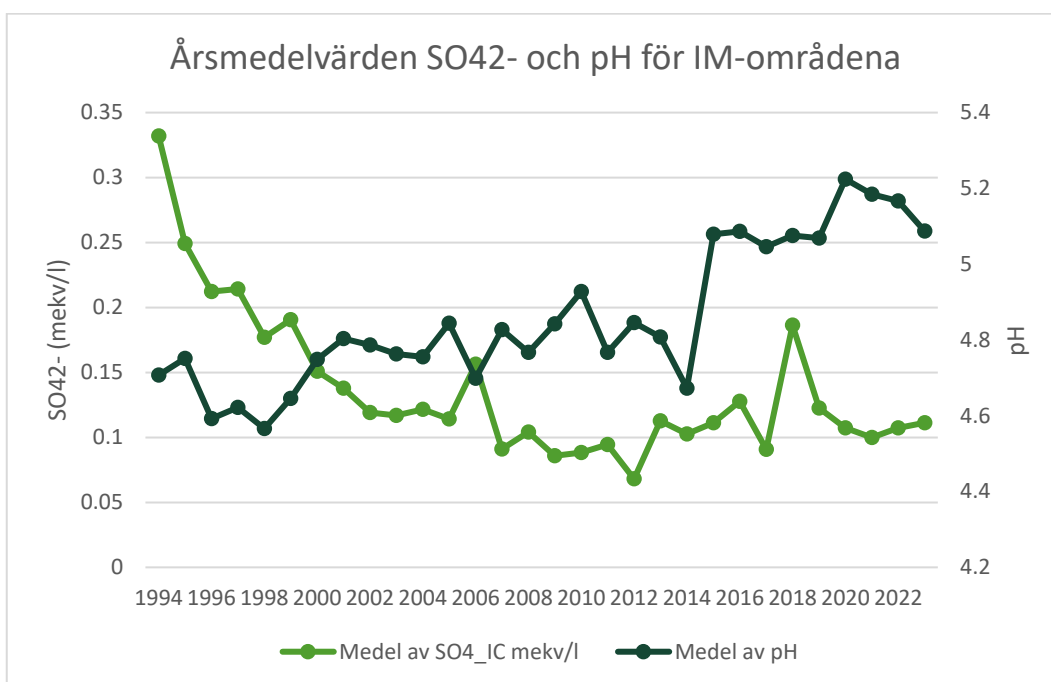
I Krondropps nätet har det skett en ökning av pH och en minskning av sulfat under de år som mätningarna genomförts (figur 4). pH ökade från ett årsmedelvärde på 4,43 år 1986 till 5,13 år 2022. Årsmedelvärdet för sulfat låg år 1986 på 11,88 mg/l som minskade till 1,66 mg/l år 2022.

ANOVA-test genomfördes på både pH och SO_4^{2-} och för pH fanns en signifikant skillnad mellan medelvärdena (tabell 1) för period 1, 2 och 3 ($p < 0,001$). Var skillnaden låg undersöktes med t-test (post hoc) där perioderna jämfördes mot varandra. Mellan period 1 och 2 samt 1 och 3 var det en signifikant skillnad ($p < 0,001$) där medelvärdet i period 2 och 3 är signifikant högre än i period 1. Mellan period 2 och 3 fanns det inte en signifikant skillnad ($p = 0,80$).

För SO_4^{2-} fanns också en signifikant skillnad mellan perioderna ($p < 0,001$) där det efter post hoc-test kunde visas att det skett en signifikant minskning av periodernas medelvärden (tabell 1) under hela mättiden ($p < 0,001$).

Tabell 1. Antal mätvärden, medelvärde, standardavvikelse och medianvärde för pH och sulfat SO_4^{2-} för period 1 (1986 – 1998), period 2 (1999 – 2010) och period 3 (2011 – 2022) för Krondropps nätet.

	pH			Sulfat SO_4^{2-} (mg/l)		
	Antal mätvärden	Medel \pm stdav	Median	Antal mätvärden	Medel \pm stdav	Median
Period 1 (1986 - 1998)	2884	4,99 \pm 0,73	4,73	2836	5,38 \pm 4,12	4,40
Period 2 (1999 - 2010)	2920	5,12 \pm 0,61	4,99	2868	3,02 \pm 2,45	2,37
Period 3 (2011 - 2022)	1877	5,13 \pm 0,64	5,00	1866	2,11 \pm 2,19	1,53



Figur 5. Årsmedelvärden för SO_4^{2-} och pH för all lysimeterdata från IM-områdena.

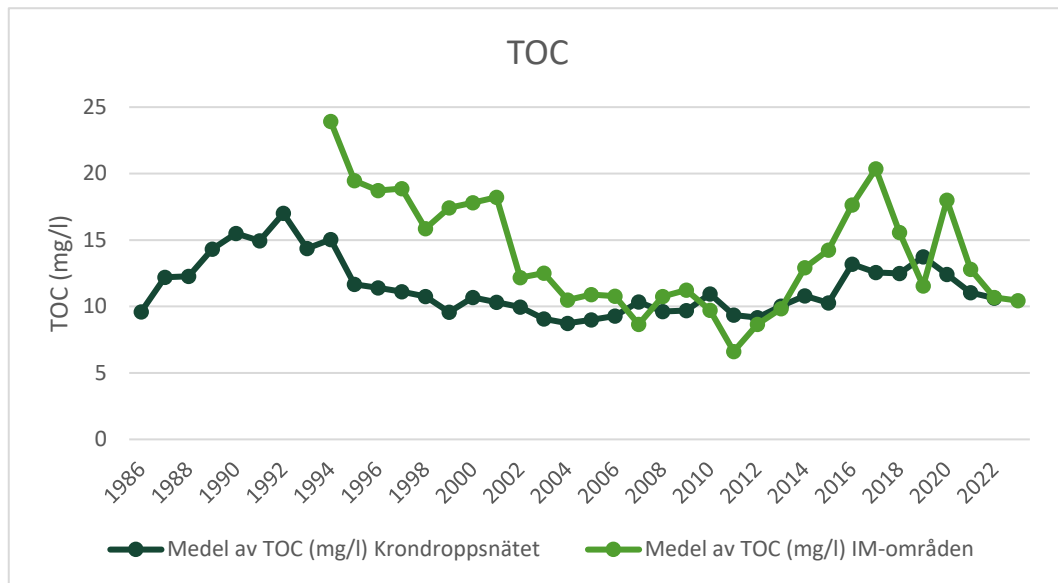
I IM-områdena har pH ökat mellan åren 1994 till 2023 från 4,71 till 5,09 och sulfat har minskat från 0,33 mekv/l till 0,11 mekv/l (figur 5).

Det var en statistiskt signifikant skillnad mellan perioderna 1 (1994 – 2003), 2 (2004 – 2013) och 3 (2014 – 2023) enligt ANOVA-test för både pH och sulfat ($p < 0,001$). Post hoc test visar att medelvärdena för pH (tabell 2) ökar signifikant mellan varje period (samtliga $p < 0,001$) medan medelvärdena för sulfat är högre i period 1 än i period 2 och 3 vilket påvisar en minskning under första perioden som sedan planar ut.

Tabell 2. Antal mätvärden, medelvärde, standardavvikelse och medianvärde för pH och sulfat SO_4^{2-} för period 1 (1994 – 2003), period 2 (2004 – 2013) och period 3 (2014 – 2023) för IM-områdena.

	pH			Sulfat SO_4^{2-} (mekv/l)		
	Antal mätvärden	Medel \pm stdav	Median	Antal mätvärden	Medel \pm stdav	Median
Period 1 (1994 - 2003)	1491	4,70 \pm 0,46	4,63	1465	0,20 \pm 0,17	0,16
Period 2 (2004 - 2013)	944	4,80 \pm 0,49	4,79	912	0,11 \pm 0,15	0,08
Period 3 (2014 - 2023)	534	5,04 \pm 0,56	5,01	1078	0,11 \pm 0,13	0,08

3.1.2 Tidsserier och spridning av TOC



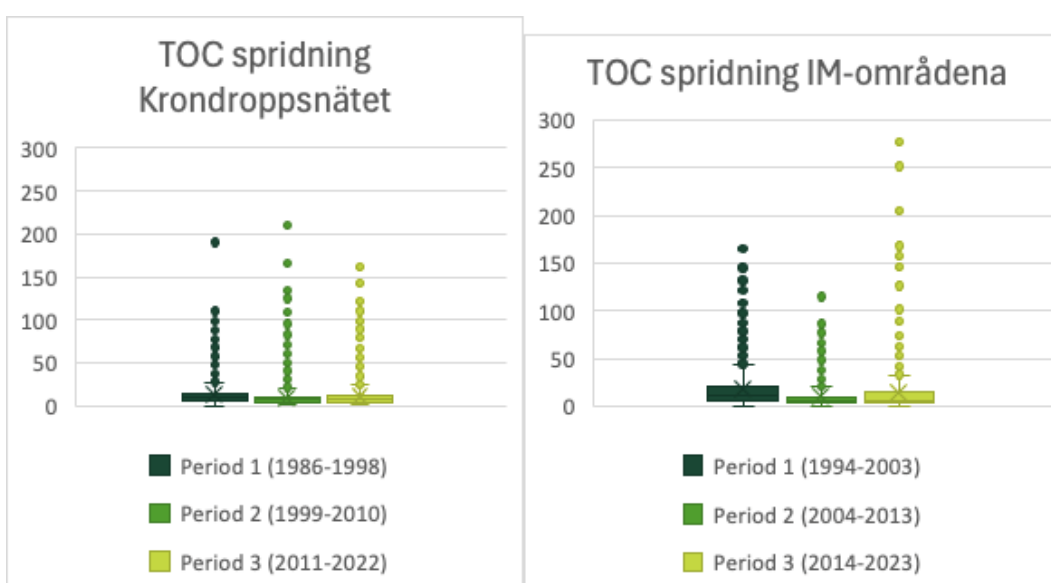
Figur 6. Årsmedelvärden för TOC för all data i Krondropps nätet och för all lysimeterdata för IM-områdena.

För Krondropps nätet fanns det en statistisk skillnad mellan medelvärdena för perioderna 1986 – 1998, 1999 – 2010 och 2011 – 2022 ($p = 0$). Skillnaden mellan varje period var också signifikant där period 1 hade högst medelvärde (tabell 3) ($p < 0,001$) som minskade till period 2 ($p < 0,001$) och sedan ökade igen till period 3 ($p < 0,001$).

För IM-områdena visade ett ANOVA-test att det fanns en signifikant skillnad ($p = 0$) mellan period 1 (1994 – 2003), 2 (2004 – 2013) och 3 (2014 – 2023) för tidsserien för TOC för IM-områdena (figur 6). Därefter visade ett post hoc-test med t-test att det fanns en signifikant skillnad mellan varje period där medelvärdena (tabell 3) visar att det mellan period 1 och 2 skedde en minskning av TOC och därefter en ökning av TOC mellan period 2 och 3.

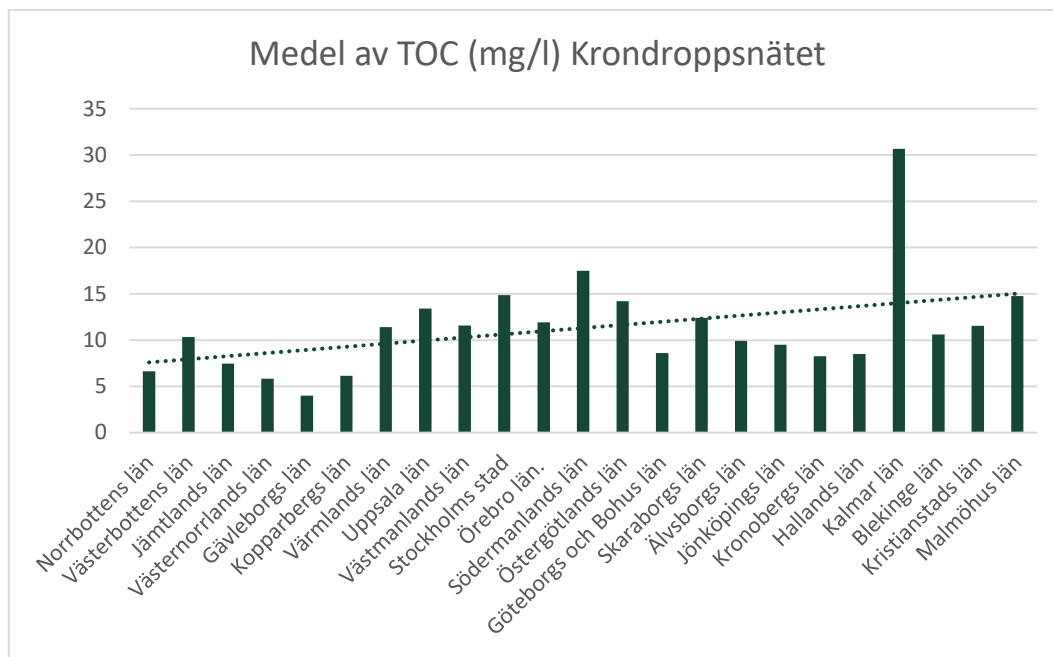
Tabell 3. Antal mätvärden, medelvärde, standardavvikelse och medianvärde för TOC för period 1 (1986 – 1998), period 2 (1999 – 2010) och period 3 (2011 – 2022) för Krondropps nätet och för period 1 (1994 – 2003), period 2 (2004 – 2013) och period 3 (2014 – 2023) för IM-områdena.

Kategori	TOC (mg/l)		
	Antal mätvärden	Medel ± stdav	Median
Krondropps nätet			
Period 1 (1986 - 1998)	2668	13,36 ± 12,65	10,0
Period 2 (1999 - 2010)	2637	9,78 ± 12,31	7,1
Period 3 (2011 - 2022)	1601	11,23 ± 14,54	7,9
IM-områdena			
Period 1 (1994 - 2003)	1494	18,18 ± 20,14	10,8
Period 2 (2004 - 2013)	782	10,00 ± 12,80	5,3
Period 3 (2014 - 2023)	688	14,85 ± 27,56	6,4



Figur 7. Låddiagram med spridning av TOC-koncentrationer för Krondropps nätet uppdelat i period 1 (1986 – 1998), period 2 (1999 – 2010) och period 3 (2011 – 2022) och för IM-områdena uppdelat i period 1 (1994 – 2003), period 2 (2004 – 2013) och period 3 (2014 – 2023).

Medelvärdena för TOC för alla perioder för Krondropps nätet låg mellan 9 – 14 mg/l medan medianerna låg mellan 7 – 10 mg/l. För IM-områdena låg medelvärdena mellan 10 – 19 mg/l och medianerna mellan 5 – 11 mg/l (tabell 3). Anledningen till att medianen var något lägre var för att det fanns några extremvärden över 50 mg/l för båda datakällorna (figur 7).



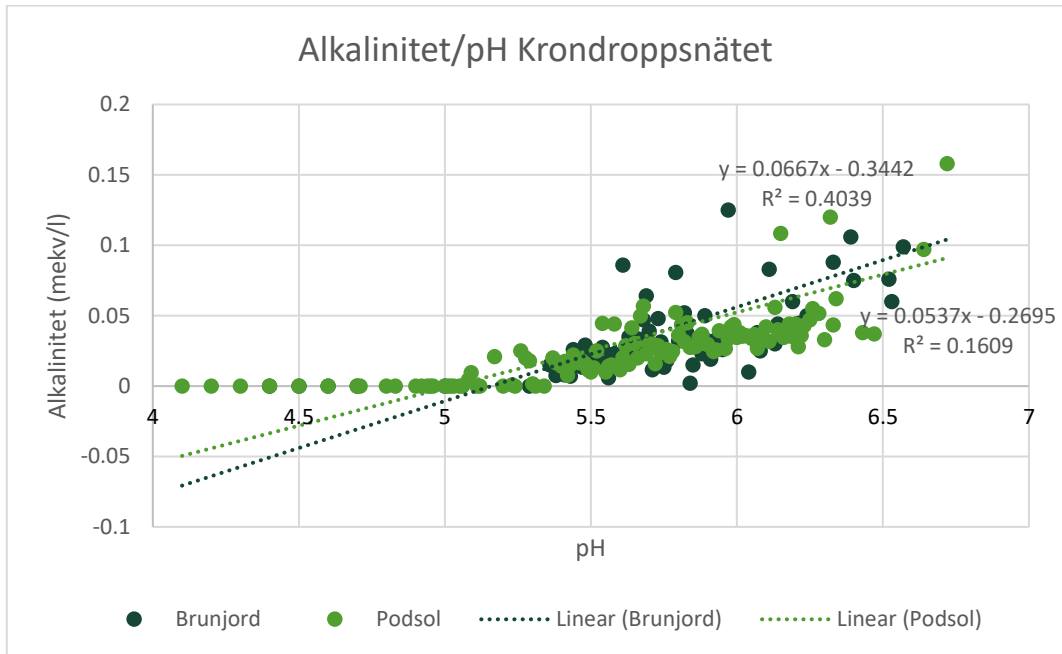
Figur 8. Medelvärden av TOC från varje län från Krondroppsnetet sorterat i latitud från längst norrut till längst söderut.

Det fanns även en viss geografisk spridning mellan TOC-koncentrationerna. I norra Sverige tenderade koncentrationerna vara lägre än i södra Sverige (figur 8).

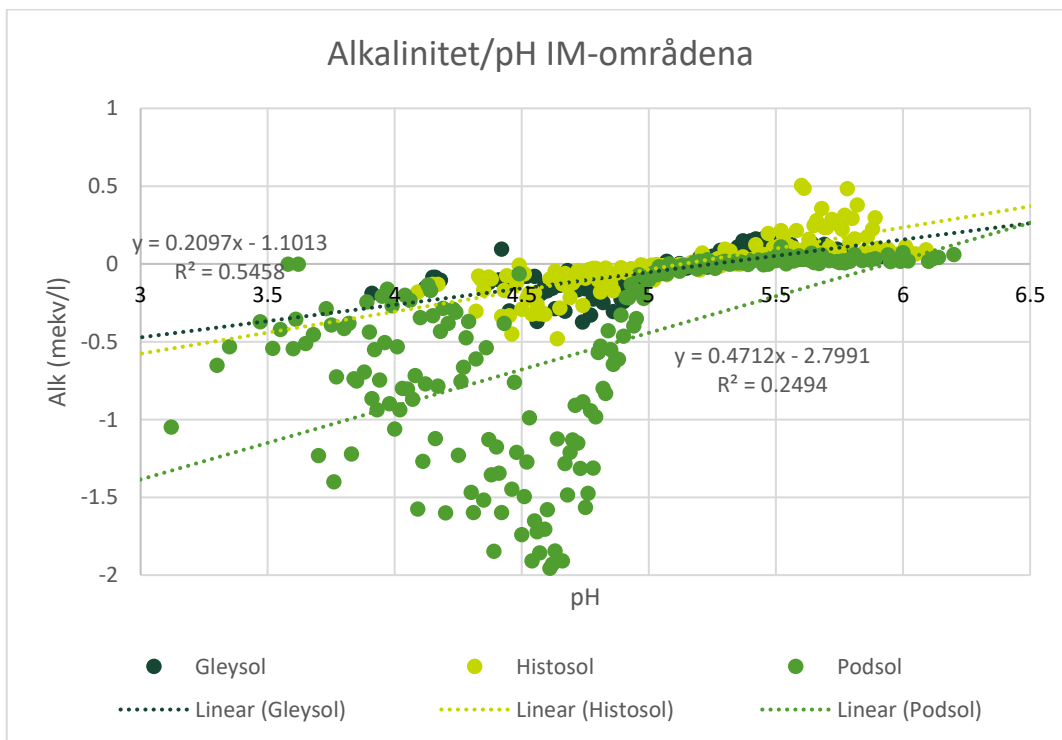
3.2 Sambandsdiagram

Med hjälp av den erhållna datan kunde det undersökas om samband fanns mellan de olika variablerna.

3.2.1 Alkalinitet/pH



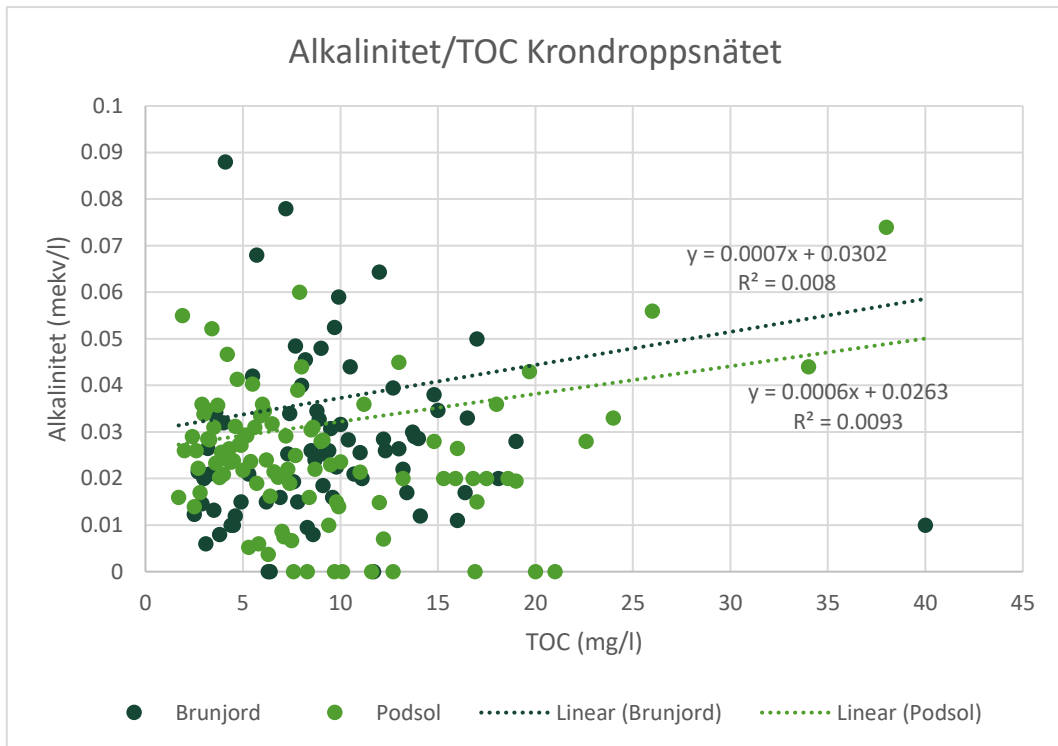
Figur 9. Sambandsdiagram mellan alkalinitet och pH för Krondroppsnätet indelat i jordmånerna brunjord och podsol med trendlinjer.



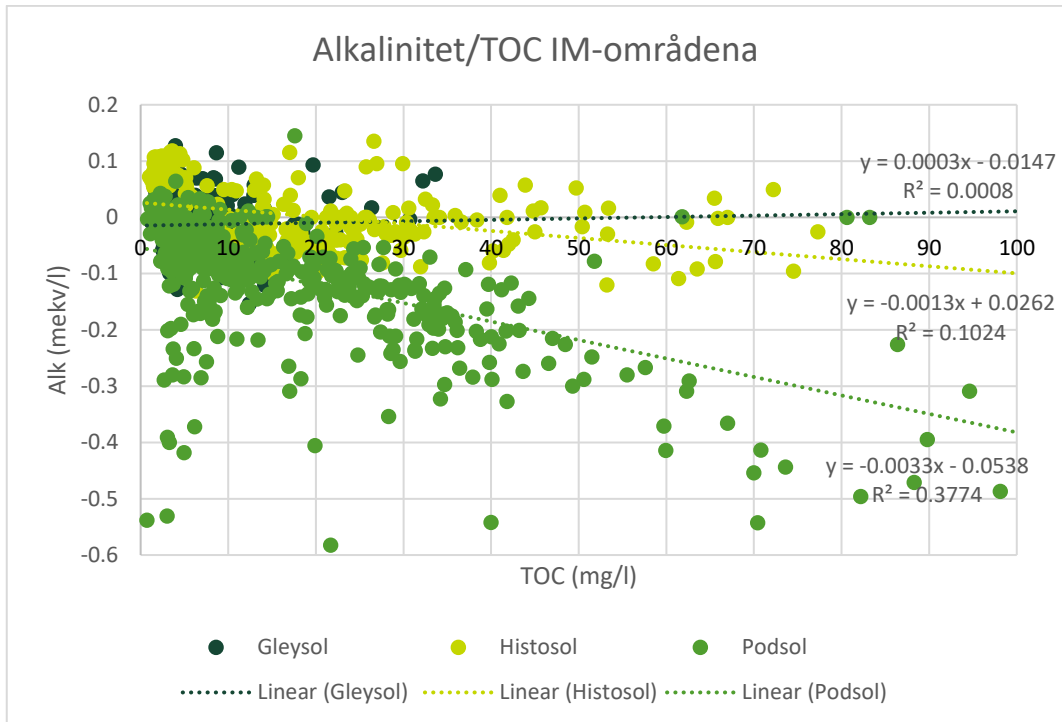
Figur 10. Sambandsdiagram mellan alkalinitet och pH för IM-områdena indelat i jordmånerna gleysol, histosol och podsol med trendlinjer.

För både Krondropps nätet och IM-områdena kunde en tydlig trend visas där alkaliniteten ökar med ökat pH (figur 9 och 10). Detta är rimligt eftersom markvatten med högre pH har bättre förmåga att hantera intag av H^+ än vatten med lågt pH som redan utsatts för mycket vätejoner.

3.2.2 Alkalinitet/TOC



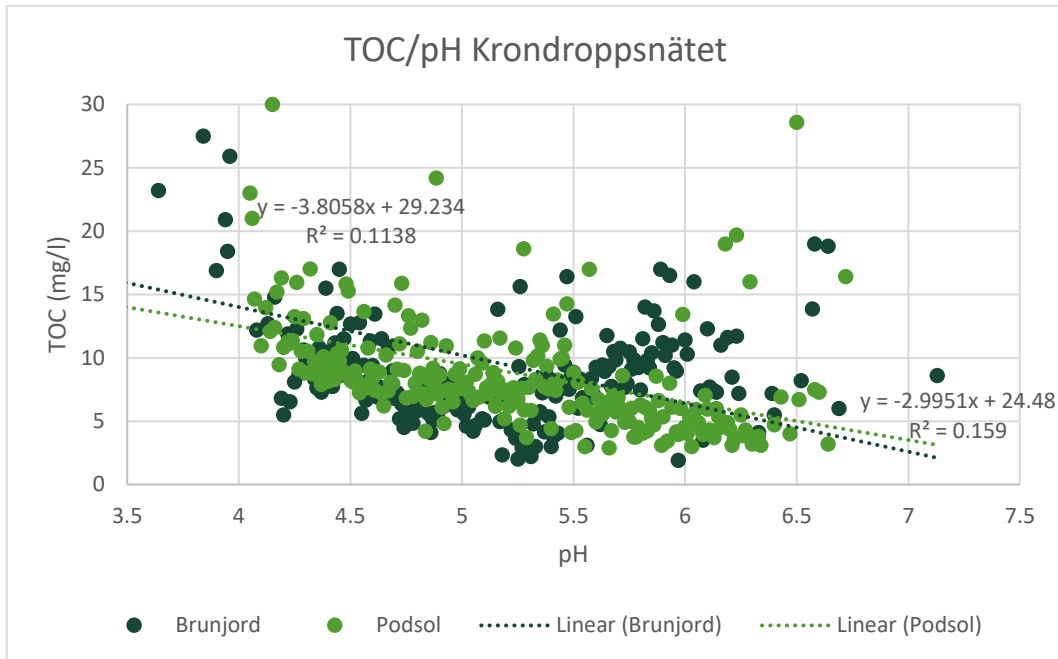
Figur 11. Sambandsdiagram mellan alkalinitet och TOC för Krondropps nätet uppdelat i jordmånerna brunjord och podsol med trendlinjer.



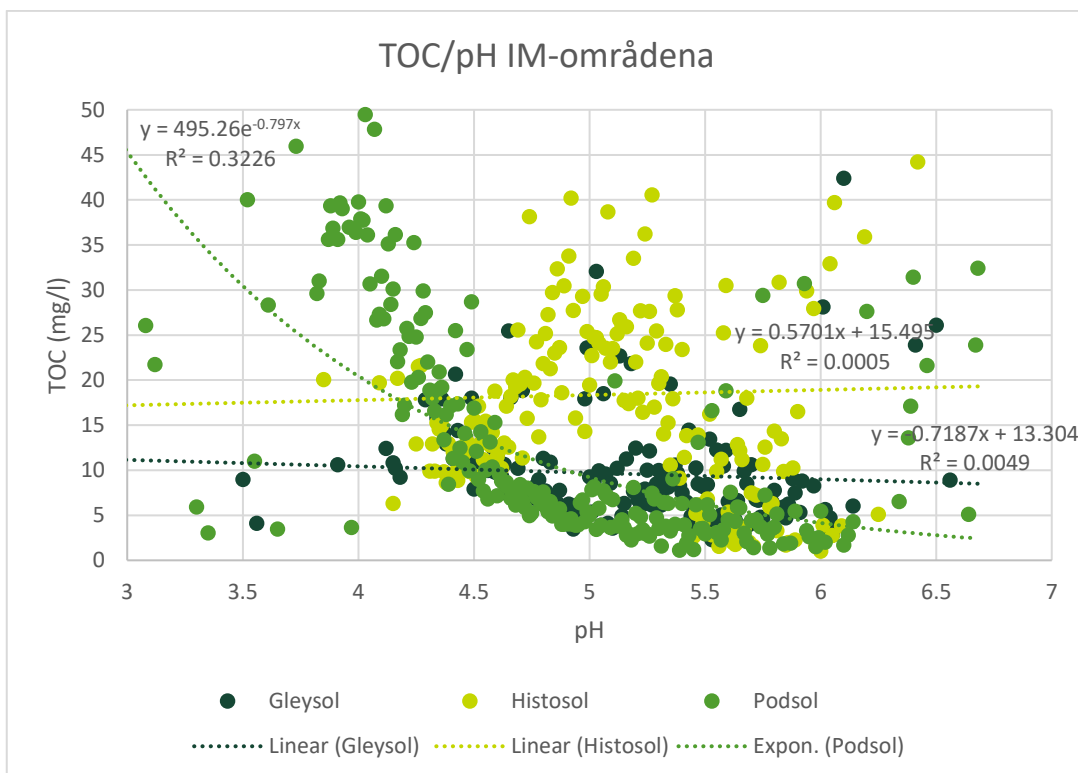
Figur 12. Sambandsdiagram mellan alkalinitet och TOC för IM-områdena indelat i jordmånerna gleysol, histosol och podsol med trendlinjer.

Hos både Krondroppsnetets brunjordar och podsoler fanns en stor spridning mellan värdena men trendlinjerna visar på en svag positiv trend mellan alkalinitet och TOC (figur 11). För IM-områdenas podsoler men även histosoler visas en negativ trend där alkaliniteten sjunker med ökade halter av TOC (figur 12).

3.2.3 TOC/pH



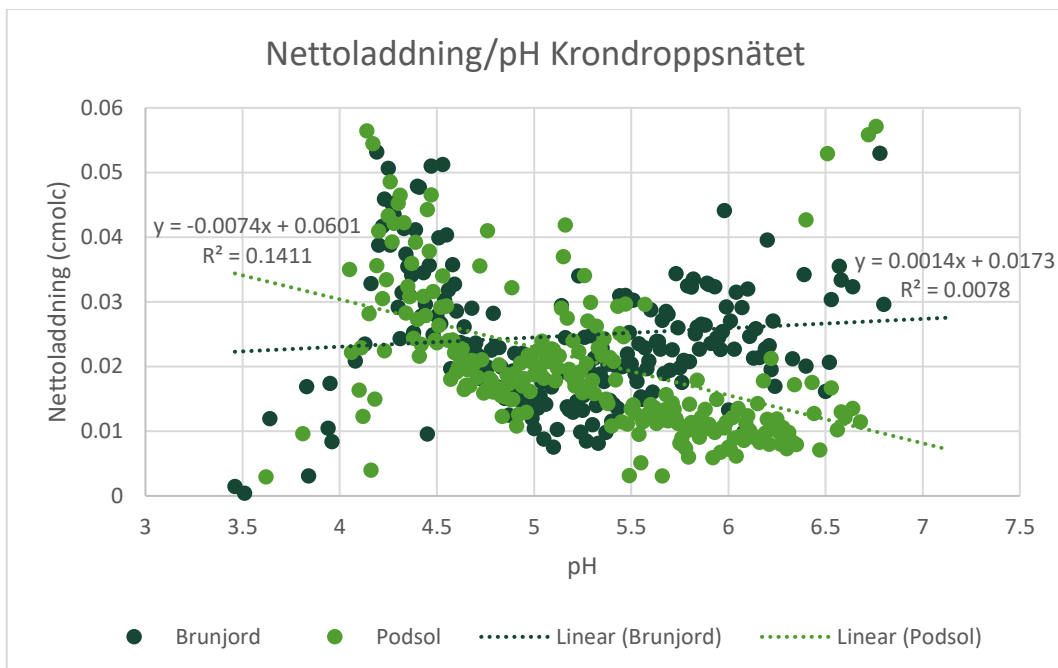
Figur 13. Sambandsdiagram mellan TOC och pH för Krondroppsnätet uppdelat i jordmånerna brunjord och podsol med trendlinjer.



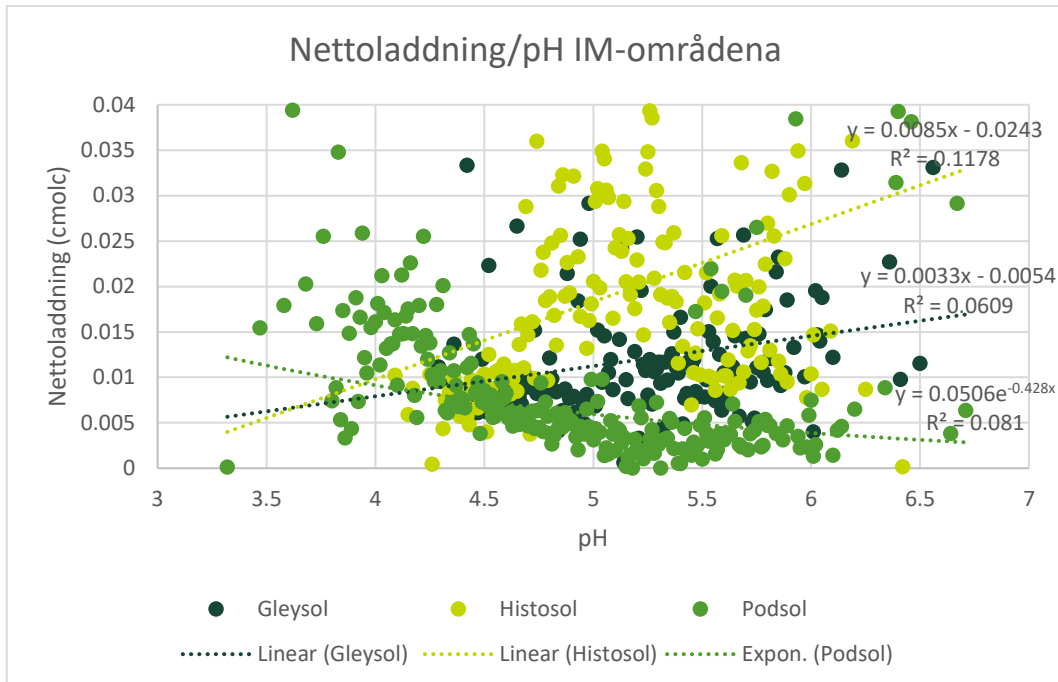
Figur 14. Sambandsdiagram mellan TOC och pH för IM-områdena uppdelat i jordmånerna histosol, gleysol och podsol med trendlinjer.

För Krondroppsnätets båda jordmåner uppvisas visas en negativ trend där TOC minskar med ökat pH (figur 13). Podsolerna för IM-områdena har en tydlig negativ exponentiell trend där TOC minskar med ökat pH. Histosolerna verkar ha hög koncentration av TOC vid pH 5 och gleysolerna har en svag negativ trend där TOC minskar vid ökat pH (figur 14).

3.2.4 Nettoladdning/pH



Figur 15. Sambandsdiagram mellan nettoladdning och pH för Krondroppsnätet uppdelat i jordmånerna brunjord och podsol med trendlinjer.



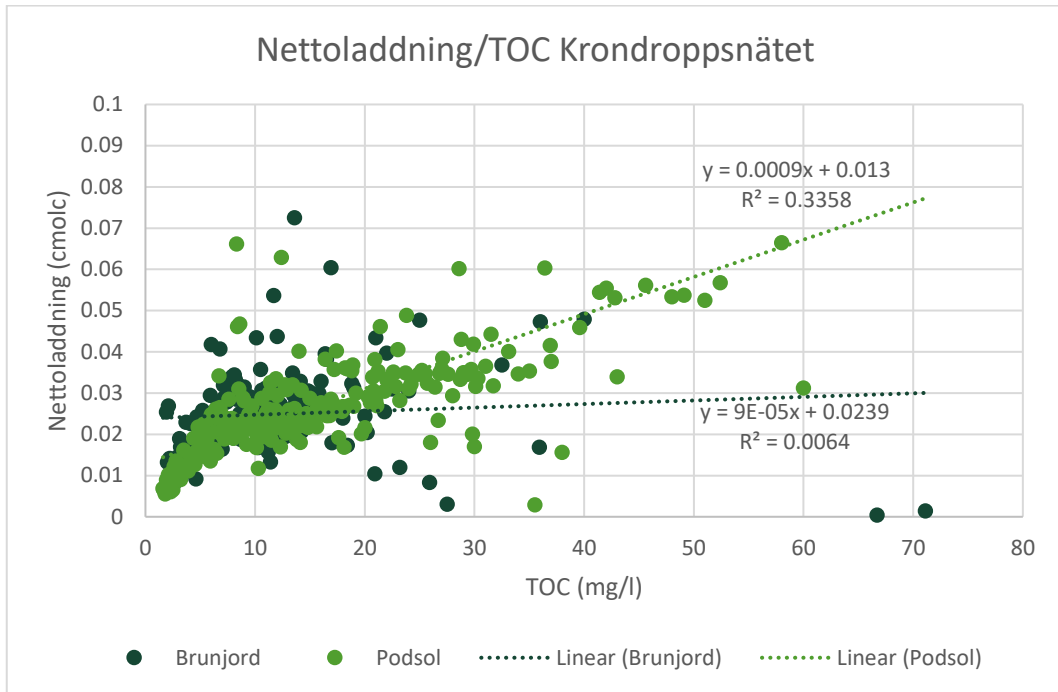
Figur 16. Sambandsdiagram mellan nettoladdning och pH för IM-områdena uppdelat i jordmånerna histosol, gleysol och podsol med trendlinjer

Nettoladdningen hos podsol hos både Krondroppsnetet (figur 15) och IM-områdena (figur 16) visar på en negativ trend där nettoladdningen minskar med ökat pH.

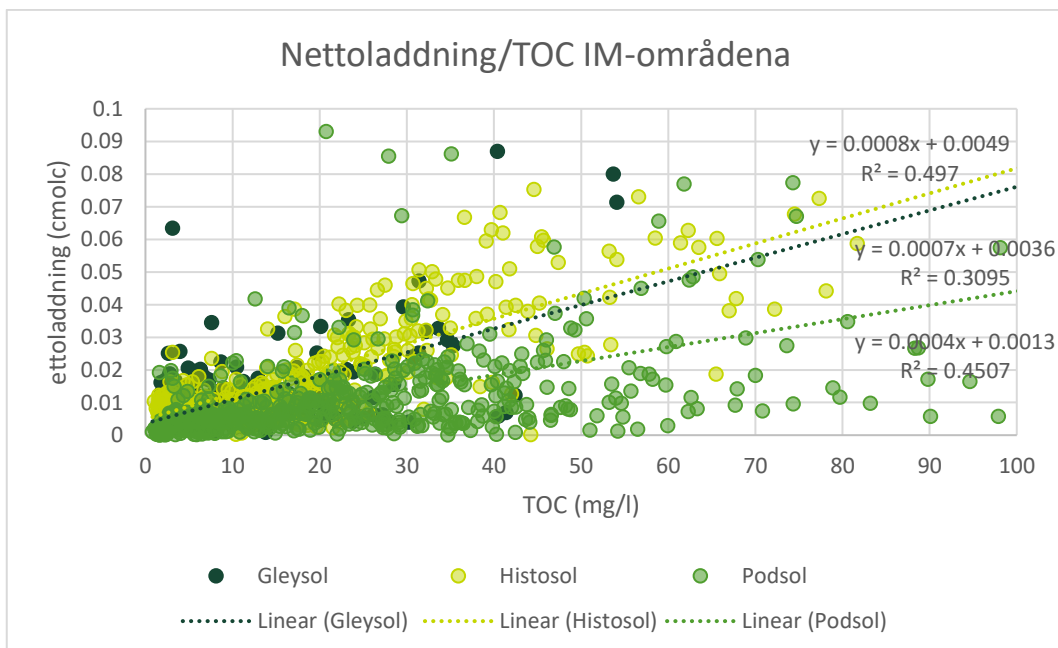
För brunjorden minskar nettoladdningen när $pH < 5$ och ökar när $pH > 5$ (figur 15).

För IM-områdenas histosoler och gleysoler sker det en ökning av nettoladdningen vid ökat pH (figur 16).

3.2.5 Nettoladdning/TOC



Figur 17. Sambandsdiagram mellan nettoladdning och TOC för Krondroppsnätet uppdelat i jordmånerna brunjord och podsol med trendlinjer.

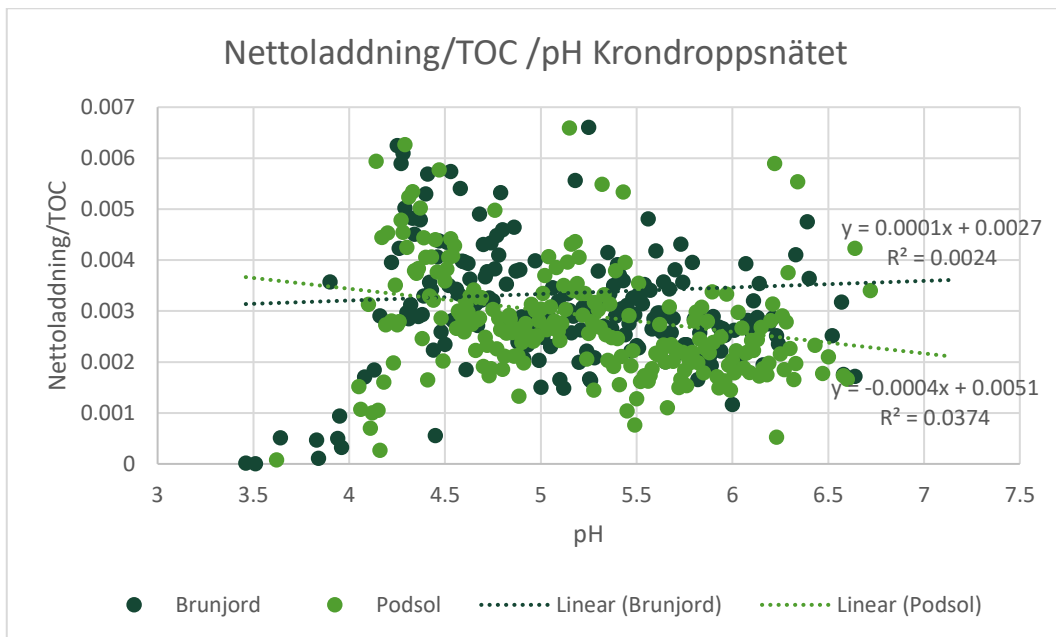


Figur 18. Sambandsdiagram mellan nettoladdning och TOC för IM-områdena uppdelat i jordmånerna histosol, gleysol och podsol med trendlinjer.

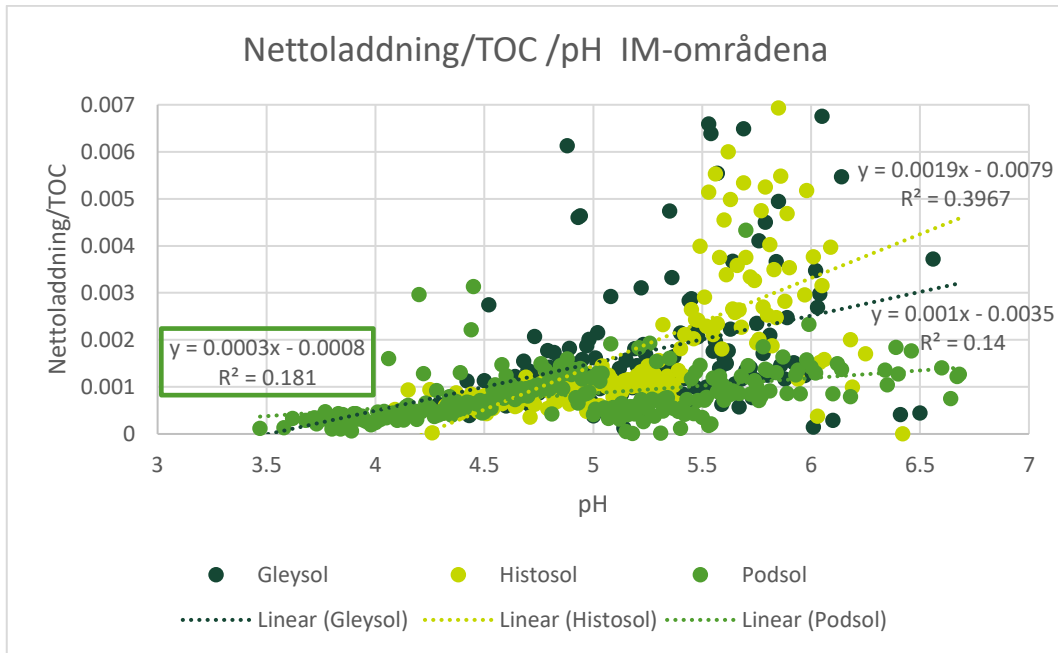
För Krondropps nätets podsoler ökar nettoladdningen med ökade koncentrationer av TOC. Sambandet var inte lika tydligt för brunjorden och trendlinjen visade en svag positiv trend (figur 17).

En tydlig positiv trend visas där nettoladdningen ökar vid ökade halter av TOC (figur 18) för samtliga jordmånerna i IM-områdena.

3.2.6 Nettoladdning/TOC /pH



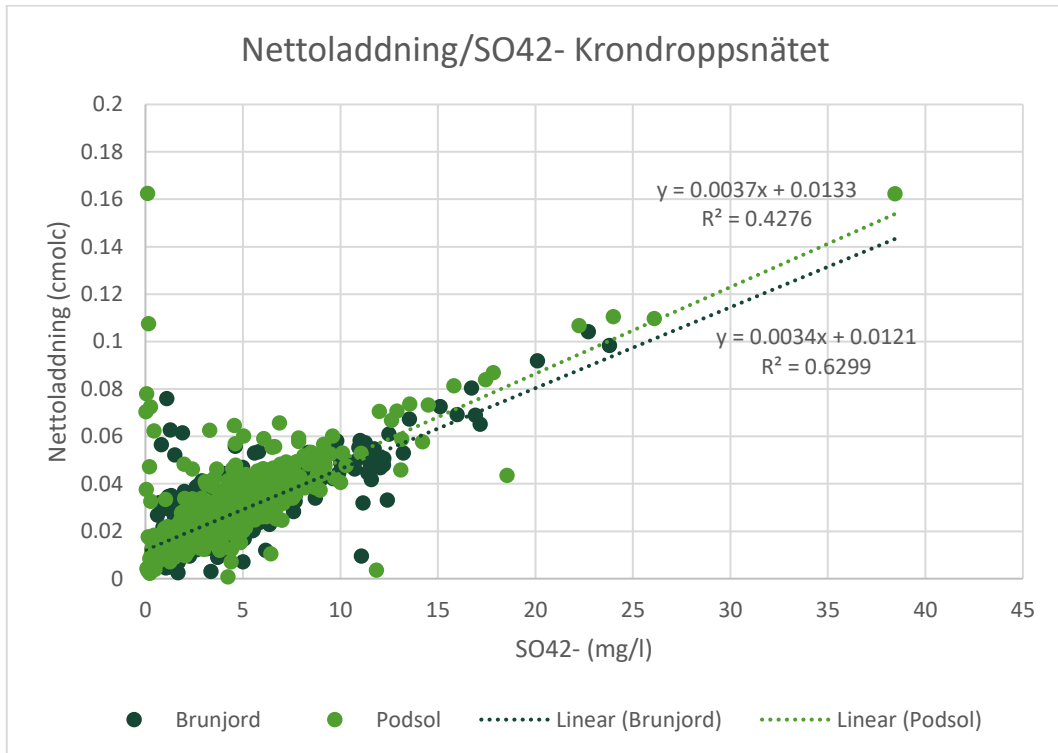
Figur 19. Sambandsdiagram mellan nettoladdning/TOC (laddningsdensitet) och pH för Krondropps nätet uppdelat i jordmånerna brunjord och podsol med trendlinjer.



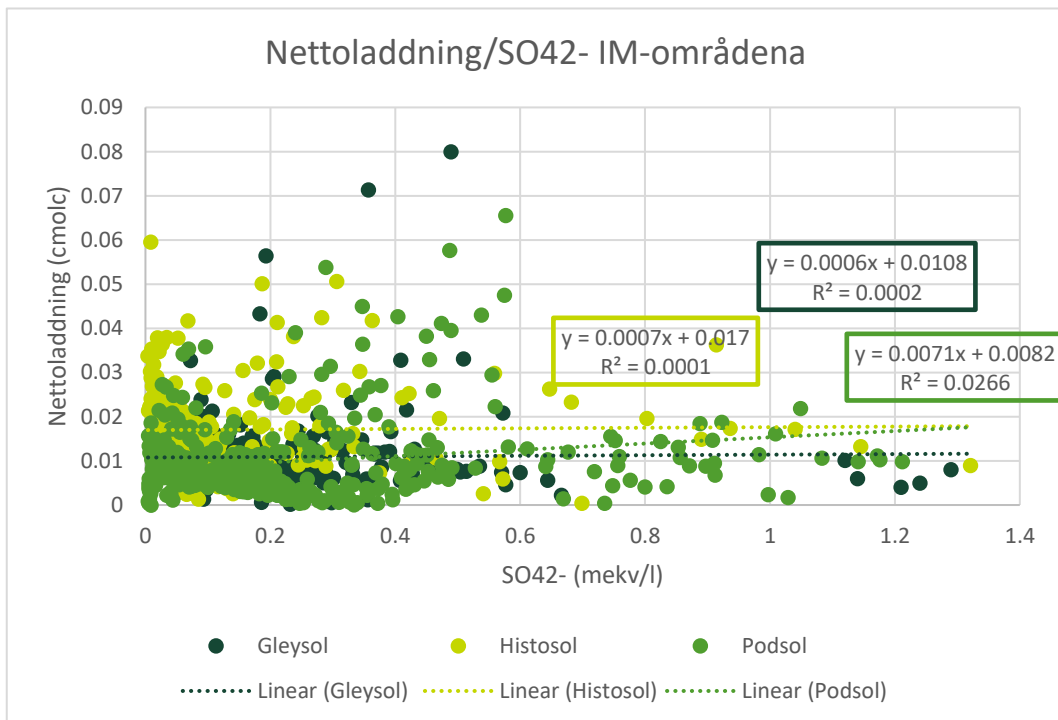
Figur 20. Sambandsdiagram mellan nettoladdning/TOC (laddningsdensitet) och pH för IM-områdena uppdelat i jordmånerna gleysol, histosol och podsol med trendlinjer.

Podsolerna i Krondroppsnätet och IM-områdena hade ett svagt negativt respektive ett svagt positivt samband (figur 18 och 19). Jordmånerna med högre humushalt visade på positiva samband där histosolen stack ut med en stark positiv trend efter pH 5 (figur 19).

3.2.7 Nettoladdning/sulfat (SO_4^{2-})



Figur 21. Sambandsdiagram mellan nettoladdning och sulfat för Krondroppsnätet uppdelat i jordmånerna brunjord och podsol med trendlinjer.



Figur 22. Sambandsdiagram mellan nettoladdning och sulfat för IM-områdena uppdelat i jordmånerna gleysol, histosol och podsol med trendlinjer.

Både för brunjord och podsol för Krondropps nätet fanns det ett starkt positivt samband där nettoladdningen ökar med ökad halt av sulfat (figur 21). För IM-områdena fanns inget tydligt samband mellan nettoladdningen och sulfatkoncentration (figur 22).

4. Diskussion

4.1 Analys av resultat

Resultaten av denna studie visar att det skett en ökning av pH under de år som mätningarna har pågått (figur 4 och 5) vilket troligtvis beror på den minskning av sulfatjoner som vi ser i figur 4 och 5. Det är ett tydligt tecken på att luftvårdspolitiken som länderna i Europa antagit fungerat och att markvattnet återhämtar sig från den försurning det utsattes för under 1900-talet.

I tidsserierna för TOC för både Krondropps nätet och IM-områdena (figur 6) verkar TOC minska i avrinningsområdena mellan period 1 och 2 för att sedan öka mellan period 2 och 3. Samma minskning mellan 1994 och 2007 (som motsvarar period 1 och 2 i denna rapport) erhöll Löfgren et al. (2010) i deras arbete med samma data som i denna rapport från IM-områdena. Ökningen som visas i figur 6 efter 2007 är en förlängning av deras arbete och visar på vikten av att arbeta med data som innefattar en lång tidsperiod. Det gör denna rapport som behandlar data från drygt en 30-årsperiod. Att ha data från en längre tidsperiod ger en större helhetsbild av problemet och visar hur faktorer som temperatur, pH, sulfat och extremt klimat; exempelvis torrperioder, influerar TOC. Dessutom ger mer data över längre tid säkrare resultat eftersom det är mindre risk att en stor mängd data inom ett särskilt intervall hamnat där av slumpen.

Mellan 1990 och 2020 gjorde Eklöf et al. (2021) undersökningar på TOC-koncentrationer i vattendrag utspridda över Sverige. De observerade koncentrationsökningar på flera platser fram till 2010 som sedan planade ut eller minskade, alternativt hade en linjär ökning under hela perioden. Det skiljer sig från resultaten i denna rapport där TOC-koncentrationen snarare minskade mellan 1990 och 2010 och därefter ökade till nutid (figur 6). Dock går det inte att jämföra Eklöf et al. (2021) resultat med mina resultat eftersom det är på vattendrag respektive markvattnet i avrinningsområden som skiljer sig från varandra.

Ingången till arbetet var att det sker en brunifiering i vattnet på grund av att koncentrationen av det organiska kolet ökar. Den ökande trenden visades inte i

mina resultat eller Löfgren et als (2010) för markvatten men däremot i Eklöf et als (2021) resultat för vattendrag. Det skulle kunna ha en koppling till Ledesma et als (2018) resultat om att det organiska kolet inte kommer från skogsmark utan endast från strandzonen. Det kan göra att det är viktigare att titta i just de zonerna för att förstå brunifieringen i vattendrag än från markvatten i skogsmark. En annan fundering kring varför TOC-trenderna i markvattnet och vattendragen skiljer sig åt är om det kan finnas en eftersläpande effekt mellan dem. Eller om vattendragen och markvattnet är olika pooler där den ena fylls på när den andra töms.

Flera källor nämner fler möjliga förklaringar till förändringarna hos TOC-koncentrationerna. Eklöf et al. (2018) nämnde förändring av markens karaktär som en möjlig orsak till brunifieringen. Här kan eventuellt långtidsackumulering av kol i marken när skogen växer spela en roll som gör att skogens ålder i förhållande till markvattnets TOC-halt hade varit en intressant faktor undersöka närmare. Ekström (2013) diskuterade ytterligare två möjliga drivkrafter till brunifieringen. Den första var om ökade halter av Fe också kan bidra till att vattnet får en mörkare färg, och den andra var om inte bara koncentrationen av TOC kan spela roll utan även dess kvalitet. Exempelvis om humusmolekylerna blev större på grund av förändrade kemiska förhållanden i miljön. De större molekylerna skulle då kunna absorbera mer ljus och bidra till en mörkare färg på vattnet.

Ett ytterligare tecken för att återhämtningen från försurningen inte är det enda som borde påverka TOC-koncentrationer i markvatten är att vi framför allt för podsolerna i figur 13 och 14 kan se att TOC minskar när pH ökar. Samma samband visas dock inte för histosolerna i IM-områdena vilket kan bero på deras högre halt av organiskt material samt högre pH.

Sambandsdiagrammen för TOC/pH och nettoladdning/pH såg väldigt lika ut i sina utseenden. Exempelvis hade podsolerna liknande negativa samband för både Krondropps nätet och IM-områdena medan histosolerna för IM-områdena hade mer positiva samband (figur 13 - 16). Utifrån dessa resultat borde det finnas ett samband mellan TOC och nettoladdning. Det sambandet visas speciellt i figur 18 men även i figur 17 där tydliga positiva trender med hänsyn till deras höga R^2 -värden visas för alla jordmåner förutom för Krondropps nätetts brunjordar som har lägre R^2 -värde. Det innebär att jonernas nettoladdning ökar med ökad koncentration organiskt material vilket innebär att humuspartiklarna totalt bidrar med fler negativa laddningar som behöver neutraliseras av katjoner i marklösningen.

I figur 20 visas för IM-områdena tydliga positiva trender där laddningsdensiteten ökar med ökat pH. När pH ökar i marken dissocierar vätejonerna från karboxylgrupperna på humusmolekylerna och gör dem mer negativt laddade. Det gör att fler positiva katjoner attraheras av molekylerna och hamnar i innerlösningen

runtom den (Monteith 2023). Detta stämmer väl överens med teorin om att återhämtningen från försurningen skulle påverka humusmolekylernas laddning även om TOC/pH-kurvorna inte gör det.

Den spridning av mätvärden som finns i flera diagram beror på att flera platser från hela Sverige har slagits ihop och deras jordtyper varierar mycket även om de är uppdelade i olika jordmåner. Exempelvis finns för samma pH både histosoler med högt kolinnehåll och podsoler med lägre innehåll och dessutom en variation inom dessa jordmåner där en del är mer utvecklade än andra. Det fanns även en skillnad mellan de uppmätta värdena beroende var i landet de är tagna. I figur 8 kan vi se att TOC-koncentrationerna skiljer sig åt beroende på dess latitud mätplatsen befinner sig i Sverige. Sverige är ett avlångt land där temperaturer och årstidernas längd skiljer sig åt beroende på hur långt norr- eller söderut man befinner sig. I södra Sverige där TOC-koncentrationerna verkade vara högre är temperaturerna ofta högre som kan bidra till ökad produktion av organiskt kol samt en ökad nedbrytningshastighet.

4.2 Framtiden

I framtiden förväntas brunifieringen fortsätta till följd av klimatförändringarna som tillför ökade periodvisa vattenflöden och högre temperaturer som leder till effektivare nedbrytning (Livsmedelverket 2024). Monteith et al (2023) menar att vattendragens DOC-halter i framtiden kommer bero på uppvärmningshastighet, säsongvariation av nederbördsintensitet och jonavsättning från havet. Så om vi vill bromsa brunifieringen är det viktigt att världens länder samarbetar för att minska koldioxidutsläppen.

Det krävs mer forskning för att besvara de mer komplexa frågor som behandlar hur det organiska kolets karaktär förändras i vatten. Skiljer sig DOC både spatialt och temporalt? Finns en stabil differens mellan jordmåner? Vilka faktorer i marken spelar mest roll för kontrollen av lösligheten hos DOC och varför ser vi just de korrelationer som vi sett i denna rapport? Dessutom binder kolet till joner i vattnet vilket bidrar till komplexiteten som behöver studeras närmare.

4.3 Förbättringsförslag

Ett sätt att förbättra denna rapport skulle vara att räkna ut nettoladdningen mekv/l i stället för cmol_c eftersom det är en mer korrekt enhet att räkna jonernas laddning i.

Vid beräkning av aluminiumets laddning gjordes beräkningarna troligtvis på fel värden. För Krondroppsnätet användes både det organiska och oorganiska

aluminiumet i beräkningen av dess laddning. Dock är troligtvis mycket av det organiska aluminiumet komplexbundet och bidrar inte till laddning så endast det oorganiska aluminiumet borde ingått i beräkningarna. Även för IM-områdena beräknades troligtvis aluminiumet fel vilket beskrivs i metoden.

Fe beräknades som Fe^{2+} men skulle kanske i stället beräknats som Fe^{3+} om det är ett mer korrekt tillstånd av den lösta jonen i marklösningen.

Statistiken hade kunnat göras bättre eftersom all data inte uppfyllde kraven för att få göra ANOVA-test. Datan var exempelvis inte alltid normalfördelad (se bilaga 1 och 2) eftersom det ibland innehöll extremvärden och den skulle kunna ha logaritmerats för att få den mer normalfördelad.

Det fanns inte information om majoriteten av Krondroppsnätets jordmåner utan endast bara för de aktiva ytorna. Denna information hade varit bra om det stod mer lättillgängligt, till exempel i en kolumn i datakällan, för nu hittades den i en rapport på Krondroppsnätets hemsida. Så det var bara mätvärden från ytorna med kända jordmåner som togs med i sambandsdiagrammen som innebar att mycket insamlade data som hade kunnat vara intressant gick förlorad i resultatet.

Referenser

- Eklöf, K., von Brömssen, C., Amvrosiadi, N., Fölster, J., Wallin, M.B. & Bishop, K. (2021). Brownification on hold: What traditional analyses miss in extended surface water records. *Water Research*, 203, 117544. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117544>
- Ekström, S. (2013). *Brownification of freshwaters - the role of dissolved organic matter and iron*. (thesis/doccomp). Lund University. <http://lup.lub.lu.se/record/4076293> [2024-04-04]
- Eriksson, J., Dahlin, S., Nilsson, I. & Simonsson, M. (2011). Marklära. Studentlitteratur.
- Havs- och vattenmyndigheten (2019). *Försurning av sjöar och vattendrag*. <https://www.havochvatten.se/miljopaverkan-och-atgarder/miljopaverkan/forsurning/forsurning-och-kalkning/forsurning-av-sjoar-och-vattendrag.html> [2024-05-10]
- Havs- och vattenmyndigheten (2022). *Levande sjöar och vattendrag. Fördjupad utvärdering av miljö kvalitetsmålen 2023*. Rapport 2022:17. Havs- och vattenmyndigheten. <https://www.havochvatten.se/download/18.beb19a418366a19e1cac9bc/1664802617668/rapport-2022-17-levande-sjoar-och-vattendrag-fu-23.pdf>
- Ledesma, J. L. J., Kothawala, D. N., Bastviken, P., Maehder, S., Grabs, T., & Futter, M. N. (2018). Stream dissolved organic matter composition reflects the riparian zone, not upslope soils in boreal forest headwaters. *Water Resources Research*, 54. <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2017WR021793> 10.1029/2017WR021793
- Livsmedelsverket (2024). *Brunifiering*. https://www.livsmedelsverket.se/beredskap/beredskap-inom-dricksvattenforsorjning/handbocker-i-beredskapsarbete-for-dricksvatten/handbok-for-klimatanpassning_dricksvattenproduktion/konsekvenser_av_ett_forandrat_klimat/brunifiering [2024-04-04]

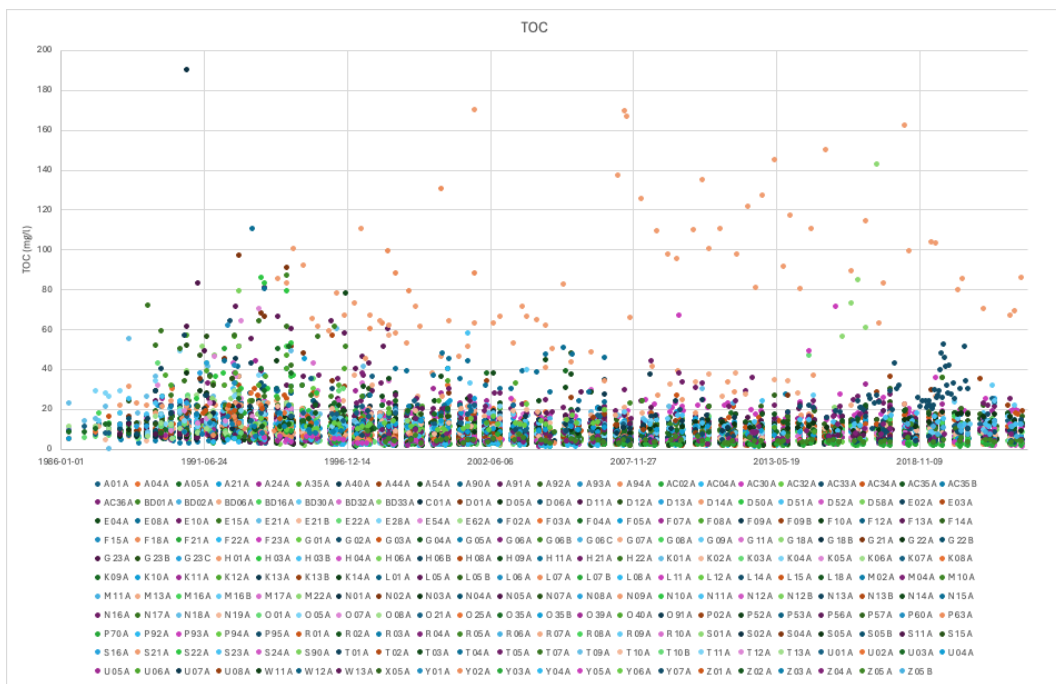
- IVL Svenska Miljöinstitutet (2017). *Utvärdering av Krondropps nätet ur ett regionalt perspektiv*. (C261). IVL Svenska Miljöinstitutet. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1182015/FULLTEXT01.pdf>
- IVL Svenska Miljöinstitutet (u.å.). *Markvattenkemiska mätningar*. <https://krondroppsnetet.ivl.se/innehall/matningar/markvattenkemi.4.2f3a7b311a7c8064438000994133.html> [2024-04-11]
- IVL Svenska Miljöinstitutet (u.å.). *Markvattenkemi – Data*. Dataarkiv - 2022-10-31. <https://krondroppsnetet.ivl.se/innehall/resultatdata/markvattenkemidata.4.3d9ff17111f6fef70e9800053730.html> [2024-03-21]
- Miljödata-MVM [u.å.]. Sveriges lantbruksuniversitet (SLU). *Konvertering av kemiska och fysikaliska parametrar*. <https://miljodata.slu.se/mvm/> [2024-05-10]
- Monteith, D.T., Henrys, P.A., Hruška, J., de Wit, H.A., Krám, P., Moldan, F., Posch, M., Räike, A., Stoddard, J. L., Shilland, E. M., Pereira, M. G. & Evans, C. H. (2023). Long-term rise in riverine dissolved organic carbon concentration is predicted by electrolyte solubility theory. *SCIENCE ADVANCES / RESEARCH ARTICLE*. *Sci. Adv.* 9, eade3491. <https://www.science.org/doi/full/10.1126/sciadv.ade3491>
- Monteith, D., Stoddard, J., Evans, C. *et al.* (2007). Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. *Nature* 450, 537–540. <https://www.nature.com/articles/nature06316#citeas>
- Sillanpää, M., Matilainen, A. & Lahtinen, T. (2015). Chapter 2 - Characterization of NOM. I: Sillanpää, M. (red.) *Natural Organic Matter in Water*. Butterworth-Heinemann. 17–53. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801503-2.00002-1>
- SLU (2022). *Om ICP IM*. <https://www.slu.se/centrumbildningar-och-projekt/integrerad-miljoovervakning/om-icp-im/> [2024-04-22]
- SMHI (2023). *Alkalinitet – viktig för att förstå försurningen*. <https://www.smhi.se/kunskapsbanken/oceanografi/matningar-i-havet/matningar-av-havsmiljo-1.189758/alkalinitet-1.186324> [2024-04-15]
- UNECE (2009). *Convention on Long-range Transboundary Air Pollution celebrates 30th Anniversary*. https://unece.org/fileadmin/DAM/press/pr2009/09env_p29e.htm [2024-04-04]

Tack

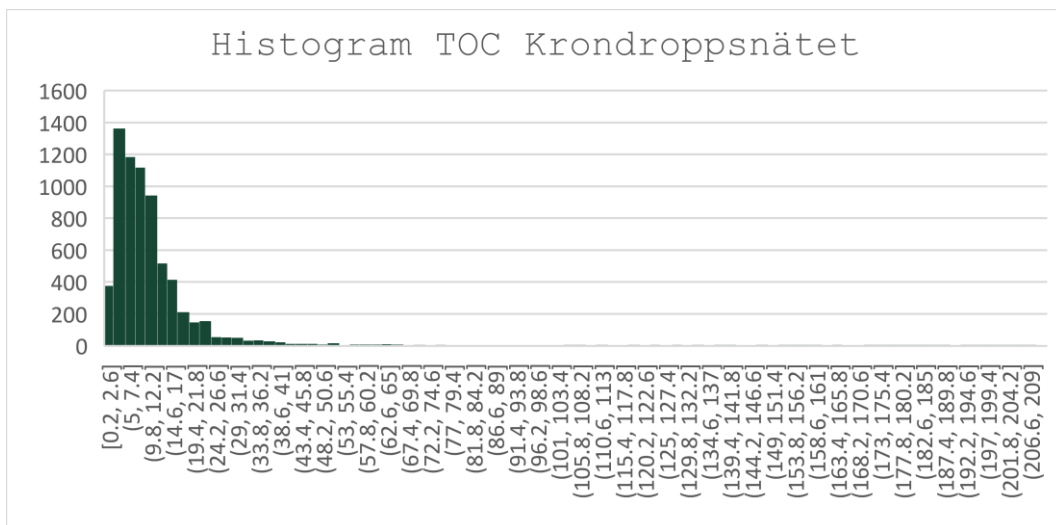
Jag vill tacka min pappa som i början av arbetet hjälpte mig komma i gång med Excel och speciellt lärde mig göra pivottabeller som jag har använt mig av väldigt mycket. Denna kunskap har jag sedan kunnat föra vidare till klasskamrater som behövde hjälp att hantera tilldelade data vilket har varit både roligt och lärorikt.

Bilaga 1

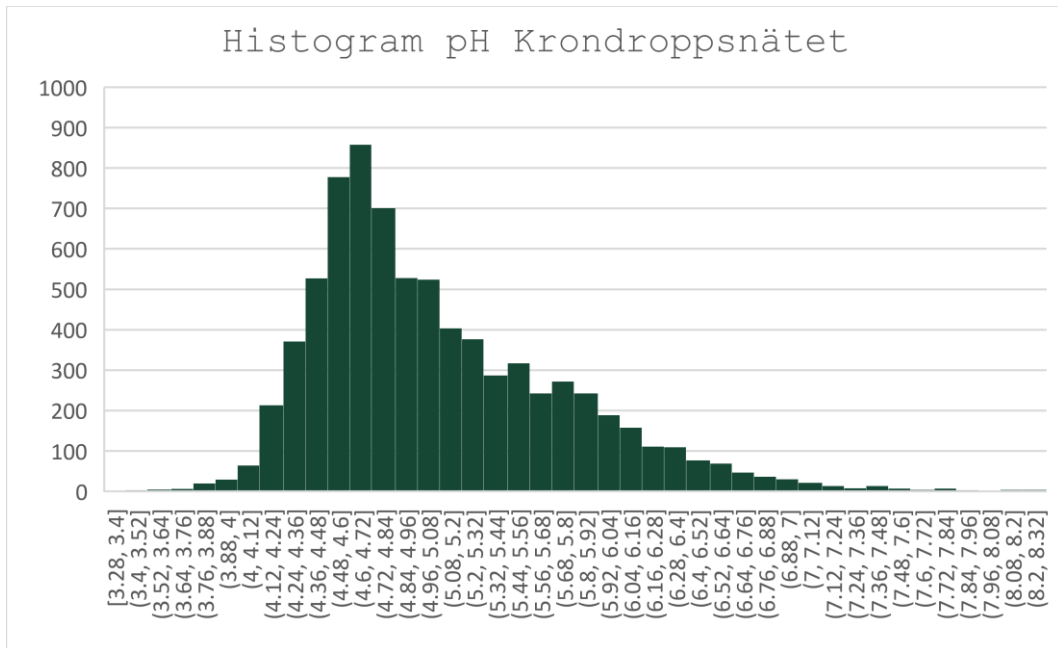
Krondroppsnetet:



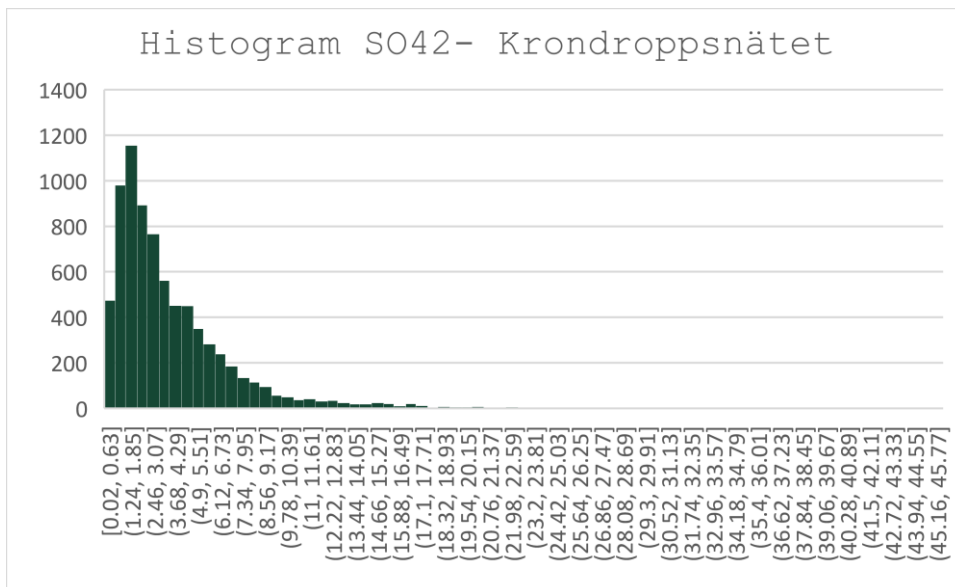
Figur a. Tidsserie TOC per lokalkod



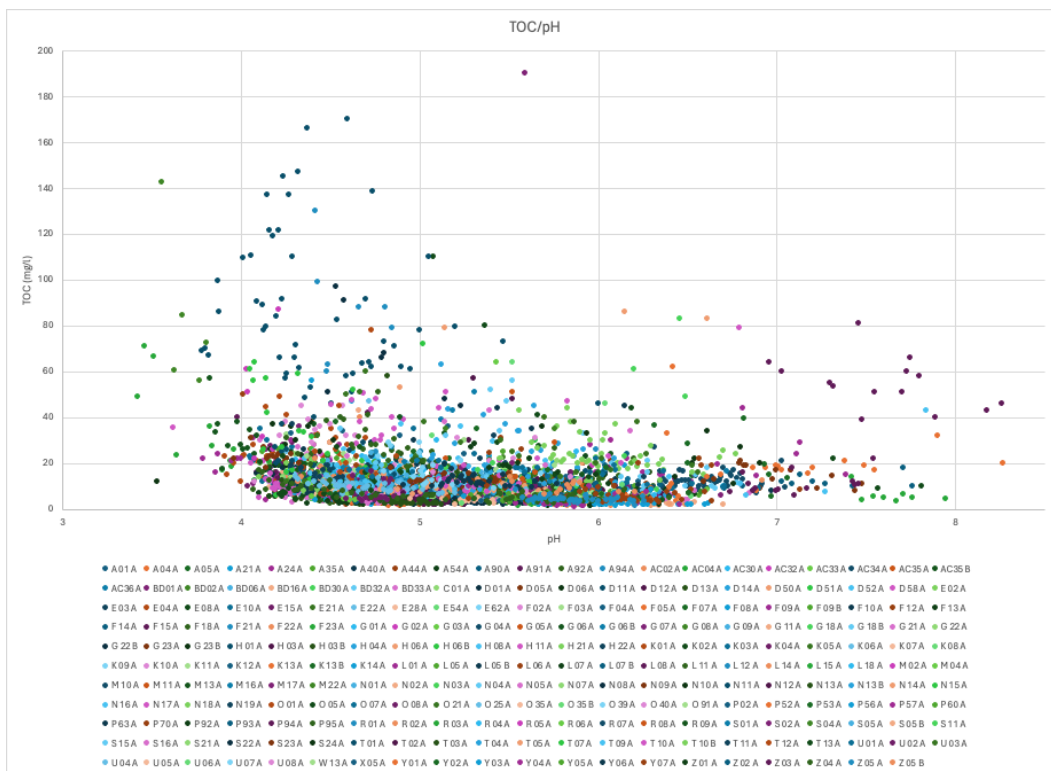
Figur b. Histogram för TOC Krondroppsnetet.



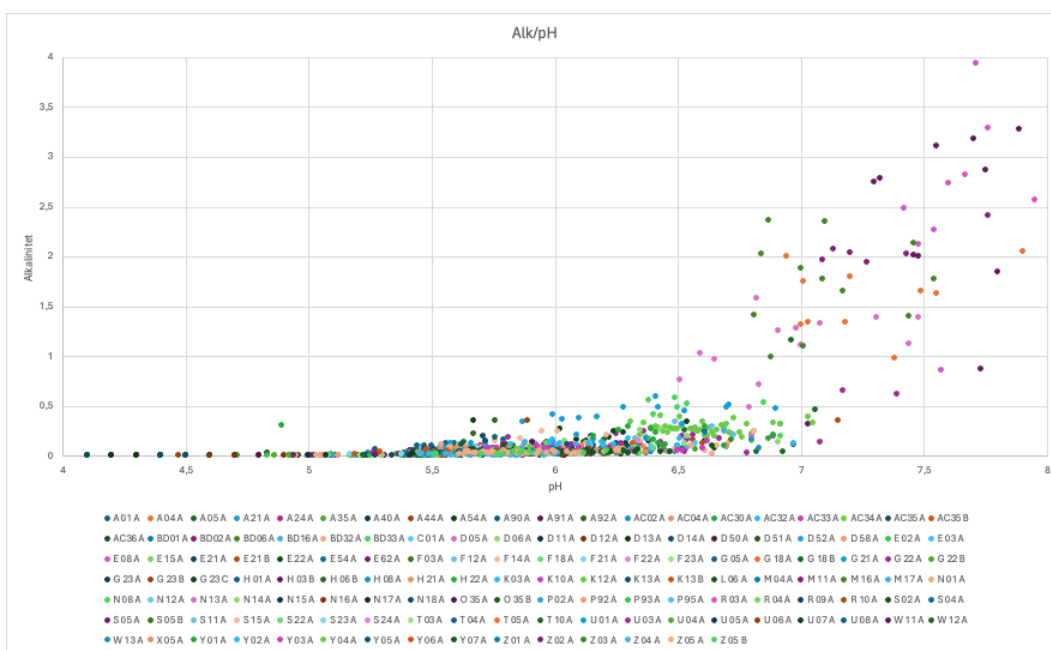
Figur c. Histogram för pH Krondroppsnetet.



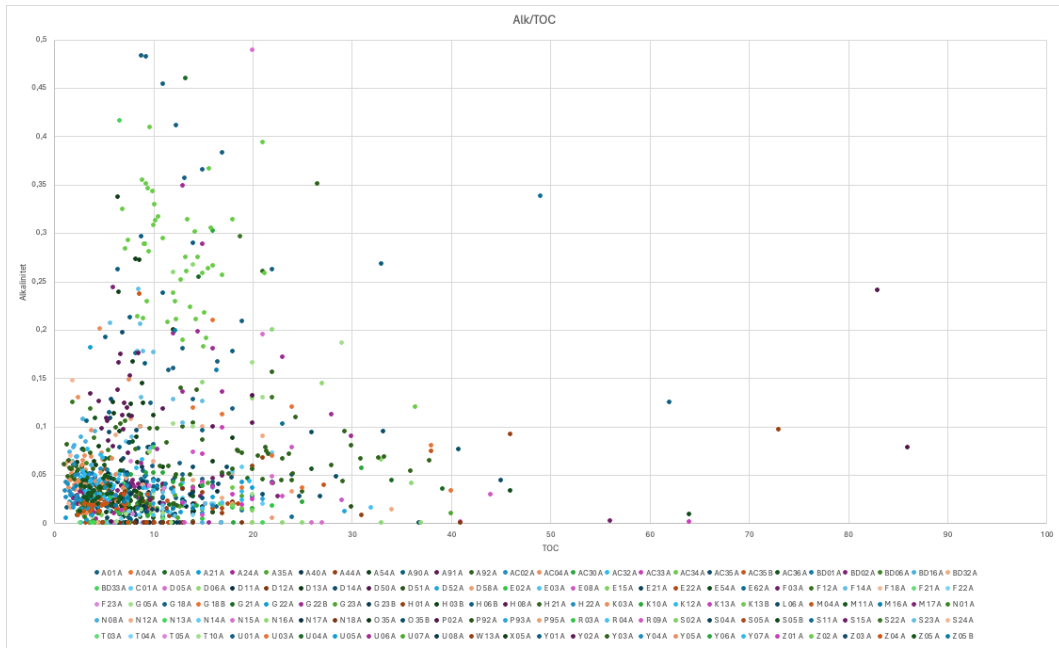
Figur d. Histogram för sulfat SO_4^{2-} Krondroppsnetet



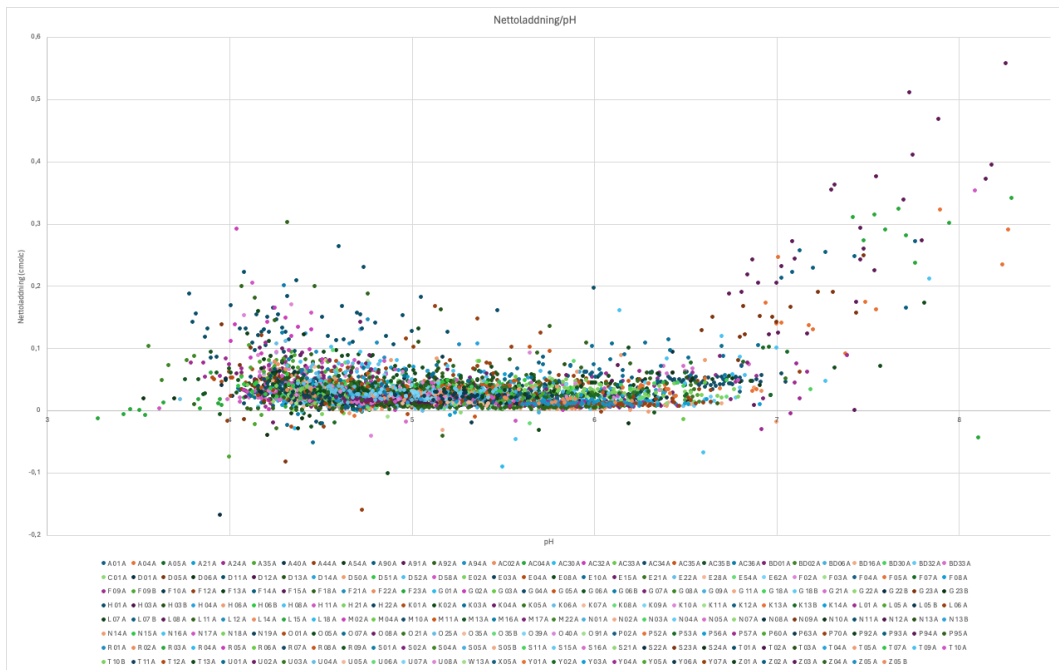
Figur e. TOC/pH per lokalkod.



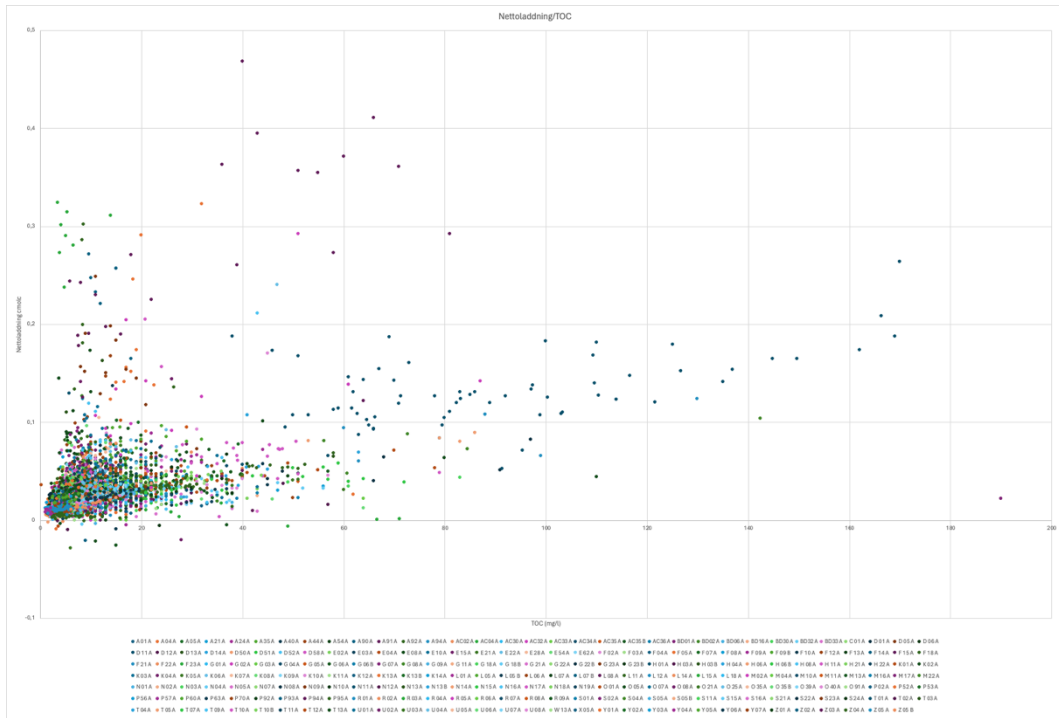
Figur f. Alkalinitet/pH per lokalkod.



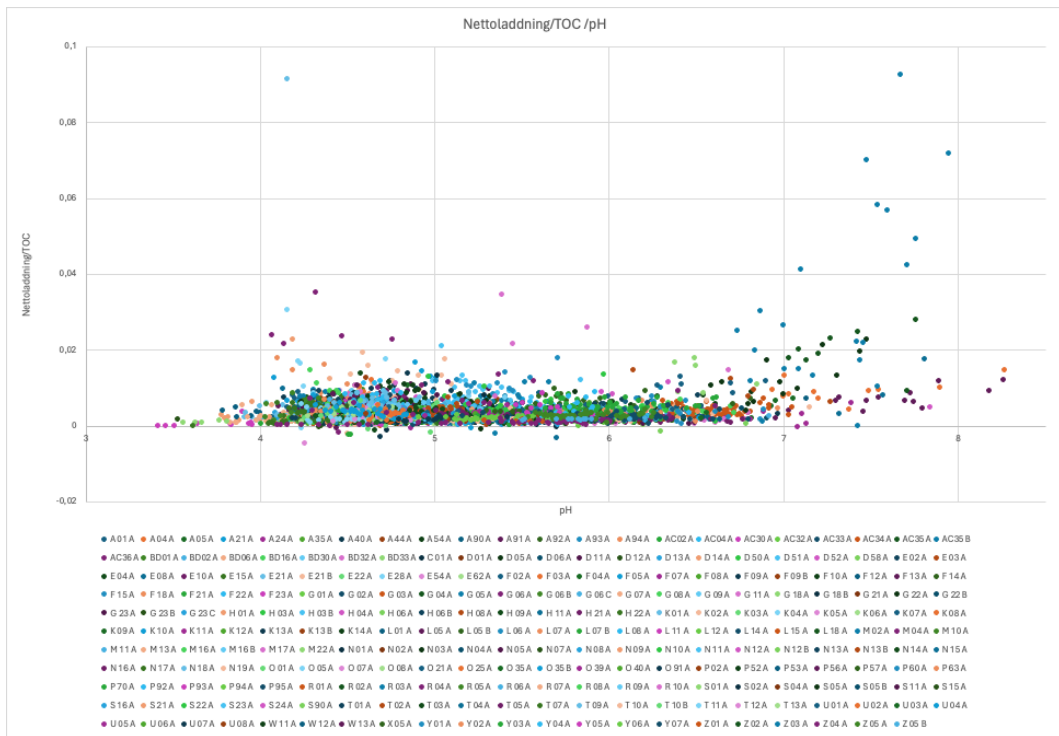
Figur g. Alkalinitet/TOC per lokalkod.



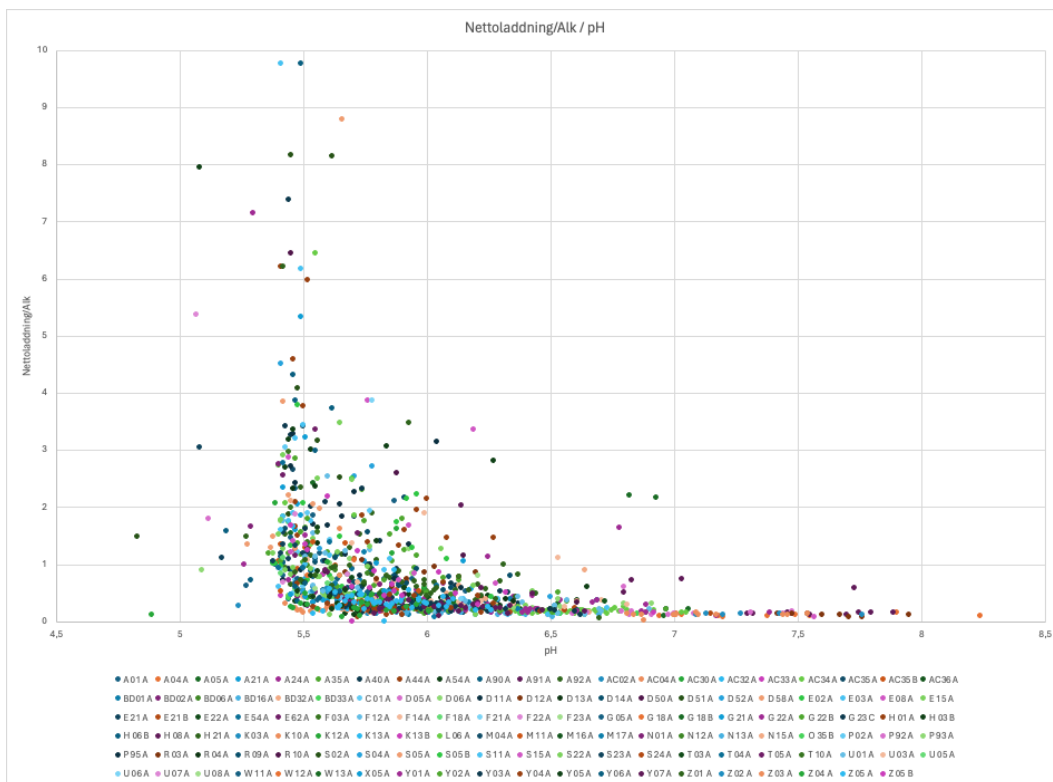
Figur h. Nettoladning/pH per lokalkod.



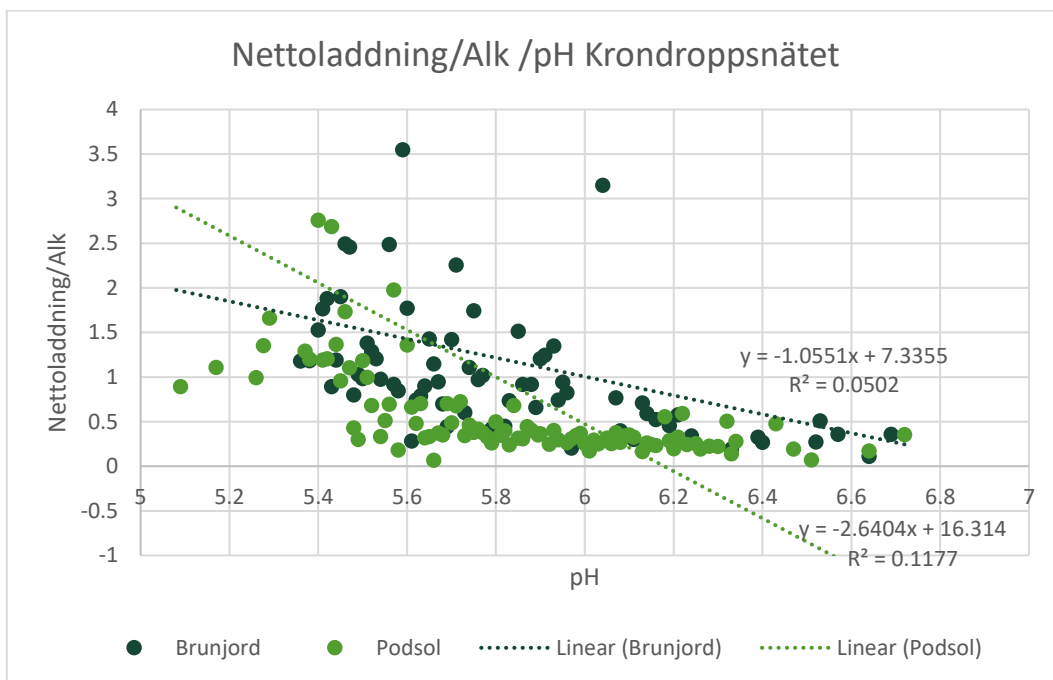
Figur i. Nettoladdning/TOC per lokalkod.



Figur j. Nettoladdning/TOC /pH per lokalkod.



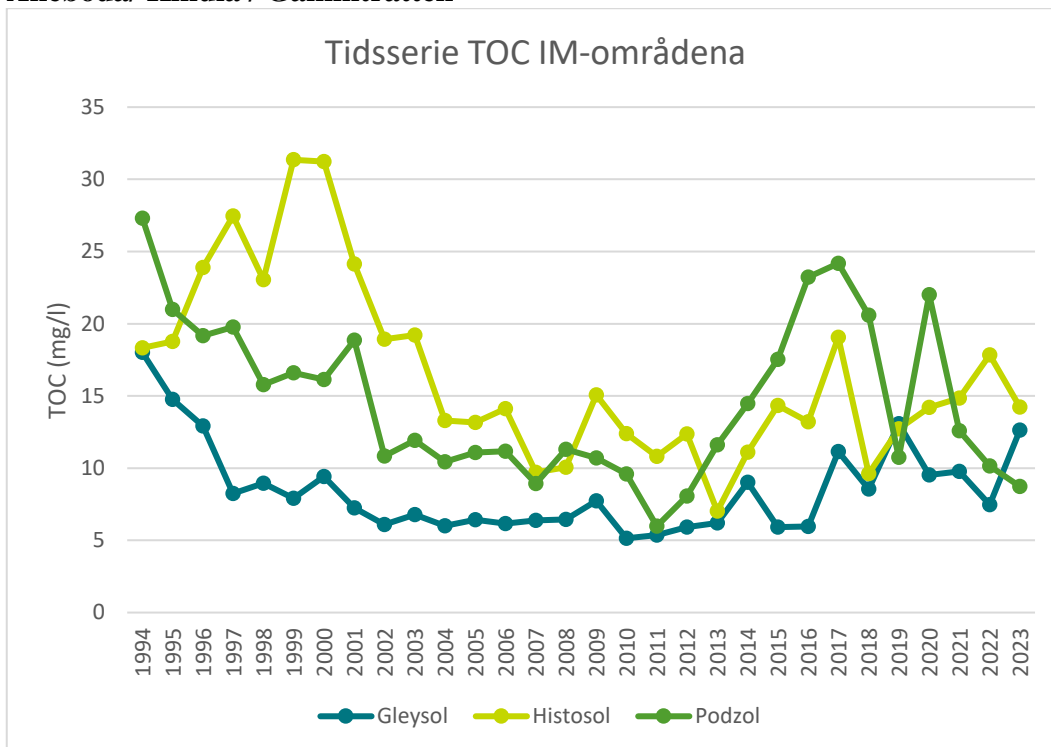
Figur k. Nettoladdning/Alk /pH per lokalkod.



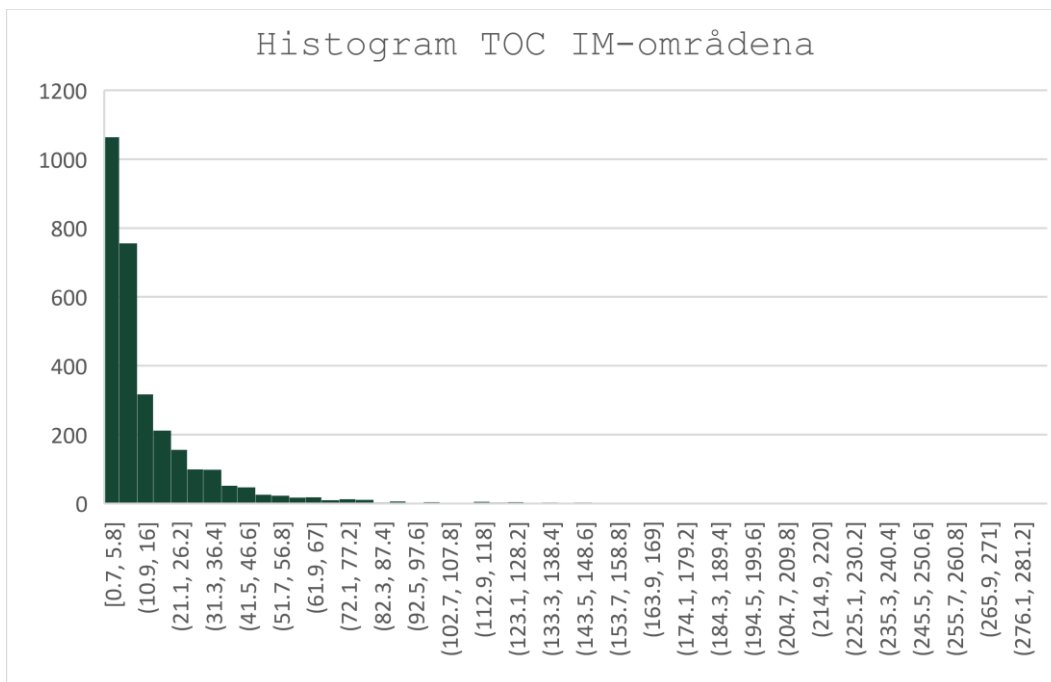
Figur l. Nettoladdning/Alk /pH uppdelat i jordmånerna brunjord och podsol.

Bilaga 2

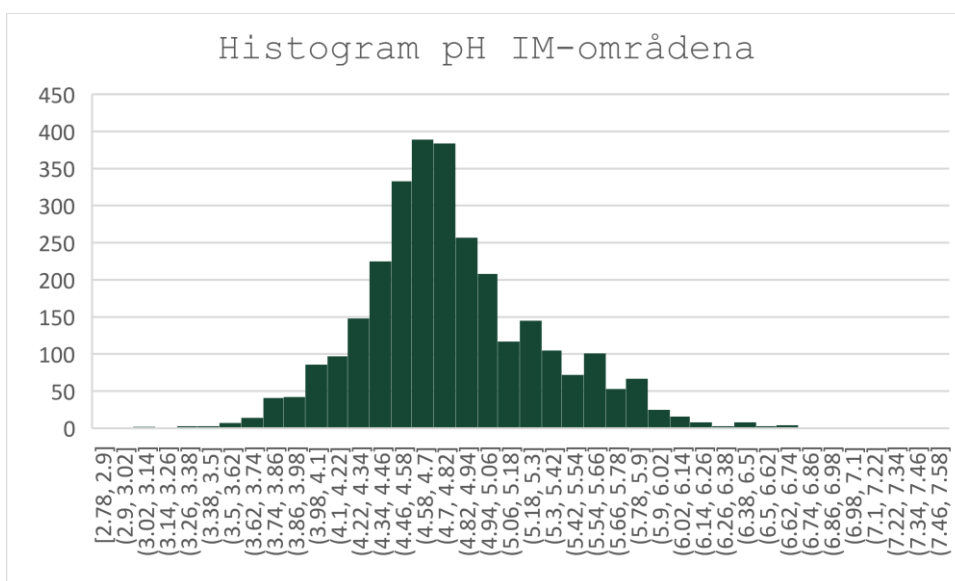
Aneboda/ Kindla / Gammtratten



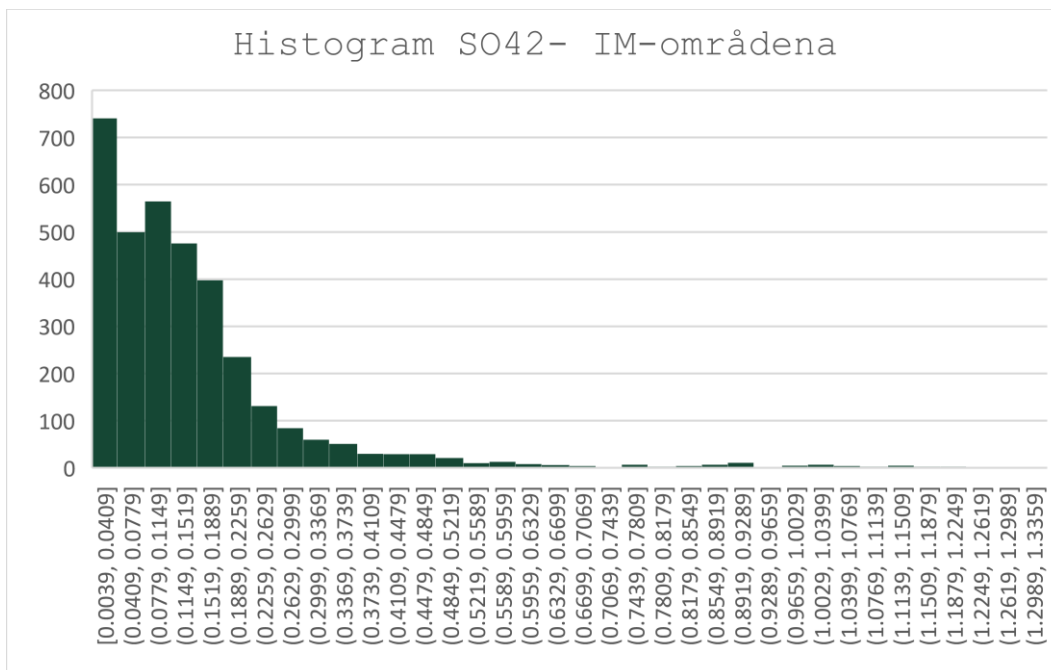
Figur m. Årsmedelvärden för TOC för IM-områdena uppdelat på jordmånerna histosol, podsol och gleysol.



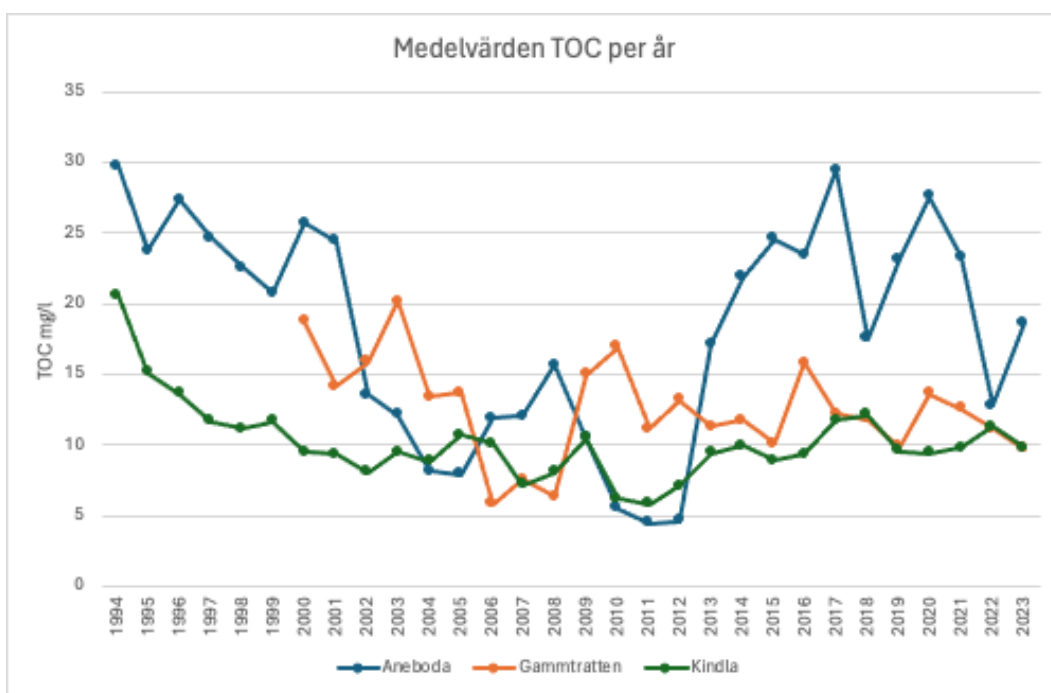
Figur m. Histogram för TOC IM-områdena.



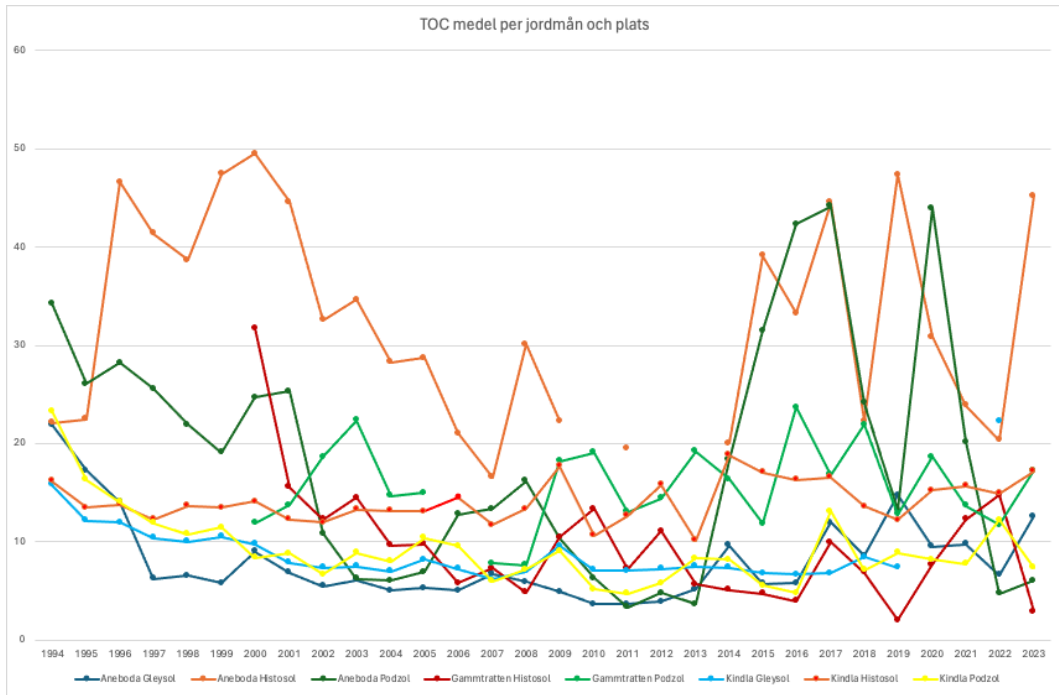
Figur n. Histogram för pH IM-områdena.



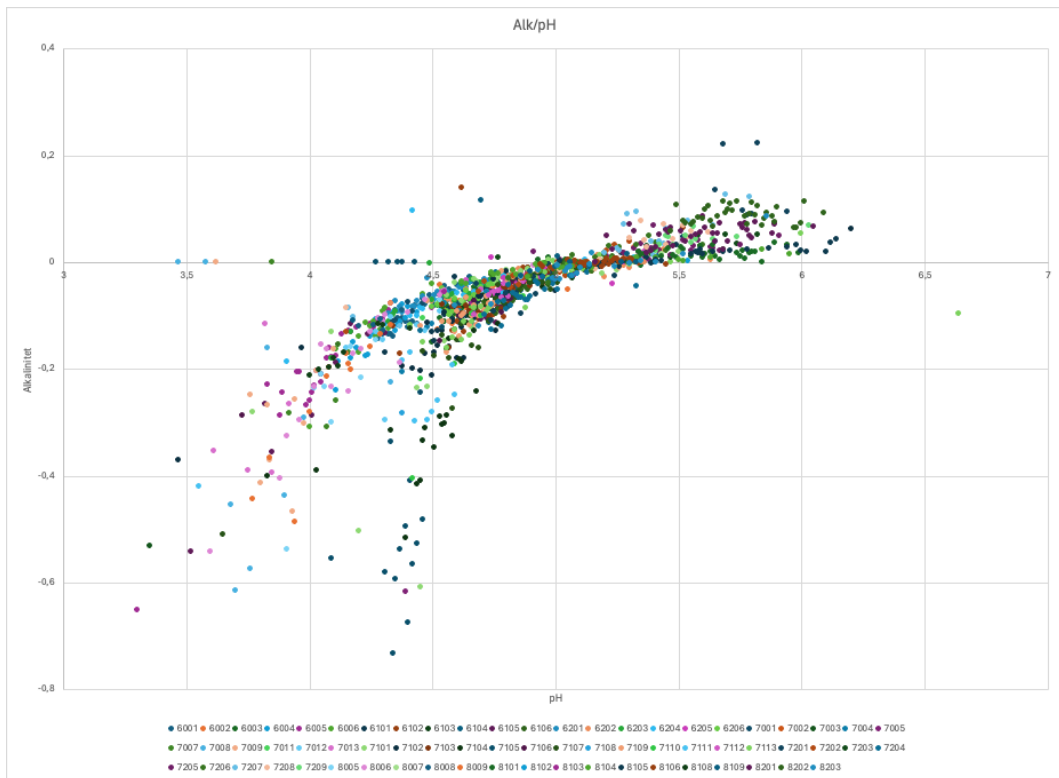
Figur o. Histogram för sulfat SO₄²⁻ IM-områdena.



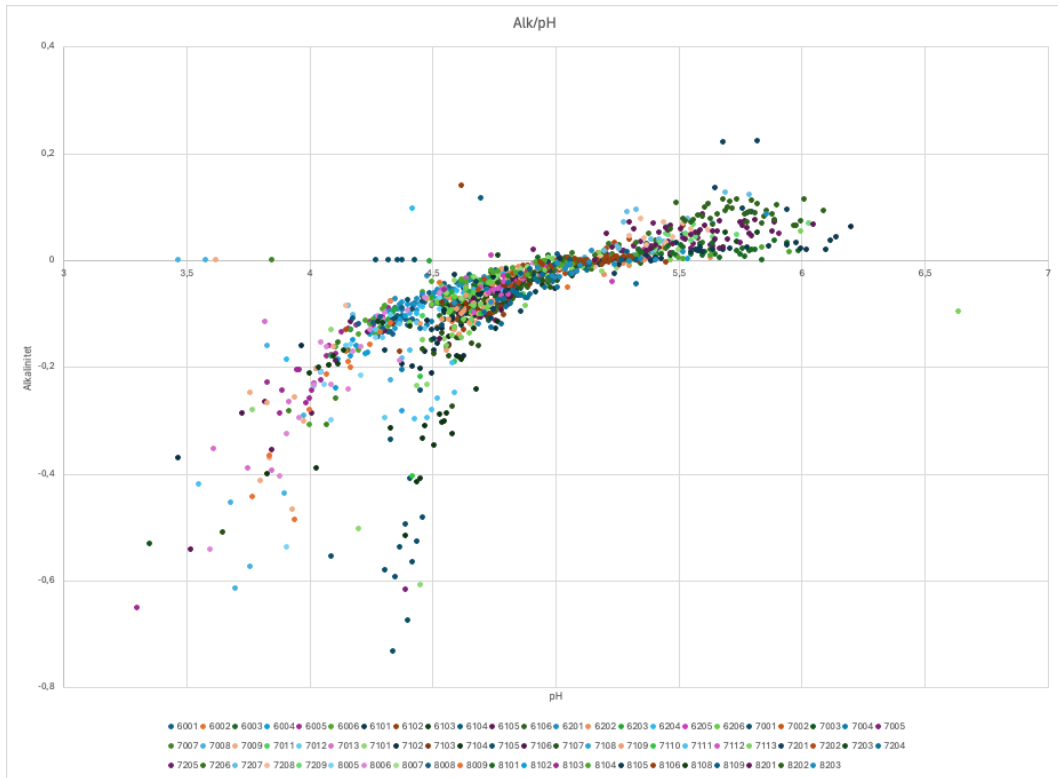
Figur p. Årsmedelvärden för TOC i Aneboda, Gammtratten och Kindla.



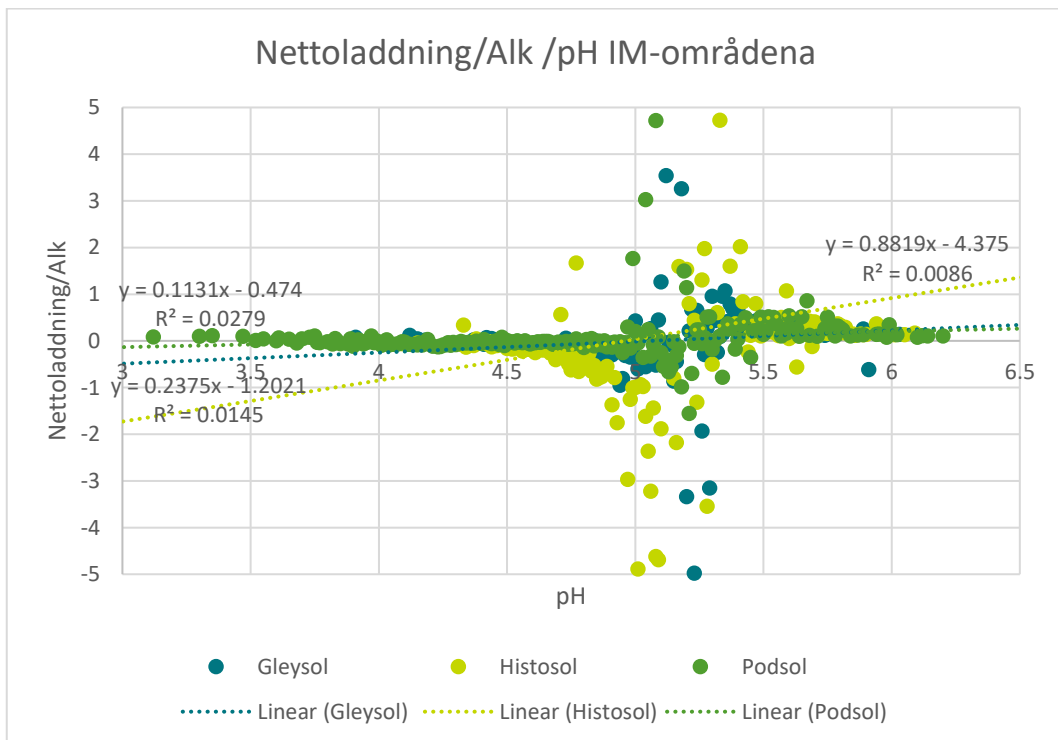
Figur q. Årsmedelvärden för TOC per jordmån och plats.



Figur r. Alk/pH per lysimeter.



Figur s. TOC/pH per lysimeter.



Figur t. Nettoladdning/alk /pH IM-områdena uppdelat i jordmånerna gleysol, histosol och podsol.

Publicering och arkivering

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

- <https://libanswers.slu.se/sv/faq/228316>.

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

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