



Nr C 656
Oktober 2021

Nedfall och avrinning av metaller, svavel och kväve i närheten av Rönnskärsverken från 1986/87 - 2019/20

Årsrapport 2021

Gunilla Pihl Karlsson & Michelle Nerentorp

Författare: Gunilla Pihl Karlsson & Michelle Nerentorp, IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Medel från: Boliden Mineral AB

Fotograf: Gunilla Pihl Karlsson, 2016

Rapportnummer C 656

ISBN 978-91-7883-357-3

Upplaga Finns endast som PDF-fil för egen utskrift

© **IVL Svenska Miljöinstitutet 2021**

IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60, 100 31 Stockholm

Tel 010-788 65 00 // www.ivl.se

Rapporten har granskats och godkänts i enlighet med IVL:s ledningssystem

Förord

I denna rapport redovisas mätresultaten från det hydrologiska året 2019/20 vad gäller metaller, svavel och kväve i deposition och avrinning i närheten av Boliden Mineral AB:s smältverk vid Rönnskär. I rapporten redovisas även jämförelser mot tidigare års resultat, sedan mitten av 1980-talet, och mot andra relevanta lokaler med liknande mätningar inom Krondroppsnetet i norra Sverige.

Innehållsförteckning

Sammanfattning.....	5
Summary	6
1 Inledning	7
2 Resultat 2019/2020	7
2.1 Deposition vid Holmsvattnet.....	8
2.1.1 Metaller	8
2.1.2 Försurande och övergödande ämnen.....	12
2.2 Avrinning	17
2.2.1 Metaller	17
2.3 Markvattenkemin vid Holmsvattnet	20
2.4 Jämförelse mellan mätningarna vid Holmsvattnet och andra relevanta depositionsmätningar	23
2.4.1 Statistisk analys.....	25
3 Metoder för provtagning, analys samt databearbetning.....	26
3.1 Deposition	26
3.1.1 Insamling av krondropp för metallanalyser	27
3.1.2 Insamling av krondropp för analys av försurande och övergödande ämnen	27
3.1.3 Insamling av nederbörd över öppet fält för metallanalyser	27
3.1.4 Insamling av nederbörd över öppet fält för analys av försurande och övergödande ämnen	28
3.2 Avrinningsvatten, hydrologi	28
3.3 Markvatten.....	28
3.4 Analysmetoder	28
3.5 Kontamineringsrisk.....	29
3.6 Trendanalys	29
4 Referenser.....	30
Bilaga 1. Historik över mätningarna vid Holmsvattnet från 1986 fram till i dag	31

Sammanfattning

På uppdrag av Boliden Mineral AB genomför IVL Svenska Miljöinstitutet AB sedan mitten av 1980-talet undersökningar av deposition och avrinning av bland annat svavel, kväve samt metaller i ett granskogsområde vid Holmsvattnet, ca 15 km SSV om Rönnskärsverken. Inför det hydrologiska året 2013/14 flyttades mätningarna på grund av avverkning till en ny station i närheten av den tidigare mätstationen. I denna rapport jämförs resultaten från mätningarna 2019/20 vid Holmsvattnet med tidigare mätningar i området samt med mätningar vid andra närliggande stationer inom Krondroppsnetet. Syftet med mätningarna är att kvantifiera det atmosfäriska nedfallet samt beskriva förändringar i kemin i det avrinnande vattnet.

Jämfört med tidigare år visade nedfallsmätningarna av metaller på öppet fält och som krondropp en ökning av vissa metaller under 2019/20. Blynedfallet på öppet fält var något högre än tidigare år, vilket beror på ett förhöjt nedfall under oktober och november. Orsaken till detta är ännu oklar och kan bero på kontaminering men inga andra metaller var förhöjda på samma sätt under dessa båda månader. Även årsnedfallet av zink och nickel på öppet fält var högre 2019/20 jämfört med 2018/19. Kopparnedfallet var kraftigt förhöjt under maj-juli, främst på öppet fält men även i krondroppet. Denna förhöjning bedöms bero på kontaminering av provutrustningen och därför har dessa månaders kopparhalter istället uppskattats utifrån interpolering och relativa jämförelser. Kopparnedfallet 2019/20 på öppet fält blev något högre jämfört med året innan medan nedfallet via krondropp var på en liknande nivå.

Under de senaste 33 åren har svavelnedfallet och det totala nedfallet av försurande ämnen, räknat som vätejoner, såväl som nedfallet av oorganiskt kväve vid Holmsvattnet minskat på ett statistiskt säkerställt vis både i krondroppet och via nederbörden över öppet fält. Under 2019/20 uppmättes vid många mätplatser i Sverige ett lågt svavelnedfall, så också vid Holmsvattnet och närliggande mätplatser. Svavelnedfallet (utan havssalt) via nederbörden, och det totala svavelnedfallet via krondropp, har ofta varit högre vid Holmsvattnet jämfört med närliggande lokaler. Detta gällde också för 2019/20, då det totala svavelnedfallet vid Holmsvattnet var 1,3 kg/ha, medan det var cirka 40 % lägre vid de två närliggande kustlokalerna. Svavelnedfallet vid Holmsvattnet under 2019/20, var på samma nivå som under 2018/19 vilket är det lägsta nedfallet som uppmätts där sedan mätstarten. Mängden svavel som deponerades via nederbörden vid Holmsvattnet under 2019/20 var 0,9 kg/ha, vilket tyder på en fortsatt betydande andel torrdeposition där. Högst totalt svavelnedfall uppmättes i november 2019 följt av juli 2020, medan lägst svavelnedfall uppmättes i mars 2020. För hela Sverige uppmättes det högsta svavelnedfallet i krondroppet under 2019/20 i Blekinge med 4 kg/ha, vilket kan jämföras med 1,3 kg/ha som uppmättes i krondroppet vid Holmsvattnet.

Under 2019/20 var kvävenedfallet via nederbörden över öppet fält cirka 1,2 kg/ha, vilket var något lägre jämfört med de fyra närmast föregående åren. Även omman inkluderar torrdepositionen av kväve var det totala kvävenedfallet vid Holmsvattnet under den kritiska haltnivån på 5 kg/ha för påverkan på vegetationen i barrskogen. Nedfallet av baskatjonerna kalcium, kalium och magnesium låg under 2019/20 på en liknande nivå som nedfallet under de närmast föregående åren.

Metallhalter i avrinning visar också på en ökning av koppar och bly, samt arsenik, under det hydrologiska året 2019/20 jämfört med året innan. Övriga uppmätta metaller visar istället en minskning från 2018/19 som då, troligtvis temporärt, visade förhöjda halter. Metallhalter, uppmätta i provtagningsbäcken, visar överlag liknande årsvariationer som för metallavrinning.

Under 2020 varierade pH reaktivt kraftigt i markvatten, allt från pH 5,0, som innebär måttlig surhet, till pH 5,9 som innebär låg surhet. pH 5,0 är det lägsta som hittills uppmätts både vid den gamla och den nya mätplatsen. Även halten oorganiskt aluminium varierade relativt kraftigt, mellan 0,04 och 0,28 mg/l, under 2020. Orsaken till de lägre pH och högre halterna av oorganiskt aluminium, som förekom vid ett mättillfälle under 2020, är ännu oklart. Ingen signifikant förändring av varken pH eller sulfatsvavel uppmättes i markvattnet vid den gamla mätstationen för Holmsvattnet under perioden 1998–2010. Halterna av sulfatsvavel i markvattnet har däremot minskat vid många andra krondroppsytter i norra Sverige under samma period, 1998–2010. För perioden 2013–2020 visade den statistiska analysen att endast halten oorganiskt aluminium i markvattnet ökade.

Summary

On behalf of Boliden Mineral AB, IVL Svenska Miljöinstitutet AB has been conducting surveys since the mid-1980s of deposition and runoff chemistry of sulphur, nitrogen and metals in a spruce forest at Holmsvattnet, about 15 km SSW of the Rönnskär smelter. For the hydrological year 2013/14 the measurements started at a new station in the vicinity of the old monitoring station. This report compares the results from the measurements in 2019/20 at Holmsvattnet with previous measurements in the area and with measurements from other nearby stations within Krondroppsnätet (SWETHRO). The aim of these measurements is to quantify the deposition and describe changes in the run-off water chemistry.

The measurements of metal deposition in precipitation and throughfall showed an increase in deposition for some metals in 2019/20 compared to previous measurements. Lead deposition in precipitation were higher than in previous years, which was due to increased measured deposition in October and November. The reason for this may be due to contamination but no other metals showed the same pattern during these months. The annual deposition of zinc and nickel in precipitation also showed an increase in 2019/20 compared with 2018/19. Deposition of copper were greatly increased during May-July, mainly in the measurements in the open field but also in the throughfall. This increase is estimated to be due to contamination of the sampling equipment and therefore the copper levels for May-July have been estimated based on interpolation. The deposition of copper in 2019/20 over open field was slightly higher compared to the previous year, while the throughfall deposition was at a similar level.

Over the past 33 years the sulphur deposition and the total deposition of acidifying substances, H^+ , as well as the deposition of inorganic nitrogen at Holmsvattnet have decreased significantly in both throughfall and in precipitation to the open field. At Holmsvattnet, as well as at many other sites in Sweden, the sulphur deposition was low during 2019/20. However sulphur deposition (without sea salt) through precipitation and the total sulphur deposition, measured via throughfall, have often been higher at Holmsvattnet compared to other nearby measuring stations. This was also the case in 2019/20 where the total sulphur deposition at Holmsvattnet was 1.3 kg/ha, while it was approximately 40 % lower at the two nearby coastal stations. As in 2018/19 the sulphur deposition in 2019/20 at Holmsvattnet was 1,3 kg/ha, which is the lowest recorded since the start of the measurement. The amount of sulphur as wet deposition during 2019/20 0.9 kg/ha at Holmsvattnet, suggesting a continued significant proportion of dry deposition. The largest total amount of sulphur was deposited in November 2019 and the lowest in March 2020. The highest total deposition of sulphur in Sweden 2019/20 was measured in throughfall in Blekinge in the southeastern part of Sweden with 4 kg/ha.

During 2019/20 the nitrogen deposition through precipitation was approximately 1.2 kg/ha, which is slightly lower compared to the previous four years. Deposition of the base cation's calcium, potassium and magnesium were low in 2019/20.

Metal levels in run-off also show an increase in copper and lead, as well as arsenic, during the hydrological year 2019/20 compared to the year before. Other measured metals show instead a decrease from 2018/19 which, probably temporarily, then showed elevated levels. Metal concentrations, measured in the sampling basin, show generally similar annual variations as for metal runoff.

In 2020, pH actually varied greatly from pH 5.0, which means moderate acidity, to pH 5.9 which means low acidity. The inorganic aluminium content also varied relatively widely, between 0.04 and 0.28 mg/l, in 2020. The cause of the lower pH and higher levels of inorganic aluminium at one measurement in 2020 is still unclear. At the earlier monitoring station no significant change in either pH or sulphur content in the soil water was detected during the period 1998-2010. The concentration of sulphur in soil water has declined significantly at many other SWETHRO stations in northern Sweden during 1998-2010. During the period 2013-2020, the statistical analysis showed that only the inorganic aluminium content of ground water increased.

1 Inledning

På uppdrag av Boliden Mineral AB genomför IVL Svenska Miljöinstitutet AB (IVL), sedan mitten av 1980-talet, undersökningar av bland annat försurande och övergödande ämnen samt ett antal metaller i deposition och avrinning i närheten av Boliden Mineral AB:s smältverk vid Rönnskär. Syftet är att kvantifiera och beskriva eventuella förändringar i deposition samt halter i avrinningsvattnet över tid. Föreliggande rapport beskriver undersökningarna under det hydrologiska året 2019/20 (oktober 2019 till och med september 2020). Jämförelser görs mot tidigare års resultat samt mot andra relevanta lokaler med liknande mätningar i norra Sverige. Metodik för provtagning, mätningar, kemiska analyser samt statistisk analys visas i kapitel 3. Historiken över hur tidigare mätningar genomförts redovisas i Bilaga 1.

I mitten av maj 2011 avverkades skogen vid den tidigare provytan (markerad med blå stjärna i Figur 1) och krondropps- och markvattenmätningarna avslutades därmed. I samband med detta, och på grund av andra oförutsedda händelser, blev det ett mätuppehåll även för mätningarna över öppet fält från mitten av maj 2011 till slutet av augusti samma år. Detta medförde att inget årsmedel kunde beräknas för det hydrologiska året 2010/11 för dessa mätningar. Mätningarna av avrinningsvattnet genomfördes dock under hela det hydrologiska året 2010/11.

Mätningar i krondropp och i markvatten startade i oktober 2013 på en ny plats. Även mätningarna över öppet fält flyttades vid samma tidpunkt till en ny plats (markerade med rött i Figur 1), liksom provtagningen för bestämning av metallhalter i avrinningen, vars prover har tagits i en bäck i närheten av de nya krondroppsmätningarna sedan oktober 2013. Det nya undersökningsområdet är beläget öster om sjön Holmsvattnet, ungefär 15 km sydsydväst om Rönnskärsverken.



Figur 1. Översiktsskarta över Västerbottens kustområde, innanför Skelleftebukten med sjön Holmsvattnet (kvadraten), där mätningarna genomförs. Tidigare mätstation är markerad med blått och nuvarande mätplatser är markerad med rött. Till höger en detaljerad bild över var de tidigare och nuvarande mätningarna över öppet fält, krondropp och provtagningsbäck var/är belägna. Provtagningar vid nuvarande mätstationer startade i oktober 2013.

Nedan presenteras resultaten från mätningar vid Holmsvattnet under 2019/20 i förhållande till tidigare års mätningar. Resultaten sätts även i förhållande till andra motsvarande mätningar i Sverige. Hydrologiska årsmedelvärden samt månadsvisa värden från undersökningarna av nederbörd och krondropp vid

Holmsvattnet redovisas i figurer som deposition. För avrinning redovisas resultaten både som halter och som transport av metaller via avrinning från området runt Holmsvattnet, och för markvattenkemi redovisas resultaten som halter. Statistiska trendanalyser har genomförts för hela den 33-åriga mätserien vid de båda mätplatserna

2.1 Deposition vid Holmsvattnet

2.1.1 Metaller

2.1.1.1 Månadsvisa resultat

I Figur 2 visas månadsvisa nederbörds- och krondroppsmängder, samt månadsvist nedfall över öppet fält och krondropp av metallerna arsenik, kadmium, zink, bly och koppar för det hydrologiska året 2019/20.

Krondroppsmängden var generellt något lägre än nederbörds mängden men följde liknande månadsvariation, med undantag för juli månad då krondroppsmängden var högre än nederbörds mängden. Nedfallet av arsenik var likartad både över öppet fält och från krondropp med högst nedfall under september och lägst nedfall under februari, maj och augusti. Även kadmium och zink visade likheter i månadsnedfallet mellan öppet fält och krondropp, dock med något högre nedfall på öppet fält. Lägst nedfall av kadmium- och zink uppmättes under januari-mars och i krondropp även under augusti månad för båda metallerna.

Blynedfallet var högst under oktober och november, främst över öppet fält som visade stora skillnader mellan dessa två månader och resten av året, men också i krondropp. Dock var nedfallet av bly i krondropp 2-4 gånger lägre än på öppet fält under oktober och november. Orsaken till de höga värdena över öppet fält under oktober och november 2019 är ännu okänd men kan eventuellt bero på kontaminering av mätutrustningen dock var inga andra metaller förhöjda på samma sätt under dessa båda månader.

Avseende koppar uppmättes kraftigt förhöjda värden på öppet fält under maj (47 g/ha), juni (18 g/ha) och juli (21 g/ha) och i krondroppet under maj (13 g/ha), juni (7 g/ha) och juli (8 hg/ha). En sannolik förklaring till dessa höga värden är kontaminering i samband med provtagningen. Med anledning av det har dessa månadsresultat ersatts med uppskattade värden baserade på interpolering av intilliggande månaders värden, samt relativa jämförelser med senaste årets resultat. Förhållandet mellan värdena för de tre månaderna har dock bibehållits (rödmarkerat i Figur 2). De nya resultaten för året visade då att kopparnedfallet var som störst under augusti och september på öppet fält och under september i krondroppet.



Figur 2. Månadsvis metalldeposition över öppet fält och som krondropp vid Holmsvattnet under oktober 2019 – september 2020. I figuren visas uppmätt nederbörd över öppet fält och krondroppsmängd som linjer. Depositionen av arsenik (As), kadmium (Cd), zink (Zn), bly (Pb) och koppar (Cu) visas som staplar. Värdena för maj – juli för koppar är uppskattade och därför rödmarkerade i figuren.

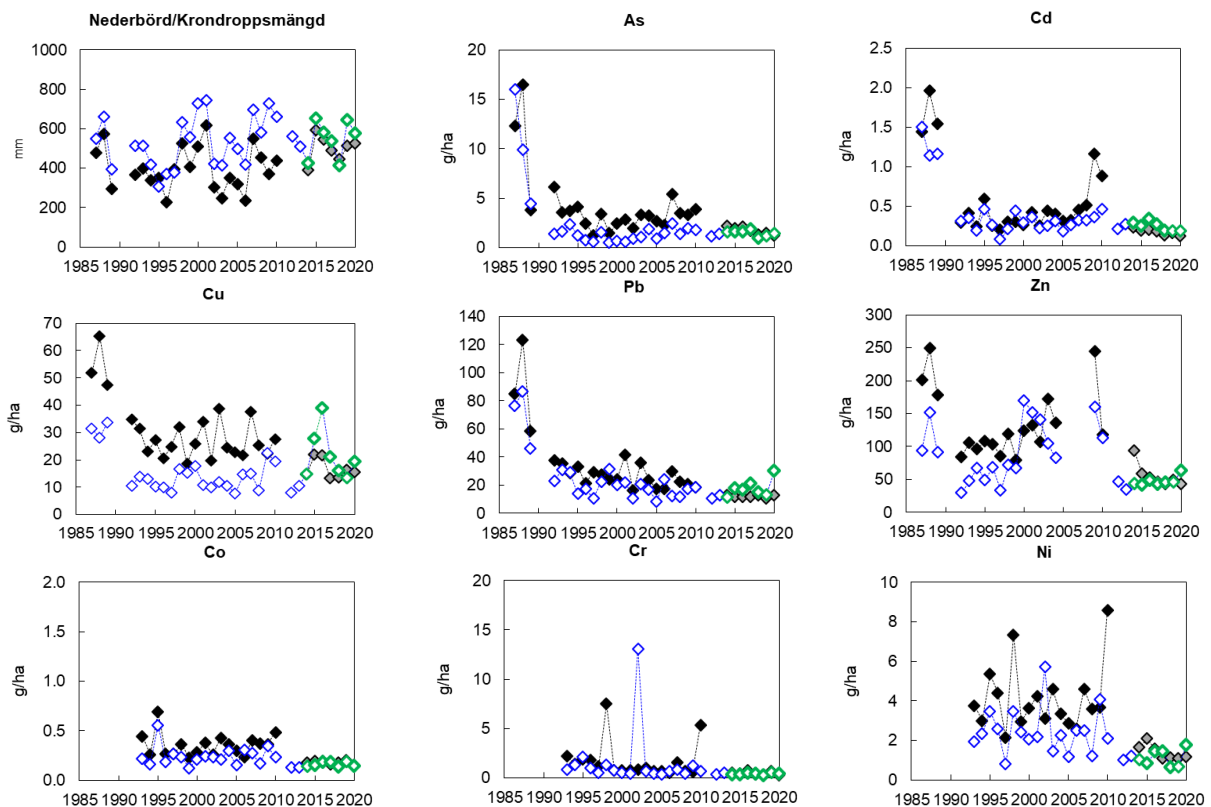
2.1.1.2 Årsvisa resultat

Årsresultaten för nederbörds-/ krondroppsmängd och metalldeposition för de metaller som undersökts vid Holmsvattnet under perioden 1986/87 till 2019/20 visas i Figur 3. Den årsvisa nederbörden på öppet fält (blåa och gröna symboler) och i krondropp (svarta och gråa symboler) har varierat stort. En stor årsvariation för deposition av metallerna nickel och zink har också observerats.

Vid den nya mätplatsen (gröna och gråmarkerade symboler för öppet fält respektive krondropp i Figur 3) har det generellt uppmätts lägre metalldeposition, främst för krondropp och med undantag för koppar. Den lägre depositionen av övriga metaller på den nya mätplatsen skulle kunna bero på lägre torrdeposition jämfört med den tidigare placeringen.

Nederbördsmängden 2019/20 var något lägre än året innan samtidigt som krondroppsmängden visar en liten ökning sedan 2018/19. Arsenik på öppet fält ökade från 1.17 g/ha 2018/19 till 1.48 g/ha under 2019/20. Samtidigt minskade halten något i krondropp sedan föregående mätåret. Årsdepositionen av koppar under 2019/20 är beräknat med de uppskattade värdena för maj – juli på grund av den misstänkta kontamineringen. Depositionen av koppar ökade under mätåret 2019/20 från tidigare år i öppet fält (19 g/ha 2019/20 jämfört med 16 g/ha 2018/19) medan det minskade något i krondroppet (15 g/ha 2019/20 jämfört med 16 g/ha 2018/19). Depositionen av bly har under det hydrologiska året 2019/20 ökat sedan 2018/19 från 13 g/ha till 30 g/ha i öppet fält och från 10 g/ha till 13 g/ha i krondropp. Det höga nedfallet av bly över öppet fält under oktober och november kan vara orsaken till den högre årssummeringen 2019/20.

Även zinkdepositionen har ökat något över öppet fält från 46 g/ha 2018/19 till 63 g/ha 2019/20. Nickeldepositionen visade också en ökning från 0.7 g/ha till 1.7 g/ha från hydrologiska året 2018/19 till 2019/20 i öppet fält. Övriga metaller visade på fortsatt relativt oförändrade årliga depositioner både över öppet fält och i krondropp.



Figur 3. Årliga summerade värden (hydrologiskt år) för nederbörd- och krondroppsmängd samt metalldeposition via krondropp (svarta symboler: gamla mätplatsen, gråa symboler: nya mätplatsen) och över öppet fält (blåa symboler: gamla mätplatsen, gröna symboler: nya mätplatsen) vid Holmsvattnet för arsenik (As), kadmium (Cd), koppar (Cu), bly (Pb), zink (Zn), kobolt (Co), krom (Cr) och nickel (Ni). Halter av zink har inte tagits med för åren 2004/05 - 2007/08 pga. kontaminering. Årsnedfallet av koppar för 2019/20 är uträknat med uppskattade värden för maj – juli pga. kontaminering.

2.1.1.3 Statistisk analys

Statistiska analyser har gjorts för två olika tidsperioder (20 år: 2000/01 - 2019/20 och 33 år: 1986/87 - 2019/20) med Mann-Kendall. Att tidsserierna skiljer sig åt beror på att vissa metaller (bland annat Co, Cr, Ni) ej börjades analyseras förrän 1991/92. Signifikans anges i tabellerna i tre olika nivåer; $p < 0,05 = *$ signifikans; $p < 0,01 = **$ signifikans; $p < 0,001 = ***$ signifikans.

Mann-Kendall är en utvärderingsmetod för att påvisa signifikanta linjära trender (Mann, 1945). Förenklat kan man säga att metoden jämför alla värden parvis och summerar hur ofta det senare värdet är större respektive mindre än det tidigare värdet. Detta gör att eventuella kraftigt avvikande värden inte påverkar resultatet i någon större utsträckning. Saknade värden är inte heller något problem. Allt detta gör Mann-Kendall till en robust metod. Mann-Kendall är i allmänhet mindre känslig än linjär regression, vilket innebär att det kan vara svårare att få statistisk signifikans för en trend.

Sett till de senaste 20 åren, då samtliga metaller finns analyserade, har zink minskat mest med 70 % i krondropp och 69 % i nedfall, se Tabell 1. Även deposition av nickel, kobolt och krom har minskat kraftigt för både krondropp och öppet fält. Depositionen i krondropp av arsenik, kadmium, koppar och bly har minskat kraftigt under de senaste 20 åren. Den statistiska analysen av koppardepositionen på öppet fält visar däremot på en ökning med strax över 80 % under de senaste 20 åren. Detta trots att de kontaminerade resultaten från maj till juli 2020 har ersatts med uppskattade värden. Dock har det även tidigare år funnits ett mycket högt nedfall på öppet fält, till exempel under 2015/16 som även då hade ett mycket högt nedfall under maj och juni. En analys över om tidigare kraftigt förhöjda metallhalter enskilda månader kan bero på eventuell kontamination av provutrustningen kommer att genomföras under 2022-2023.

Tabell 1. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioderna 2000/01–2019/20 (20 år) för mätningarna på öppet fält (ÖF) och för krondroppsmätningarna (KD) vid Holmsvattnet. Signifikans anges i tabellen i tre olika nivåer; $p < 0,05 = *$ signifikans; $p < 0,01 = **$ signifikans; $p < 0,001 = *$ signifikans.**

Tidsspann	Mättyp	Parameter	*, **, ***	Total procentuell förändring över hela perioden (baserat på medelnormaliserad trendlinje*)
2001-2020	Holmsvattnet-KD	As_g/ha	**	-56
2001-2020	Holmsvattnet-KD	Cd_g/ha	*	-55
2001-2020	Holmsvattnet-KD	Cu_g/ha	**	-50
2001-2020	Holmsvattnet-KD	Nb_mm met		
2001-2020	Holmsvattnet-KD	Pb_g/ha	**	-62
2001-2020	Holmsvattnet-KD	Zn_g/ha	***	-70
2001-2020	Holmsvattnet-KD	Co_g/ha	**	-52
2001-2020	Holmsvattnet-KD	Cr_g/ha	**	-42
2001-2020	Holmsvattnet-KD	Ni_g/ha	**	-65
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	As_g/ha		
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	Cd_g/ha		
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	Cu_g/ha	*	+81
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	Nb_mm met		
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	Pb_g/ha		
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	Zn_g/ha	*	-69
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	Co_g/ha	*	-40
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	Cr_g/ha	*	-26
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	Ni_g/ha	**	-53

*Medelnormaliserad trendlinje räknas ut med hjälp av ekvationen för trendlinjen. Det räknas ut som sista värdet på trendlinjen minus 1:a värdet på trendlinjen dividerat med 1:a värdet på trendlinjen. Den medelnormaliserade trendlinjen har samma lutning som originallinjen, men är förflyttad i höjdlid så att mitten på linjen ligger i nivå med medelvärdet för alla ingående y-värden.

Om man istället ser på hela den 33-åriga tidsperioden så har nedfallet av bly har för hela den 33-åriga perioden visat en kraftig signifikant minskning på 73 % i krondropp och 52 % i öppet fält medan nedaffelt av kadmium har minskat med 50 % i krondropp och 39 % på öppet fält, Tabell 2. Nedfallet av koppar via krondropp har minskat med 59 %, för krondropp medan ingen signifikant trend har erhållits för nedfallet på öppet fält, Tabell 2. Även depositionen av arsenik och zink har under samma tidsperiod minskat med 59 respektive 57 % i krondropp.

Tabell 2. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 1986/87–2019/20 (33 år) för mätningarna på öppet fält (ÖF) och i krondropp (KD) vid Holmsvattnet. Signifikans anges i tabellen i tre olika nivåer; $p < 0,05 = *$ signifikans; $p < 0,01 = **$ signifikans; $p < 0,001 = ***$ signifikans.

Tidsspann	Mättyp	Parameter	*, **, ***	Total procentuell förändring över hela perioden (baserat på medelnormaliserad trendlinje)
1987-2020	Holmsvattnet-KD	As_g/ha	***	-59
1987-2020	Holmsvattnet-KD	Cd_g/ha	**	-50
1987-2020	Holmsvattnet-KD	Cu_g/ha	***	-59
1987-2020	Holmsvattnet-KD	Nb_mm met		
1987-2020	Holmsvattnet-KD	Pb_g/ha	***	-73
1987-2020	Holmsvattnet-KD	Zn_g/ha	**	-57
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	As_g/ha		
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	Cd_g/ha	*	-39
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	Cu_g/ha		
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	Nb_mm met		
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	Pb_g/ha	**	-52
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	Zn_g/ha		

2.1.2 Försurande och övergödande ämnen

När det gäller svavelnedfallet bör noteras att det i denna rapport alltid anges som sulfatsvavel utan havssaltsbidrag. Detta för att representera det antropogena svavelnedfallet.

2.1.2.1 Månadsvisa resultat

I Figur 4 visas månadsvisa nederbörds-/krondroppsmängder tillsammans med pH och månadsvis atmosfäriskt nedfall på öppet fält och som krondropp av sulfatsvavel, klorid, oorganiskt kväve (nitrat+ammonium) och kalcium för perioden oktober 2019 till och med september 2020.

pH i nederbörden över öppet fält varierade under året mellan 4,8 och 6,0 med högst pH i augusti 2020 följt av juni 2020 och oktober 2019. pH var lägst i november 2019, Figur 4.

Svavelnedfallet (utan havssaltsbidrag) varierade för de olika månaderna under året med 0,02 – 0,15 kg/ha i nederbörden och från 0,04–0,19 kg/ha som totalt svavelnedfall som krondropp. Högst totalt svavelnedfall uppmättes för krondropp i november 2019, följt av juli 2020. Lägst svavelnedfall uppmättes i mars 2020. Det högsta svavelnedfallet med nederbörden kom under juli 2019 och lägst svavelnedfall med nederbörden kom under maj 2020 då nederbördsmängden var som allra lägst, Figur 4.

Det högsta totala kloridnedfallet uppmätt som krondropp förekom under februari 2020 med 0,5 kg/ha och lägst kloridnedfall kom under augusti 2020, med knappt 0,07 kg/ha. Det högsta kloridnedfallet med nederbörden kom under september 2020 med 0,5 kg/ha och lägst kloridnedfall med nederbörden, med 0,02 kg/ha, kom under augusti 2020, Figur 4.

Kväve tas upp direkt av träden vilket syns tydligt i Figur 4 då nedfallet i krondroppet är betydligt lägre än i nederbörden över öppet fält. Högst kvävenedfall i nederbörden var under november 2019 med 0,2 kg/ha och lägst under september 2019 med 0,02 kg/ha, Figur 4. I krondroppet var det oorganiska kvävenedfallet generellt nära 0 under stora delar av året och något högre under juni 2020 och december 2019.

Liksom kväve interagerar baskatjonerna med trädskronorna. I Figur 4 syns att trädskronorna generellt läcker ut kalcium, med högre mängder i krondroppet jämfört med i nederbörden över öppet fält. Högst kalciumnedfall med nederbörden uppmättes under september 2019 med drygt 0,3 kg/ha medan det under mars 2020 nästan inte uppmättes något alls. I krondroppet varierade kalciummängderna mellan 0,04 – 0,4 kg/ha med högst nedfall under juli 2020 och lägst i mars 2020, Figur 4.



Figur 4. Månadsvis atmosfäriskt nedfall över öppet fält och som kronddropp vid Holmsvattnet under oktober 2019 – september 2020. I figuren visas uppmätt nederbördsmängd över öppet fält och kronddroppsmängd som linjer. Dessutom visas (staplar): pH; deposition av: sulfatsvavel utan havssaltsbidrag (SO₄-S_{ex}), klorid (Cl), oorganiskt kväve (Oorg-N) som är summan av nitrat- och ammoniumkväve och kalcium (Ca).

2.1.2.2 Årsvisa resultat

I Figur 5 visas årsvisa nederbörds- och krondroppsmängder samt atmosfäriskt nedfall av vätejoner, sulfatsvavel, oorganiskt kväve, klorid, kalcium, kalium och magnesium med nederbörden över öppet fält och som krondropp under perioden 1986/87 till 2019/20.

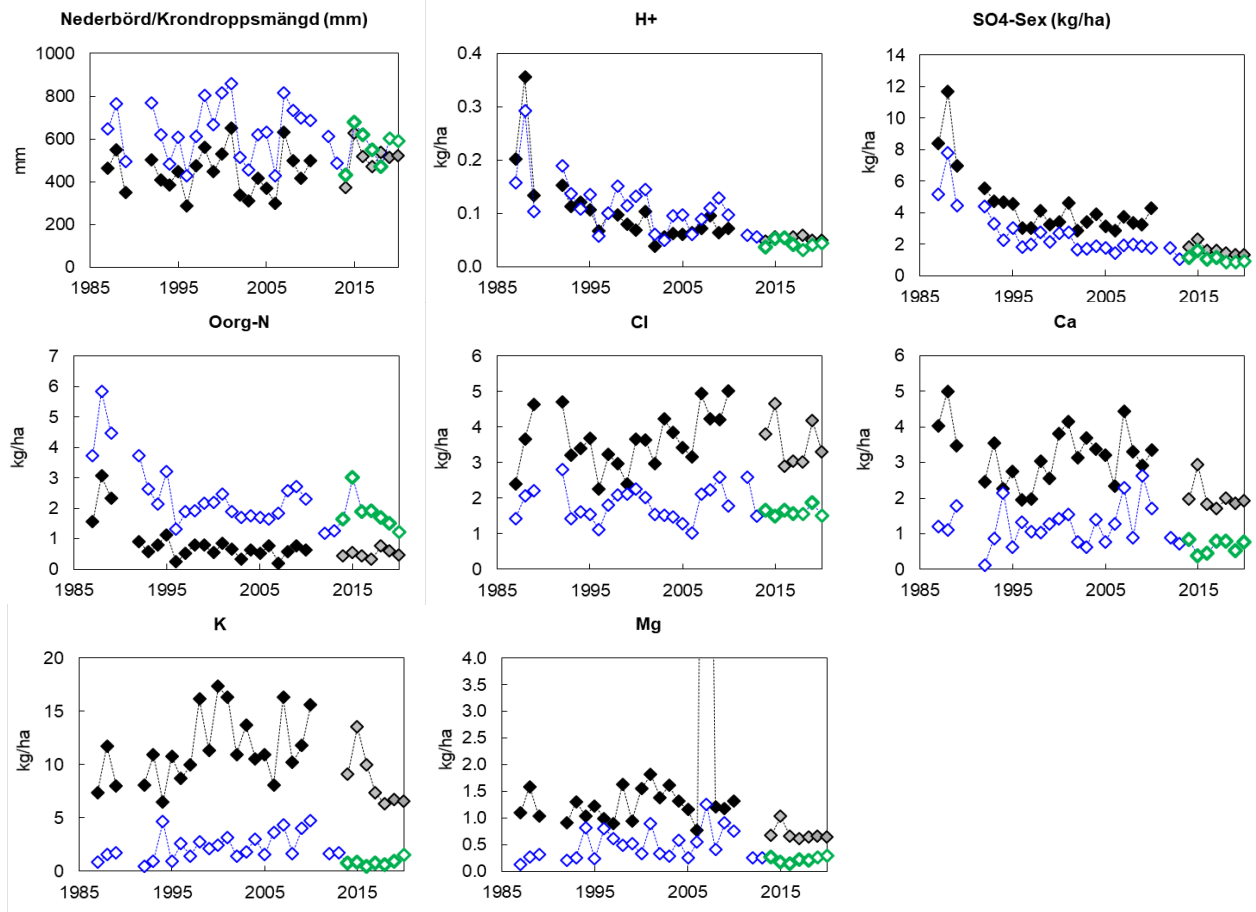
Nederbördsmängden över öppet fält var under det hydrologiska året (oktober – september) 2019/20 något lägre (589 mm) än medelnivån (618 mm) för nederbördsmängden över hela mätperioden, Figur 5.

Det totala svavelnedfallet i krondroppet var på den nya platsen under 2019/20, liksom under närmast föregående år, 1,3 kilo per hektar vilket är det lägsta som uppmätts sedan mätstarten, Figur 5. Även för de tidigare mätningarna vid den nya mätplatsen har svavelnedfallet via krondropp varit mycket lågt (mellan 1,4 och 2,3 kilo per hektar). Också svavelnedfallet med nederbörden under 2019/20 var mycket lågt, 0,9 kg/ha, vilket är det näst lägsta som hittills uppmätts i området. Svavelnedfallet vid Norrlands kustland har genom åren varit relativt högt, i synnerhet vid Holmsvattnet. Liksom i övriga Sverige har svavelbelastningen i området runt Holmsvattnet dock minskat kraftigt sedan slutet av 1980-talet, vilket främst beror på en minskad regional bakgrundsbelastning, men där även lägre svavelutsläpp från Rönnskärsverken kan ha bidragit. Sedan mitten av 1990-talet fram till början av 2010-talet var dock svavelnedfallet i krondroppet relativt konstant medan svavelnedfallet över öppet fält fortsatte att minska, men i en långsammare takt än tidigare, Figur 5. Detta skulle kunna bero på inverkan från lokala utsläpp av svavel. Vid Holmsvattnet är svavelnedfallet över öppet fält lägre jämfört med nedfallet i krondropp, vilket tyder på att torrdepositionen av gasformigt eller partikelbundet svavel har fortsatt stor betydelse. Vid den nya mätplatsen har svavelnedfallet i krondropp varit lägre jämfört med den tidigare ytan.

Det oorganiska kvävenedfallet med nederbörden över öppet fält var under det senaste mätåret 1,2 kg per hektar, fördelat på något mer nitrat, 0,7 kg/ha, jämfört med ammonium, 0,5 kg/ha. För att analysera trender i kvävenedfall brukar vanligtvis nedfall på öppet fält användas, då nedfallet via krondroppet inte korrekt visar det totala nedfallet till skog, eftersom trädskronorna tar upp kväve. Att detta gäller även vid Holmsvattnet syns på att kvävedepositionen är betydligt lägre i krondropp jämfört med öppet fält, Figur 5. Om man använder mätningarna från öppet fält till trendanalys så innebär det att torrdepositionen till skog inte inkluderas. Det finns dock mätningar vid 12 platser i Sverige där man kan uppskatta torrdepositionen av, bland annat, kväve till barrskog. Utifrån dessa mätningar kan man få fram att den totala kvävenedfallet i området runt Holmsvattnet under 2019/20 var strax över 1,6 kilo per hektar vilket är tydligt under den kritiska haltnivån på 5 kg/ha som finns för barrskog i Sverige.

Under 2019/20 var kloridnedfallet i krondroppet 3,3 kg/ha vilket är något lägre än närmast föregående år men högre jämfört med de tre föregående åren. Detta är något lägre än medelvärdet för hela mätperioden sedan 1986/87 på 3,6 kg/ha. Kloridnedfallet varierar generellt relativt mycket mellan åren, beroende på hur mycket havssalt som blåst in över land och deponerats, något som även syns vid Holmsvattnet, Figur 5. Även om havssalt är neutralt kan havssaltsnedfall medföra surstötter i mark- och ytvatten, då framför allt saltets natriumjoner byter plats med vätejoner. Detta leder till att pH tillfälligt sänks i markvattnet och potentiellt även i ytvattnet. Det är därför viktigt att följa tidsutvecklingen för kloriddepositionen som ett mått på havssaltspåverkan.

Utsläpp av baskatjoner kan ha både antropogent och naturligt ursprung. Natrium och magnesium kommer huvudsakligen från havssalt, medan merparten av kalium och kalcium kommer från antropogena aktiviteter. Partiklar innehållande baskatjoner släpps ut i samband med förbränning av kol och ved samt i samband med olika industriella processer. Även "naturliga" emissioner kan orsakas av mänsklig aktivitet, till exempel i samband med förändrad markanvändning. Liksom för kväve finns det betydande interaktioner mellan baskatjoninnehållet i nederbörden och trädskronorna. Både kalcium och kalium läcker till stor utsträckning ut från trädskronorna beroende på en betydande intern-cirkulation inom skogsekosystemen. Man ser därför i Figur 5 att nedfallet av kalcium, kalium och magnesium via krondropp är mycket högre jämfört med nedfallet via nederbörden på öppet fält. För 2006/07 uppmättes mycket höga halter av magnesium i nederbörden. Den beräknade depositionen av magnesium för detta år var 16 kg/ha (visas ej i Figur 5). Anledning till detta höga värde är inte känt, men vissa andra parametrar var även höga under samma år.



Figur 5. Årliga värden (hydrologiskt år) för depositionen via krondropp (fyllda symboler) och över öppet fält (ofyllda symboler) vid Holmsvattnet. Mätningarna på den nya mätplatsen visas med gröna/gråmarkerade symboler. Mätavbrott finns över öppet fält under 2010/11 samt för krondropp även 2011/12 och 2012/13. I figuren visas uppmätt nederbörd över öppet fält samt krondroppsmängder. Deposition på öppet fält (ÖF) och i krondropp (KD) redovisas för: vätejoner (H⁺), sulfatsvavel utan havssaltsbidrag (SO₄-S ex), oorganiskt kväve, kloridjoner (Cl), kalcium (Ca); kalium (K) och magnesium (Mg). Värde för Mg 2006/07 (16 kg per hektar) visas inte i figuren.

2.1.2.2.1 Statistisk analys

Statistisk analys med Mann-Kendall har gjorts för två olika perioder, dels hela tidsperioden 1986/87 till 2019/20 vilket motsvarar en period på 33 år samt dels för den senaste 20-årsperioden (2000/01 till 2019/20). Tidigare har separata statistiska analyser genomförts då skogen avverkades under våren 2011 samt att en ny yta etablerades under oktober 2013. Vår bedömning nu efter ett antal års mätningar är att depositionsdata från den tidigare och den nuvarande mätstationen är jämförbara vilket gör att statistiska trendanalyser för hela mätserien kan genomföras. Signifikans anges i tabellerna i tre olika nivåer; $p < 0,05$ = * signifikans; $p < 0,01$ = ** signifikans; $p < 0,001$ = *** signifikans.

Om man ser på de senaste 20 åren så har det totala nedfallet av försurande ämnen, räknat som vätejoner minskat i nederbörden men inte i krondroppen. Däremot har svavelnedfallet utan havssalt minskat signifikant i både nederbörden över öppet fält samt i krondroppen med mellan 54 och 65 %, Tabell 3. Nedfallet av oorganiskt kväve vid Holmsvattnet har inte minskat alls under de senaste 20 åren vare sig i nederbörden över öppet fält eller i krondroppen, Tabell 3. Dock har nedfallet av nitrat minskat signifikant i nederbörden över öppet fält, Tabell 3. Dessutom har några av baskationerna minskat under den senaste 20-årsperioden, Tabell 3.

Tabell 3. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 2000/01-2019/2020 (20 år) för mätningarna på öppet fält (ÖF) och i krondropp (KD) vid Holmsvattnet. Signifikans anges i tabellen i tre olika nivåer; $p < 0,05 = *$ signifikans; $p < 0,01 = **$ signifikans; $p < 0,001 = *$ signifikans.**

Tidsspänn	Mättyp	Parameter	*, **, ***	Total procentuell förändring över hela perioden (baserat på medelnormaliserad trendlinje)
2001-2020	Holmsvattnet-KD	ca_kgha	**	-51
2000-2019	Holmsvattnet-KD	cl_kgha		
2001-2020	Holmsvattnet-KD	hp_kgha		
2000-2019	Holmsvattnet-KD	k_kgha	**	-42
2001-2020	Holmsvattnet-KD	mg_kgha	***	-41
2000-2019	Holmsvattnet-KD	na_kgha		
2001-2020	Holmsvattnet-KD	nb_mm		
2000-2019	Holmsvattnet-KD	nh4n_kgha		
2001-2020	Holmsvattnet-KD	no3n_kgha		
2000-2019	Holmsvattnet-KD	Oorg-N_kgha		
2001-2020	Holmsvattnet-KD	so4sex_kgha	***	-65
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	ca_kgha		
2000-2019	Holmsvattnet-ÖF	cl_kgha		
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	hp_kgha	**	-65
2000-2019	Holmsvattnet-ÖF	k_kgha	*	-61
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	mg_kgha	*	-54
2000-2019	Holmsvattnet-ÖF	na_kgha	*	-39
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	nb_mm		
2000-2019	Holmsvattnet-ÖF	nh4n_kgha		
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	no3n_kgha	**	-30
2000-2019	Holmsvattnet-ÖF	Oorg-N_kgha		
2001-2020	Holmsvattnet-ÖF	so4sex_kgha	***	-54

Om man istället ser på hela den 33-åriga tidsperioden sammantaget för de båda mätplatserna så har det totala nedfallet av försurande ämnen, räknat som vätejoner, svavelnedfallet utan havssalt samt nedfallet av oorganiskt kväve vid Holmsvattnet minskat signifikant i både nederbörden över öppet fält samt i krondroppet, Tabell 4. Minskningen av vätejoner under de senaste 33 åren har varit cirka 67-78 %, det totala svavelnedfallet, utan havssalt, mätt som krondropp har minskat med 75-79 % och kvävenedfallet med nederbörden har minskat med 53-54 % vid Holmsvattnet. Även kalcium- och magnesiumnedfallet i krondropp har minskat statistiskt signifikant under de senaste 33 åren. Varken nederbördsmängden, krondroppsmängden eller nedfallet av klorid, kalium eller natrium visade någon statistiskt signifikant förändring under de senaste 33 åren, Tabell 4.

Tabell 4. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 1986/87-2019/20 (33 år) för mätningarna på öppet fält (ÖF) och i krondropp (KD) vid Holmsvattnet. Signifikans anges i tabellen i tre olika nivåer; $p < 0,05 = *$ signifikans; $p < 0,01 = **$ signifikans; $p < 0,001 = *$ signifikans.**

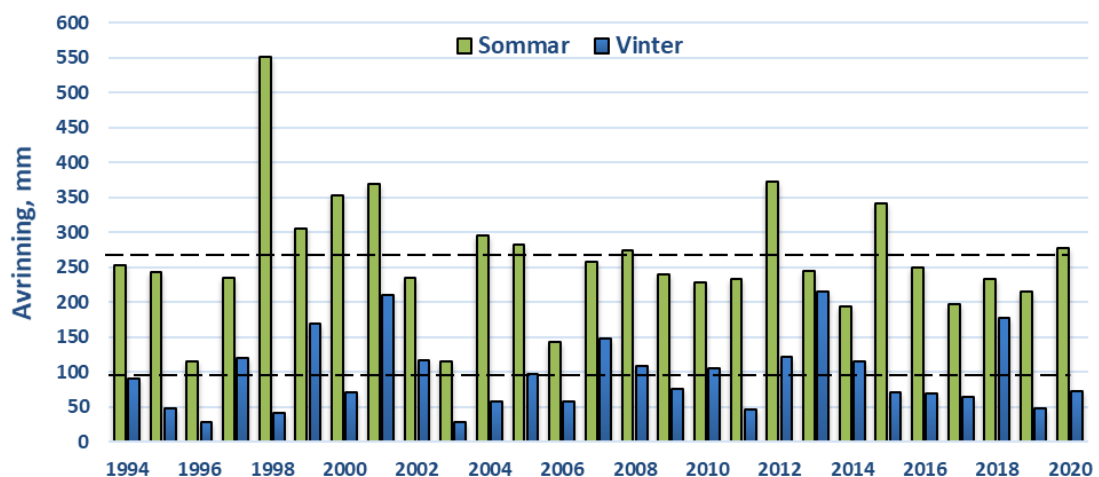
Tidsspänn	Mättyp	Parameter	*, **, ***	Total procentuell förändring över hela perioden (baserat på medelnormaliserad trendlinje)
1987-2020	Holmsvattnet-KD	ca_kgha	*	-37
1987-2020	Holmsvattnet-KD	cl_kgha		
1987-2020	Holmsvattnet-KD	hp_kgha	***	-67
1987-2020	Holmsvattnet-KD	k_kgha		
1987-2020	Holmsvattnet-KD	mg_kgha	*	-27
1987-2020	Holmsvattnet-KD	na_kgha		
1987-2020	Holmsvattnet-KD	nb_mm		
1987-2020	Holmsvattnet-KD	nh4n_kgha	**	-56
1987-2020	Holmsvattnet-KD	no3n_kgha	*	-50
1987-2020	Holmsvattnet-KD	Oorg-N_kgha	**	-54
1987-2020	Holmsvattnet-KD	so4sex_kgha	***	-75
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	ca_kgha		
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	cl_kgha		
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	hp_kgha	***	-78
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	k_kgha		
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	mg_kgha		
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	na_kgha		
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	nb_mm		
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	nh4n_kgha	**	-53
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	no3n_kgha	***	-50
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	Oorg-N_kgha	***	-53
1987-2020	Holmsvattnet-ÖF	so4sex_kgha	***	-79

2.2 Avrinning

2.2.1 Metaller

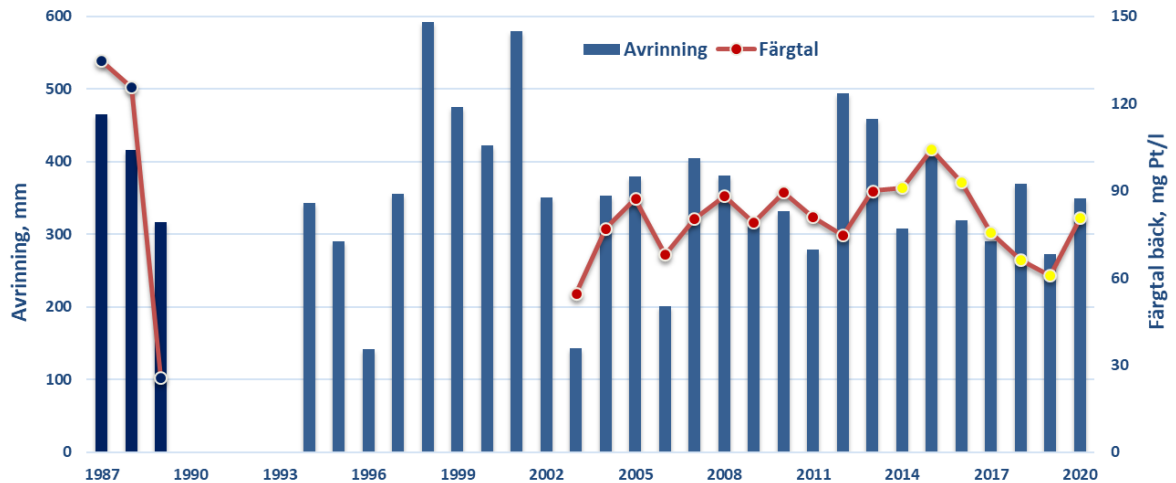
Datakällan för vattenföringsdata som används för att beräkna avrinning av metaller från Holmsvattnet har varierat sedan starten av mätningarna, se historik i Bilaga 1 och Phil Karlsson & Nerentorp, 2020. Sedan 2020 års utredning används vattenföringsdata för Kågeälven (station Kåge2), hämtade från SMHI:s service *Vattenwebb* (<http://vattenwebb.smhi.se/station/>). Vattenföringsdata från Kågeälven används för att skatta avrinningen från det avrinningsområde som utges av Holmsvattnet där bäcken för provtagning av metaller är belägen. Då avrinningsområdet för Kågeälven är större än för Holmsvattnet skalas avrinningsmängderna ned till det avrinningsområdet som Holmsvattnet omfattar. För denna rapport har tidigare rapporterade avrinningsmängder mellan år 1992 och 2020 skattats om utefter data från Kågeälven.

I Figur 6 visas flödesprofilen för Holmsvattnet (skattat från data från Kågeälven) uttryckt i mm nederbörd, från 1994 till 2019/20 där medelflödet under sommarhalvåret (medel 261 mm) är betydligt högre än medelflödet under vinterhalvåret (medel 95 mm). Avrinningsmängden under 2019/20 ökade något jämfört med föregående år (2018/19). Som nämns ovan tas från och med oktober 2013 avrinningsprover i en bäck som tillhör ett annat avrinningsområde i närheten av den tidigare platsen. I följande avrinningsfigurer (Figur 8 & 9) är mätningar gjorda på den nya platsen rödmarkerade.



Figur 6. Fördelning av avrinningsmängder i mm för Holmsvattnet (skattat från data från Kågeälven) mellan sommar- (apr-sep) och vinterhalvåret (okt-mars) för perioden mellan 1994 och 2020. Streckade linjer indikerar sommar- (261 mm) respektive vintermedelvärden (95 mm) för samtliga år.

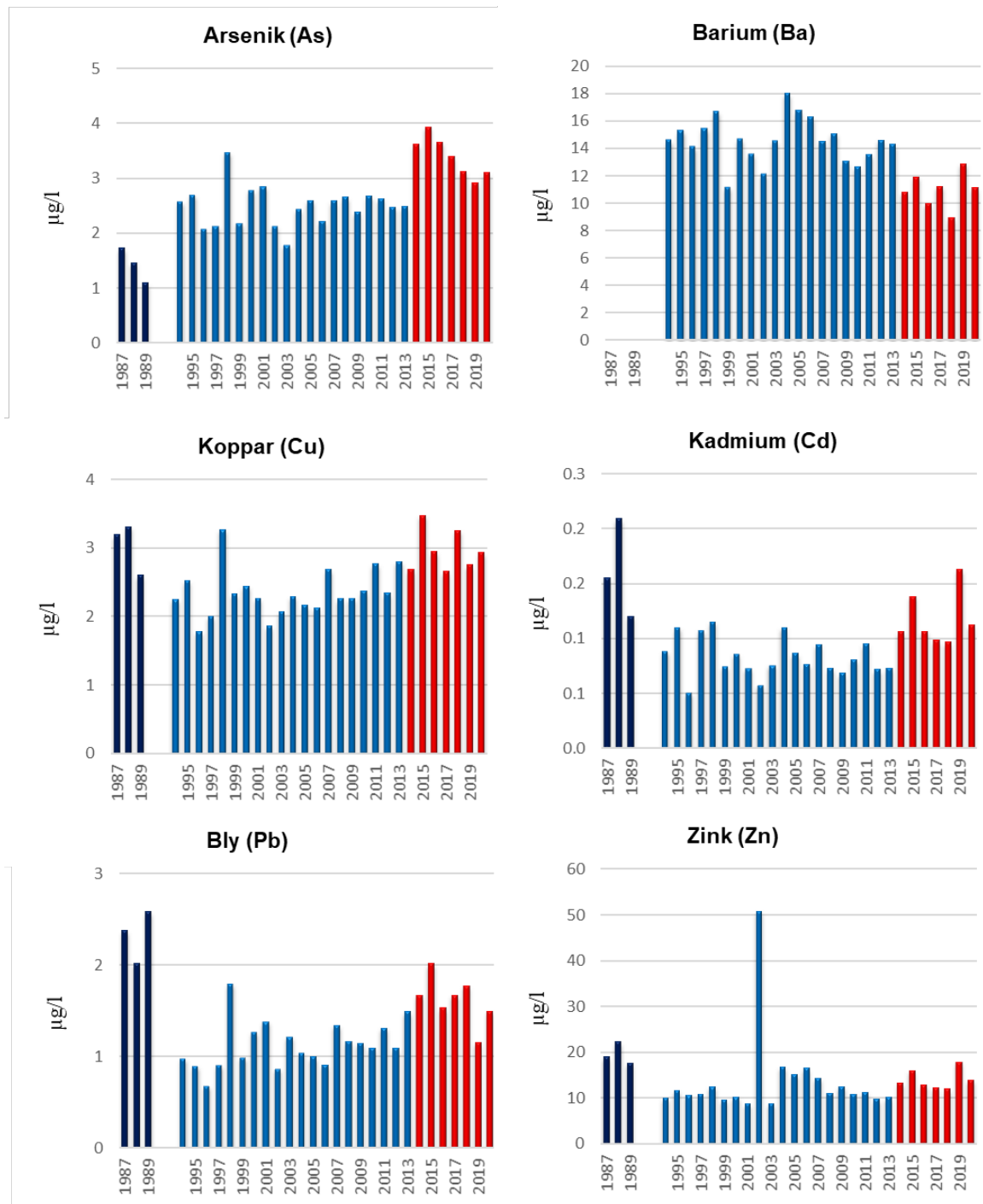
I Figur 7 visas årsvis avrinning samt färgtal för Holmsvattnet (skattat från data från Kågeälven) (1994–2020) och mätdammen (1987-1989). Vattenfärgen är ett grovt mått på hur mycket organiskt material (humus) som transporteras i bäcken. Hög avrinning kan medföra att humus lakas ut och färgtalet ökar. Höga färgtal innebär också större läckage av metaller, eftersom dessa i stor utsträckning är bundna till humus. Av Figur 7 framgår att det finns en viss korrelation mellan avrinning och färgtal och ökningen i vattenflöde från hydrologiska året 2018/19 till 2019/20 följs av ett ökat färgtal.



Figur 7. Årlig (hydrologiska år) avrinningsmängd (staplar) i mm/år och medelvattenfärg (fyllda cirklar förbundna med linje) angivet som mg Pt/l i bäcken vid Holmsvattnet t.o.m. 2019/20, skattat utifrån avrinningsdata från Kågeälven. Mörkblå staplar och cirklar representerar mätningar i mätdammen i slutet av 1980-talet. Mätpunkter för provtagningen av färgtal i den nya bäcken är gulmarkerade.

Metallhalter i bäckvatten i Holmsvattnet visas för metallerna arsenik, barium, koppar, kadmium, bly och zink i Figur 8. Överlag så har variationen i metallhalter mellan enskilda år varit relativt liten sedan början av 1990-talet fram till nu, med undantag för enstaka år och metaller. Metallhalterna under de sju senaste åren, det vill säga i den nya mätbäcken (röda staplar i Figur 8), indikerar dock något förhöjda halter av arsenik, kadmium, koppar, bly och zink i jämförelse med den tidigare mätplatsen.

För flera metaller kan man se att halten och färgtal (Figur 7) följs åt relativt bra och det senaste årets mätningar (2019/20) visar både förhöjt mätt färgtal och förhöjda metallhalter. Undantag för förgående året 2018/19 som visade ovanligt lågt färgtal, men höga halter av barium, kadmium och zink. År 2019/20 så sjönk halterna av dessa metaller ner till tidigare års nivåer. För arsenik, koppar och bly ökade halterna från 2018/19 till 2019/20, vilket överensstämmer med den ökade metalldepositionen över öppet fält och i krondropp (Figur 3).

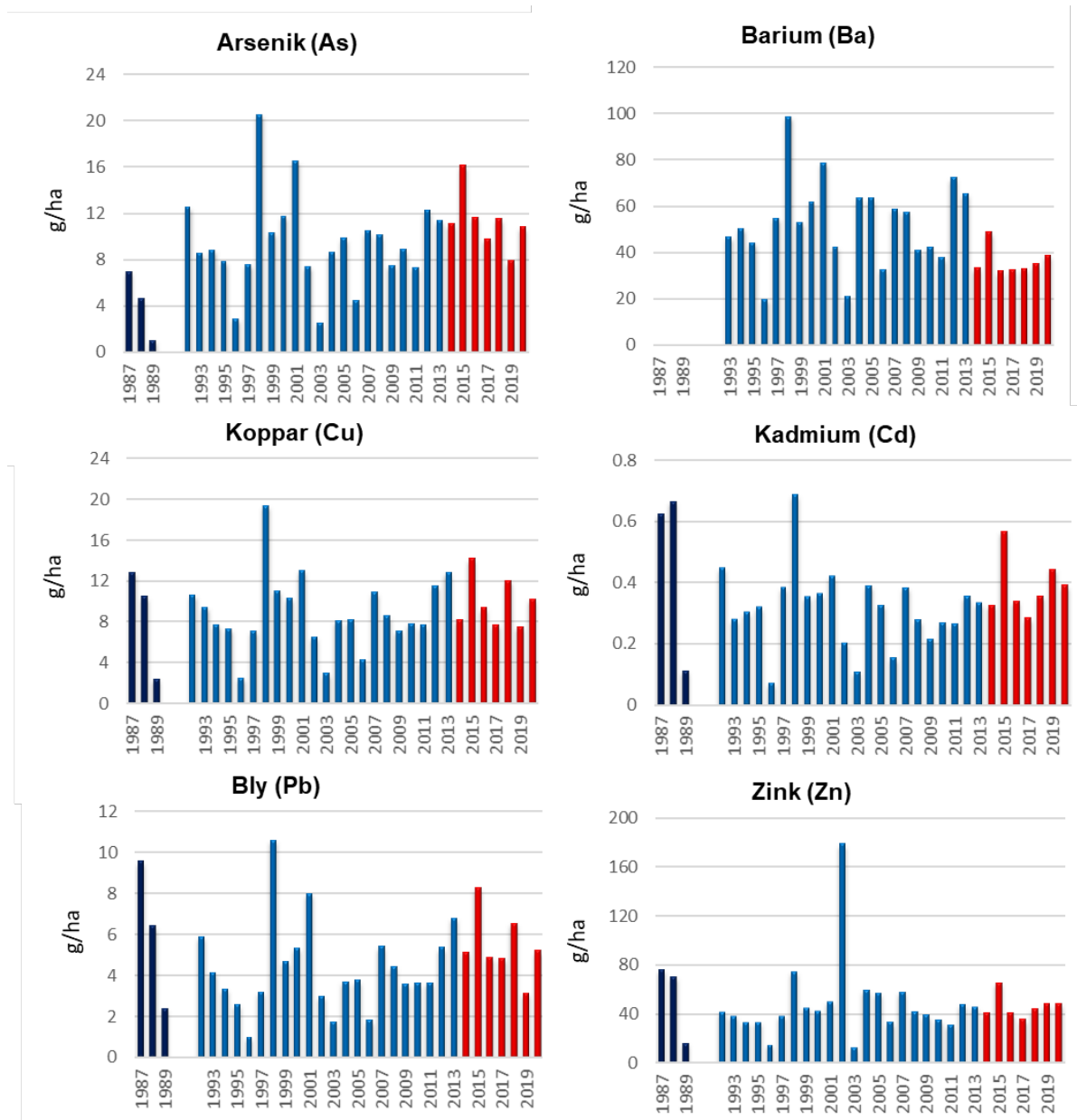


Figur 8. Volymvägda årsmedelhalter (µg/liter) av arsenik, barium, koppar, kadmium, bly och zink i avrinning från området runt Holmsvattnet, sydväst om Rönnskärsverken, för de hydrologiska åren 1986/87 t.o.m. 2019/20. Mörkblå staplar representerar mätningar i mätdammen i slutet av 1980-talet. Blåa staplar indikerar mätningar i en tidigare bäck vid Holmsvattnet och röda staplar indikerar att mätningarna härrör från det nya avrinningsområdet i nya mätbäcken, se Figur 1.

Transport av arsenik, barium, koppar, kadmium, bly och zink via avrinning vid området kring Holmsvattnet visas i Figur 9, uträknat med nedskalade vattenföringsdata från Kågeälven (1992-2020).

Flödet av metaller under de sju senaste hydrologiska åren i den nya mätbäcken är jämförbara med flödena vid det tidigare avrinningsområdet. Variationen i flöde på den nya mätstationen (röda staplar i Figur 9), med ett förhöjt värde 2014/15, uppvisar ett liknande mönster som den totala avrinningen som visas i Figur 7, vilket beror på att vattenföringsdata används för beräkning av metallflödena.

Figur 9 visar att en minskning av metalltransport mellan 2019/20 och 2018/19 endast observerades för kadmium. För övriga metaller under samma mätperiod har transporten legat på samma nivå eller ökat.



Figur 9. Transport (g/ha) av arsenik, barium, koppar, kadmium, bly och zink via avrinning från området runt Holmsvattnet (nedskalat från avrinningsdata för Kägeälven 1992-2020 och faktiska mätningar i mätdammen 1987-1989) sydväst om Rönnskärsverken för de hydrologiska åren 1986/87 t.o.m. 2019/20. Mörkblå staplar representerar mätningar i mätdammen i slutet av 1980-talet. Blå staplar indikerar mätningar i en tidigare bäck vid Holmsvattnet och röda staplar indikerar att mätningarna härrör från det nya avrinningsområdet i den nya mätbäcken.

2.3 Markvattenkemin vid Holmsvattnet

Markvattenkemin i skogen speglar markens egenskaper. Markvattenkemin kan variera mellan ytor på relativt korta geografiska avstånd. Det är orsaken till att man alltid gör trendanalyser separat för enskilda mätplatser. Vid den nya mätplatsen har nu sju mätningar genomförts av markvatten, vilket gör att man börjar kunna jämföra de två mätplatserna. En statistisk analys med Seasonal-Kendall har genomförts för markvattenmätningarna vid den gamla mätplatsen, under perioden 1998–2010, och den enda statistiskt säkerställda förändringen som erhållits är en ökning av nitrathalten i markvattnet, se Figur 10.

Två av de mått som används för försurningsbedömningar är pH och den syraneutraliserande förmågan, ANC ("Acid Neutralizing Capacity"). För pH finns gränser i bedömningsgrunder för markförsurning i skogsmark, där $\text{pH} < 4,4$ bedöms innebära hög surhet, pH mellan 4,4 och 5,5 måttlig surhet och pH över 5,5 låg surhet. ANC i avrinnande vatten bör vara positivt så att det finns en buffringskapacitet i vattnet. Markvattenkemin vid den tidigare provytan i Holmsvattnet visade att pH främst varierat mellan 5–5,5, med några få högre värden vid tre tillfällen, Figur 10, vilket innebär måttlig surhet. pH vid den nya mätplatsen har hittills varierat mellan 5 – 6,3, med pH 5 vid ett mättillfälle under våren 2020 och med pH 6,3 vid det sista mättillfället under 2018 då provmängden var mycket låg vilket kan ha påverkat pH-värdet. Under 2020 varierade pH-värdet relativt kratigt med ett pH på 5 under våren och ett pH på 5,9 på hösten.

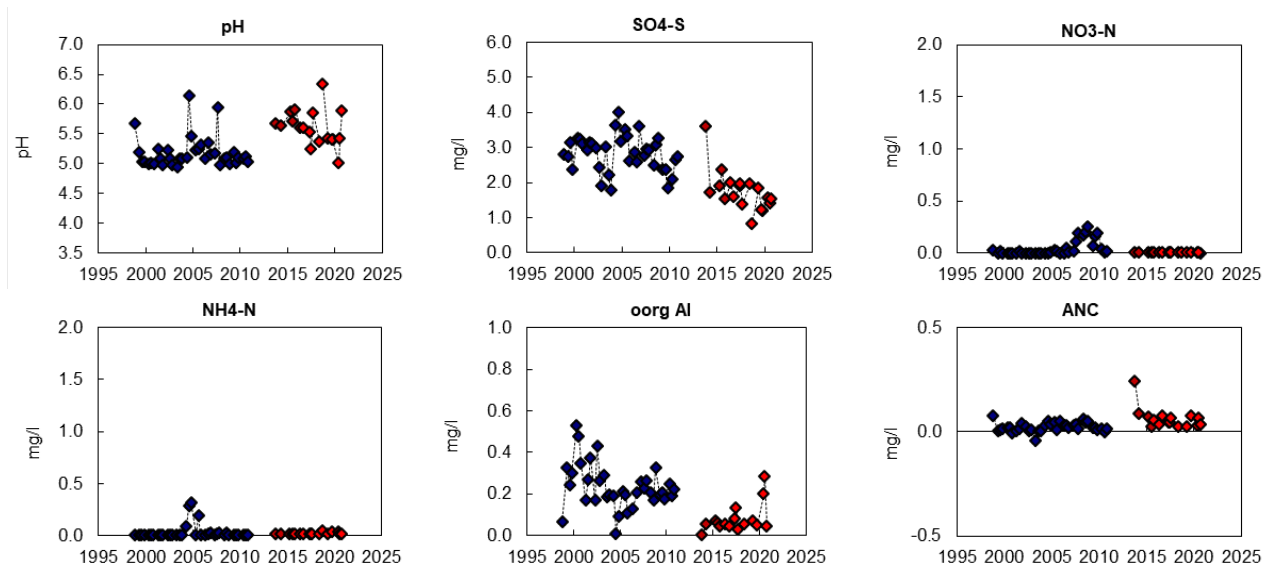
Halterna av sulfatsvavel i markvattnet vid den gamla ytan i Holmsvattnet har i genomsnitt varierat mellan 1,8 – 4,0 mg/l, Figur 10, och har, till skillnad från många andra krondroppsytor i norra Sverige, inte minskat statistiskt signifikant. Vid den nya mätplatsen har halten sulfatsvavel varierat på en något lägre nivå, mellan 0,8 – 3,6 mg/l (0,8 - 2,3 mg/l, om man undantar det första mätvärdet som kan vara påverkat av etableringen av utrustningen). Den hittills lägsta svavelhalten i markvattnet uppmättes vid sista mättillfället under 2018 då provmängden var mycket låg vilket kan ha påverkat halten. Under 2020 varierade sulfathalten i markvattnet mellan 1,4 och 1,5 mg/l.

Vid sista mätningen under 2019 uppmättes mycket låga halter av nitratkväve i markvattnet. I övrigt har inget nitratkväve syns i markvattnet vid den nya platsen. Inte heller under 2020 uppmättes några nitrathalter i markvattnet, Figur 10. Även halten ammoniumkväve i markvattnet har varit mycket lågt. Att det inte finns något reellt kväveläckage tyder på en kvävedynamik i området som är typisk för en kvävebegränsad skog, d.v.s. att det finns ett upptag i både träd och vegetation av det kväve som finns i marken.

Vid den tidigare mätplatsen steg kvävehalterna i marken i början 2007 och förhöjda halter av nitrat uppmättes, se Figur 10. Ökningen av nitrat hörde sannolikt samman med avverkningar 2002, stormen i november 2006 och den påföljande uppröjningen av vindfällan, vilket gav störningar i skogsmarken. Ökning av nitrathalter i markvattnet, till följd av denna typ av störningar, föregås ofta av en ökning av ammoniumhalterna vilket tydligt syns i Figur 10. Att inte allt frigjort ammoniumkväve nitrifierades i början av perioden kan ha berott på att populationen nitrifierare var för liten. När höga halter nitratkväve förekommer i markvattnet indikerar detta att tillgängligt kväve inte utnyttjas till fullo av vegetationen och att en utlakning kan ske till grundvatten och vattendrag.

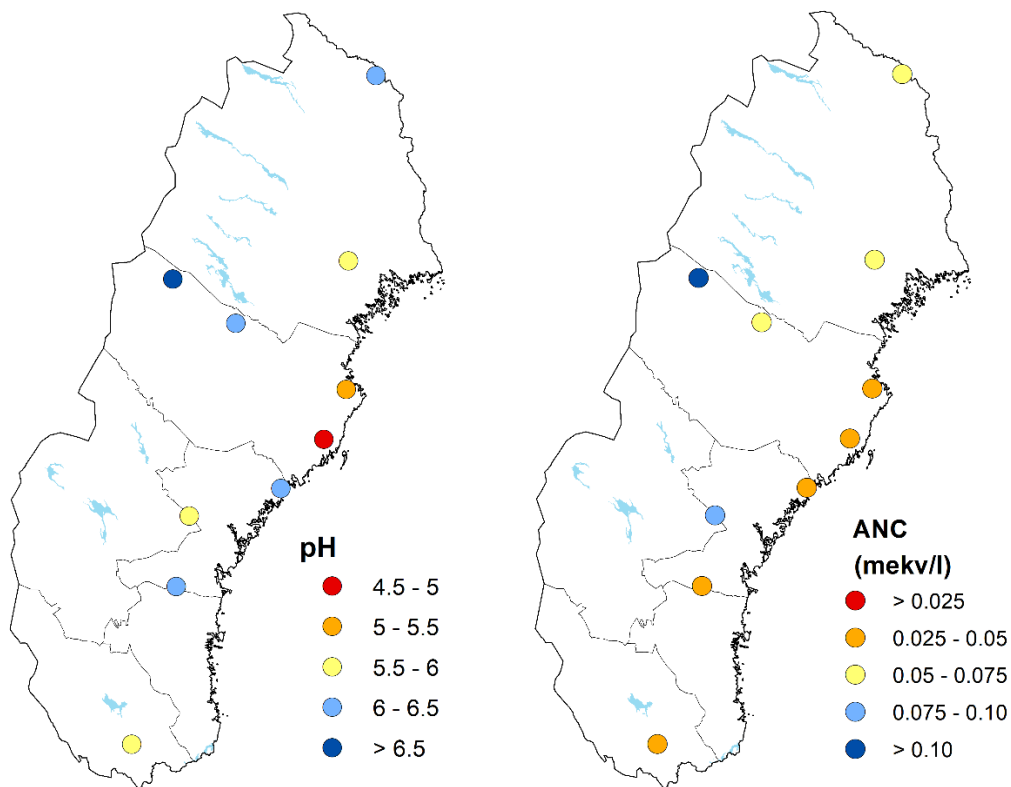
Vid den tidigare mätstationen vid Holmsvattnet har halterna av oorganiskt aluminium varit, för norrländska förhållanden, relativt höga, och varierat mellan 0,1 – 0,5 mg/l om man undantar tre mättillfällen med lägre halter, Figur 10. Vid den nuvarande mätstationen har halterna av oorganiskt aluminium varit betydligt lägre i jämförelse med den tidigare mätstationen förutom vid senaste årets mätningar då halter av oorganiskt aluminium var upp mot 0,28 mg/l. Halterna vid den tidigare platsen varierade runt 0,2 mg/l under de senare åren innan flytten, medan mätningarna utförda under 2014–2019 visade på betydligt lägre halter, mellan 0,02 och 0,13 mg/l (om man undantar det första mätvärdet som kan vara påverkat av etableringen av utrustningen), Figur 10. Under 2020 varierade halterna mellan 0,04 och 0,28 mg/l. Orsaken till de högre halterna av oorganiskt aluminium under 2020 är ännu oklart.

ANC har vid den gamla mätplatsen varierat mellan -0,04 och 0,08. Vid den nya mätplatsen har ANC varit något högre, och varierat mellan 0,02 och 0,09, om man undantar det första mätvärdet som kan vara påverkat av etableringen av utrustningen. Som nämnts ovan bör ANC vara positivt så att det finns en buffringskapacitet i vattnet, helst skall det vara klart positivt. Under 2020 varierade ANC mellan 0,03 och 0,06.



Figur 10. Markvattenkemi vid Holmsvattnet mellan 1998–2020. Värden anges för pH, sulfatsvavel (SO₄-S), nitratkväve (NO₃-N), ammoniumkväve (NH₄-N), oorganiskt aluminium (oorg Al) samt syraneutraliserande förmåga (ANC). Trendanalys har genomförts med hjälp av Seasonal-Kendall (1998–2010) och endast nitrat visade en signifikant ökning. Trendanalys har även genomförts med hjälp av Seasonal-Kendall för perioden 2013-2020. Analysen visade att oorganiskt aluminium har ökat i övrigt fanns inga signifikanta förändringar för ovanstående ämnen.

Om man jämför med övriga mätplatser inom Krondroppsnätet i norra Sverige syns det att pH i markvattnet vid Holmsvattnet tillsammans med markvattnet i Bäcksjö är lägre, Figur 11. Vid Holmsvattnet är det dock inte lika surt som tidigare. Bäcksjö och Holmsvattnet har under lång tid utmärkt sig som ytor med lägre pH, vilket kan förklaras av en kombination av högre svavel-nedfall längs norrlandskusten än längre inåt landet, och jordar med låg motståndskraft mot försurning. Att kustområdet är mer påverkat jämfört med inlandet, på samma breddgrad eller norröver, syns även på ANC som är lägre längs kusterna, Figur 11.



Figur 11. pH och syraneutraliserande förmåga (ANC) i markvattnet vid Krondroppsnätets mätplatser i norra Sverige. Medianvärden för 2017–2019.

För jämförelser av krondroppsmätningarna används de två närmast lokaliserade kustlokaler Bäcksjö som ligger i Västerbottens län och Lakamark samt Storulvsjön som ligger i Västernorrlands län. När det gäller mätningar över öppet fält används de som ligger närmast; Bäcksjö (mätningarna avslutades 2000) samt Lakamark (mätningarna avslutades 2000), men även från de närmaste lokalerna där mätningarna fortfarande fortgår; Högrännan i Västerbottens län samt Storulvsjön. Gällande de pågående mätningarna på öppet fält är Högrännan placerad mer i Norrlands inland, som generellt har lägre nedfall jämfört med kustområdena, vilket bör tas i beaktande. Storulvsjön ligger längre söderut en bit in från kusten och har mer inlandslika förhållanden. Mätningarna på öppet fält används främst som jämförelse för analyserna av de ämnen som interagerar med trädskronorna, t.ex. kväve och baskatjoner där det är svårare att använda krondroppsmätningarna rakt av på grund av träden tar upp kväve.

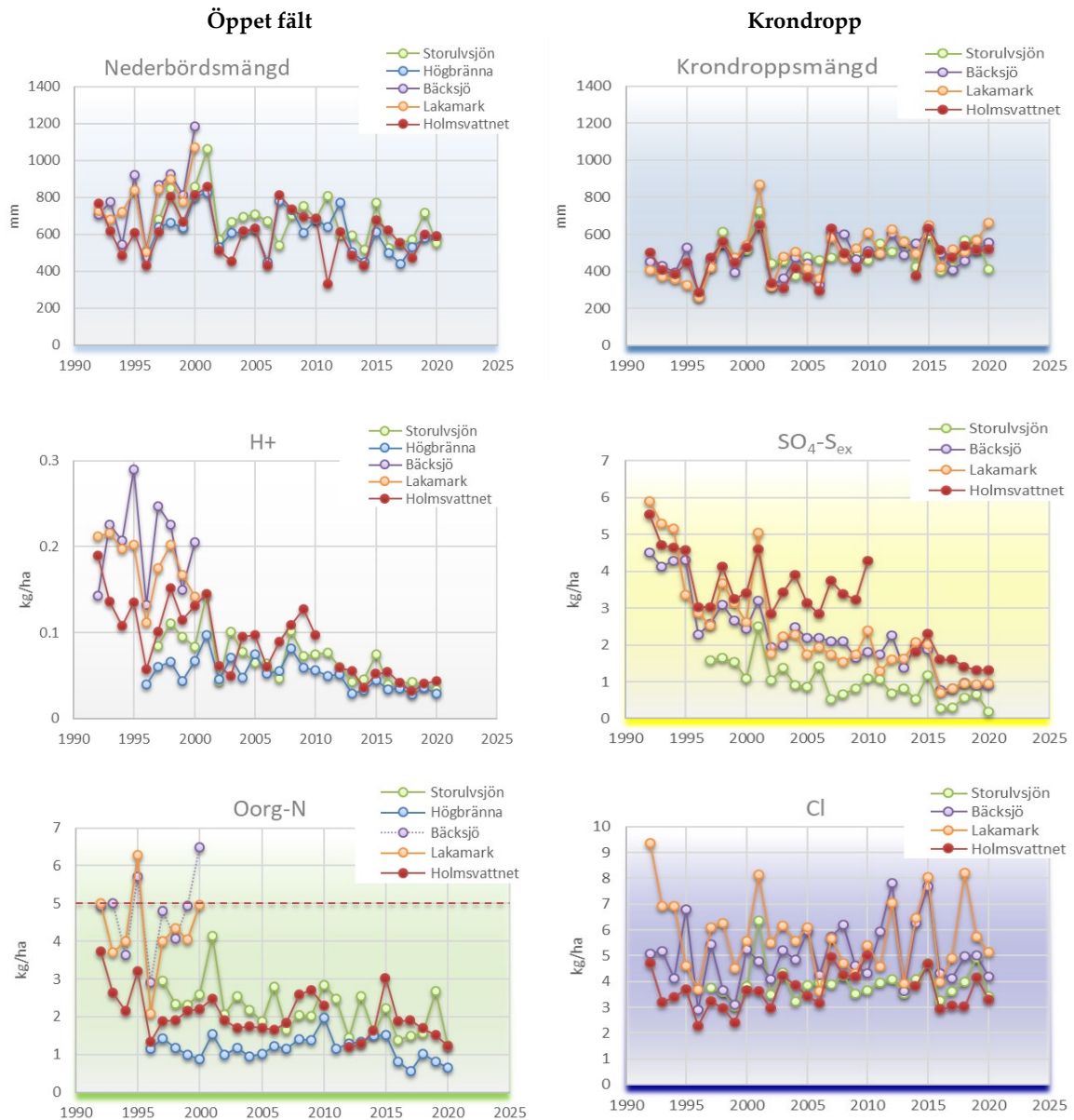
I Figur 14 visas jämförelser dels vad gäller mätningarna över öppet fält och dels i krondropp. När det gäller nederbörden över öppet fält visas förutom nederbördsmängden även det totala nedfallet av försurande ämnen, räknat som vätejoner samt nedfallet av oorganiskt kväve. Avseende krondroppet visas förutom krondroppsmängden även nedfallet av svavel (utan havssalt) samt kloridnedfallet.

Både nederbördsmängderna över öppet fält och krondroppsmängderna vid Holmsvattnet har genom åren varit på liknande nivå som övriga lokalers nederbörds-/krondroppsmängder, Figur 14. En viss årsvariation mellan lokalerna förekommer dock. Variationen i nedfall av vätejoner med nederbörden över öppet fält har genom åren varit stor vid de olika mätplatserna, Figur 14. Under senare tid har dock skillnaderna minskat och under de senaste nio åren har nedfallet av försurande ämnen som vätejoner varit relativt lika. I figuren ser man dock att för 2029/20 var nedfallet av vätejoner med nederbörden högst vid Holmsvattnet.

Det totala svavelnedfallet utan havssaltsbidrag, mätt som krondropp, har under 2000-talet varit betydligt högre vid Holmsvattnet jämfört med de andra två kustlokalerna samt mycket högre jämfört med Storulvsjön i södra Västernorrland (Figur 14). Den högre depositionen vid Holmsvattnet orsakas troligen av svavelemissioner från Rönnskärsverken framförallt på grund av att torrdepositionen av gasformigt eller partikelbundet svavel har fortsatt betydelse. Under de två första åren sedan flytten till den nya mätplatsen var nedfallet av svavel, vid Holmsvattnet, på en liknande nivå som vid Bäcksjö och Lakamark. Under 2015/16 och 2016/17 var dock återigen svavelnedfallet ungefär dubbelt så högt vid Holmsvattnet (1,6 kg/ha båda åren) jämfört med de båda andra kustnära mätplatserna Bäcksjö och Lakamark (cirka 0,7 – 0,8 kg/ha båda åren). Under 2017/18, 2018/19 och även 2019/20 var svavelnedfallet vid Holmsvattnet fortsatt betydligt högre jämfört med nedfallet vid Bäcksjö och Lakamark, cirka 40-45 % högre.

Nedfallet med nederbörden av oorganiskt kväve var 2019/20 lägst vid Högrännan (0,7 kg/ha) följt av Holmsvattnet och Storulvsjön (1,2 kg/ha vardera), Figur 14. Till skillnad från svavelnedfallet som ökade något under det senaste året så minskade det oorganiska kvävenedfallet via nederbörden vid Holmsvattnet under 2019/20. Som tidigare nämnts inbegriper inte nederbördsmätningarna torrdeposition av kväve.

Det totala kloridnedfallet i krondroppet under 2019/20 vid Holmsvattnet var 3,3 kg/ha vilket var lägre jämfört med kloridnedfallet vid Bäcksjö samt vid Lakamark men på samma nivå som vid Storulvsjön, Figur 14. Kloridnedfallet varierar ofta kraftigt mellan åren och beror främst på inverkan av havssalt. Genom åren har kloridnedfallet ofta varit mycket högre vid främst Bäcksjö och Lakamark jämfört med vid Holmsvattnet, Figur 14.



Figur 14. Årliga värden (hydrologiskt år) för depositionen som kronddropp vid Holmsvattnet, Bäcksjö, Lakamark och Storulvsjön och över öppet fält vid Holmsvattnet, Högrännå, Storulvsjön, Bäcksjö och Lakamark. I figuren visas uppmätt nederbörd, kronddroppsmängd, våtdeposition via öppet fält för: vätejoner (H⁺) och oorganiskt kväve (Oorg-N) (rött streck representerar kritisk belastningsgräns) samt totaldepositionen via kronddropp för sulfatsvavel utan havssaltsbidrag (SO₄-S_{ex}) och klorid (Cl). Mätningar i öppet fält och i kronddropp vid Holmsvattnet flyttades i oktober 2013 till en ny plats.

2.4.1 Statistisk analys

Statistisk analys med Mann-Kendall har gjorts för tidsperioden 1996/97 till 2019/20 (24 år) då det finns data under samma tidsperiod. Signifikans anges i tabellerna i tre olika nivåer; $p < 0,05$ = * signifikans; $p < 0,01$ = ** signifikans; $p < 0,001$ = *** signifikans.

Om man ser på hela den 24-åriga tidsperioden så minskade det totala nedfallet av svavel utan havssalt, via kronddropp, vid samtliga fyra jämförande mätplatser, Holmsvattnet, Lakamark, Bäcksjö och Storulvsjön, med cirka 60 till 74 %, se Tabell 5. Varken kronddroppsmängden eller kloridnedfallet visade någon statistiskt säkerställt förändring i kronddroppet under de senaste 24 åren vid någon av mätplatserna, Tabell 5.

Tabell 5. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 1996/97–2019/20 (24 år) för mätningarna i krondropp (KD). Signifikans anges i tabellen i tre olika nivåer; $p < 0,05 = *$ signifikans; $p < 0,01 = **$ signifikans; $p < 0,001 = *$ signifikans.**

Tidsperiod	Grupp	Parameter	*, **, ***	Total procentuell förändring över hela perioden (baserat på medelnormaliserad trendlinje)
1997-2020	Bäcksjö KD	nb_mm		
1997-2020	Holmsvattnet KD	nb_mm		
1997-2020	Lakamark-KD	nb_mm		
1997-2020	Storulvsjön-KD	nb_mm		
1997-2020	Bäcksjö KD	cl_kgha		
1997-2020	Holmsvattnet KD	cl_kgha		
1997-2020	Lakamark-KD	cl_kgha		
1997-2020	Storulvsjön-KD	cl_kgha		
1997-2020	Bäcksjö KD	so4sex_kgha	***	-67
1997-2020	Holmsvattnet KD	so4sex_kgha	**	-60
1997-2020	Lakamark-KD	so4sex_kgha	***	-66
1997-2020	Storulvsjön-KD	so4sex_kgha	***	-74

Om man ser på 24-årsperioden när det gäller mätningarna på öppet fält och nedfallet i nederbörden så har det totala nedfallet av försurande ämnen, räknat som vätejoner minskat signifikant vid de tre mätplatserna, Holmsvattnet, Högbränna och Storulvsjön, med cirka 55 till 73 %, Tabell 6. Även nedfallet av oorganiskt kväve med nederbörden har minskat under de senaste 24 åren vid Storulvsjön med 40 % och nederbördsmängden vid Högbränna har minskat statistiskt säkerställt med 24 %, Tabell 6.

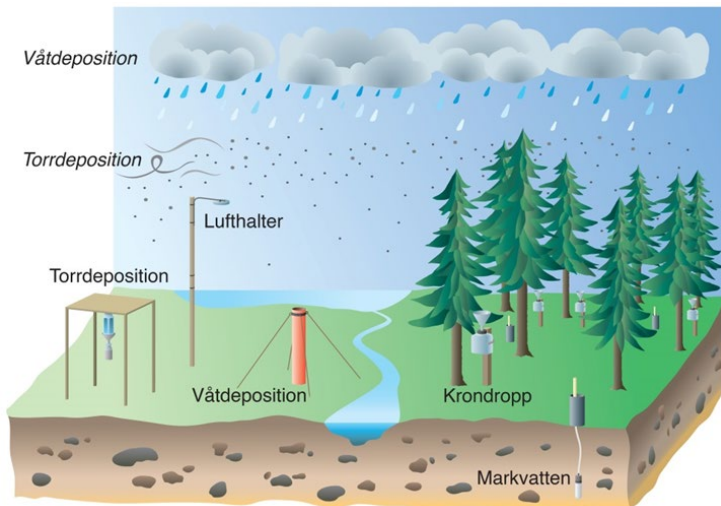
Tabell 6. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 1996/97–2019/20 (24 år) för mätningarna på öppet fält (ÖF). Signifikans anges i tabellen i tre olika nivåer; $p < 0,05 = *$ signifikans; $p < 0,01 = **$ signifikans; $p < 0,001 = *$ signifikans.**

Tidsperiod	Grupp	Parameter	*, **, ***	Total procentuell förändring över hela perioden (baserat på medelnormaliserad trendlinje)
1997-2020	Holmsvattnet-ÖF	nb_mm		
1997-2020	Högbränna-ÖF	nb_mm	*	-24
1997-2020	Storulvsjön-ÖF	nb_mm		
1997-2020	Holmsvattnet-ÖF	hp_kgha	***	-73
1997-2020	Högbränna-ÖF	hp_kgha	**	-55
1997-2020	Storulvsjön-ÖF	hp_kgha	***	-60
1997-2020	Holmsvattnet-ÖF	Oorg-N_kgha		
1997-2020	Högbränna-ÖF	Oorg-N_kgha		
1997-2020	Storulvsjön-ÖF	Oorg-N_kgha	*	-40

3 Metoder för provtagning, analys samt databearbetning

3.1 Deposition

Deposition av luftföroreningar mäts månadsvis, dels i nederbörd över öppet fält och dels i krondropp inne i skogen under trädskronorna (Figur 15). Mätningarna över öppet fält speglar huvudsakligen våtdeposition, det vill säga de luftföroreningarna som med hjälp av nederbörd tvättas ur atmosfären. Krondroppsmätningarna speglar utöver våtdepositionen även torrdepositionen, det vill säga även de luftföroreningar som transporteras med vinden och fastnar i trädskronorna och sköljs ner med nederbörden. För vissa ämnen, exempelvis kväve och baskatjoner, finns dock en betydande interncirkulation i trädskronorna. För att beräkna totaldeposition av dessa ämnen används mätningar med strängprovtagare. Årsdepositionen och volymvägda årsmedelkoncentrationer beräknas för hydrologiska år (oktober – september).



Figur 15. Principskiss för mätningarna inom Kronddropsnätet, där mätningarna vid Holmsvattnet även ingår. Nedfallet till öppet fältytan består av våtdeposition medan nedfallet till kronddropsytan består av våt- och torrdeposition. Vissa ämnen samverkar med trädskronorna, och därför används även strängprovtagare för att kunna bestämma torrdepositionen av dessa ämnen. Markvattnet provtas på 50 cm djup. Illustration: Bo Reinerdahl.

Kronddropsprovtagningen i Holmsvattnet sker sedan oktober 2013 i en ny skogsyta (30 x 30 m). Provytan domineras av gran med enstaka tallar och någon björk. Fältskiktet består huvudsakligen av blåbär, lingon, ekorrhör samt enstaka gräs samt mossor.

3.1.1 Insamling av kronddropp för metallanalyser

Insamling av kronddropp för metallanalys sker med hjälp av en likartad utrustning som för kronddropsmätningarna, beskrivna ovan. Blyfri glasull stoppas i trattspetsarnas övre del. De exponerade PE-dunkarna/hinkarna skickas med allt insamlat vatten till IVL:s laboratorium. Proverna volymbestäms och fixeras med koncentrerad salpetersyra (suprapur). Proverna lagras i minst två veckor för att eventuella metaller som adsorberats på kärnväggarna skall frigöras. Kronddropsinsamlarna (10 stycken) hålls sedan ihop och ett delprov tas ut för analys.

3.1.2 Insamling av kronddropp för analys av försurande och övergödande ämnen

Under sommarhalvåret används totalt tio provtagare för insamling av kronddropp. Provtagarna har trattar (Ø 155 mm) som är monterade på 2-liters dunkar, mörklagda med aluminiumfolie. Dunk och tratt, båda av polyeten (PE), är placerade på en stolpe ca 100 cm ovanför marken. Under vinterhalvåret ersätts trattarna med 5-liters PE-plasthinkar (Ø 214 mm) med en plastpåse. Även plasthinkarna är monterade på stolpar. Samtliga insamlare töms en gång per månad. De tio kronddropsinsamlarna hålls ihop i fält, eller efter upptining inomhus. Volymen bestäms och ett mindre delprov tas ut för analys.

3.1.3 Insamling av nederbörd över öppet fält för metallanalyser

Insamling av nederbördsprover för metallanalys sker med hjälp av PE-tratt med en diameter på 155 mm, placerad på en tvålitersdunk. Blyfri glasull stoppas i trattspetsarnas övre del. Vintertid används en plasthink av PE (Ø 214 mm) med två plastpåsar för insamling av nederbörden. Insamling av prov sker en gång per månad. Den totala volymen bestäms efter insamling i fält eller efter eventuell upptining inomhus. Av provet tas ett mindre delprov för analys. Provet konserveras med koncentrerad salpetersyra (suprapur).

3.1.4 Insamling av nederbörd över öppet fält för analys av försurande och övergödande ämnen

Från och med etableringen av den nya mätstationen 2013 mäts och provtas nederbörd på öppet fält för analys av bl.a. försurande och övergödande ämnen med en nyutvecklad provtagare (WoF-provtagare). Utrustningen består av ett rör (Ø 178 mm) med ett nät (skräpskydd under sommarhalvåret) och en plastsäck inuti röret. Plastsäcken sätts fast med hjälp av ett spännband samt en "krona" som sätts överst. Röret står på en platta under mark samt är fixerad med hjälp av tre reglerbara vajrar. Under vintern insamlas nederbördsprover med samma utrustning som under sommaren, undantaget nätet, som då inte behövs. Samtliga insamlare töms en gång per månad. Den totala volymen bestäms efter insamling i fält eller efter eventuell upptining inomhus.

3.2 Avrinningsvatten, hydrologi

Avrinningsvatten provtas en gång per månad i huvudfåran av bäcken öster om sjön Holmsvattnet (Figur 1). Prover tas i en syradiskad flaska som konserveras med salpetersyra (suprapur) direkt vid ankomst till lab.

Hydrologiska data från Storbäcken användes t.o.m. till 2017/18. Från och med 2018/19 används hydrologiska data från Kågeälven (avrinning per dygn och ha) vid beräkning av månatliga vattentransporter ut från avrinningsområdet vid Holmsvattnet för hela tidsserien. Medelavrinningen mellan Storbäcken och Kågeälven skiljer sig något, men fördelningen under året är relativt lika. Vid beräkningen av arealförluster (transporter ut) har dagliga halter interpolerats fram. Tillsammans med uppmätta dagliga flöden har mängder transporterade ämnen räknats fram. Dygnsvärden för mängderna har sedan summerats för månader och hela det hydrologiska året. Nederbörds mängderna som redovisas vad gäller avrinningen är hämtade från IVL:s depositions mätningar över öppet fält.

3.3 Markvatten

Markvattenmätningar sker med undertryckslysometrar som suger vatten via ett fint, keramiskt filter (typ P 80). Vatten i markens omättade zon, oftast på väg nedåt mot grundvattnet, provtas i mineraljorden på ca 50 cm djup. Markvattenprovtagningar utförs tre gånger per år för att representera förhållandena före, under samt efter vegetationsperioden.

3.4 Analysmetoder

Samtliga analyser utfördes under 2020 av IVL:s laboratorium som innehar ackreditering för samtliga här analyserade försurande och övergödande ämnen samt följande av de metaller som presenteras i rapporten: As, Pb, Cd, Co, Cu, Cr, Ni och Zn. Metallhalterna analyserades, till och med 2013, av ALS Scandinavia AB i Luleå.

Parametrar som analyseras är pH, sulfatsvavel (SO₄-S), klorid (Cl), nitratkväve (NO₃-N), ammoniumkväve (NH₄-N) samt konduktivitet. Analys sker på membranfiltrerat prov (0,8 µm). SO₄-S, Cl och NO₃-N analyseras med jonkromatograf. NH₄-N analyseras med flow injection analyser (FIA), en spektrofotometrisk metod. pH och konduktivitet mäts med elektrod respektive konduktivitet mätare.

Metaller som analyseras är sedan 1986; mangan (Mn), kalcium (Ca), magnesium (Mg), natrium (Na), kalium (K), arsenik (As), kadmium (Cd), koppar (Cu), bly (Pb) och zink (Zn). Från hösten 1992 har även järn (Fe), aluminium (Al), barium (Ba), kobolt (Co), krom (Cr) och nickel (Ni) analyserats. Alkalimetaller, metaller och arsenik analyseras på ofiltrerat prov, men en viss filtrering sker direkt i fält under insamlingen.

Elementärt Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb och Zn analyseras på salpetersyra-konserverade prov. Från och med januari 2014 utförs metallanalyserna med induktivt kopplad masspektrometri ICP-MS. Fram till och med december 2013 utfördes analyserna med högupplösande induktivt kopplad plasma masspektrometri (ICP-SFMS) eller induktivt kopplad plasma atom-emission-

spektrometri (ICP-AES). Metoden för analys av metaller på 1980-talet avvek från de metoder som använts efter 1991. Oftast erhålles dock god överensstämmelse mellan analysresultat för metaller med ICP-SFMS/ICP-AES och den tidigare använda metoden med adsorptionsspektrometer och grafitugn (AAS).

3.5 Kontamineringsrisk

Speciell hänsyn tas till kontamineringsrisker i samband med förväntat låga halter av metaller. Material i kontakt med provvatten är uteslutande av polyeten av livsmedelskvalitet. Diskrutinerna för nytt material följer ett noga utformat schema.

Tester utförda under 2008 tydde på att en del av de plasthinkar som användes vintertid för nederbörds- och kron droppsprovtagning kunde avge betydande mängder zink. Detta gav upphov till att zinkhalterna i nederbörds- och kron droppsprov insamlade under vinterhalvåret troligen överskattades under perioden 2004/05 - 2007/08. Analyserna visade även att zinkkontamineringen från hinkarna varierade mycket kraftigt från hink till hink, vilket kan ha medfört att vissa värden som uppmätts med hink, trots allt kan vara relativt korrekta. En modifierad provtagningsmetod infördes med början 1 september 2008. Regn- och snöprover insamlas sedan dess med plasthink försedd med dubbla plastpåsar så att provet inte kommer i kontakt med plasthinken. Flertal tester har visat att metoden fungerar.

3.6 Trendanalys

För trendanalys används Mann-Kendall-metodik för att påvisa signifikanta linjära trender (Mann, 1945). Förenklat kan man säga att metoden jämför alla värden parvis och summerar hur ofta det senare värdet är större respektive mindre än det tidigare värdet. Detta gör att eventuella kraftigt avvikande värden samt avsaknad av värden inte påverkar resultatet i någon större utsträckning. Allt detta gör Mann-Kendall till en robust metod. Mann-Kendall är i allmänhet mindre känslig än linjär regression, vilket innebär att det kan vara svårare att få statistisk signifikans för en trend. Mann-Kendall kan användas på så små dataset som fem värden. Mann-Kendall ska inte användas på data med säsongsvariation, utan då skall istället Seasonal Kendall användas. Seasonal Kendall är en vidareutveckling av Mann-Kendall-metoden. I analysen av data har Mann-Kendall använts för årsvisa värden av deposition och Seasonal Kendall för markvattendata. Signifikans anges i tre olika nivåer; $p < 0,05$ = * signifikans; $p < 0,01$ = ** signifikans; $p < 0,001$ = *** signifikans. En mer detaljerad beskrivning finns i Pihl Karlsson & Wängberg, 2016.



4 Referenser

Mann, H.B., 1945. Non-parametric tests against trend: *Econometrica* v. 13, p. 245–259.

Phil Karlsson, G., Nerentorp, M. (2020). Nedfall och avrinning av metaller, svavel och kväve i närheten av Rönnskärsverken från 1986/87 - 2018/19. Årsrapport 2020. IVL Rapport C504.

Pihl Karlsson, G. & Wängberg, I. 2016. Deposition och avrinning av metaller, svavel och kväve i närheten av Rönnskärsverken från 1986/87 - 2014/15. Årsrapport 2016. IVL-rapport C197.

Bilaga 1. Historik över mätningarna vid Holmsvattnet från 1986 fram till i dag.

B1:1 1986-1989

Mellan 1986 och 1989 studerade IVL tungmetallflöden i ett skogsområde nära Rönnskärsverken. Projektet ingick i IVL:s branschgemensamma forskningsprogram och studiens mål var att beskriva transporten av luftdeponerade tungmetaller genom marksystem till ytvatten.

Undersökningarna utfördes i ett 240 ha stort avrinningsområde, 17 km SSV om Rönnskärsverket, söder om sjön Holmsvattnet.

Deposition

Till depositions-mätningarna användes sommartid 30 trattar, och vintertid 30 dunkar, varav 15 användes för analys av metaller och 15 för analys av andra kemiska ämnen såsom försurande och övergödande ämnen. Provtagning och analys genomfördes på månadsbasis. Provtagarna var slumpvis utplacerade längs en 1 kilometer lång linje genom hela avrinningsområdet. Öppet fältprovtagningen genomfördes med en s.k. MISU-provtagare.

Markvatten

Markvatten provtogs fem gånger under perioden 1987-1988, vid fem platser och på tre djup (20, 40 och 60 cm).

Avrinning

Avrinningsprov togs en gång per månad vid avrinningsområdets utflöde samt vid ytterligare två lokaler inom området. En mätdamm uppfördes 1986 i avrinningsområdets utflöde. Vattennivån övervakades med digitalt registrerande pegel med två avläsningar per timme. Dessa räknades sedan om till dygnsvärden och ackumulerades till avrinning per månad.

B1:2 1991- september 2013

Deposition

Efter ett kortare uppehåll i mätningarna startade under hösten 1991 nya mätningar i samma avrinningsområde som under 1986-89. Provtagning skedde dels av nederbörd på öppet fält, och dels av krondropp (nederbörd som passerat trädens krontak) i en permanent skogsyta (30x30 meter) med äldre granskog. Provtagningen skedde i den norra delen av området, nära provtagningsplatsen för avrinning i utloppet från avrinningsområdet. Alla depositionsinsamlare var dubblerade för att skilja på insamling för analys av tungmetaller från analys av övriga parametrar. Parametrar som analyserades var pH, ledningsförmåga, Ca, Mg, Na, K, SO₄-S, Cl, NO₃-N, NH₄-N, org-N, Mn, tot-P, Cu, Pb, Cd, Zn och As.

Insamlarna var slumpvis utplacerade över ytan. 20 krondroppinsamlare (trattar under sommaren och hinkar under vintern) användes, varav 10 insamlare för metallanalys och 10 insamlare för övriga ämnen. För provtagning av nederbörd över öppet fält användes MISU-insamlare, med snösäck vintertid.

Samtliga insamlare tömdes en gång per månad. Prov från insamlarna hölls samman i fält, eller efter upptining, och ett delprov togs ut för analys av försurande och övergödande ämnen. När det gäller tungmetallinsamlarna så skickades de 10 exponerade dunkarna/hinkarna med prov till IVL:s laboratorium i Aneboda varje månad. Proverna fixerades där med koncentrerad HNO₃ (suprapur) och lagrades i två veckor så att eventuella tungmetaller på kärnväggarna frigjordes. Därefter hölls proven samman från de 10 tungmetallinsamlarna och ett delprov togs ut. Mellan 1991 till och med 2003 utfördes analys av tungmetaller på kvartalsprov, där tre månadsprover sammanfördes volymvägda. Från 2004 utfördes metallanalyserna på månadsprover.

I mitten av maj 2011 avverkades skogen i provytan och krondropps- och markvattenmätningarna avslutades därigenom. I samband med detta, och på grund av andra oförutsedda händelser, blev det ett mätuppehåll även för mätningarna över öppet fält från mitten av maj 2011 till slutet av augusti samma år.

Markvatten

Provtagare för markvatten (fem undertryckslysimetrar typ P80 på 50 cm i mineraljorden) installerades i oktober 1998 i skogsytan med depositions-mätningarna. Efter kompletteringen med markvatten var mätningarna fullt jämförbara med andra permanenta skogsytor i landet som ingår i den regionala miljöövervakningen inom Krondroppsnätet. Provtagning skedde tre gånger per år (vår, sommar och höst) enligt schema som bestämdes från IVL. Parametrar som analyserades var pH, Ca, Mg, Na, K, SO₄-S, Cl, NO₃-N, NH₄-N, Fe, Mn, Al, och TOC.

Avrinning

Avrinningsvatten provtogs en gång per månad vid avrinningsområdets utflöde. Proverna fixerades i fält (suprapur HNO₃). Analyserade parametrar var pH, Ca, Mg, Na, K, SO₄-S, Cl, NO₃-N, NH₄-N, Fe, Mn, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb och Zn.

Vattenståndet i den hydrologiska mätdamm som uppfördes hösten 1986 avlästes under 1991 manuellt i samband med provtagning. Efter 1991 fungerade inte dammen på grund av läckage varför hydrologisk statistik från SMHI inhämtades från ett närliggande vattendrag (Sävarån). Dessa uppgifter användes vid beräkningen av månatliga vattentransporter ut från avrinningsområdet vid Holmsvattnet. Sedan 2003 har istället hydrologiska data (SMHI) inhämtats från Storbäcken i Ostvik, belägen i ett 150,5 km² stort avrinningsområde strax norr om Skellefteå. Detta då det förelåg problem med data från Sävarån samt att det bedömdes att Storbäcken var en bättre referensbäck då den var mer lik vattendraget i avrinningsområdet i storlek och låg geografiskt närmare provytan.

Avrinningsdata för mätperioden 1992 – 2002 har i senare skede räknats om med hydrologisk statistik från Storbäcken i Ostvik för att tidsserierna skall vara jämförbara. Det gör att avrinningsdata som rapporteras nu är baserade på hydrologisk statistik från Storbäcken i Ostvik.

B1:3 Oktober 2013-

Deposition och markvatten

I oktober 2013 startades mätningar i krondropp och i markvatten på en ny plats. Även mätningarna över öppet fält flyttades vid samma tidpunkt till en ny plats. Dessutom flyttades provtagningen för bestämning av metallhalter i avrinningen till en ny bäck i närheten av den nya krondroppsytan. Det nya undersökningsområdet är beläget öster om sjön Holmsvattnet, ungefär 15 – 17 km sydsydväst om Rönnskärsverken. Hur mätningarna sker sedan oktober 2013 presenteras i kapitel 2.

B1:4 2019 –

Avrinning

Mätstationen Ostviks nedläggning i december 2018 innebar att avrinningsdata och metallhalter från och med 2019 måste beräknas med vattenföringsdata från en ersättande mätstation. Genom en jämförande utredning av kontrollerade vattenföringsdata (för perioden 1992-2018) beslutades Kågeälven (Kåge 2) vara en lämplig ersättare (Phil Karlsson & Nerentorp, 2020). Avrinningsdata för mätperioden 1992 – 2018 har i samband med detta räknats om med hydrologisk statistik från Kågeälven för att tidsserierna skall vara jämförbara. Det gör att avrinningsdata som rapporteras nu är baserade på hydrologisk statistik från Kågeälven.



