



Nr C 762
Maj 2023

Nedfall och avrinning av metaller, svavel och kväve i närheten av Rönnskärsverken från 1986/87 - 2021/22

Årsrapport 2023

Gunilla Pihl Karlsson & Michelle Nerentorp

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

Medel från: Boliden Mineral AB

Fotograf: Gunilla Pihl Karlsson

Rapportnummer C 762

ISBN 978-91-7883-503-4

Upplaga Finns endast som PDF-fil för egen utskrift

© **IVL Svenska Miljöinstitutet 2023**

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 2021/22 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 med tidigare års resultat, sedan mitten av 1980-talet, för svavel och kväve vid andra relevanta lokaler med liknande mätningar inom Kron droppsnetet i norra Sverige samt för metaller vid bakgrundsstationer inom nationell miljöövervakning. Depositionen vid Holmsvattnet jämförs också med emissioner av vissa metaller från Rönnskärsverken, Sverige och EU27 + UK.

Innehållsförteckning

Sammanfattning.....	5
1 Inledning	9
2 Resultat 2021/22	10
2.1 Deposition vid Holmsvattnet.....	10
2.1.1 Metaller	10
2.1.2 Försurande och övergödande ämnen.....	19
2.2 Avrinning	29
2.2.1 Metaller	29
2.3 Markvattenkemin vid Holmsvattnet	33
2.4 Jämförelser av emissioner, mätningarna vid Holmsvattnet och andra relevanta mätplatser	38
2.4.1 Metaller	38
2.4.2 Försurande och övergödande ämnen.....	44
3 Metoder för provtagning, analys samt databearbetning.....	53
3.1 Deposition	53
3.1.1 Insamling av krondropp för metallanalyser	54
3.1.2 Insamling av krondropp för analys av försurande och övergödande ämnen	54
3.1.3 Insamling av nederbörd över öppet fält för metallanalyser	54
3.1.4 Insamling av nederbörd över öppet fält för analys av försurande och övergödande ämnen	55
3.2 Avrinningsvatten, hydrologi	55
3.3 Markvatten.....	55
3.4 Analysmetoder	55
3.5 Kontamineringsrisk.....	56
3.6 Trendanalys	56
4 Referenser.....	57
Bilaga 1. Historik över mätningarna vid Holmsvattnet från 1986 fram till i dag.....	58

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 plats i närheten av den tidigare mätstationen. I denna rapport jämförs resultaten från mätningarna 2021/22 vid Holmsvattnet med tidigare mätningar i området samt med mätningar vid andra mätplatser inom Krondroppsnätet och med mätplatser inom den nationella miljöövervakningen rörande metaller. I årets rapport jämförs även nedfallet med emissioner för svavel och vissa metaller från Rönnskärsverken, Sverige och EU27 + UK. Syftet med mätningarna är att kvantifiera det atmosfäriska nedfallet samt beskriva förändringar i kemin i det avrinnande vattnet.

NEDFALL PÅ ÖPPET FÄLT OCH VIA KRONDROPP

Under 2021/22 uppvisade månadsvisa nederbörds- och kron droppsmängder liknande mängder och variationer. Från 2020/21 till 2021/22 minskade nederbörds- och kron droppsmängden. Nedfallet av metaller uppvisade liknande månadsvariationer för både öppet fält och kron dropp. Generellt högre metallnedfall uppmättes i maj – oktober och lägst nedfall uppmättes under januari och april, vilket sammanföll väl med nederbörds- och kron droppsmängderna. För flera metaller, men särskilt för barium, uppmättes generellt högre nedfall i kron dropp än i öppet fält, vilket kan bero på att torrdepositionen via kron dropp, för till exempel barium, har en stor större betydelse.

Aluminium har uppmätts ha högst nedfall av alla mätta metaller sedan starten på mätningarna. Under 2021/22 uppmättes ett nedfall på 84 g/ha i kron dropp och 64 g/ha vid öppet fält, en minskning sedan 2020/21, vilket kan bero på minskad nederbördsmängd. De flesta metaller visar på en minskad deposition från 2020/21 till 2021/22, förutom för kadmium som ökat från 0.16 g/ha i kron dropp 2020/21 till 0.30 g/ha under 2021/22 och i öppet fält från 0,19 g/ha under 2020/21 till 0.37 g/ha under 2021/22, vilka är de högst uppmätta depositionerna av kadmium mätta på den nya mätplatsen. Vad denna ökning beror på är inte utrett.

Statistiska analyser har gjorts med Mann-Kendall för tre olika tidsperioder: 2000/01–2021/22, 1991/92–2021/22, 1986/87–2021/22. För perioden på 21 år är den metall som minskat mest zink med en minskning på 74 % i kron dropp och 69 % i nederbörd. Kron droppsmängden har ökat med 85 %, och nedfallet av metaller via kron dropp har samtliga minskat med minst 45 %. Sett över hela mätperioden (35 år) har bly minskat mest med 76 % i kron dropp och 60 % i öppet fält. Samtliga metaller har minskat med minst 48 % i kron dropp. Utöver bly är det endast kadmium som har en signifikant minskning med 36% sedan starten av mätningarna i öppet fält.

Generellt har svavelnedfallet i norra Sverige under mätperioden varit relativt lågt, och liksom för övriga Sverige har det minskat genom åren. Vid Norrlands kustland har svavelnedfallet dock genom åren varit förhållandevis högt, i synnerhet vid Holmsvattnet. I början av 1990-talet uppmättes ett svavelnedfall vid Holmsvattnet, Bäcksjö och Lakamark, som alla ligger i Västerbottens och Västernorrlands kustområde, på cirka 5–6 kg per hektar, medan svavelnedfallet i Västerbottens fjällnära område under samma period var under 1,5 kg per hektar. Liksom i övriga Sverige har svavelbelastningen i området runt Holmsvattnet dock minskat kraftigt sedan slutet av 1980-talet. I norra Sverige finns en gradient vad gäller svavelnedfall från Norrlandskusten mot fjällområdena, vilket syns tydligt även under mätåret 2021/22. Under 2021/22 var svavelhalterna på en låg nivå och på flera platser det lägsta som hittills uppmätts vid de olika mätplatserna. Högst svavelnedfall uppmättes vid Holmsvattnet på 1,3 kg per hektar följt av Lakamark (Västernorrland),

Grankölen (Norrbotten) och Bäcksjö (Västerbotten) med 0,7, 0,6 respektive 0,6 kg per hektar. Allra lägst svavelnedfall uppmättes vid Fulufjället (Dalarna) och Hundshögen (Jämtland), båda med strax över 0,1 kg per hektar. Svavelnedfallet i krondroppet under 2021/22 vid Holmsvattnet var det lägsta som uppmätts sedan mätstarten. Det högsta svavelnedfallet som uppmättes i Sverige under 2021/22 var vid Stenshult, beläget på Romeleåsen i Skåne, där nedfallet var 2,5 kg per hektar.

Det beräknade totala nedfallet av oorganiskt kväve till barrskog i Sverige under det hydrologiska året 2021/22 varierade mellan 1 och 2,5 kg per hektar i norra Sverige och över 12 kg per hektar vid två platser i sydvästra Sverige. Den kritiska belastningen för övergödande kväve till gran- och tallskog i Sverige, 5 kg per hektar och år, överskreds inte i något av länen i norra Sverige under 2021/22 då kvävenedfallet var lågt. Det beräknade totala kvävenedfallet till barrskogen i Holmsvattnet beräknades till 1,7 kg per hektar under 2021/22, vilket är högre än det uppmätta nedfallet av oorganiskt kväve med nederbörden över öppet fält (utan torrdeposition) som var 1,4 kg per hektar.

Under de senaste 35 åren har svavelnedfallet och det totala nedfallet av försurande ämnen, räknat som vätejoner, såväl som nedfallet av oorganiskt kväve vid Holmsvattnet minskat kraftigt både i krondroppet och via nederbörden över öppet fält. Däremot finns ingen statistiskt signifikant förändring av nederbörds-/krondroppsmängden eller kloridnedfallet, sedan mätstarten, vare sig i nederbörden eller via krondropp under de senaste 35 åren. Om man istället ser på de senaste 21 åren så har det totala nedfallet av försurande ämnen, räknat som vätejoner, minskat statistiskt signifikant i nederbörden men inte i krondroppet. Svavelnedfallet, utan bidrag från havssalt, har minskat signifikant i både nederbörden över öppet fält och i krondroppet. Nedfallet av oorganiskt kväve och klorid vid Holmsvattnet har inte minskat under de senaste 21 åren vare sig i nederbörden över öppet fält eller i krondroppet. Inga statistiskt signifikanta förändringar har skett under de senaste 21 åren vad gäller nederbörds- eller krondroppsmängden, däremot har krondroppsmängden ökat.

En jämförelse av trendanalyser mellan andra mätplatser i området kring Holmsvattnet visade att svavelnedfallet utan havssalt, via krondropp, minskade statistiskt signifikant vid samtliga fem jämförbara mätplatser, Holmsvattnet, Lakamark, Bäcksjö, Nymyran och Storulvsjön under de senaste 25 åren. Minskningen har varit lägst vid Holmsvattnet och störst vid Nymyran och Storulvsjön.

När det gäller nedfallet av oorganiskt kväve med nederbörden har det, under de senaste 25 åren, minskat statistiskt signifikant vid endast en, Storulvsjön, av de tre jämförbara mätplatser. Inga förändringar av det oorganiska kvävenedfallet med nederbörden har noterats vid vare sig Holmsvattnet eller Högrännan.

AVRINNING

Avrinningen för Holmsvattnet, som uppskattats från vattenföringsdata från Kågeälven, minskade från 2020/21 till 2021/22. Även färgtalet minskade något.

Högst halter och transporter uppmättes, liksom tidigare år, för aluminium, zink, barium och krom. För flera metaller (arsenik, bly, kadmium, koppar och zink) uppmättes generellt högre halter och transporter i den nya mätbäcken som det började mätas i under 2013/14. Halterna och transporten av samtliga metaller minskade från 2020/21 till 2021/22, troligtvis till följd av den minskade avrinningen och minskade depositionen av flertalet metaller.

Färgtal och metallhalter uppvisar liknande mönster för metallerna arsenik, koppar och bly, vilket kan bero på att de binds starkare till humus i vattnet än övriga mätta metaller.

MARKVATTEN

Under 2022 varierade pH i markvattnet vid Holmsvattnet mellan 5,3 och 5,5, vilket innebär måttlig surhet. Halten toxiskt oorganiskt aluminium var kraftigt förhöjt, 0,5 mg/l, under hösten 2022. Sedan 2020 har förhöjda halter av oorganiskt aluminium förekommit vid mätplatsen men orsakerna till dessa höga halter är ännu oklara. Den syraneutraliserande förmågan (ANC, "Acid Neutralizing Capacity") var positiv i markvattnet vid Holmsvattnet, vilket indikerar att markvattnet har en buffrande förmåga. Under 2022 uppmättes inte några halter av nitrat eller ammonium i markvattnet som var över detektionsgränsen. Att det inte finns något kväveläckage till markvattnet tyder på att både träd och vegetation i området tar upp det kväve som finns i marken. Ingen signifikant förändring av varken pH, halterna av sulfatsvavel, ANC, oorganiska aluminium eller ammonium skedde i markvattnet vid den gamla mätstationen för Holmsvattnet under perioden 1998–2010. Däremot ökade nitrathalterna i markvattnet under den perioden. En statistisk analys har även genomförts på markvattnet vid den nya mätplatsen för perioden 2013–2022, och ingen signifikant förändring kunde påvisas för vare sig pH, sulfat, ANC, nitrat eller ammonium. Dock har halten oorganiskt aluminium ökat statistiskt säkerställt sedan mätstarten vid den nya mätplatsen.

Markvattnets försurningsstatus i norra Sverige, angivet som median för åren 2020–2022, visar att markvattenkemin i norra Sverige generellt är relativt lite försurningspåverkad om man jämför med övriga Sverige, speciellt om man undantar de kustnära mätplatserna i Västerbotten (Holmsvattnet och Bäcksjö). Dessa platser har under lång tid utmärkt sig som ytor med lägre pH, vilket kan förklaras av en kombination av högre svavelnedfall längs norrlandskusten jämfört med 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 andra parametrar, till exempel ANC.

EMISSIONER OCH JÄMFÖRELSE MELLAN OLIKA MÄTPLATER

Nedfall av arsenik, kadmium, koppar, bly, zink samt svavel över öppet fält och i krondropp vid Holmsvattnet har jämförts med utsläpp av respektive metall från Rönnskärsverken, Sverige och de totala utsläppen från 27 EU-länder plus Storbritannien. Metallnedfallen har också jämförts med mätningar av metalldeposition vid bakgrundsstationer inom den svenska miljöövervakningen.

Från 1992 till 2020 har emissionerna av arsenik minskat från alla tre nivåer (Rönnskärsverken, Sverige och EU27 + UK), men endast i krondropp ses en signifikant minskning i nedfall på 56 %. Kadmium har under samma period minskat från Rönnskär med 85 %, med 67 % på EU-nivå och med 33 % nationellt. Ingen signifikant skillnad observerades för nedfallet av kadmium i krondropp eller över öppet fält för samma tidsperiod. Koppardepositionen över öppet fält har från 1992 ökat med 63 %, trots att emissionerna från Rönnskär och Sverige minskat med respektive 77 % och 33 %. I krondropp har det dock observerats en signifikant minskning på 41 %. Bly- och zinkdepositionen har ingen signifikant minskning i öppet fält vid Holmsvattnet för samma tidsperiod. Endast bly har haft en minskning, 68 %, i krondropp. Detta trots att emissionerna på samtliga tre nivåer har minskat med minst 42 % för både bly och zink.

Nedfallet av metaller vid Holmsvattnet har också jämförts med metalldepositionen vid fyra bakgrundsstationer i Sverige och en i norra Finland. Arsenik, bly och zink visar generellt något högre deposition vid Holmsvattnet än vid bakgrundsstationerna. Kadmiumnedfallet vid Holmsvattnet, däremot, ligger på liknande nivåer som vid bakgrundsstationerna. Vid bakgrundsstationerna har en kraftig ökning av nedfallet av koppar uppmätts mellan 2019 och 2021. Detta trots att emissionerna av koppar har minskat nationellt och inom EU. Denna ökning har inte uppvisats vid Holmsvattnet och anledningen till ökningen vid bakgrundsstationer har inte kunnat förklaras.

Om man jämför svavelemissionerna till luft från Rönnskärsverken med de från EU27 + UK samt med de från Sverige så framgår det relativt tydligt att svavelemissionerna från Rönnskärsverken minskade snabbt under slutet av 1980-talet fram till början av 1990-talet. Efter 1995 verkar ingen större förändring av svavelemissionerna från Rönnskärsverken ha skett. Om man istället ser till EU27+UK och till Sverige som helhet syns att svavelemissionerna från dessa områden har minskat kontinuerligt i en stadig långsam takt.

Nedfallet vid Holmsvattnet påverkas av både långdistanstransporterade luftföroreningar och lokala utsläpp. Sedan 1991/92 fram till 2019/20 har svavelnedfallet utan bidrag från havssalt både via nederbörden och via krondropp vid Holmsvattnet minskat statistiskt signifikant med 69 %. Som jämförelse har svavelemissionerna under perioden 1992-2020 från Sverige minskat med 83 %, från EU27+UK med 101 % medan emissionerna från Rönnskärsverken inte förändrats statistiskt signifikant under samma period. Om man endast ser vad som hänt under 2000-talet så har svavelnedfallet utan havssalt via nederbörden vid Holmsvattnet minskat statistiskt signifikant med 60 % medan svavelnedfallet via krondropp vid Holmsvattnet minskat med 65 % under samma period. Som jämförelse har svavelemissionerna under perioden 2000-2020 från Sverige minskat med 71 %, från EU27+UK med 93 % och från Rönnskärsverken med 19 %.

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 resultaten från undersökningarna under det hydrologiska året 2021/22 (oktober 2021 till och med september 2022). Jämförelser görs med tidigare års resultat samt med andra relevanta lokaler med liknande mätningar i norra Sverige. Metodik för provtagning, mätningar, kemiska analyser samt statistisk analys beskrivs i kapitel 3. Historiken över hur tidigare mätningar genomförts beskrivs 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 vid denna plats. 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.

Samtliga mätningar; på öppet fält, i krondropp och i markvatten, flyttades i oktober 2013 till en ny plats (markerade med rött i Figur 1). Även provtagningen för bestämning av metallhalter i avrinningen, har utförts 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.

Resultaten av undersökningarna av nedfall och markvatten vid Holmsvattnet redovisas även inom Krondroppsnetet, ett nationellt/regionalt nätverk av provytor för övervakning av luftföroreningar över hela Sverige. Data presenteras även på Krondroppsnetets hemsida (<http://www.krondroppsnetet.ivl.se/>). Provtagningen vid Holmsvattnet har utförts av Robert Lundström och Mattias Karlsson, Boliden Mineral AB.

2 Resultat 2021/22

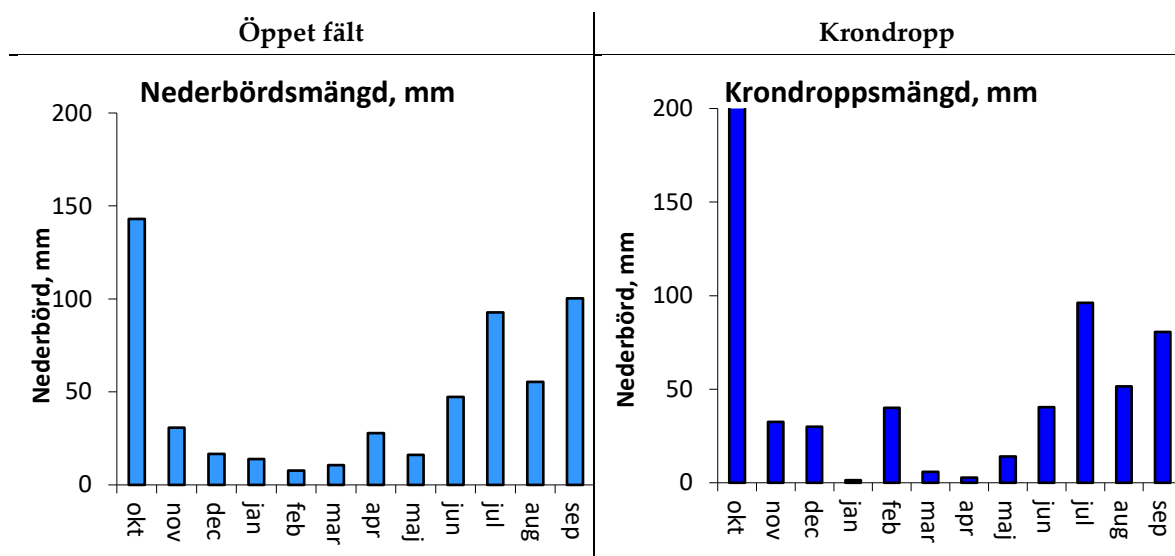
Nedan presenteras resultaten från mätningar vid Holmsvattnet under 2021/22 i förhållande till tidigare års mätningar. Resultaten jämförs även med andra motsvarande mätningar i Sverige, samt från nationellt rapporterade emissionsdata för Sverige och EU27 + UK (CEIP, 2023). Hydrologiska årsmedelvärden samt månadsvisa värden från undersökningarna av nederbörd och krondropp vid Holmsvattnet redovisas i figurer som deposition (atmosfäriskt nedfall). 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 olika perioder under den 35-åriga mätserien.

2.1 Deposition vid Holmsvattnet

2.1.1 Metaller

2.1.1.1 Månadsvisa resultat

Månadsvisa nederbörds- och krondroppsmängder visas i Figur 2 för det hydrologiska året 2021/22. Nederbördsmängden för oktober månad är ersatt med uppmätt nederbördsmängd med provtagaren för försurande och övergödande ämnen. Detta på grund av att provtagaren för metaller under oktober 2021 fallit ned och provet spillts ut. Nederbörds- och krondroppsmängden uppvisar en likartad variation mellan månaderna under det hydrologiska året 2021/22.



Figur 2. Uppmätt nederbörd över öppet fält och krondroppsmängd med metallprovtagarna för det hydrologiska året 2021/22. Nederbördsmängden för oktober är ersatt av nederbördsmängden uppmätt med provtagaren för försurande och övergödande ämnen. Detta på grund av att ordinarie provtagaren då fallit ned.

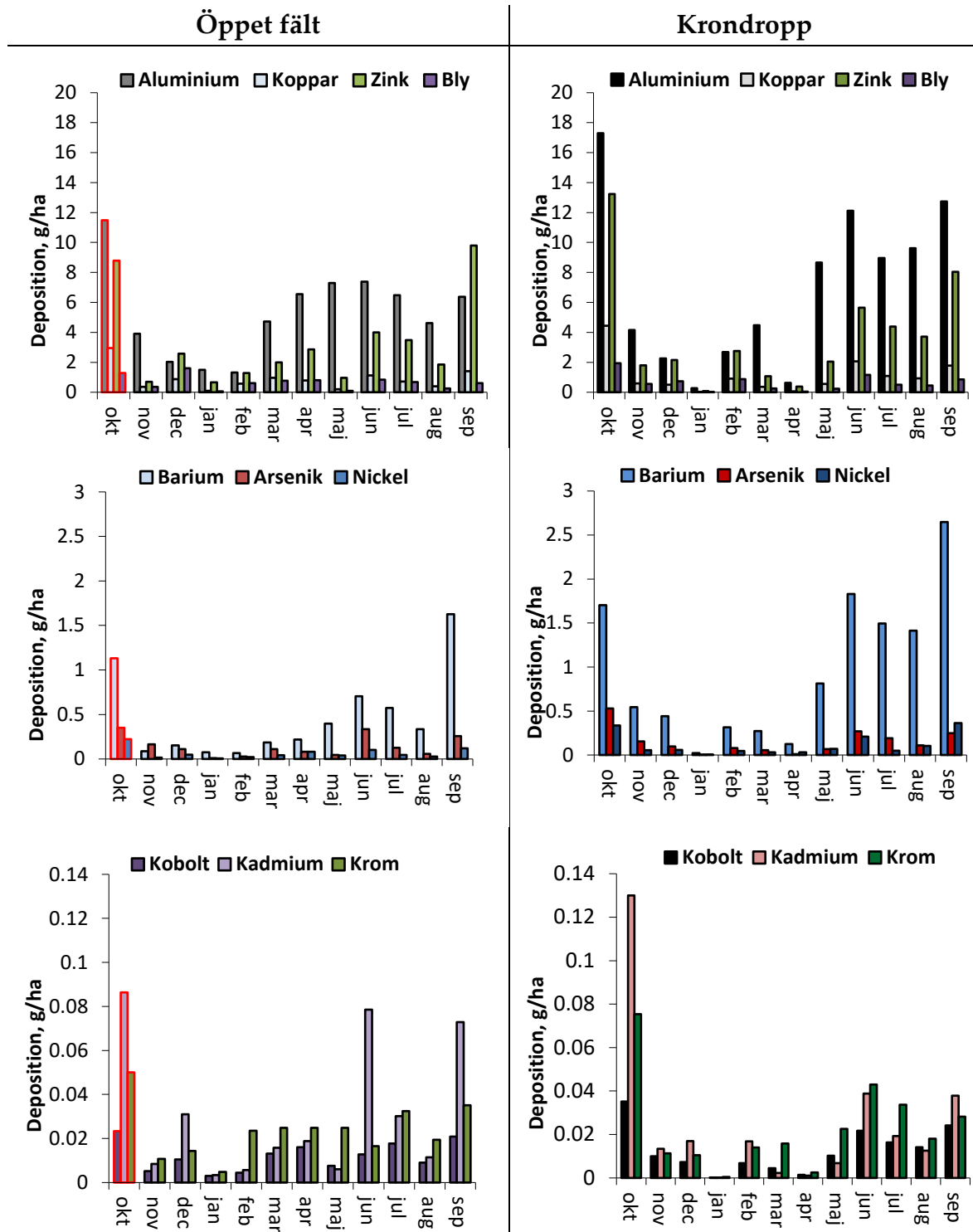
I Figur 3 presenteras månadsvist nedfall över öppet fält och i krondropp av metallerna aluminium, koppar, zink, bly, barium, arsenik, nickel, kobolt, kadmium och krom, för det hydrologiska året 2021/22. Då provet för oktober månad saknades för öppet fält har metalldepositionen av respektive metall uppskattats från uppmätta halter i krondropp och med uppmätt nederbördsmängd i öppet fält för försurande och övergödande ämnen. Uppskattningar för saknade värden görs för att inte

underskatta årsdepositionen av metaller. För att tydliggöra vilka värden som är uppskattade i Figur 3 är dessa markerade med röda kantlinjer.

För det hydrologiska året 2021/22 observerades liknande månadsvariationer för nedfallet av metaller i både öppet fält och i krondropp, med högre nedfall i oktober 2021 och maj– september 2022 än under resterande månader. Lägst nedfall uppmättes under januari. Generellt sammanföll uppmätta nedfallet av metaller med nederbörds- och krondroppsmängderna.

För flera metaller, men särskilt för barium, uppmättes generellt högre nedfall i krondropp än i öppet fält, vilket kan bero på att torrdepositionen för till exempel barium har en stor större betydelse.

De metaller som uppmättes ha högst nedfall, i g/ha, var aluminium som uppmätte 17 g/ha, följt av zink som uppmätte 13 g/ha, i krondropp under oktober 2021. Aluminium är den vanligaste metallen i jordskorpan och den näst vanligaste metallen som används i vårt samhälle (Teknikhandboken, 2022). Högre nedfall av koppar, zink och bly kan förklaras med att metallerna är några av Rönnskärsverkens främsta produkter. Även nickel är en av Rönnskärsverkens huvudprodukter (Boliden group, 2022).



Figur 3. Månadsvis metalldeposition över öppet fält och som kronddropp vid Holmsvattnet under oktober 2021 – september 2022 för metallerna aluminium, koppar, zink, bly, barium, arsenik, nickel, kobolt, kadmium och krom. Värderna för oktober i öppet fält är uppskattade från halter i kronddropp samt med nederbördsmängden från provtagningen av försurande och övergödande ämnen. Detta på grund av att provtagaren i öppet fält ramlat ned. Uppskattade och ersatta värden är rödmarkerade i figurerna.

2.1.1.2 Årsvisa resultat

Årsvis nederbörds- och krondroppsmängd samt årsvis metalldeposition för de metaller som undersökts vid Holmsvattnet under perioden 1986/87 till 2021/22 presenteras i Figur 4, 5 och 6. Mätresultaten för zink från perioden 2004/05 - 2007/08 har strukits p.g.a. misstänkt kontaminering av de hinkar som användes vid provtagningen under vinterperioden. Vid den nya mätplatsen (mörkblå trekant och ljusgröna fyrkant i Figur 4, 5 och 6) har det generellt uppmätts lägre metalldeposition, främst för krondropp. Den generellt lägre metalldepositionen vid den nya mätplatsen skulle kunna bero på lägre torrdeposition jämfört med den tidigare placeringen av mätutrustning. Även nedfallet på öppet fält av främst kadmium, zink, kobolt, krom och nickel är lägre på den nya mätplatsen, vilket skulle kunna tyda på en lägre belastning i nedfall.

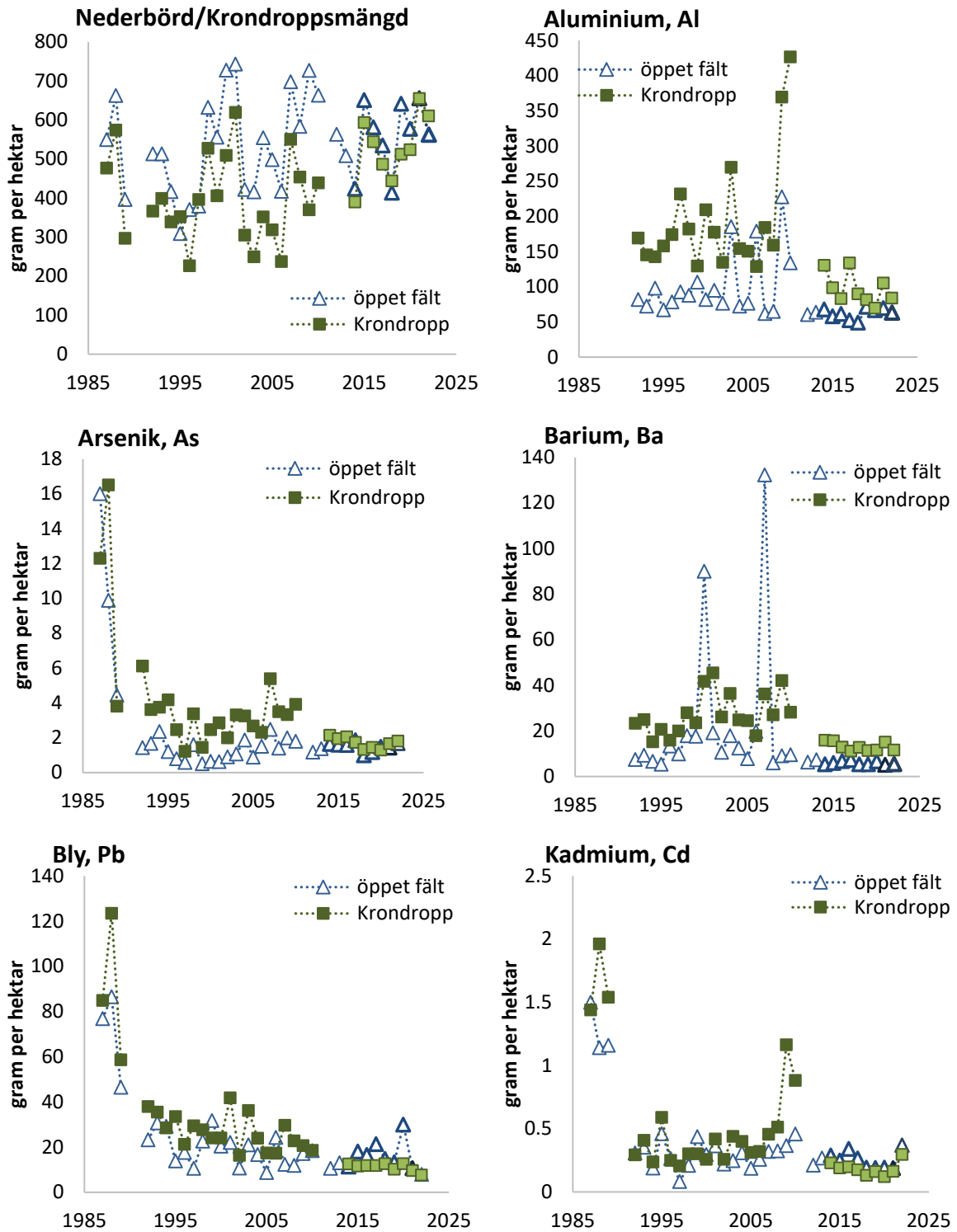
Den årsvisa nederbörds mängden på öppet fält (blå trekant) och i krondropp (gröna fyrkant) har varierat stort med en liten minskning under året 2021/22 jämfört med året innan. Många metaller uppvisar också en stor årsvariation i deposition, dock utan någon synbar korrelation mot uppmätt årsvis nederbörds- och krondroppsmängd.

Sedan starten av mätningarna är aluminium den metall som uppmätts högst i nedfall och i krondropp. Innan mätplatsen flyttades sågs en ökning i nedfall mätt som krondropp, med de högst uppmätta nedfallen under 2008/09 (370 g/ha) och 2009/10 (426 g/ha), se Figur 4. Vid den nya mätplatsen under 2010/11 uppmättes i stället ett nedfall på 130 g/ha och nedfallet har sedan dess minskat till ett nedfall 2019/20 på 70 g/ha. Till 2020/21 ökade nedfallet i krondropp något till 105 g/ha, vilket minskade till 84 g/ha 2021/22. Nedfallet över öppet fält 2020/21 var 70 g/ha, och 64 g/ha under 2021/22.

Arseniknedfallet har från 2021/20 ökat något i krondropp från 1,28 g/ha till 1,81 g/ha under 2021/22. Även i öppet fält har nedfallet av arsenik ökat från 1,43 g/ha under 2020/21 till 1,68 g/ha under 2021/22.

Förutom för åren 1999/2000 och 2006/07 har nedfallet av barium inte varierat så mycket. Vid den gamla mätplatsen uppvisade nedfallet i krondropp en något ökande trend sedan mätstarten. Vid den nya mätplatsen är nedfallet av barium lägre i både krondropp och över öppet fält. Sedan förra mätåret 2020/21 har nedfallet i krondropp minskat från 15 till 12 g/ha. I nederbörd har nedfallet däremot ökat från 5,0 kg till 5,6 g/ha.

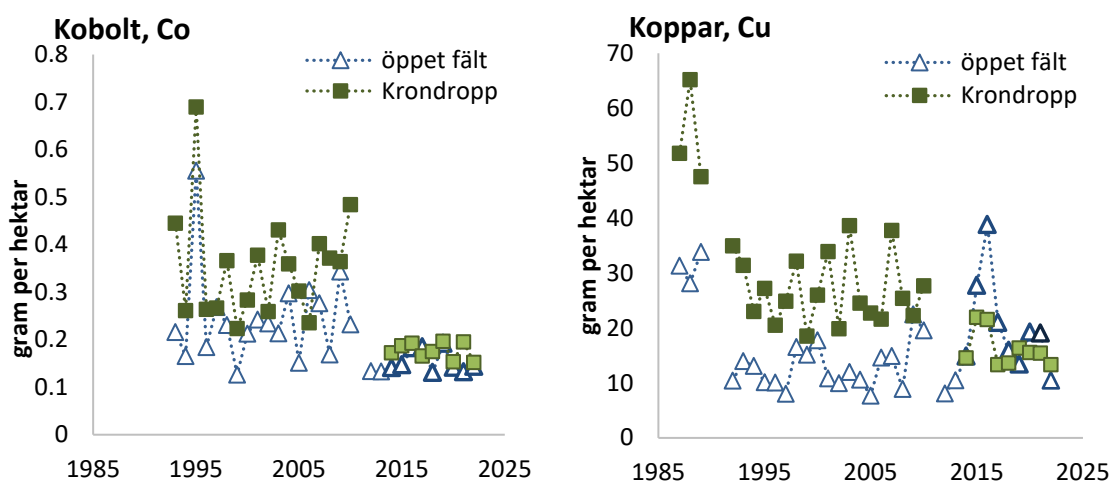
Blydepositionen har fortsatt att minska och uppmätte under 2021/22 ett nedfall på 7,6 g/ha i krondropp och 7,9 g/ha i öppet fält. Nedfallet av kadmium har ökat kraftigt från 0,16 g/ha i krondropp 2020/21 till 0,30 g/ha under 2021/22. I öppet fält har nedfallet av kadmium ökat från 0,19 g/ha under 2020/21 till 0,37 g/ha under 2021/22. Dessa är de högst uppmätta depositionerna av kadmium mätta på den nya mätplatsen. Vad denna ökning beror på är inte utrett.



Figur 4. Årliga nederbörds- och kronddroppsmängder samt metalldepositioner av aluminium, arsenik, barium, bly och kadmium via kronddropp (fyrkantiga symboler, mörkgröna: gamla mätplatsen, ljusgröna: nya mätplatsen) och i nederbörd över öppet fält (trekantiga symboler, smalt streck: gamla mätplatsen, tjockt streck: nya mätplatsen) vid Holmsvattnet.

Årsdepositionen av kobolt i krondropp minskade från 0,20 g/ha under 2020/21 till 0,15 g/ha under 2021/22. I öppet fält ökade nedfallet något från 0,13 till 0,14 g/ha, Figur 5.

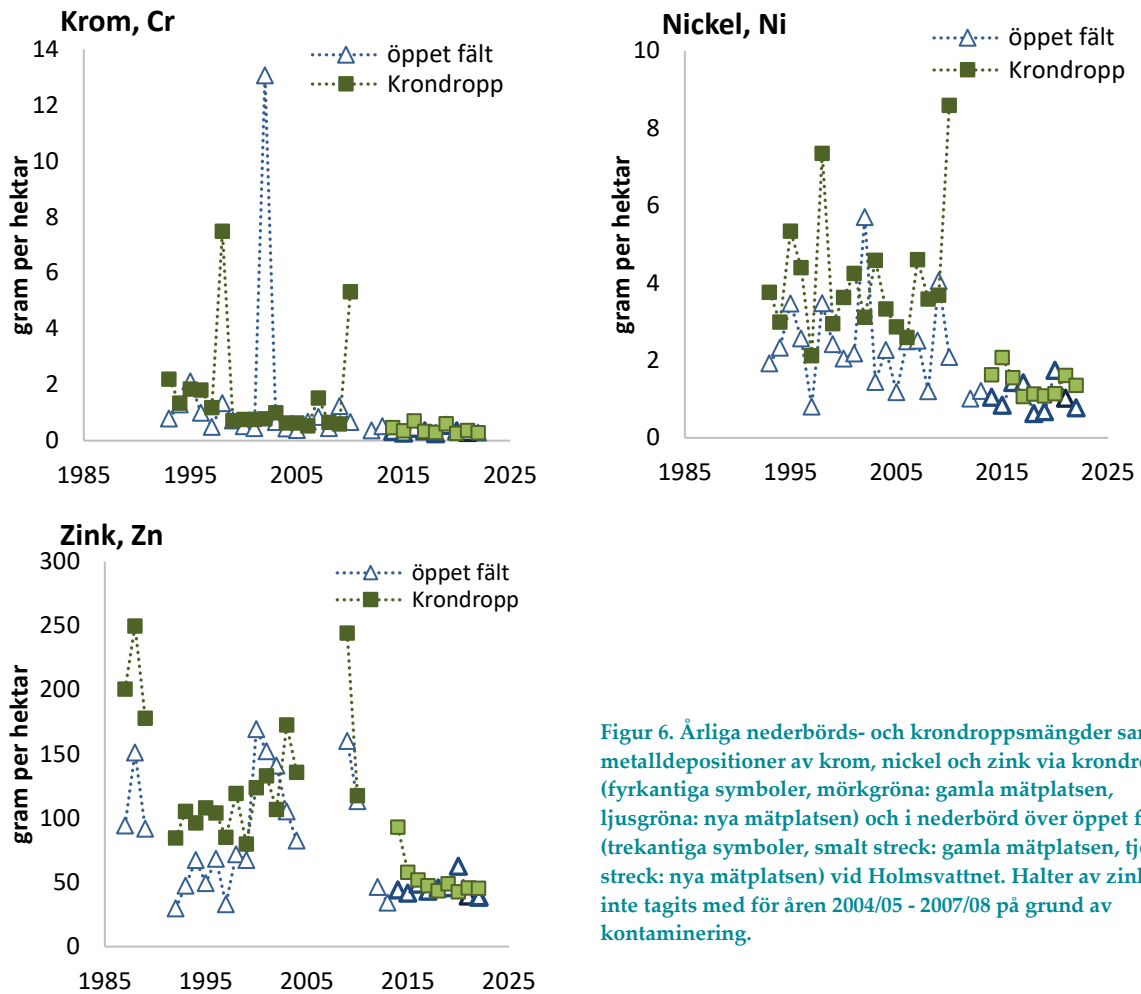
Under året 2019/20 uppmättes kraftigt förhöjda värden av koppar på öppet fält under maj (47 g/ha), juni (18 g/ha) och juli (21 g/ha) och i krondroppet under maj (13 g/ha), juni (7 g/ha) och juli (8 g/ha). Dessa höga värden justerades på grund av misstänkt kontaminering i samband med provtagningen, med hjälp av interpolering (se Pihl Karlsson & Nerentorp, 2021). Efter justeringen uppskattades årsdepositionen av koppar under 2019/20 till 15,5 g/h i krondropp och 19,9 g/ha på öppet fält. Årsdepositionen för koppar under det hydrologiska året 2020/21 uppmättes till 15,4 g/ha i krondropp och 19,1 g/ha på öppet fält, vilka minskade till 13,3 g/ha i krondropp och 10,4 g/ha på öppet fält under 2021/22.



Figur 5. Årliga nederbörds- och krondroppsmängder samt metalldepositioner av kobolt och koppar via krondropp (fyrkantiga symboler, mörkgröna: gamla mätplatsen, ljusgröna: nya mätplatsen) och i nederbörd över öppet fält (trekantiga symboler, smalt streck: gamla mätplatsen, tjockt streck: nya mätplatsen) vid Holmsvattnet.

För krom minskade årsdepositionen i krondropp från 0,35 till 0,28 g/ha, samt från 0,29 till 0,28 g/ha i öppet fält, från 2020/21 till 2021/22, Figur 6. Även nickeldepositionen minskade mellan dessa hydrologiska år, både i krondropp (från 1,6 till 1,3 g/ha) och i öppet fält (från 1,0 till 0,78 g/ha).

Depositionen av zink under 2021/22 låg kvar på samma nivåer både i krondropp (45 g/ha) och i öppet fält (39 g/ha) som föregående år.



Figur 6. Årliga nederbörds- och kronddroppsmängder samt metalldepositioner av krom, nickel och zink via kronddropp (fyrkantiga symboler, mörkgröna: gamla mätplatsen, ljusgröna: nya mätplatsen) och i nederbörd över öppet fält (trekantiga symboler, smalt streck: gamla mätplatsen, tjockt streck: nya mätplatsen) vid Holmsvattnet. Halter av zink har inte tagits med för åren 2004/05 - 2007/08 på grund av kontaminering.

2.1.1.3 Statistisk analys

Statistiska trendanalyser har gjorts med Mann-Kendall för tre olika perioder (21 år: 2000/01–2021/22, 30 år: 1991/92 – 2021/22, 35 år: 1986/87 – 2021/22) Signifikans anges i tabellerna 1-3 i tre olika nivåer; $p < 0,05 = *$ signifikans; $p < 0,01 = **$ signifikans; $p < 0,001 = ***$ signifikans. I tabellerna presenteras total procentuell förändring över hela perioden. Denna uträkning är baserad på en medelnormaliserad trendlinje, vilket är en trendlinje som är justerad så att mitten på linjen hamnar i nivå för medelvärdet för alla ingående y-värden. Mer information om den statistiska analysen presenteras i Kapitel 3.6. De statistiska analyserna av tidstrender har gjorts under antagandet att byte av mätplats inte har spelat någon roll.

Statistiken för de senaste 21 åren presenteras i Tabell 1. Den metall som minskat mest under tidsperioden är zink som minskat 74 % i kronddropp och 69 % i nederbörd. Förutom för kronddroppsmängden som ökat under perioden med 85 % så har nedfallet av samtliga analyserade metaller minskat med minst 45 %. I öppet fält däremot uppvisar flera metaller icke signifikanta skillnader under perioden (arsenik, kadmium, koppar och bly). Nickeldepositionen i nederbörd har, efter zink, minskat mest med 58%.

Tabell 1. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 2000/01–2021/22 (21 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.

Grupp	Parameter	Första År	Sista År	Antal värden	p	*, **, ***	Total procentuell förändring över hela perioden (baserat på medelnormaliserad trendlinje)
Krondropp-metaller	Al_g/ha	2000/01	2021/22	19	0,0041	**	-47
Krondropp-metaller	As_g/ha	2000/01	2021/22	19	0,0041	**	-51
Krondropp-metaller	Ba_g/ha	2000/01	2021/22	19	0,0003	***	-63
Krondropp-metaller	Cd_g/ha	2000/01	2021/22	19	0,0118	*	-56
Krondropp-metaller	Co_g/ha	2000/01	2021/22	19	0,0026	**	-55
Krondropp-metaller	Cr_g/ha	2000/01	2021/22	19	0,0016	**	-46
Krondropp-metaller	Cu_g/ha	2000/01	2021/22	19	0,001	**	-54
Krondropp-metaller	Krondroppsmängd	2000/01	2021/22	19	0,0096	**	85
Krondropp-metaller	Ni_g/ha	2000/01	2021/22	19	0,0026	**	-67
Krondropp-metaller	Pb_g/ha	2000/01	2021/22	19	0,0001	***	-68
Krondropp-metaller	Zn_g/ha	2000/01	2021/22	15	0,0003	***	-74
Öppet fält-metaller	Al_g/ha	2000/01	2021/22	21	0,0144	*	-30
Öppet fält-metaller	As_g/ha	2000/01	2021/22	21	0,3812		Ej signifikant
Öppet fält-metaller	Ba_g/ha	2000/01	2021/22	21	0,0002	***	-43
Öppet fält-metaller	Cd_g/ha	2000/01	2021/22	21	0,4149		Ej signifikant
Öppet fält-metaller	Co_g/ha	2000/01	2021/22	21	0,0103	*	-44
Öppet fält-metaller	Cr_g/ha	2000/01	2021/22	21	0,0023	**	-30
Öppet fält-metaller	Cu_g/ha	2000/01	2021/22	21	0,0852		Ej signifikant
Öppet fält-metaller	Nederbörds mängd	2000/01	2021/22	21	0,8326		Ej signifikant
Öppet fält-metaller	Ni_g/ha	2000/01	2021/22	21	0,0041	**	-58
Öppet fält-metaller	Pb_g/ha	2000/01	2021/22	21	0,4874		Ej signifikant
Öppet fält-metaller	Zn_g/ha	2000/01	2021/22	17	0,0045	**	-69

I Tabell 2 presenteras den statistiska analysen för 30 år (1991/92 till 2021/22). För kobolt, krom och nickel presenteras dock data från 1992/93 till 2021/22 eftersom det var då de började mätas. På en 30-årsperiod har nedfallet i krondropp ökat med 62% och i öppet fält är förändringen ej signifikant. Under perioden har depositionen av samtliga mätta metaller minskat signifikant med minst 41%. Som mest har nedfallet av bly minskat med 73%. I öppet fält har nickel haft den största signifikanta minskningen på 61% sett på perioden 1992/93 till 2021/22.

Tabell 2. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 1991/92-2021/22 (30 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.

Grupp	Parameter	Första År	Sista År	Antal värden	p	*, **, ***	Total procentuell förändring över hela perioden (baserat på medelnormaliserad trendlinje)
Krondropp-metaller	Al_g/ha	1991/92	2021/22	28	0,0068	**	-41
Krondropp-metaller	As_g/ha	1991/92	2021/22	28	0,0025	**	-56
Krondropp-metaller	Ba_g/ha	1991/92	2021/22	28	0,0187	*	-43
Krondropp-metaller	Cd_g/ha	1991/92	2021/22	28	0,0931		Ej signifikant
Krondropp-metaller	Co_g/ha	1992/93	2021/22	27	0,0023	**	-43
Krondropp-metaller	Cr_g/ha	1992/93	2021/22	27	0	***	-59
Krondropp-metaller	Cu_g/ha	1991/92	2021/22	28	0,0005	***	-46
Krondropp-metaller	Krondroppsmängd	1991/92	2021/22	28	0,0053	**	62
Krondropp-metaller	Ni_g/ha	1992/93	2021/22	27	0,0009	***	-65
Krondropp-metaller	Pb_g/ha	1991/92	2021/22	28	0	***	-73
Krondropp-metaller	Zn_g/ha	1991/92	2021/22	24	0,0161	*	-46
Öppet fält-metaller	Al_g/ha	1991/92	2021/22	30	0,0054	**	-28
Öppet fält-metaller	As_g/ha	1991/92	2021/22	30	0,2535		Ej signifikant
Öppet fält-metaller	Ba_g/ha	1991/92	2021/22	30	0,0034	**	-31
Öppet fält-metaller	Cd_g/ha	1991/92	2021/22	30	0,4537		Ej signifikant
Öppet fält-metaller	Co_g/ha	1992/93	2021/22	29	0,0256	*	-34
Öppet fält-metaller	Cr_g/ha	1992/93	2021/22	29	0	***	-46
Öppet fält-metaller	Cu_g/ha	1991/92	2021/22	30	0,054		Ej signifikant
Öppet fält-metaller	Nederbördsmängd	1991/92	2021/22	30	0,1164		Ej signifikant
Öppet fält-metaller	Ni_g/ha	1992/93	2021/22	29	0,0015	**	-61
Öppet fält-metaller	Pb_g/ha	1991/92	2021/22	30	0,0295	*	-45
Öppet fält-metaller	Zn_g/ha	1991/92	2021/22	26	0,234		Ej signifikant

Den statistiska analysen för de senaste 35 åren (1986/87–2021/22) presenteras i Tabell 3. Blynedfallet har minskat mest med 76 % i krondropp och 60 % i öppet fält. Krondroppsmängden har ökat med 54 % och nedfallet av samtliga metaller i krondropp har minskat med minst 48 % sedan starten av mätningarna 1986/87. I öppet fält har nedfallet av bly minskat mest under perioden med 60 %. Utöver bly är det endast kadmium som har en signifikant minskning med 36 % sedan starten av mätningarna i öppet fält.

Tabell 3. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 1986/87–2021/22 (35 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.

Grupp	Parameter	Första År	Sista År	Antal värden	p	*, **, ***	Total procentuell förändring över hela perioden (baserat på medelnormaliserad trendlinje)
Krondropp-metaller	As_g/ha	1986/87	2021/22	31	0,0001	***	-59
Krondropp-metaller	Cd_g/ha	1986/87	2021/22	31	0,0043	**	-48
Krondropp-metaller	Cu_g/ha	1986/87	2021/22	31	0	***	-62
Krondropp-metaller	Krondroppsmängd	1986/87	2021/22	31	0,0208	*	54
Krondropp-metaller	Pb_g/ha	1986/87	2021/22	31	0	***	-76
Krondropp-metaller	Zn_g/ha	1986/87	2021/22	27	0,0005	***	-61
Öppet fält-metaller	As_g/ha	1986/87	2021/22	33	0,6757		Ej signifikant
Öppet fält-metaller	Cd_g/ha	1986/87	2021/22	33	0,0393	*	-36
Öppet fält-metaller	Cu_g/ha	1986/87	2021/22	33	0,6985		Ej signifikant
Öppet fält-metaller	Nederbördsmängd	1986/87	2021/22	33	0,1496		Ej signifikant
Öppet fält-metaller	Pb_g/ha	1986/87	2021/22	33	0,001	**	-60
Öppet fält-metaller	Zn_g/ha	1986/87	2021/22	29	0,0533		Ej signifikant

2.1.2 Försurande och övergödande ämnen

När det gäller svavelnedfallet bör det 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

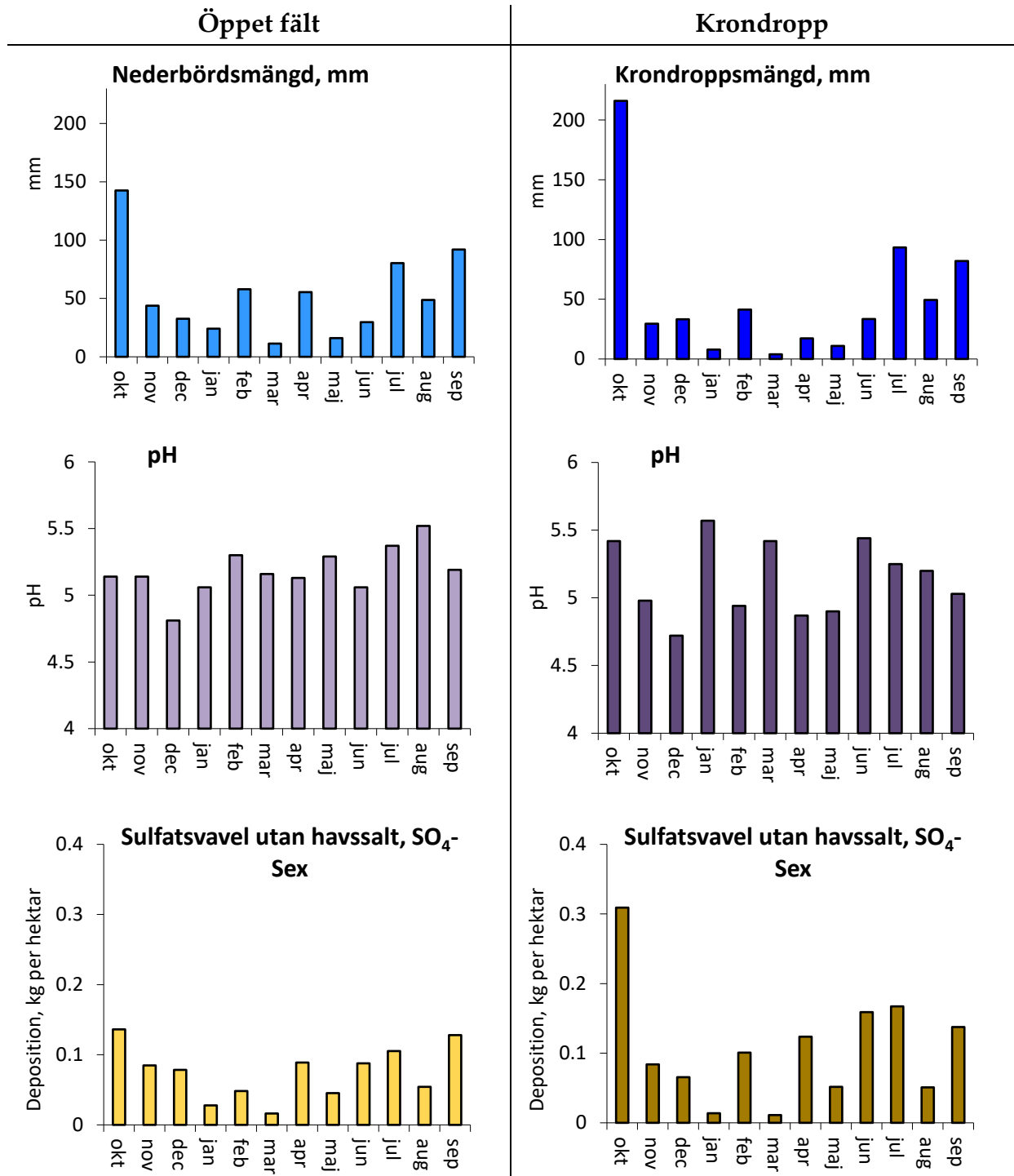
I Figur 7 visas månadsvisa nederbörds-/krondroppsmängder, pH och månadsvis atmosfäriskt nedfall av sulfatsvavel på öppet fält och som krondropp för perioden oktober 2021 till och med september 2022.

Bortsätt från oktober månad då det var en högre krondroppsmängd jämfört med nederbördsmängden på öppet fält uppvisar nederbörds- och krondroppsmängden en likartad variation mellan månaderna under det hydrologiska året 2021/22. Nederbördsmängderna var klart högst i oktober 2021 följt av september och juli 2022 med 143, 92 respektive 80 mm, Figur 7. Även krondroppsmängderna var högst samma månader förutom att krondroppsmängden i juli var något högre än den i september 2022. I mars och maj 2022 regnade det nästan inte alls och endast 11 respektive 16 mm nederbörd uppmättes på öppet fält och 4 respektive 11 mm i krondroppet, Figur 7.

pH i nederbörden över öppet fält varierade under året mellan 4,8 och 5,5 med högst pH i augusti 2022 följt av juli 2022. pH i nederbörden var lägst i december 2021, Figur 7. I krondroppet var pH högst i januari 2022 (5,6) medan det var lägst i december 2021 (4,7), Figur 7.

Svavelnedfallet varierade för de olika månaderna under året med 0,02 – 0,14 kg/ha i nederbörden och mellan 0,01–0,31 kg/ha som totalt svavelnedfall som krondropp. Klart högst svavelnedfall uppmättes för krondropp i oktober 2021, följt av juli och juni 2022. Lägst svavelnedfall i krondroppet uppmättes i januari och mars 2022. Det högsta svavelnedfallet med nederbörden kom

även det under oktober 2021 medan det lägsta svavelnedfallet med nederbörden kom under mars 2022 då nederbördsmängden var som allra lägst, Figur 7.

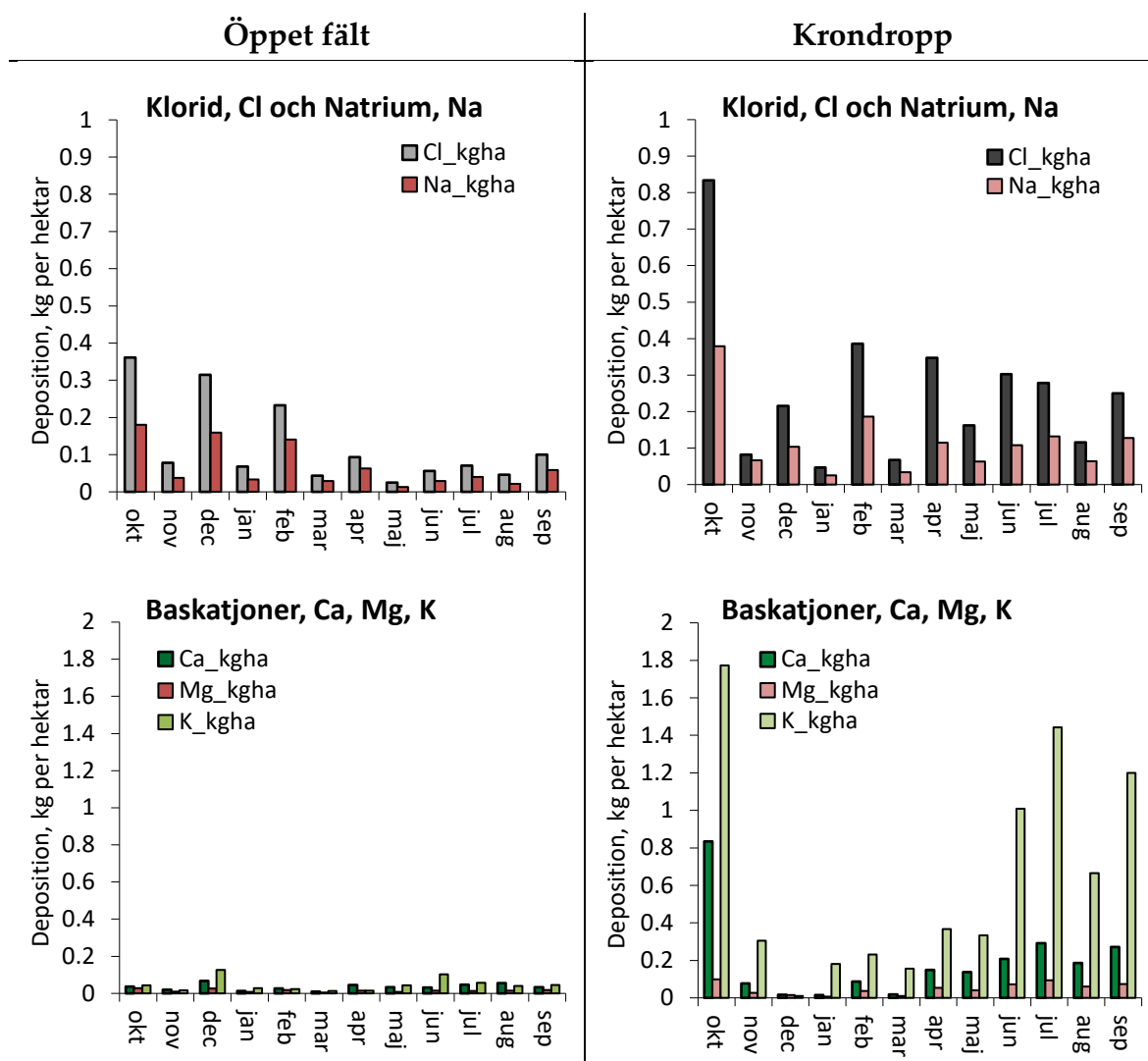


Figur 7. Månadsvis atmosfäriskt nedfall över öppet fält och som kronddropp vid Holmsvattnet under oktober 2021 – september 2022. I figuren visas uppmätt nederbördsmängd över öppet fält och kronddroppsmängd, pH samt deposition av sulfatsvavel utan havssaltsbidrag (SO₄-Sex).

I Figur 8 visas månadsvis atmosfäriskt nedfall på öppet fält och som kronddropp av klorid, natrium, kalcium, magnesium och kalium för perioden oktober 2021 till och med september 2022.

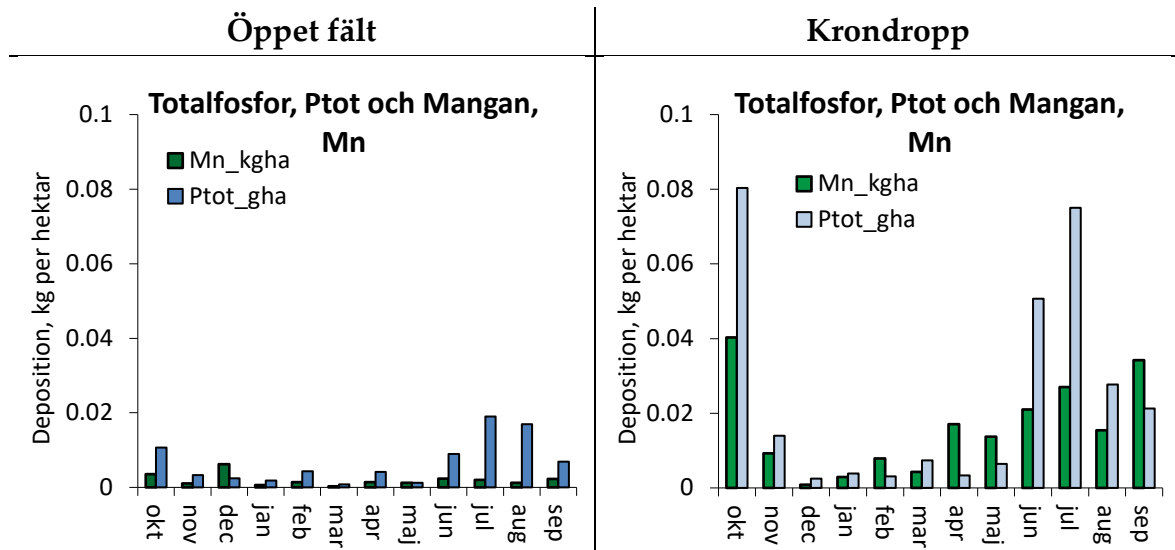
Det högsta totala kloridnedfallet uppmätt som krondropp förekom under oktober 2021 med 0,8 kg/ha och lägst kloridnedfall var i januari och mars 2022, med 0,05 respektive 0,07 kg/ha. Det högsta kloridnedfallet med nederbörden kom även det under oktober 2021 med 0,4 kg/ha och lägst kloridnedfall med nederbörden, med 0,03 kg/ha, kom under maj 2022, Figur 8. Nedfallet av natrium med nederbörden var även det högst i oktober 2021 och lägst i maj 2022. I krondroppet var natriumnedfallet högst i oktober 2021 och lägst i januari och mars 2022, Figur 8.

I Figur 8 visas även nedfallet av baskatjonerna, kalcium, magnesium och kalium. Liksom kväve interagerar baskatjonerna med träd Kronorna. Med nederbörden är nedfallet av baskatjonerna mycket lågt. Även i krondroppet är nedfallet av magnesium lågt medan kalciumnedfallet är något högre. Allra högst är nedfallet av kalium, vilket beror på att träden generellt främst läcker kalium, något som även kan gälla kalcium, Figur 8.



Figur 8. Månadsvis atmosfäriskt nedfall över öppet fält och som krondropp av klorid (Cl), natrium (Na), kalcium (Ca), magnesium (Mg) samt kalium (K) vid Holmsvattnet under oktober 2021 – september 2022.

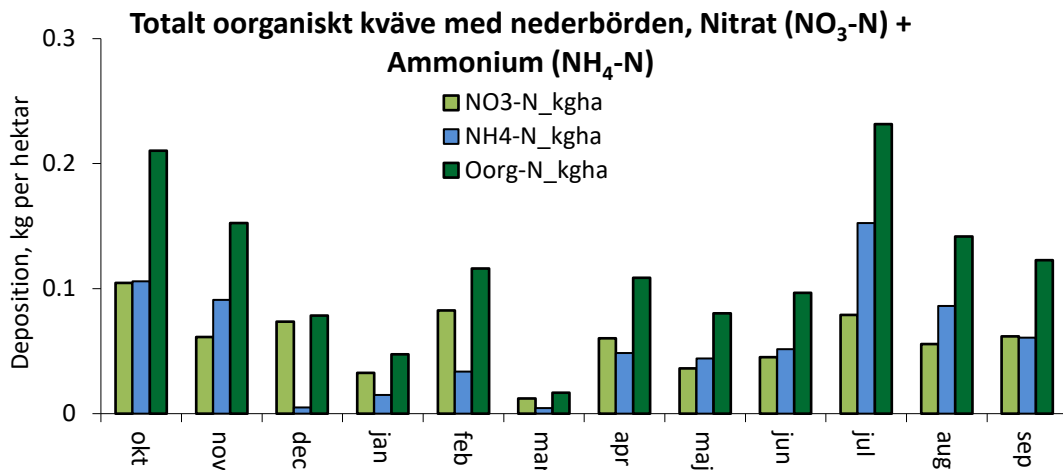
I Figur 9 visas månadsvis atmosfäriskt nedfall på öppet fält och som krondropp av totalfosfor och mangan för perioden oktober 2021 till och med september 2022. Mätresultaten visar på mycket lågt nedfall av mangan och fosfor i nederbörden under 2020/21, Figur 9. Nedfallet av fosfor och mangan är högre i krondroppet då dessa ämnen ofta finns i organiskt material, Figur 9.



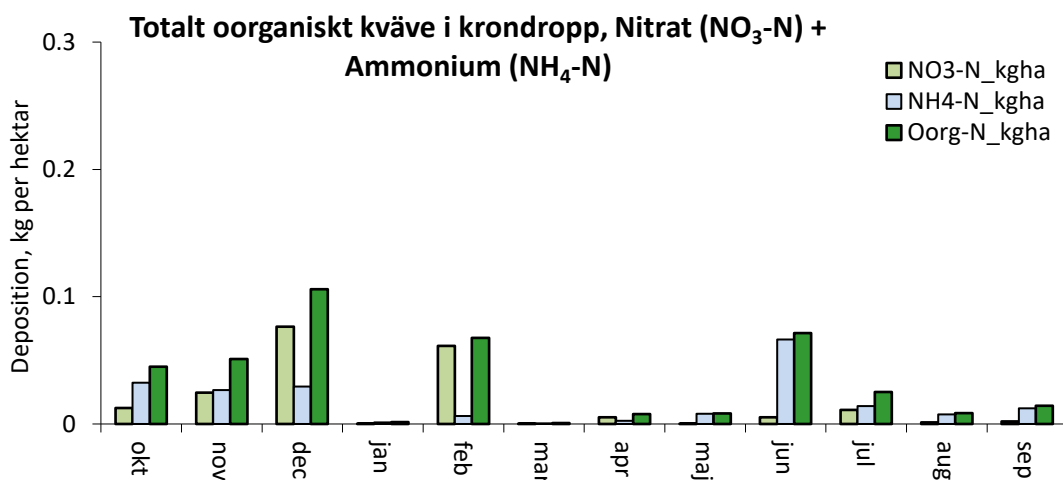
Figur 9. Månadsvis atmosfäriskt nedfall över öppet fält och som krondropp av totalfosfor (Ptot) och mangan (Mn) vid Holmsvattnet under oktober 2021 – september 2022.

Att inte bara baskatjonerna interagerar med träd Kronorna är tydligt i Figur 10 som visar månadsvis nedfall av nitrat-, ammonium och summan oorganiskt kväve med nederbörden och i krondroppet vid Holmsvattnet under 2021/22. Att kväve tas upp direkt av träden syns tydligt i Figur 10 då nedfallet i krondroppet är betydligt lägre än i nederbörden över öppet fält. Högst kvävenedfall i nederbörden var under juli 2022 följt av oktober 2021 med 0,23 respektive 0,21 kg/ha. Kvävenedfallet med nederbörden var lägst under mars 2022 med 0,02 kg/ha, Figur 10. En orsak till det låga kvävenedfallet i mars 2022 är den låga nederbördsmängden. I krondroppet var det oorganiska kvävenedfallet generellt nära 0 under stora delar av året och något högre under december 2021, februari och juni 2022, Figur 10.

A



B



Figur 10. Månadsvis atmosfäriskt nedfall över öppet fält och som krondropp av nitratkväve (NO₃-N), ammoniumkväve (NH₄-N) och oorganiskt kväve (Oorg-N), som är summan av nitrat- och ammoniumkväve, vid Holmsvattnet under oktober 2021 – september 2022.

2.1.2.2 Årsvisa resultat

I Figur 11 visas årsvisa nederbörds- och krondroppsmängder samt atmosfäriskt nedfall av vätejoner, sulfatsvavel och klorid med nederbörden över öppet fält och som krondropp under perioden 1986/87 till 2021/22.

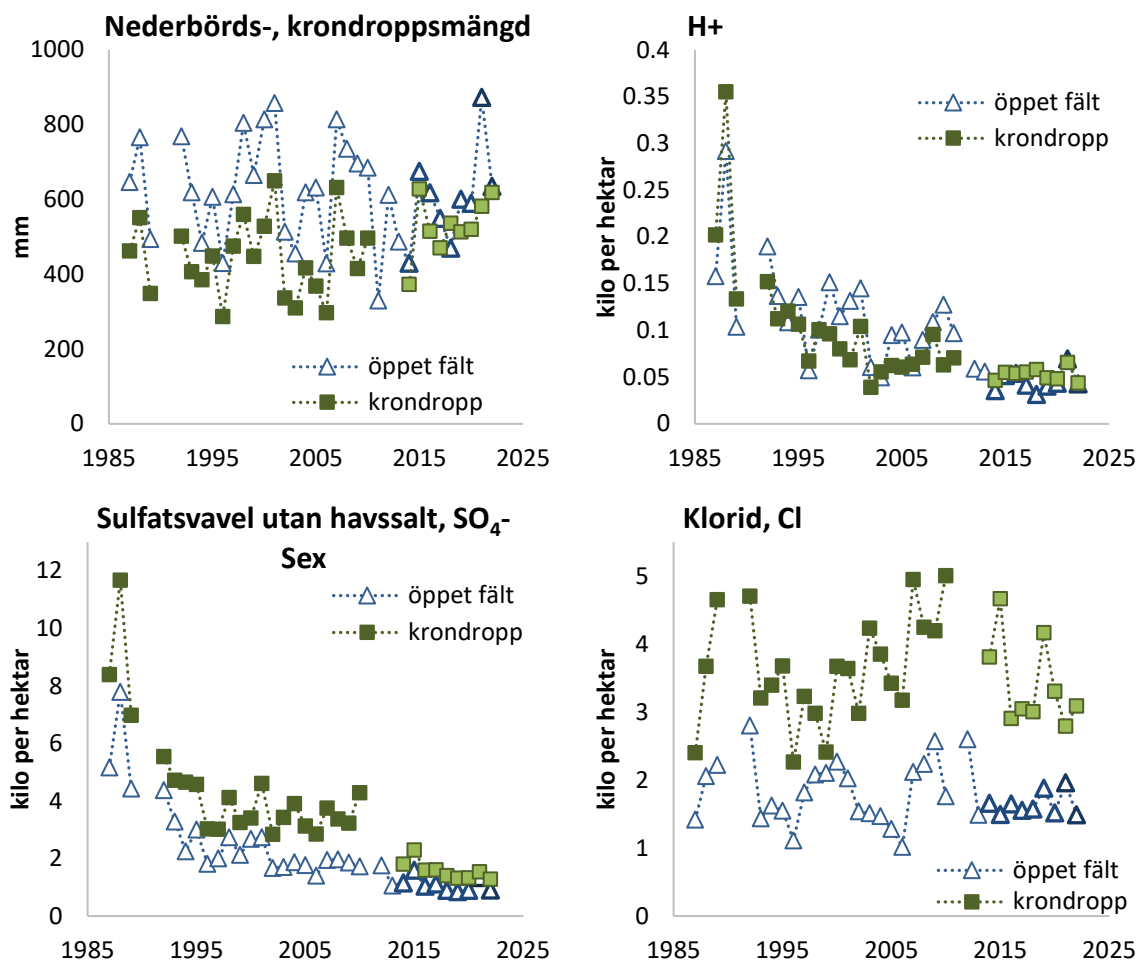
Nederbörds mängden över öppet fält uppmättes till 635 mm under det hydrologiska året 2021/22, vilket är något högre än medelnivån (618 mm) för nederbörds mängden över hela mätperioden, Figur 11. Mängden krondropp var relativt hög 2021/22 (618 mm), vilket var betydligt högre än medelnivån (470 mm) för krondroppsmängden över hela mätperioden.

Nedfallet av vätejoner var relativt normalt jämfört med vad tidigare uppmätts på den nya mätplatsen både i krondroppet och i nederbörden, (0,04 kg/ha vardera). Det var dock mindre än hälften än medelnedfallet av vätejoner som uppmätts tidigare under hela mätserien.

Svavelnedfallet i krondroppet under 2021/22 var 1,3 kg/ha vilket är det lägsta som någonsin uppmätts under hela tidsserien, Figur 11. Även svavelnedfallet med nederbörden på öppet fält under 2021/22 var lågt (0,9 kg/ha), det fjärde lägsta som uppmätts. Svavelnedfallet vid Norrlands kustland har genom åren varit relativt högt, jämfört med de inre delarna av Norrland, i synnerhet vid Holmsvattnet. Liksom i övriga Sverige har svavelbelastningen i området runt Holmsvattnet

dock minskat kraftigt sedan slutet av 1980-talet. Det är tydligt att torrdepositionen minskat genom åren vid Holmsvattnet om man jämför svavelnedfallet från öppet fält och från krondropp ur Figur 11. Bulkprovtagningen på öppet fält motsvarar inte helt våtdepositionen då den även innehåller lite torrdeposition till själva utrustningen. Det gör att den faktiska våtdepositionen är något lägre än nedfallet till öppet fält. Krondroppet som ska motsvara det totala svavelnedfallet innehåller även den ett mindre upptag av svavel till trädskronorna. Det gör att det totala svavelnedfallet sannolikt är något högre än nedfallet via krondropp.

Under 2021/22 var kloridnedfallet i krondroppet 3,1 kg/ha, vilket var 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 11. 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.

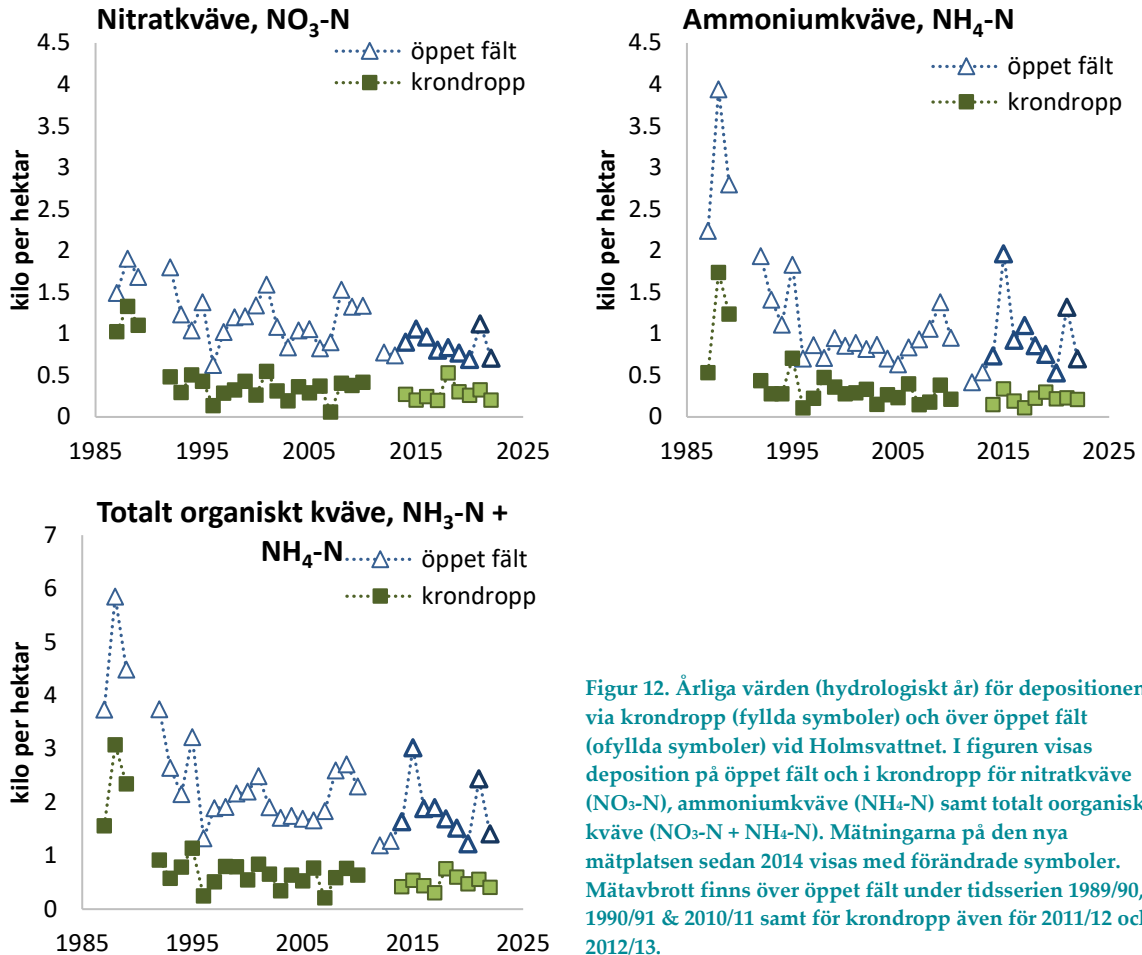


Figur 11. Årliga värden (hydrologiskt år) för depositionen via krondropp (fyllda symboler) och över öppet fält (ofyllda symboler) vid Holmsvattnet. I figuren visas uppmätt nederbörds- och krondroppsmängd, deposition på öppet fält och i krondropp för vätejoner (H⁺), sulfatsvavel utan havssaltsbidrag (SO₄-Sex) samt klorid (Cl).

Nedfallet av oorganiskt kväve med nederbörden över öppet fält var under det senaste mätåret 1,4 kg per hektar, fördelat på lika mycket nitrat som ammonium, 0,7 kg/ha vardera, Figur 12.

Kvävenedfallet 2021/22 var betydligt lägre än medelvärdet för hela mätperioden på 2,3 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 trädkronorna tar upp en del kväve. Att detta gäller även vid Holmsvattnet syns på att kvävedepositionen är betydligt lägre i krondropp (0,4 kg/ha) jämfört med öppet fält (1,4 kg/ha), Figur 12. Mätningarna från öppet fält inkluderar dock inte torrdepositionen av kväve till skog utan representerar främst våtdepositionen.

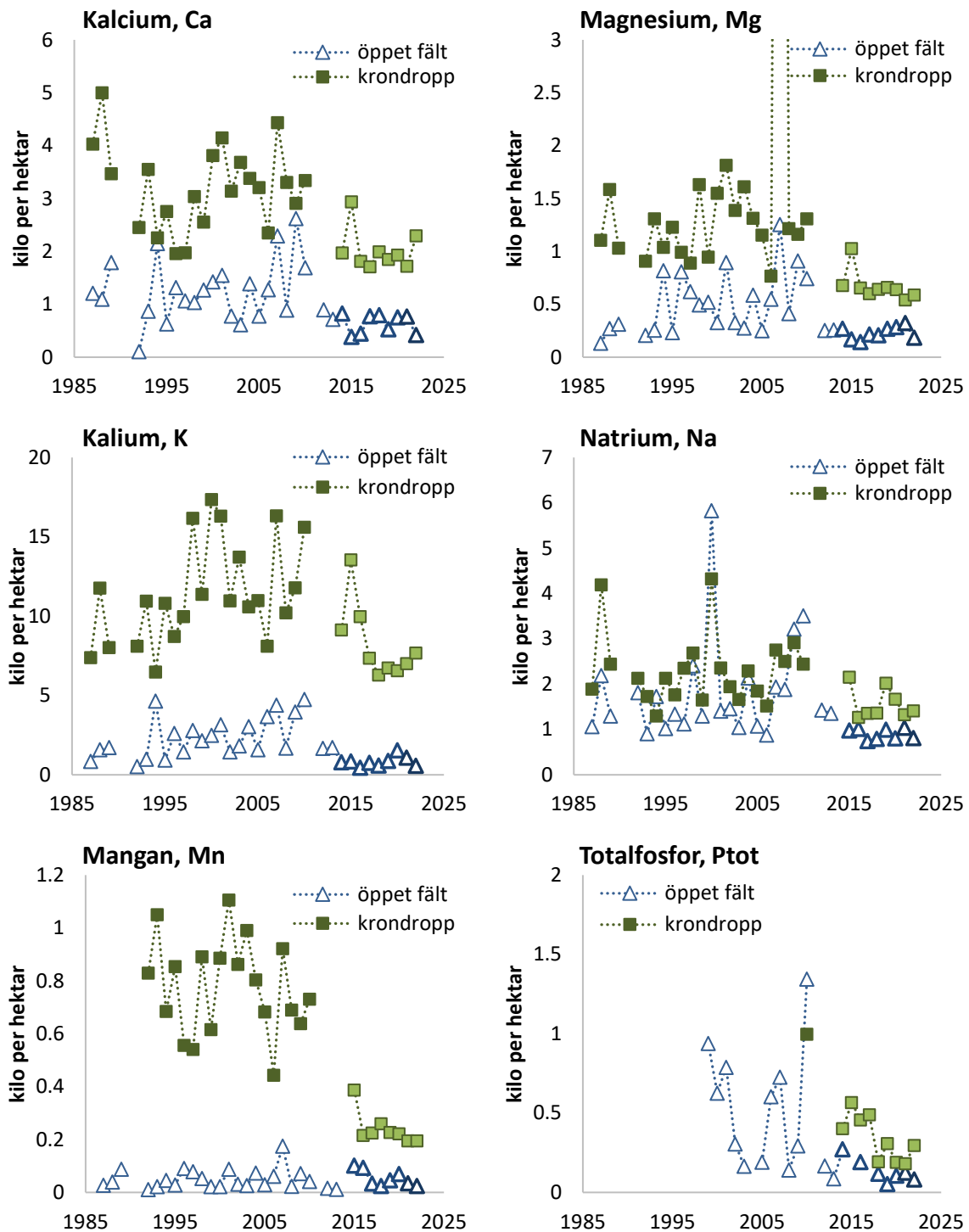


Figur 12. Årliga värden (hydrologiskt år) för depositionen via krondropp (fyllda symboler) och över öppet fält (ofyllda symboler) vid Holmsvattnet. I figuren visas deposition på öppet fält och i krondropp för nitratkväve (NO₃-N), ammoniumkväve (NH₄-N) samt totalt oorganiskt kväve (NO₃-N + NH₄-N). Mätningarna på den nya mätplatsen sedan 2014 visas med förändrade symboler. Mätavbrott finns över öppet fält under tidsserien 1989/90, 1990/91 & 2010/11 samt för krondropp även för 2011/12 och 2012/13.

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 trädkronorna. Både kalcium och kalium läcker till stor omfattning ut från trädkronorna beroende på en betydande interncirkulation inom skogsekosystemen. Man ser därför i Figur 13 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 13). Anledning till detta höga värde är inte känt, men vissa andra parametrar var även höga under samma år. Även nedfallet av mangan är mycket högre från krondropp jämfört med i nederbörden vilket troligen beror på läckage från trädkronorna.

Data för natrium, kalcium, magnesium, kalium och mangan till och med 2009/10 har erhållits från provtagningen för metallerna och analyserats tillsammans med metallanalyserna. Detta gällde

även för fosfor (P_{tot}) till och med 2016/17. Efter 2016/17 har istället fosfor provtagits och analyserats med provet som tas för försurande och övergödande ämnen.



Figur 13. Årliga värden (hydrologiskt år) för depositionen via krondropp (fyllda symboler) och över öppet fält (ofyllda symboler) vid Holmsvattnet. I figuren visas deposition på öppet fält och i krondropp för kalcium (Ca), magnesium (Mg), kalium (K), natrium (Na), mangan, Mn och totalfosfor, P_{tot}. Mätningarna på den nya mätplatsen sedan 2014 visas med förändrade symboler. Mätavbrott finns över öppet fält under tidsserien 1989/90, 1990/91 och 2010/11 samt för krondropp även för 2011/12 och 2012/13. Data för Na, Ca, Mg, K och Mn till och med 2009/10 har provtagits med utrustningen för metaller och analyserats tillsammans med metallanalyserna. Detta gällde även för P_{tot} till och med 2016/17.

2.1.2.2.1 Statistisk analys

Statistisk analys av trender med Mann-Kendall har gjorts för tre olika perioder, för hela den 35-åriga tidsperioden 1986/87 till 2021/22, för den senaste 30-årsperioden 1991/92 – 2021/22 samt för perioden 2000/01 till 2021/22. Signifikans anges i tre olika nivåer; $p < 0,05 = *$ signifikans; $p < 0,01 = **$ signifikans; $p < 0,001 = ***$ signifikans. I tabellerna presenteras total procentuell förändring över hela perioden. Denna uträkning är baserad på en medelnormaliserad trendlinje, vilket är en trendlinje som är justerad så att mitten på linjen hamnar i nivå för medelvärdet för alla ingående y-värden. Mer information om den statistiska analysen presenteras i Kapitel 3.6.

Om man ser på de senaste 21 åren så har det totala nedfallet av försurande ämnen, räknat som vätejoner, minskat i nederbörden men inte i krondroppet, Tabell 4. Däremot har svavelnedfallet, både med och utan havssalt, minskat signifikant i både nederbörden över öppet fält samt i krondroppet med mellan 53 och 70 %. Nedfallet av oorganiskt kväve vid Holmsvattnet har inte minskat vare sig i nederbörden över öppet fält eller i krondroppet, endast nitratnedfallet i nederbörden har minskat signifikant. Dessutom har några av baskatjonerna minskat under samma period men kalcium, magnesium, kalium, natrium och mangan provtogs till och med 2009/10 med utrustningen för metallprovtagning och analyserades med en annan metod vilket kan ha påverkat trendanalysen. Inga statistiskt signifikanta förändringar har skett under de senaste 21 åren vad gäller nederbörds mängden däremot har krondroppsmängden ökat, Tabell 4.

Tabell 4. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 2000/01-2021/22 (21 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.**

Grupp	Parameter	Första Datum	Sista Datum	Antal värden	p	*, **, ***	Total procentuell förändring över hela perioden (baserat på medelnormaliserad trendlinje)
Holmsvattnet ÖF	nb_mm	2000/01	2021/22	22	0.778		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	hp_kgha	2000/01	2021/22	21	0.0041	**	-56
Holmsvattnet ÖF	cl_kgha	2000/01	2021/22	21	0.9759		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	so4s_kgha	2000/01	2021/22	21	0.0004	***	-53
Holmsvattnet ÖF	so4sex_kgha	2000/01	2021/22	21	0.0003	***	-54
Holmsvattnet ÖF	nh4n_kgha	2000/01	2021/22	21	0.9759		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	no3n_kgha	2000/01	2021/22	21	0.0144	*	-32
Holmsvattnet ÖF	OorgN, kgha	2000/01	2021/22	21	0.2157		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	ptotal_kgha	2000/01	2021/22	18	0.004	**	-60
Holmsvattnet ÖF	ca_kgha	2000/01	2021/22	21	0.0171	*	-51
Holmsvattnet ÖF	k_kgha	2000/01	2021/22	21	0.0086	**	-64
Holmsvattnet ÖF	mg_kgha	2000/01	2021/22	21	0.0275	*	-49
Holmsvattnet ÖF	mn_kgha	2000/01	2021/22	20	0.4555		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	na_kgha	2000/01	2021/22	20	0.0212	*	-41
Holmsvattnet KD	nb_mm	2000/01	2021/22	19	0.0424	*	57
Holmsvattnet KD	hp_kgha	2000/01	2021/22	19	0.1237		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	cl_kgha	2000/01	2021/22	19	0.2342		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	so4s_kgha	2000/01	2021/22	19	0.0001	***	-67
Holmsvattnet KD	so4sex_kgha	2000/01	2021/22	19	0.0001	***	-70
Holmsvattnet KD	nh4n_kgha	2000/01	2021/22	19	0.363		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	no3n_kgha	2000/01	2021/22	19	0.4841		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	OorgN, kgha	2000/01	2021/22	19	0.1617		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	ca_kgha	2000/01	2021/22	19	0.0008	***	-53
Holmsvattnet KD	k_kgha	2000/01	2021/22	19	0.0026	**	-46
Holmsvattnet KD	mg_kgha	2000/01	2021/22	19	0	***	-46
Holmsvattnet KD	mn_kgha	2000/01	2021/22	18	0	***	-85
Holmsvattnet KD	na_kgha	2000/01	2021/22	18	0.069		Ej signifikant

Om man istället analyserar de senaste 30 åren så har det totala nedfallet av försurande ämnen, räknat som vätejoner, minskat i både nederbörden och i krondroppet med 75 respektive 56 %, Tabell 5. Även svavelnedfallet, både med och utan havssalt, har minskat signifikant i både nederbörden över öppet fält samt i krondroppet med mellan 69 och 72 %. Nedfallet av oorganiskt kväve vid Holmsvattnet har minskat i nederbörden under de senaste 30 åren med 33 % och i krondroppet med 39 %. Några av baskationerna har minskat under den senaste 30-års-perioden, natrium i nederbörden och magnesium och mangan i krondroppet, Tabell 5. Kalcium, magnesium, kalium, natrium och mangan provtogs till och med 2009/10 med utrustningen för metallprovtagning och analyserades med en annan metod tillsammans med metallanalyserna vilket kan ha påverkat trendanalysen. Inga statistiskt signifikanta förändringar har skett under de senaste 30 åren vad gäller nederbördsmängd/krondroppsmängd, Tabell 5.

Tabell 5. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 1991/92-2021/22 (30 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.**

Grupp	Parameter	Första År	Sista År	Antal värden	p	*, **, ***	Total procentuell förändring över hela perioden (baserat på medelnormaliserad trendlinje)
Holmsvattnet ÖF	nb_mm	1991/92	2021/22	31	0.6341		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	hp_kgha	1991/92	2021/22	30	0	***	-75
Holmsvattnet ÖF	cl_kgha	1991/92	2021/22	30	0.7481		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	so4s_kgha	1991/92	2021/22	30	0	***	-69
Holmsvattnet ÖF	so4sex_kgha	1991/92	2021/22	30	0	***	-70
Holmsvattnet ÖF	nh4n_kgha	1991/92	2021/22	30	0.164		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	no3n_kgha	1991/92	2021/22	30	0.0031	**	-40
Holmsvattnet ÖF	OorgN, kgha	1991/92	2021/22	30	0.0168	*	-33
Holmsvattnet ÖF	ca_kgha	1991/92	2021/22	30	0.0586		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	k_kgha	1991/92	2021/22	30	0.0935		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	mg_kgha	1991/92	2021/22	30	0.0635		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	mn_kgha	1991/92	2021/22	29	0.7215		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	na_kgha	1991/92	2021/22	29	0.0409	*	-31
Holmsvattnet KD	nb_mm	1991/92	2021/22	28	0.0505		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	hp_kgha	1991/92	2021/22	28	0	***	-56
Holmsvattnet KD	cl_kgha	1991/92	2021/22	28	0.9527		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	so4s_kgha	1991/92	2021/22	28	0	***	-70
Holmsvattnet KD	so4sex_kgha	1991/92	2021/22	28	0	***	-72
Holmsvattnet KD	nh4n_kgha	1991/92	2021/22	28	0.0345	*	-36
Holmsvattnet KD	no3n_kgha	1991/92	2021/22	28	0.1728		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	OorgN, kgha	1991/92	2021/22	28	0.0256	*	-39
Holmsvattnet KD	ca_kgha	1991/92	2021/22	28	0.0553		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	k_kgha	1991/92	2021/22	28	0.101		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	mg_kgha	1991/92	2021/22	28	0.0015	**	-33
Holmsvattnet KD	mn_kgha	1991/92	2021/22	27	0.0001	***	-72
Holmsvattnet KD	na_kgha	1991/92	2021/22	27	0.243		Ej signifikant

Slutligen om man analyserar hela tidsperioden, sedan 1986/87, 35 år, har det totala nedfallet av försurande ämnen, räknat som vätejoner, minskat i både nederbörden och i krondroppet med 79 respektive 65 %, Tabell 6. Även svavelnedfallet, både med och utan havssalt, har minskat signifikant i såväl nederbörden över öppet fält som i krondroppet med mellan 77 och 80 %. Nedfallet av oorganiskt kväve vid Holmsvattnet har ungefär halverats via nederbörden och via krondroppet, under de senaste 35 åren. Kalciumnedfallet via nederbörden och i krondroppet har

minskat statistiskt signifikant under de senaste 35 åren. Även natriumnedfallet i nederbörden och magnesiumnedfallet via krondropp har minskat sedan 1886/87. Inga statistiskt signifikanta förändringar har skett under de senaste 35 åren vad gäller nederbördsmängd/krondroppsmängd, Tabell 6.

Tabell 6. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 1986/87–2021/22 (35 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.

Grupp	Parameter	Första År	Sista År	Antal värden	p	*, **, ***	Total procentuell förändring över hela perioden (baserat på medelnormaliserad trendlinje)
Holmsvattnet ÖF	nb_mm	1986/87	2021/22	34	0.5335		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	hp_kgha	1986/87	2021/22	33	0	***	-79
Holmsvattnet ÖF	cl_kgha	1986/87	2021/22	33	0.6985		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	so4s_kgha	1986/87	2021/22	33	0	***	-79
Holmsvattnet ÖF	so4sex_kgha	1986/87	2021/22	33	0	***	-80
Holmsvattnet ÖF	nh4n_kgha	1986/87	2021/22	33	0.0097	**	-47
Holmsvattnet ÖF	no3n_kgha	1986/87	2021/22	33	0.0001	***	-49
Holmsvattnet ÖF	OorgN, kgha	1986/87	2021/22	33	0.0006	***	-49
Holmsvattnet ÖF	ca_kgha	1986/87	2021/22	33	0.021	*	-41
Holmsvattnet ÖF	k_kgha	1986/87	2021/22	33	0.2209		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	mg_kgha	1986/87	2021/22	33	0.2992		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	mn_kgha	1986/87	2021/22	32	0.884		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	na_kgha	1986/87	2021/22	32	0.0461	*	-29
Holmsvattnet KD	nb_mm	1986/87	2021/22	31	0.0716		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	hp_kgha	1986/87	2021/22	31	0	***	-65
Holmsvattnet KD	cl_kgha	1986/87	2021/22	31	0.9188		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	so4s_kgha	1986/87	2021/22	31	0	***	-77
Holmsvattnet KD	so4sex_kgha	1986/87	2021/22	31	0	***	-79
Holmsvattnet KD	nh4n_kgha	1986/87	2021/22	31	0.0014	**	-54
Holmsvattnet KD	no3n_kgha	1986/87	2021/22	31	0.0098	**	-51
Holmsvattnet KD	OorgN, kgha	1986/87	2021/22	31	0.0009	***	-54
Holmsvattnet KD	ca_kgha	1986/87	2021/22	31	0.0043	**	-42
Holmsvattnet KD	k_kgha	1986/87	2021/22	31	0.2767		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	mg_kgha	1986/87	2021/22	31	0.0018	**	-32
Holmsvattnet KD	na_kgha	1986/87	2021/22	30	0.0935		Ej signifikant

2.2 Avrinning

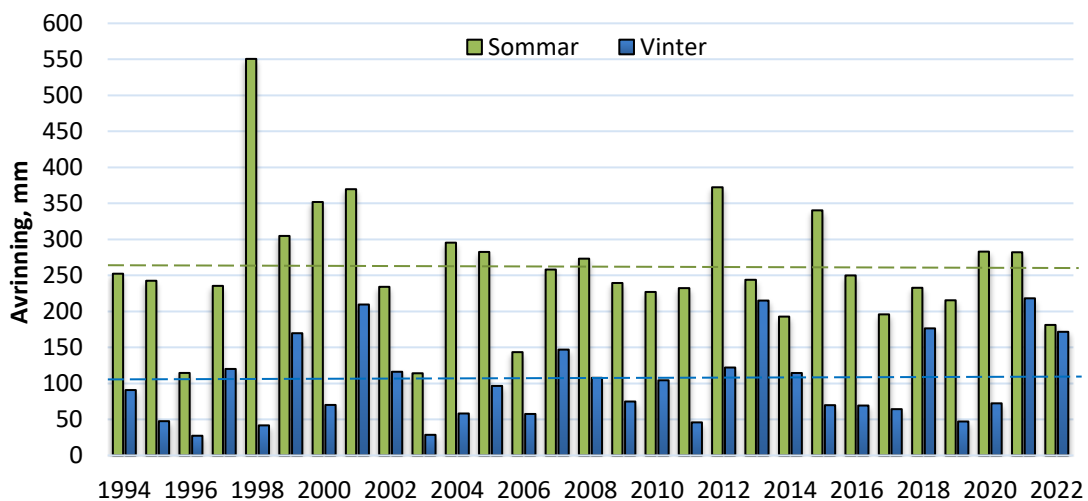
2.2.1 Metaller

Avrinningsvatten för analys av metaller provtas en gång per månad. Från och med oktober 2013 tas metallproverna i en bäck som tillhör ett annat avrinningsområde, belägen i närheten av den tidigare mätplatsen. Idag tas proverna i huvudfåran av bäcken öster om sjön Holmsvattnet, se sektion 3.2. För att beräkna avrinning och transport av metaller från det avrinningsområde som utges för Holmsvattnet började man i slutet av 1980-talet med att mäta avrinningmängder i mätdammen. När detta inte längre fungerade uppskattades avrinningen från Holmsvattnet med vattenföringsdata från kringliggande älvar (avrinning per dygn och ha), data som hämtats från SMHI:s service *Vattenwebb* (<http://vattenwebb.smhi.se/station/>). Till och med 2017/18 användes hydrologiska data från station Storbäcken, då mätstationen lades ner. Från 2018/19 används

hydrologiska data från station Kågeälven (Kåge 2) vid beräkning av månatliga vattentransporter ut från avrinningsområdet vid Holmsvattnet. Medelavrinningen mellan Storbäcken och Kågeälven skiljer sig något, men fördelningen under året uppskattades vara relativt lika.

Då avrinningsområdet för Kågeälven är större än för Holmsvattnet skalas avrinningsmängderna ned till det avrinningsområdet som Holmsvattnet omfattar. Tidigare rapporterade avrinningsmängder mellan de hydrologiska åren 1993/94 och 2021/22 har skattats om utifrån data från Kågeälven. För mer information om användandet av vattenföringsdata, se Pihl Karlsson & Nerentorp, 2021. Avrinningsmängder hämtade för det hydrologiska året 2021/22 är från juni till september 2022 endast preliminära resultat då de ej är kontrollerade ännu av SMHI. När detta är klart kommer resultaten och rapporten att uppdateras.

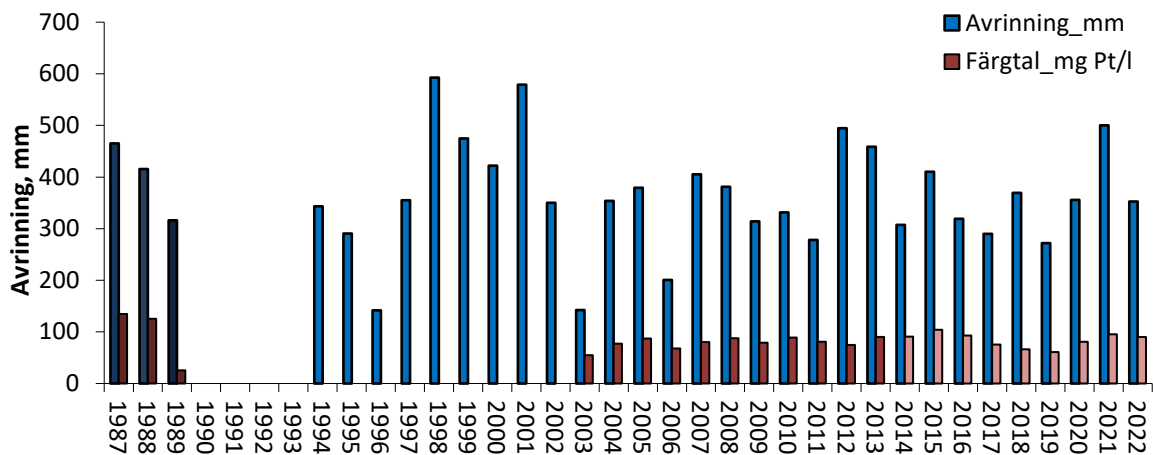
Fram till det hydrologiska året 2021/22 redovisas resultaten av avrinningsmängder i Figur 14, från 1994 till 2022 (hydrologiska år 1993/94 till 2021/22). Generellt har medelflödet under sommarhalvåret (259 mm) varit betydligt högre än medelflödet under vinterhalvåret (medel 102 mm). Jämfört med under 2020/21 års mätning var avrinningsmängden lägre, både under sommar- och vinterhalvåret under 2021/22.



Figur 14. Fördelning av avrinningsmängder i mm per halvår vid Holmsvattnet, omräknat från data från Kågeälven (Kåge 2) mellan sommar- (apr-sep) och vinterhalvåret (okt-mars) för perioden mellan 1994 och 2022. Streckade linjer indikerar sommar- (259 mm/halvår) respektive vintermedelvärden (102 mm/halvår) för samtliga år.

Årsvis avrinning, samt färgtal för Holmsvattnet (1993/94–2021/22) och mätdammen (1986/87–1988/89) presenteras i Figur 15. Färgtal är ett grovt mått på hur mycket organiskt material (humus) som transporteras i bäcken. Hög avrinning kan medföra att humus lakas ut vilket medför att färgtalet ökar. I vatten binds många metaller till humus vilket gör att ett högt färgtal också kan

indikera en större transport av metaller. Årvis avrinning och färgtal uppvisar en viss korrelation. Från 2021 till 2022 har både avrinningsmängden och färgtalet minskat, se Figur 15.



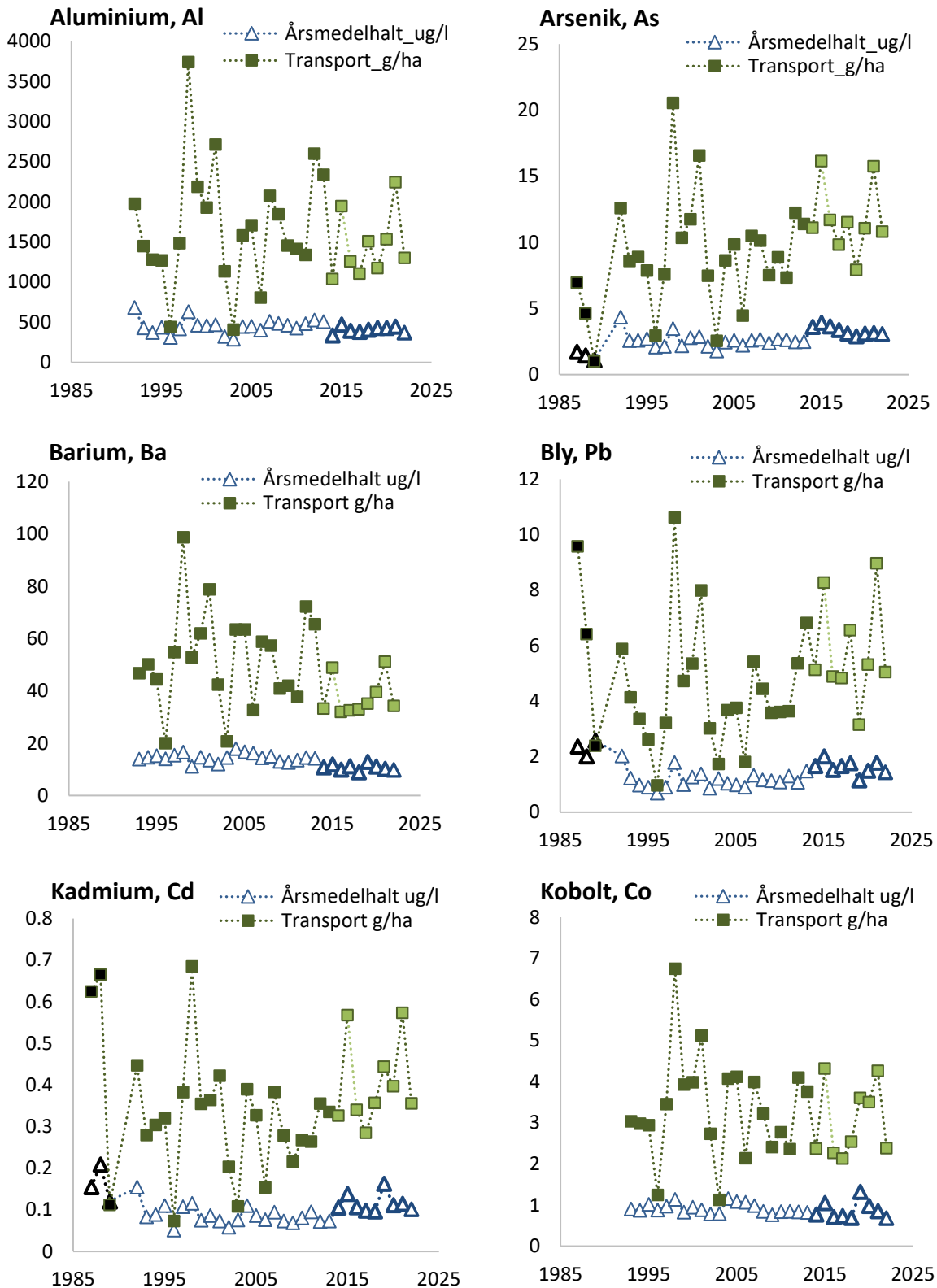
Figur 15. Årlig (hydrologiska år) avrinningsmängd (blå staplar) i mm/år och medelvattenfärg (röda staplar) angivet som mg Pt/l i bäcken vid Holmsvattnet t.o.m. 2021/22 med avrinning vid Holmsvattnet beräknat utifrån avrinningsdata från Kågeälven. Mörkare staplar representerar mätningar i mättdammen i slutet av 1980-talet. Data från provtagningen av färgtal i den nya bäcken (från 2013) visas med rosa staplar.

Årvis transport av metaller vid området kring Holmsvattnet (g/ha) har uppskattats utifrån uppmätta halter ($\mu\text{g/l}$) och uppskattad avrinningsmängd (Figur 14) och presenteras i Figur 16 och 17.

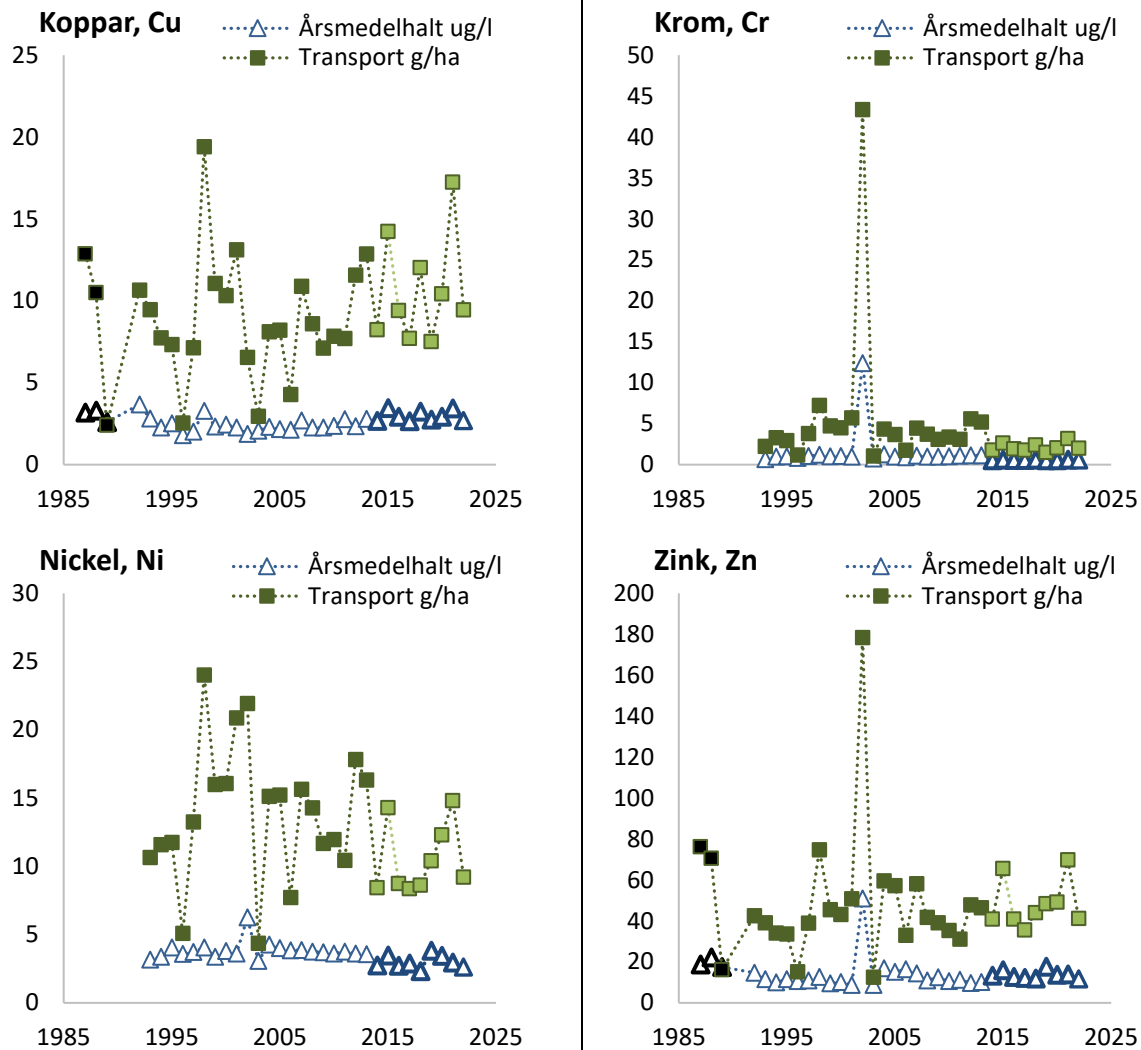
Som nämns ovan tas från och med oktober 2013 metallproverna i en bäck som tillhör ett annat avrinningsområde, belägen i närheten av den tidigare platsen. I Figur 16 och 17 är provtagningarna gjorda på den nya platsen markerade med mörkblå trekanter för uppmätta metallhalter och ljusgröna fyrkanter för uppskattade transporter.

Liksom för nedfallsmätningarna uppmättes högst halter och transport av aluminium, följt av zink, barium och krom. För flera metaller uppmättes högre halter och transporter i den nya mätbäcken (arsenik, bly, kadmium, koppar och zink, från 2014). Halterna och transporten av samtliga metaller har minskat från 2020/21 till 2021/22. Detta troligtvis till följd av den minskade avrinningsmängden och den minskade depositionen av flertalet metaller.

Liksom för tidigare år ses halten av arsenik, koppar och bly följa mätt färgtal (Figur 15) väl, jämfört med till exempel barium, kadmium och zink. Detta beror troligtvis på att arsenik, koppar och bly binder hårdare till humus än andra metaller.



Figur 16. Volymvägda årsmedelhalter ($\mu\text{g/liter}$) och transport (g/ha) av aluminium, arsenik, barium, bly, kadmium och kobolt i avrinning från området runt Holmsvattnet, sydväst om Rönnskärsverken, för de hydrologiska åren 1986/87 t.o.m. 2021/22. Transporter är beräknade med avrinningsdata från Kågeälven 1992-2022 och mätdammen 1987-1989. Svarta symboler representerar mätningar i mätdammen i slutet av 1980-talet. Ljusgröna/mörkblå symboler indikerar att mätningarna härrör från det nya avrinningsområdet i den nya mätbäcken.



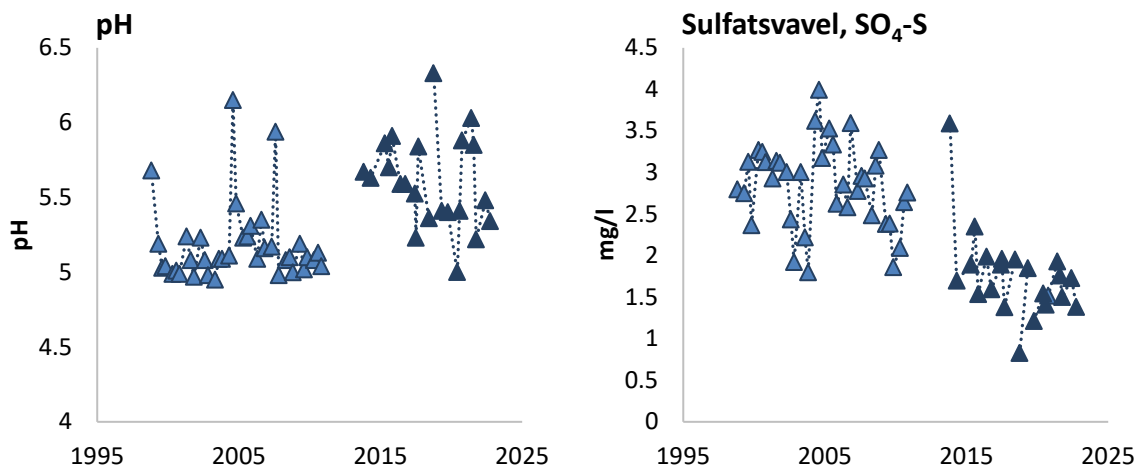
Figur 17. Volymvägda årsmedelhalter ($\mu\text{g/liter}$) och transport (g/ha(år)) av koppar, krom, nickel och zink i avrinning från området runt Holmsvattnet, sydväst om Rönnskärsverken, för de hydrologiska åren 1986/87 t.o.m. 2021/22. Transporter är beräknade med avrinningsdata från Kågeälven 1992-2022 och mätdammen 1987-1989. Svarta symboler representerar mätningar i mätdammen i slutet av 1980-talet. Ljusgröna/mörkblå symboler 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 nio års mätningar genomförts av markvatten, vilket gör att man börjar kunna genomföra en statistisk trendanalys även på den nya mätplatsen. En statistisk analys med Seasonal-Kendall (en statistisk metod, liknande, Mann-Kendall, men som används om det finns säsongsvariation i data) 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, Figur 18. En statistisk analys har även genomförts på mätserien vid den nya mätplatsen, 2013–2022, och den enda signifikanta förändringen som erhöles för nedanstående ämnen var en ökning av halten oorganiskt aluminium, Figurerna 18 och 19.

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 18, 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 2022 varierade pH -värdet mellan ett pH på 5,3 under hösten och ett pH på 5,5 på våren.

Halterna av sulfatsvavel i markvattnet vid den gamla ytan i Holmsvattnet har i genomsnitt varierat mellan 1,8 – 4,0 mg/l, Figur 18, 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 2022 varierade sulfathalten i markvattnet mellan 1,4 och 1,7 mg/l.



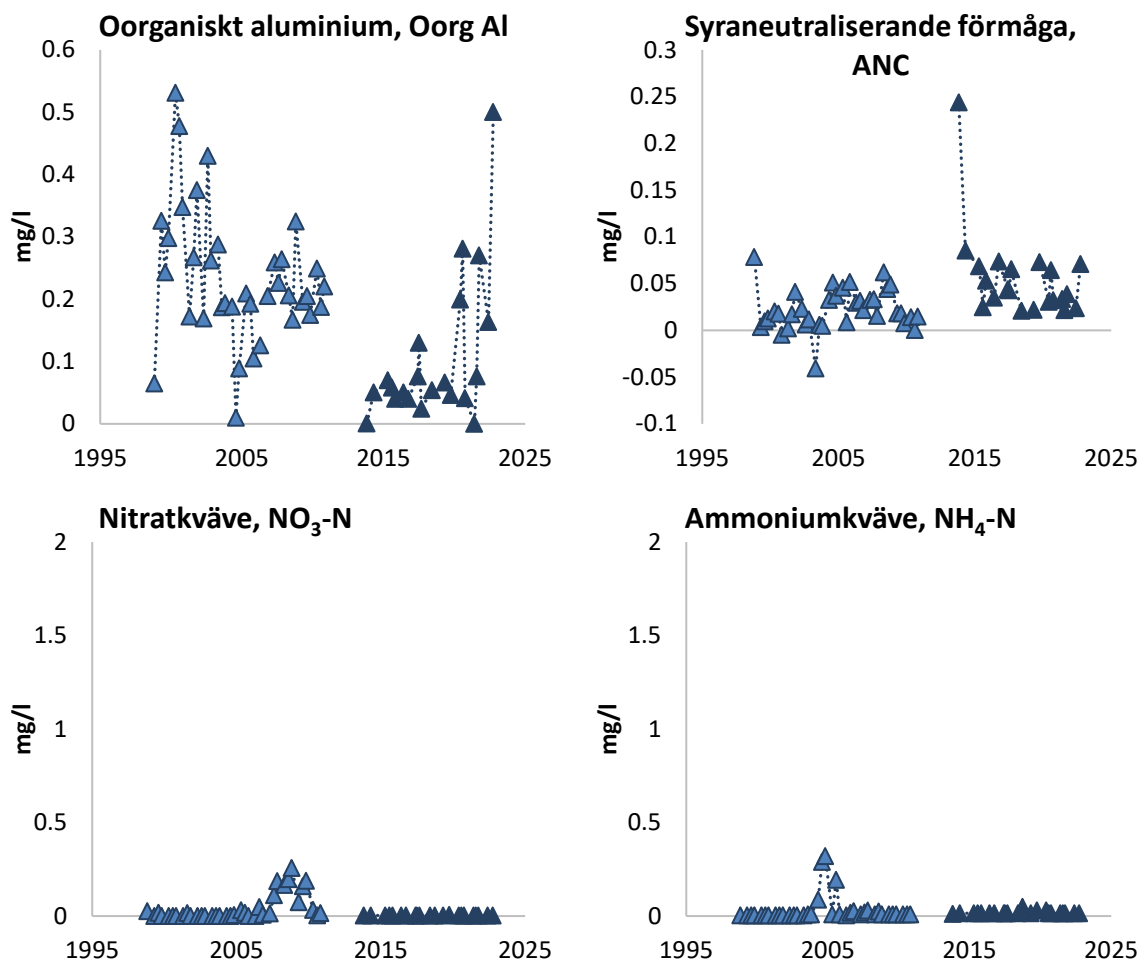
Figur 18. Markvattenkemi vid Holmsvattnet mellan 1998–2022. Värden anges för pH och sulfatsvavel ($\text{SO}_4\text{-S}$). Trendanalys har genomförts med hjälp av Seasonal-Kendall (1998–2010). Trendanalys har även genomförts med hjälp av Seasonal-Kendall för perioden 2013–2022. Analysen visade inga signifikanta förändringar för ovanstående ämnen.

Vid den tidigare mätplatsen vid Holmsvattnet varierade halterna av oorganiskt aluminium mellan 0,1 – 0,5 mg/l om man undantar tre mättillfällen med lägre halter och ett mättillfälle med en något högre halt vilket för norrländska förhållanden är relativt högt, Figur 19. Halterna vid den tidigare platsen varierade runt 0,2 mg/l under de senare åren innan flytten, medan mätningarna utförda under 2014–2019, vid den nya mätplatsen, 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 19. Sedan sommaren 2020 har något högre halter av oorganiskt aluminium uppmätts mellan 0,15 - 0,28 mg/l, samt under hösten 2022 0,5 mg/l oorganiskt aluminium. Orsaken till dessa högre halter av oorganiskt aluminium sedan 2020 är ännu oklara.

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 2022 varierade ANC mellan 0,02 och 0,07.

Vid sista mätningen under 2019 uppmättes låga halter av nitratkväve i markvattnet. I övrigt har inte några halter av nitratkväve som överskrider detektionsgränsen uppmätts i markvattnet vid den nya platsen. Inte heller under 2022 uppmättes några nitrathalter i markvattnet över detektionsgränsen, Figur 19. Även halterna ammoniumkväve i markvattnet har varit mycket låga. 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.

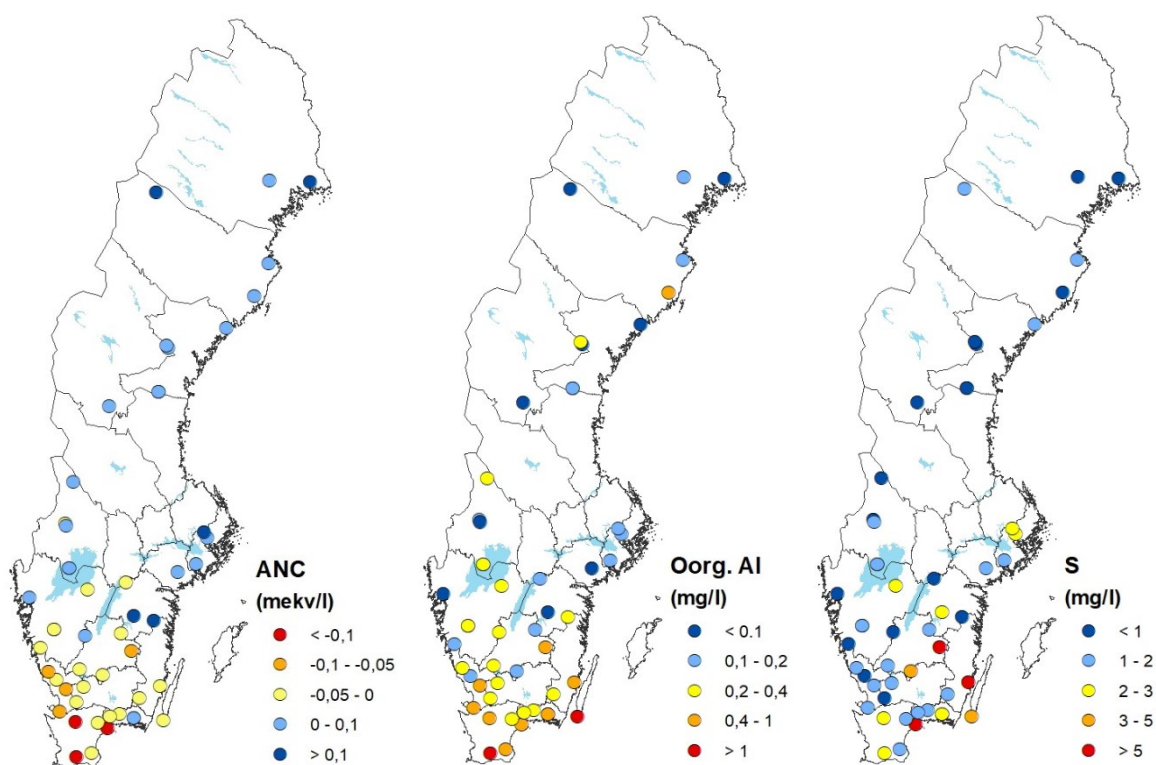
Vid den tidigare mätplatsen steg kvävehalterna i marken i början 2007 och förhöjda halter av nitrat uppmättes, se Figur 19. Ökningen av nitrat hörde sannolikt samman med avverkningar 2002, en storm i november 2006 samt den påföljande uppröjningen av vindfällan, vilket gav störningar i skogsmarken. Ökning av nitrathalter i markvattnet, till följd av denna typ av störningar, föregås ofta av en ökning av ammoniumhalterna vilket tydligt syns i Figur 19. Att inte allt frigjort ammoniumkväve nitrifierades i början av perioden kan ha berott på att populationen nitrifierare i marken 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.



Figur 19. Markvattenkemi vid Holmsvattnet mellan 1998–2022. Värderna anges för , oorganiskt aluminium (oorg Al), syraneutraliserande förmåga (ANC), nitratkväve ($\text{NO}_3\text{-N}$) och ammoniumkväve ($\text{NH}_4\text{-N}$). 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 2013–2022. Analysen visade endast en statistiskt signifikant ökning av halten oorganiskt aluminium av ovanstående ämnen.

Markvattnets försurningsstatus i norra Sverige, jämfört med resten av landet och angivet som median för åren 2020–2022, visas i kartorna i Figur 20 (Pihl Karlsson, m.fl., 2023). I Figur 20 visas ANC, oorganiskt aluminium samt halter av sulfatsvavel i markvattnet på 50 cm djup vid olika platser inom Krondroppsnetet i hela Sverige. Det värde som anges är medianvärdet under de senaste tre åren (2020–2022). Ytor med mindre än tre mätvärden under treårsperioden, samt ytor som har avverkats har tagits bort. ANC i avrinnande vatten bör vara betydligt över 0 när det når vattendragen. Det bör inte finnas något oorganiskt aluminium i markvattnet.

Markvattnets försurningsstatus i norra Sverige jämfört med resten av landet, angivet som median för åren 2020–2022, visar att markvattenkemin i norra Sverige generellt är relativt lite försurningspåverkad om man jämför med övriga Sverige, speciellt om man undantar de kustnära mätplatserna i Västerbotten, Figur 20. De flesta av mätplatserna i Götaland uppvisar negativt ANC, i Svealand är ANC omkring 0, och i Norrland är värdet positivt. Även halten oorganiskt aluminium och svavelhalten i markvattnet uppvisar en liknande gradient som ANC, Figur 20.

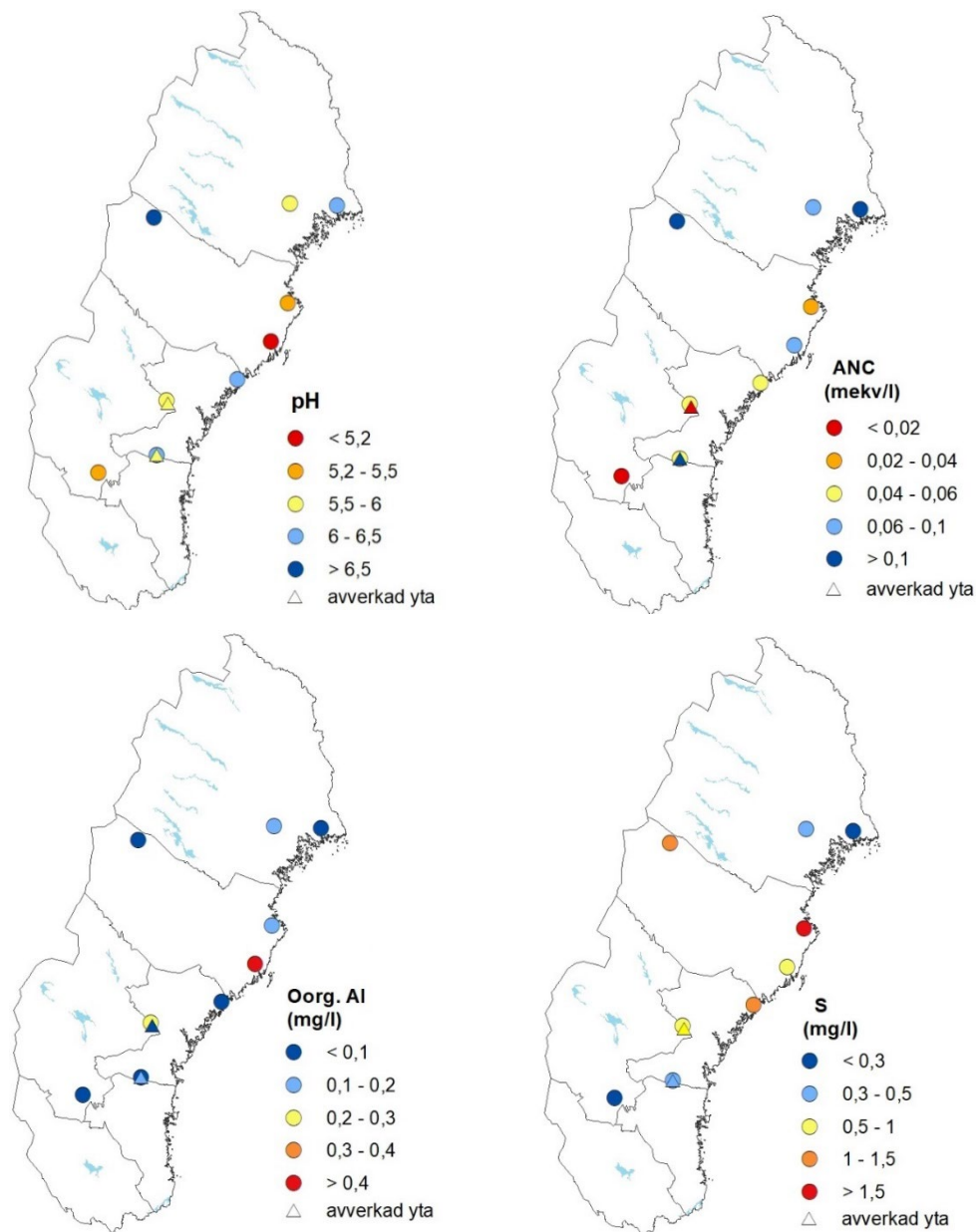


Figur 20. ANC, oorganiskt aluminium samt halter av sulfatsvavel i markvattnet på 50 cm djup vid olika platser inom Krondroppsnetet i hela Sverige. Det värde som anges är medianvärdet under de senaste tre åren (2020–2022). Ytor med mindre än tre mätvärden under treårsperioden, samt ytor som har avverkats har tagits bort. ANC i avrinnande vatten bör vara betydligt över 0 när det når vattendragen. Det bör inte finnas något oorganiskt aluminium i markvattnet.

I Figur 21 visas uppförstorade kartor över norra Sverige med andra skalor för pH, ANC, oorganiskt aluminium samt halter av sulfatsvavel i markvattnet vid olika platser i norra Sverige. Det värde som anges är medianvärdet under de senaste tre åren (2020–2022). Kartorna över norra Sverige, Figur 21, inkluderar, med andra symboler, även de avverkade ytorna som finns i området.

Att de kustnära mätplatserna i Västerbotten (Holmsvattnet och Bäcksjö) är mer påverkade än övriga mätplatser inåt land syns tydligt i Figur 21. Till exempel var pH vid dessa mätplatser mellan 5,2 och 5,4 vilket är betydligt lägre jämfört med pH i markvattnet vid mätplatserna längre från kusten, Figur 20. Bäcksjö och Holmsvattnet har under lång tid utmärkt sig som ytor med lägre pH,

vilket kan förklaras av en kombination av högre svavelnedfall 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 21. Den syraneutraliserande förmågan (ANC) och svavelhalten i markvattnet följer i stora drag pH-gradienten i norra Sverige. ANC är svagt positiv för samtliga mätplatser i norra Sverige när man ser på medianen för de tre senaste åren, Figur 21. Även halten oorganiskt aluminium i markvattnet uppvisar ett liknande mönster som pH, svavel och ANC, Figur 21. Vid mätplatsen Sör-Digertjärn i södra delen av Jämtlands län orsakas låga värden av pH och ANC till stor del av kvardröjande effekter av en skogsgödsling som ägde rum under 2012.



Figur 21. pH, ANC, oorganiskt aluminium samt halter av sulfatsvavel i markvattnet på 50 cm djup vid olika platser inom Krondropps nätet i norra Sverige. Det värde som anges är medianvärdet under de senaste tre åren (2020–2022). Ytor med mindre än tre mätvärden under treårsperioden har tagits bort. Ytor som avverkats och där mätningarna av markvattenkemin fortsatt visas med annan symbol. ANC i avrinnande vatten bör vara betydligt över 0 när det når vattendragen. Det bör inte finnas något oorganiskt aluminium i markvattnet.

2.4 Jämförelser av emissioner, mätningarna vid Holmsvattnet och andra relevanta mätplatser

2.4.1 Metaller

I detta avsnitt jämförs uppmätta värden för atmosfäriskt nedfall av arsenik, kadmium, koppar, bly och zink vid Holmsvattnet med rapporterade emissioner av respektive metall från Rönnskärsverken, från Sverige och från EU (27 EU-länder och Storbritannien). I Tabell 7 och 8 presenteras statistiska trendanalyser gjorda med Mann-Kendall för nedfall och emissioner av olika metaller under olika tidsperioder (1999/00 – 2019/20 samt 1991/92 – 2019/20 (nedfall) respektive 2000-2020 samt 1992-2020 (emissioner)). Signifikans anges i tabellerna i tre olika nivåer; $p < 0,05 = *$ signifikans; $p < 0,01 = **$ signifikans; $p < 0,001 = ***$ signifikans. I tabellerna presenteras total procentuell förändring över hela perioden. Denna uträkning är baserad på en medelnormaliserad trendlinje, vilket är en trendlinje som är justerad så att mitten på linjen hamnar i nivå för medelvärden för alla ingående y-värden. Mer information om den statistiska analysen presenteras i Kapitel 3.6. Emissionerna visas tillsammans med nedfall för olika metaller vid Holmsvattnet i Figureerna 23-27.

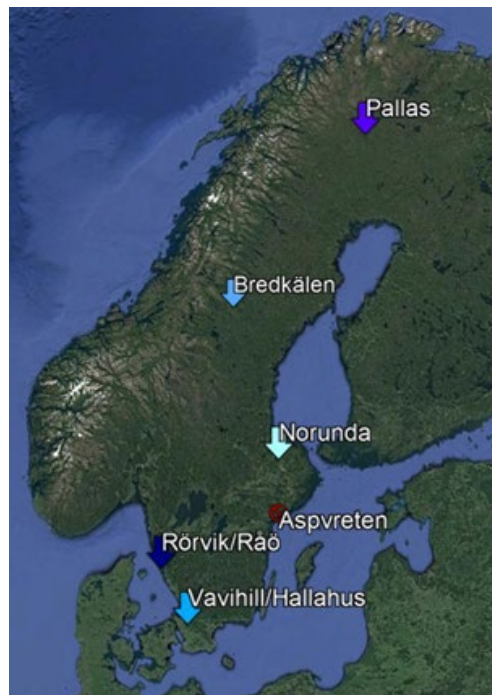
Tabell 7. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 1999/00-2019/20 för mätningarna av nedfall i krondropp och på öppet fält vid Holmsvattnet, för tidsperioden 2000-2020 för emissioner från Rönnskärsverken och för rapporterade emissioner från Sverige och EU-länderna (och Storbritannien). Signifikans anges i tabellen i tre olika nivåer; $p < 0,05 = *$ signifikans; $p < 0,01 = **$ signifikans; $p < 0,001 = ***$ signifikans.

Total procentuell förändring över perioden 2000/01-2021/22 respektive 2000-2020 (baserat på medelnormaliserad trendlinje)					
Parameter	Krondropp-Holmsvattnet (1999/00-2019/20)	Öppet fält-Holmsvattnet (1999/00-2019/20)	Emissioner-Rönnskärsverken (2000-2020)	Emissioner-Sverige (2000-2020)	Emissioner-EU27 + UK (2000-2020)
As_g/ha_ton	-48 (*)	ej sign	ej sign	-22 (*)	-68 (***)
Cd_g/ha_ton	-53 (*)	ej sign	-48 (*)	-13 (**)	-50 (***)
Cu_g/ha_ton	-46 (**)	ej sign	-43 (**)	ej sign	ej sign
Pb_g/ha_ton	-59 (***)	ej sign	-49 (**)	-50 (***)	-63 (***)
Zn_g/ha_ton	-64 (**)	-78 (*)	ej sign	-24 (***)	-22 (***)

Tabell 8. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 1991/92-2019/20 för mätningarna i krondropp och på öppet fält vid Holmsvattnet, för tidsperioden 1992-2020 för emissioner från Rönnskärsverken och för rapporterade emissioner från Sverige och EU-länderna (och Storbritannien). Signifikans anges i tabellen i tre olika nivåer; $p < 0,05 = *$ signifikans; $p < 0,01 = **$ signifikans; $p < 0,001 = ***$ signifikans.

Total procentuell förändring över perioden 1991/92-2021/22 respektive 1992-2020 (baserat på medelnormaliserad trendlinje)					
Parameter	Krondropp-Holmsvattnet (1991/92-2019/20)	Öppet fält-Holmsvattnet (1991/92-2019/20)	Emissioner-Rönnskärsverken (1992-2020)	Emissioner-Sverige (1992-2020)	Emissioner-EU27 + UK (1992-2020)
As_g/ha_ton	-56 (**)	ej sign	-54 (**)	-47 (***)	-82 (***)
Cd_g/ha_ton	ej sign	ej sign	-85 (***)	-33 (***)	-67 (***)
Cu_g/ha_ton	-41 (**)	+63 (*)	-77 (***)	-33 (***)	ej sign
Pb_g/ha_ton	-68 (***)	ej sign	-74 (***)	-58 (***)	-99 (***)
Zn_g/ha_ton	ej sign	ej sign	-56 (***)	-44 (***)	-42 (***)

De uppmätta nedfallen av arsenik, kadmium, koppar, bly och zink vid Holmsvattnet jämförs också med motsvarande nedfallsmätningar vid bakgrundstationer inom den svenska miljöövervakningen, finansierat av Naturvårdsverket (2009-2022). Mätningarna av metaller i nederbörd utförs på öppet fält med öppna provtagare och proverna analyseras på samma sätt som för proverna från Holmsvattnet. Bakgrundstationerna som används som jämförelser är Vavihill/Hallahus (Skåne), Råö (Västkusten, söder om Göteborg), Aspvreten/Norunda (norr om Stockholm), Breckålen (mellersta Sverige) och Pallas (finska Lappland), se Figur 22. Mer om mätningarna inom den nationella miljöövervakningen presenteras i Klemetz m.fl. (2023).

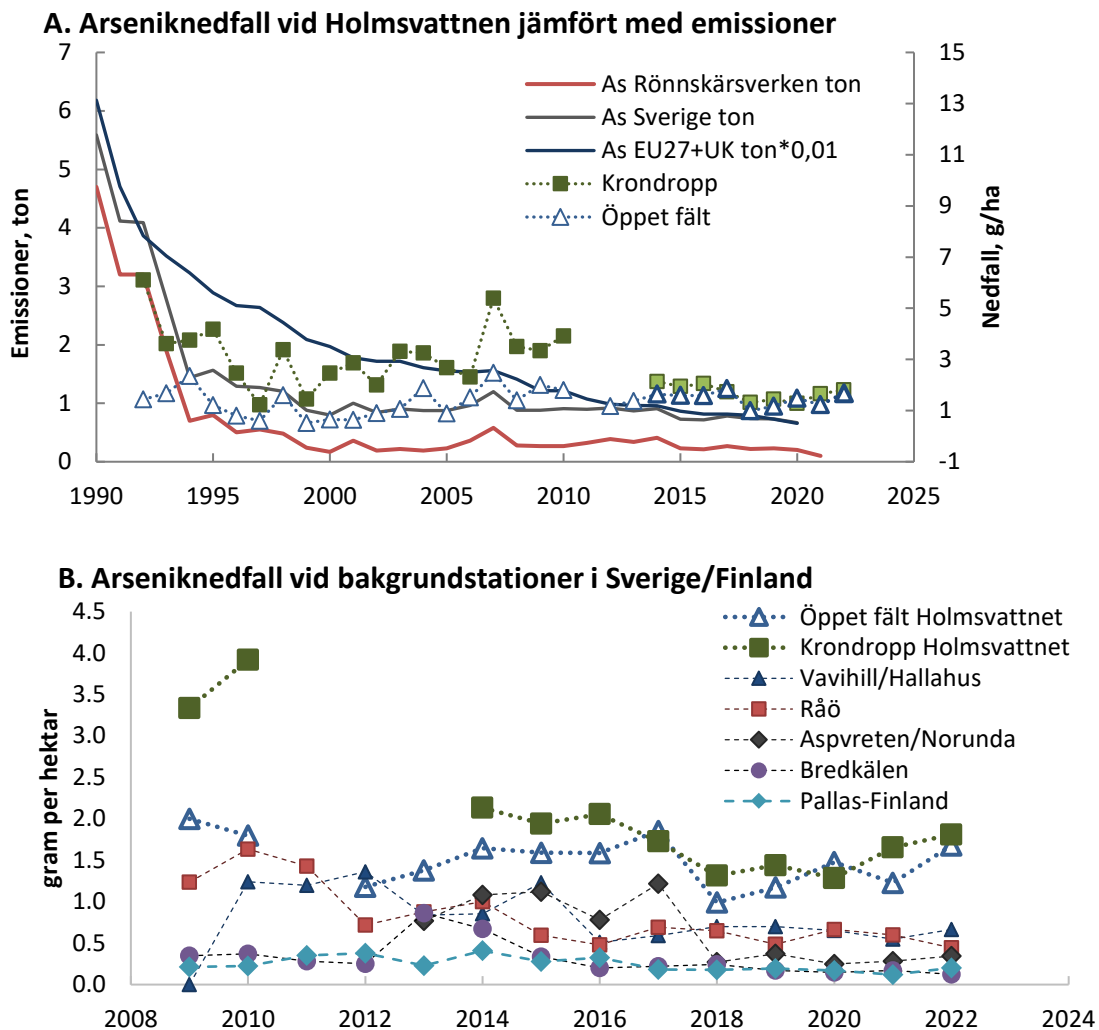


Figur 22. Bakgrundstationer i Sverige och Finland som används för mätning av bland annat metallnedfall inom den svenska miljöövervakningen.

I Figur 23A jämförs arseniknedfallet vid Holmsvattnet med emissioner av arsenik från Rönnskärsverken, Sverige och EU 27 + UK.

Från 1990-talet fram till år 2000 har emissionerna av arsenik minskat kraftigt, både från Rönnskär, Sverige och EU. För perioden 2000-2020 har emissionerna i Sverige minskat med 22 % och för EU27 + UK med 68 %. Dock finns ingen signifikant skillnad vid Rönnskärsverken (Tabell 7). Ser man på en längre tidsperiod (1992-2020, Tabell 8) har arsenikemissionerna vid Rönnskär minskat med 54 %. Inom EU27 + UK har arsenikemissionerna under samma tidsperiod minskat med hela 82 %. I kron dropp vid Holmsvattnet har minskningen under 1992-2020 varit liknande (56 %) som för emissionerna från Rönnskärsverken.

Jämförelser mellan de nationella mätningarna av arsenik vid bakgrundstationer och nedfall av arsenik vid Holmsvattnet visas i Figur 23B för perioden 2009-2022. Generellt är nedfallet av arsenik något högre vid Holmsvattnet än vid bakgrundstationerna, men uppvisar liknande årsvariationer. Från 2017 ses arseniknedfallet vid Holmsvattnet ha en ökande trend, något som inte observerats vid bakgrundstationerna.

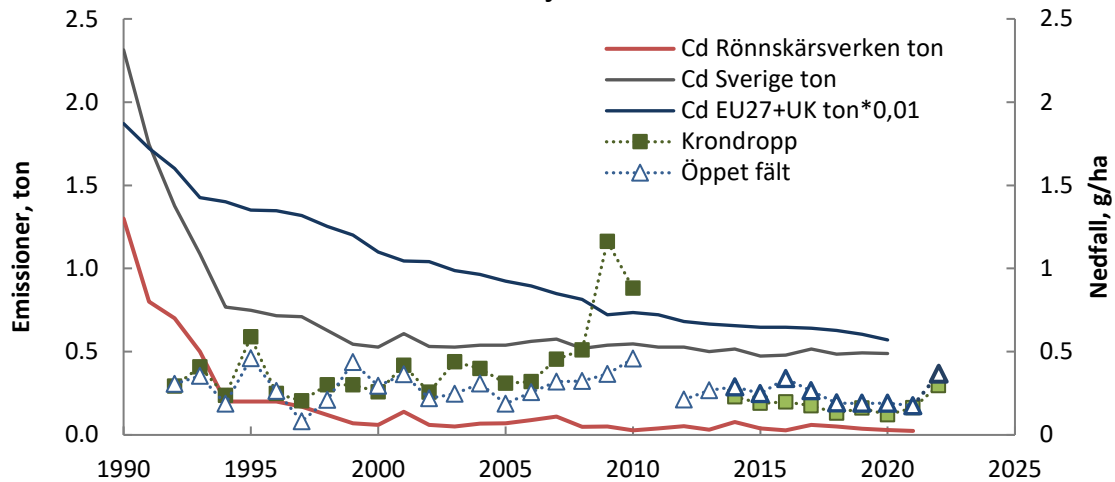


Figur 23. A: Arseniknedfall i nederbörd och krondropp vid Holmsvattnet jämfört med emissioner av arsenik från Rönnskärsverken och totala utsläppen i Sverige, samt totala arsenikutsläppen för 27 EU-länder och Storbritannien. Observera att utsläppen för EU27+UK har multiplicerats med en faktor 0,01 för att hamna på samma skala i figuren. B: Jämförelser mellan arseniknedfallet i nederbörd och krondropp vid Holmsvattnet och nedfallet av arsenik med nederbörd vid bakgrundsstationer i Sverige och i finska Lappland (Pallas).

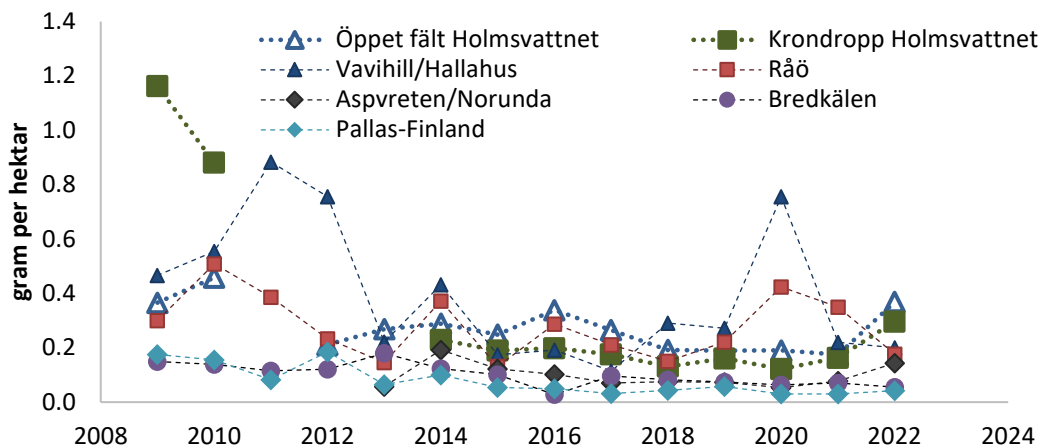
Kadmiumnedfallet vid Holmsvattnet jämfört med emissioner av kadmium till luft presenteras i Figur 24A. Trots minskande trender för emissioner av kadmium från Rönnskär, Sverige och EU både för hela perioden 1992-2019/2020 (Tabell 8) och de senaste 20 åren (2000-2020, Tabell 7) uppvisar nedfallet av kadmium vid Holmsvattnet endast en signifikant förändring för de senaste 20 åren i krondropp med en minskning på 53 %. På den gamla mätplatsen (mörkgröna fyrkanter för krondropp och ljusblå trekanter för öppet fält i Figur 24A) verkar kadmiumnedfallet i både krondropp och i öppet fält ha en något ökande trend mellan 1995 och 2010. Vid byte till ny mätplats (ljusgröna fyrkanter och mörkblå trekanter i Figur 24A) är nedfallet av kadmium synbart lägre. Detta är troligtvis anledningen till den signifikanta minskning som beräknats för kadmiumnedfall i krondropp.

Jämfört med kadmiumnedfallet vid bakgrundsstationer i Sverige och Finland (Figur 24B) så ligger nedfallet av kadmium vid Holmsvattnet på liknande nivåer. Därför kan det antas att de uppmätta nedfallen av kadmium vid Holmsvattnet inte påverkas nämnvärt av Rönnskärsverken.

A. Kadmiumnedfall vid Holmsvattnen jämfört med emissioner



B. Kadmiumnedfall vid bakgrundstationer i Sverige/Finland



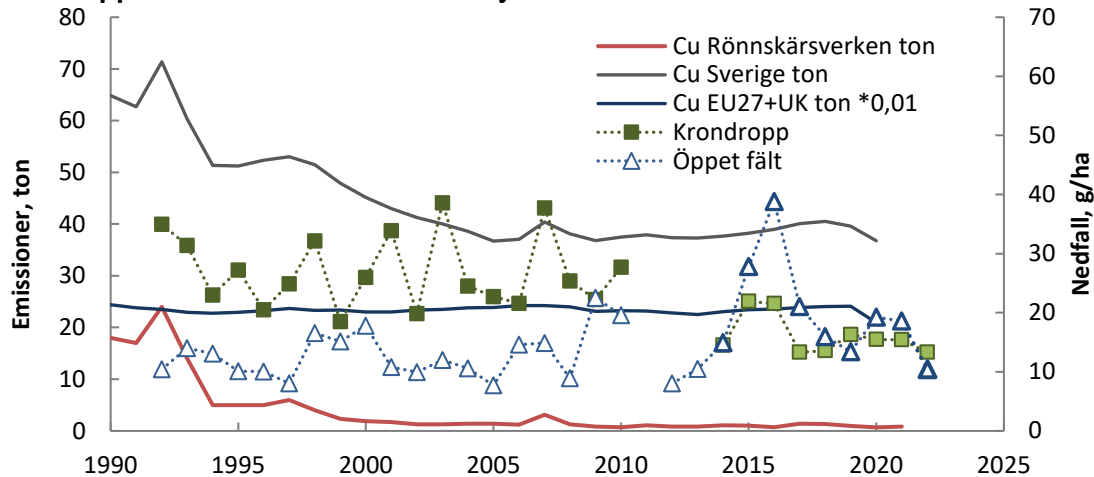
Figur 24. A: Kadmiumnedfall i nederbörd och krondropp vid Holmsvattnet jämfört med emissioner av kadmium från Rönnskärsverken och totala utsläppen i Sverige, samt totala kadmiumutsläppen för 27 EU-länder och Storbritannien. Observera att utsläppen för EU27+UK har multiplicerats med en faktor 0,01 för att hamna på samma skala i figuren. B: Jämförelser mellan kadmiumnedfallet i nederbörd och krondropp vid Holmsvattnet och nedfallet av kadmium med nederbörd vid bakgrundsstationer i Sverige och i finska Lappland (Pallas).

Jämförelserna av emissioner och nedfall av koppar presenteras i Figur 25. Från 1995 har emissionerna av koppar minskat från Rönnskär från 5 ton till 0,7 ton år 2020, Figur 25A. Samtidigt har emissionerna i Sverige minskat från 51 till 40 ton. Dock har de europeiska utsläppen varken minskat eller ökat under samma period. Den statistiska analysen (Tabell 7 och 8) visar att för perioden 1992-2020 har emissionerna från Rönnskärsverken minskat med 77 %, vilket är en kraftigare minskning än för de nationella och europeiska utsläppen. De senaste 20 åren (2000-2020) har emissionerna från Rönnskärsverken minskat med 43 %. Ingen signifikant förändring för kopparutsläpp hittades för svenska och europeiska utsläpp för samma period. I nedfall visar krondropp och öppet fält helt skilda trender där det i krondropp uppmätts en minskande trend men i öppet fält en ökande trend på 63 % för perioden 1991/92 till 2019/20. Ingen signifikant ökning har observerats för de senaste 20 åren. Detta beror troligtvis på de kraftigt förhöjda värden som uppmätts mellan 2013 och 2016, se Figur 25B.

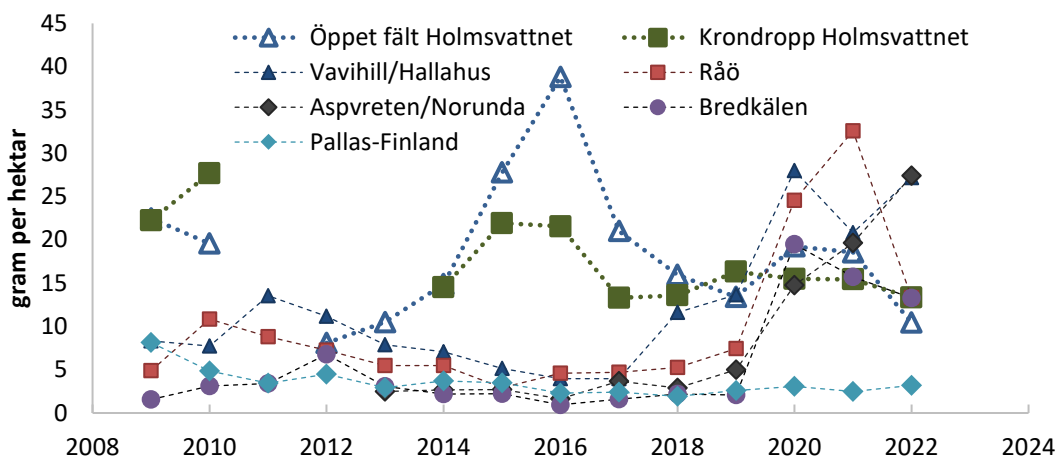
Jämförelsen mellan kopparnedfall vid Holmsvattnet och vid nationella bakgrundsstationer i Figur 25B visar att vid bakgrundsstationer har kopparnedfallet haft en nedåtgående trend från 2009 till 2017, för att sedan öka kraftigt fram till 2021 och därefter minska på de flesta stationer till 2022.

Depositionen av koppar vid Holmsvattnet har haft en motsatt årsvariation med högre kopparnedfall mellan 2013 och 2019 jämfört med 2020 och 2022 som påvisar en viss minskning. De senaste tre åren har kopparnedfallet vid majoriteten av bakgrundsstationerna varit högre än vid Holmsvattnet. Den ökande trenden av kopparnedfall vid bakgrundsstationer har inte kunnat förklaras då emissionerna av koppar inte har ökat under samma period. Under 2019/20 justerades några månaders värden för öppet fält vid Holmsvattnet på grund av misstänkt kontaminering. Vad de förhöjda värdena uppmätta vid Holmsvattnet och vid bakgrundsstationer har inte kunnat förklaras trots omfattande utredning.

A. Kopparnedfall vid Holmsvattnen jämfört med emissioner



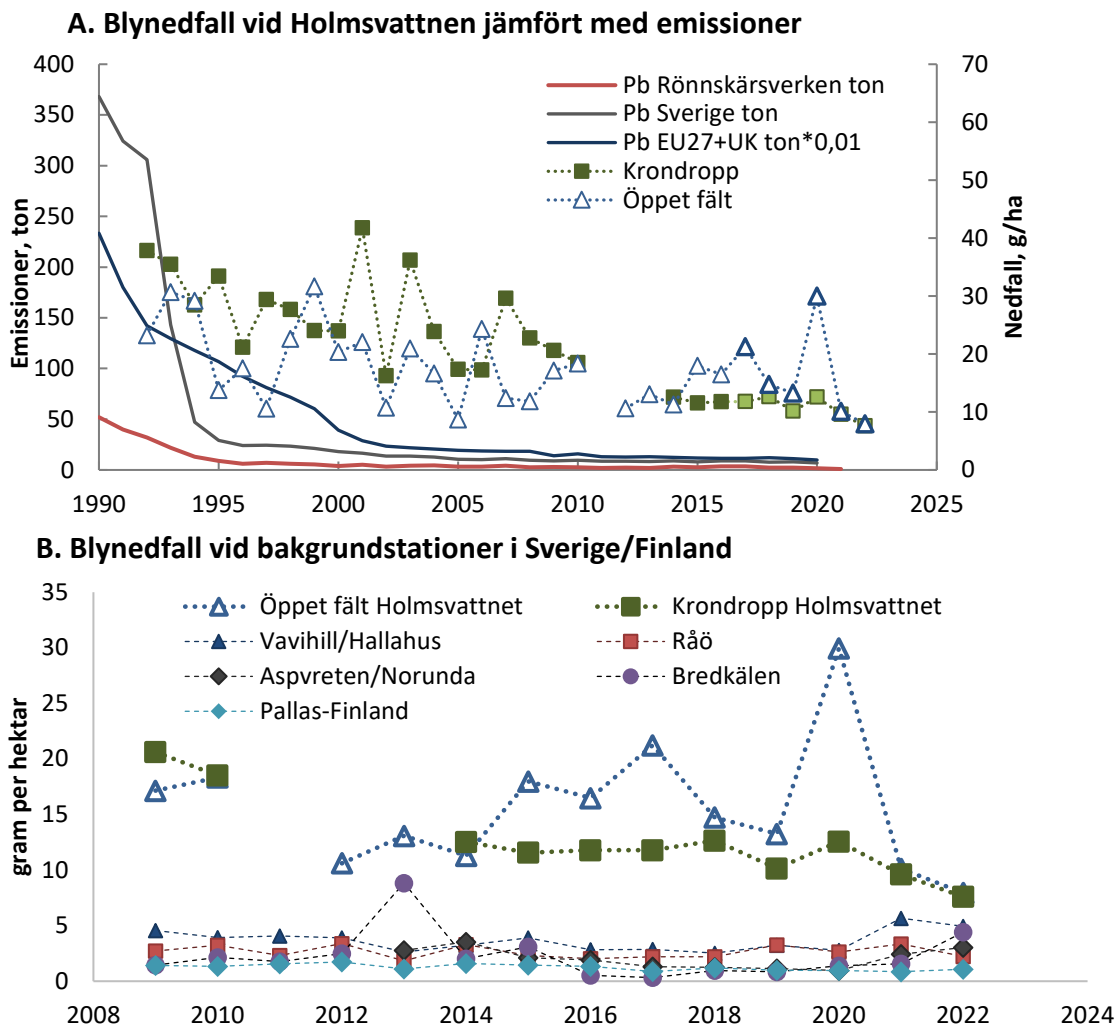
B. Kopparnedfall vid bakgrundstationer i Sverige/Finland



Figur 25. A: Kopparnedfall i nederbörd och krondropp vid Holmsvattnet jämfört med emissioner av koppar från Rönnskärsverken och totala utsläppen i Sverige, samt totala kopparutsläppen för 27 EU-länder och Storbritannien. Observera att utsläppen för EU27+UK har multiplicerats med en faktor 0,01 för att hamna på samma skala i figuren. B: Jämförelser mellan kopparnedfallet i nederbörd och krondropp vid Holmsvattnet och nedfallet av koppar med nederbörd vid bakgrundstationer i Sverige och i finska Lappland (Pallas).

I Figur 26A presenteras jämförelsen mellan emissioner och uppmätta depositioner av bly. Europeiska utsläpp av bly har minskat med 99 % från 1992 till 2020. Rönnskärsverkens utsläpp har under motsvarande period minskat med 74 % och nationellt har emissionerna minskat med 58 % (Tabell 8). Även de senaste 20 åren (2000-2020) har blyemissionerna minskat med minst 49 % på alla nivåer. Vid Holmsvattnet har blynedfallet endast minskat signifikant i krondropp för båda tidsperioderna, med 59 % de senaste 20 åren och med 68 % från 1991/92 till 2019/20.

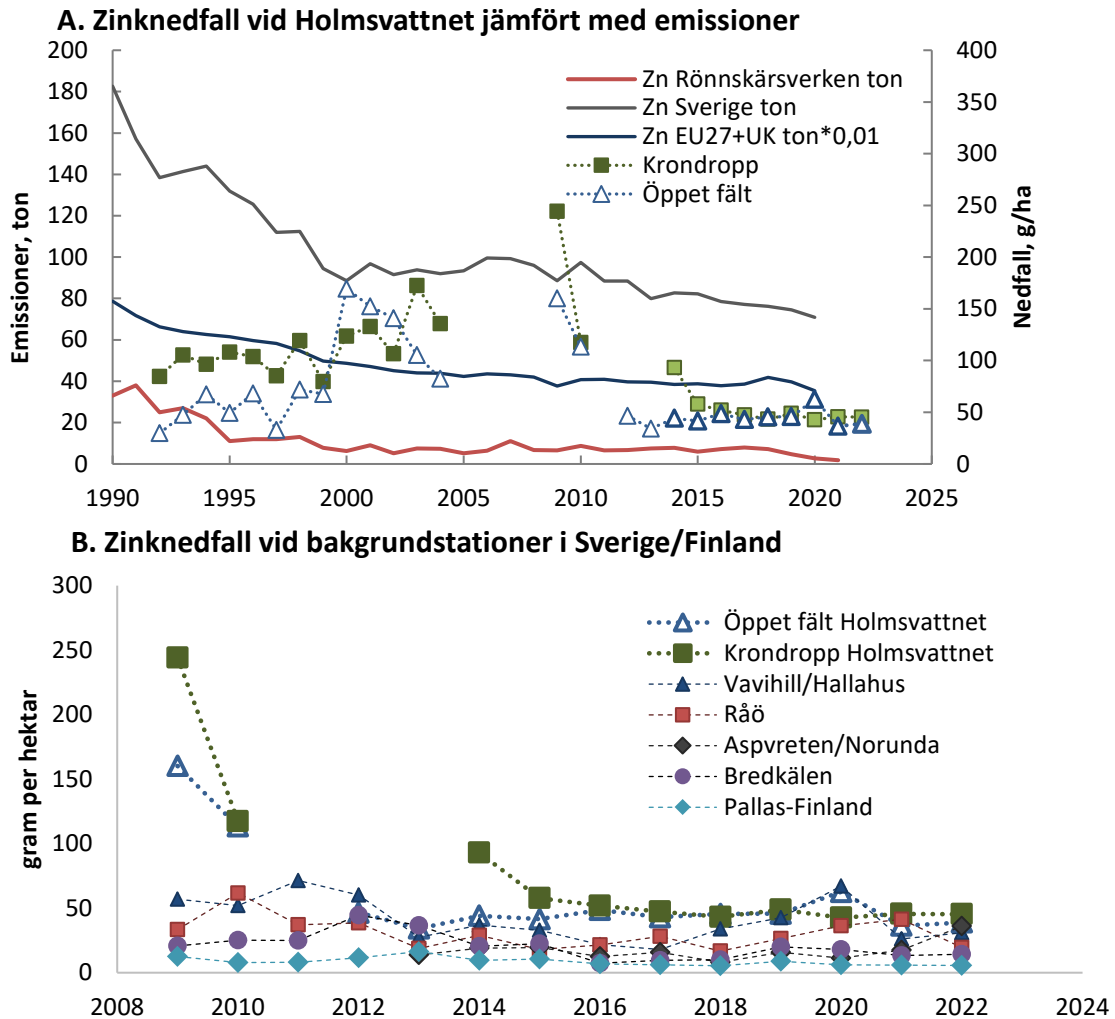
Vid bakgrundsstationer i Sverige och Finland uppmättes blydepositioner som generellt är tre gånger lägre än vid Holmsvattnet, se Figur 26B. Ingen tydlig trend kan urskiljas för perioden 2009-2022, varken vid Holmsvattnet eller vid bakgrundsstationerna. Dock har det observerats att blynedfallet vid bakgrundstationerna ökat något de senaste två åren, medan nedfallet vid Holmsvattnet istället uppvisat en minskning.



Figur 26. A: Blynedfall i nederbörd och krondropp vid Holmsvattnet jämfört med emissioner av bly från Rönnskärsverken och totala utsläppen i Sverige, samt totala blyutsläppen för 27 EU-länder och Storbritannien. Observera att utsläppen för EU27+UK har multiplicerats med en faktor 0,01 för att hamna på samma skala i figuren. B: Jämförelser mellan blynedfallet i nederbörd och krondropp vid Holmsvattnet och nedfallet av bly med nederbörd vid bakgrundsstationer i Sverige och i finska Lappland (Pallas).

Zinknedfallet jämförs med emissioner och nedfall vid bakgrundsstationer i Figur 27A. Under perioden 1992 till 2020 har emissionerna av zink från Rönnskärsverken, Sverige och EU minskat signifikant säkertställt (Tabell 8). Sett på de senaste 20 åren (2000-2020) minskade emissionerna nationellt och inom EU men inte från Rönnskärsverken, se Tabell 7. Trots det visar den statistiska analysen att zinknedfallet i krondropp minskat med 78 % de senaste 20 åren. I öppet fält har zinknedfallet minskat med 64 % under samma period. Sett till den längre tidsperioden, 1991/92 till 2019/20 har ingen signifikant minskning observerats för zinknedfallet vid Holmsvattnet. Detta kan bero på saknade och varierande data mellan 2005 och 2012, se Figur 27B.

Nedfallet av zink vid Holmsvattnet är något högre än vid bakgrundsstationer men följer liknande årsvariation (Figur 26B). Inga synbara trender kan observeras för perioden 2009-2022, varken vid Holmsvattnet eller vid bakgrundsstationerna.



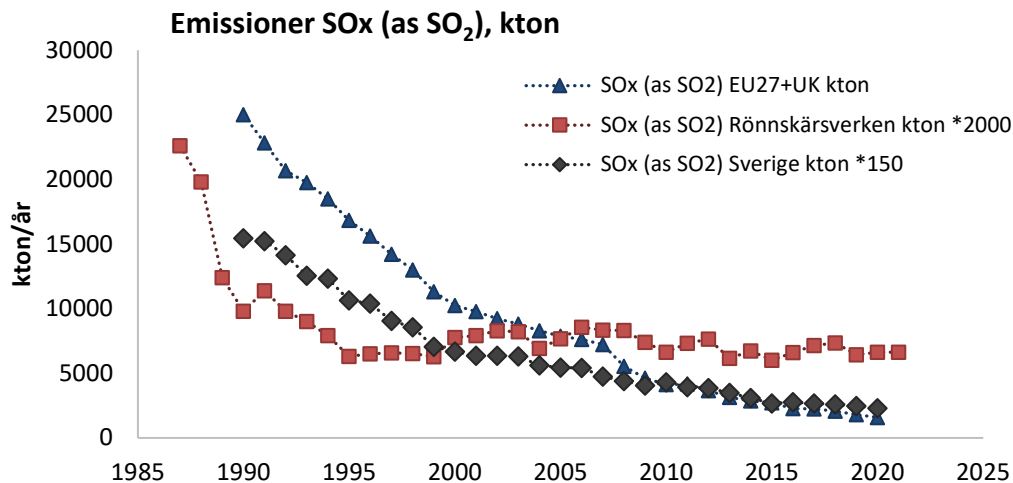
Figur 27. A: Zinknedfall i nederbörd och krondropp vid Holmsvattnet jämfört med emissioner av zink från Rönnskärsverken och totala utsläppen i Sverige, samt totala zinkutsläppen för 27 EU-länder och Storbritannien. Observera att utsläppen för EU27+UK har multiplicerats med en faktor 0,01 för att hamna på samma skala i figuren. B: Jämförelser mellan zinknedfallet i nederbörd och krondropp vid Holmsvattnet och nedfallet av zink med nederbörd vid bakgrundstationer i Sverige och i finska Lappland (Pallas).

2.4.2 Försurande och övergödande ämnen

Svavelemissioner till luft har erhållits från Rönnskärsverken (till och med 2021) och rapporterade emissioner till luft från Sverige samt EU27 + UK (till och med 2020) har erhållits via CEIP, 2023. Om man jämför svavelemissionerna från Rönnskärsverken med de från EU27 + UK och från Sverige så syns det relativt tydligt att svavelemissionerna från Rönnskärsverken minskade snabbt under slutet av 1980-talet fram till början av 1990-talet. Efter 1995 verkar ingen större förändring av svavelemissionerna från Rönnskärsverken ha skett, Figur 28. Om man ser till svavelemissionerna för EU27+UK och för Sverige som helhet syns att minskningen har skett kontinuerligt i en stadig långsam takt. I Figur 28 har Rönnskärsverkets svavelemissioner multiplicerats med 2000 och

Sveriges svavelemissioner med 150, detta för att möjliggöra en direkt jämförelse av trenderna av emissionerna i figurerna.

Sedan 1990 fram till 2020 (senaste år officiella data finns) har Sveriges svavelemissioner minskat statistiskt signifikant med 88 %, de från EU27+UK har minskat med 104 % och de från Rönnskärsverken har minskat med 25 %.

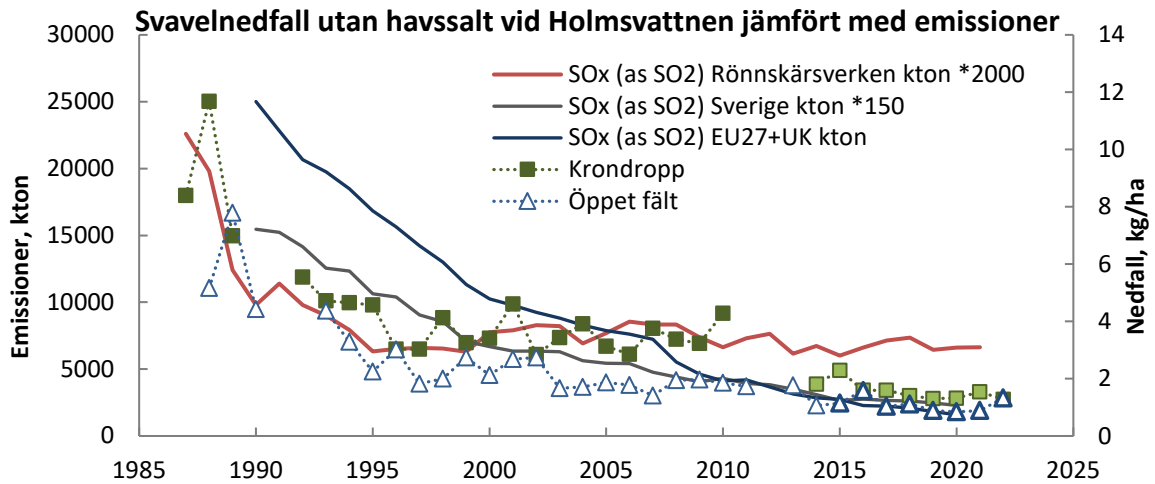


Figur 28. Svavelemissioner från Rönnskärsverken, Sverige som helhet och EU27 + UK i kton. Rönnskärsverkets svavelemissioner har multiplicerats med 2000 och Sveriges svavelemissioner med 150 för att möjliggöra en direkt jämförelse av emissionstrenden med de för EU27+UK.

Sedan mitten av 1990-talet fram till början av 2010-talet var svavelnedfallet i krondroppet relativt konstant medan svavelnedfallet över öppet fält fortsatte att minska, men i en långsammare takt än tidigare, Figur 29. 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.

Om man jämför svavelnedfallet i krondropp och via nederbörden på öppet fält vid Holmsvattnet med svavelemissionerna från Rönnskärsverken, Sverige som helhet och EU27+UK så ser man att nedfallet via krondropp vid Holmsvattnet följer emissionsminskningarna vid Rönnskärsverken väl fram till 2010 vid den gamla mätplatsen. Mätningarna vid den nya mätplatsen visar att svavelnedfallet är något lägre än vid den gamla mätplatsen och att nedfallet där följer emissionsminskningarna för Sverige och EU27+UK. Även svavelnedfallet via nederbörden följer emissionsminskningarna relativt väl.

Sedan 1991/92 fram till 2019/20 har svavelnedfallet utan havssalt både via nederbörden och via krondropp vid Holmsvattnet minskat statistiskt signifikant med 69 %. Som jämförelse har svavelemissionerna under perioden 1992-2020 från Sverige minskat med 83 %, från EU27+UK med 101 % medan emissionerna från Rönnskärsverken inte förändrats statistiskt signifikant under samma period. Om man endast ser vad som hänt under 2000-talet så har svavelnedfallet utan havssalt via nederbörden vid Holmsvattnet minskat statistiskt signifikant med 60 % medan svavelnedfallet via krondropp vid Holmsvattnet minskat med 65 % under samma period. Som jämförelse har svavelemissionerna under perioden 2000-2020 från Sverige minskat med 71 %, från EU27+UK med 93 % och från Rönnskärsverken med 19 %.



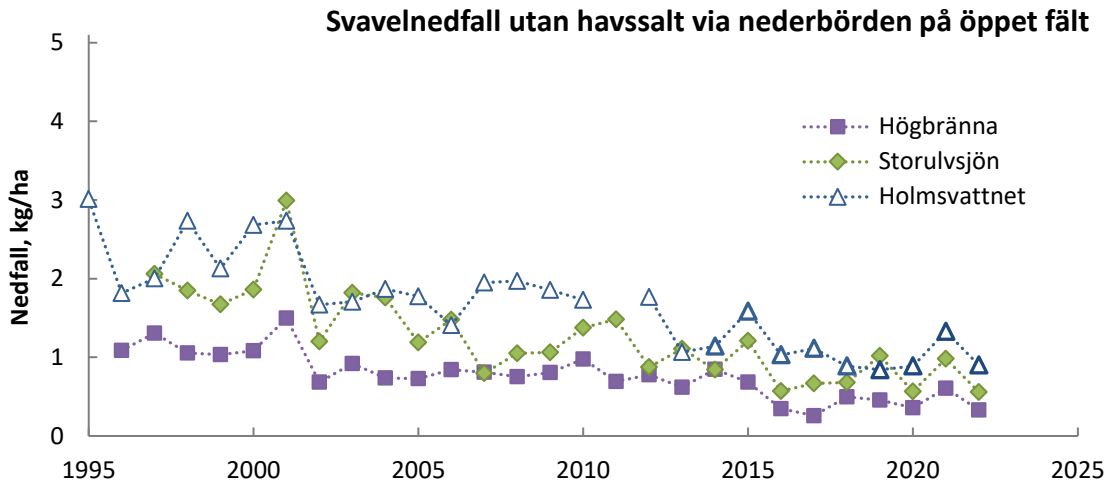
Figur 29. Svavelnedfall utan havssalt vid Holmsvattnet i kg/ha och år jämfört med emissioner från Rönnskärsverken, Sverige som helhet och EU27 + UK i kton. Rönnskärsverkets svavelemissioner har multiplicerats med 2000 och Sveriges svavelemissioner med 150 för att möjliggöra en direkt jämförelse av trenderna för emissionerna med de för EU27+UK.

Figur 30 visar placeringen av de platser som använts för en mer detaljerad jämförelse med de olika mätningarna vid Holmsvattnet; Bäcksjö och Högbränna (Västerbottens län), Lakamark och Storulvsjön (Västernorrlands län) och Nymyran (Jämtlands län).



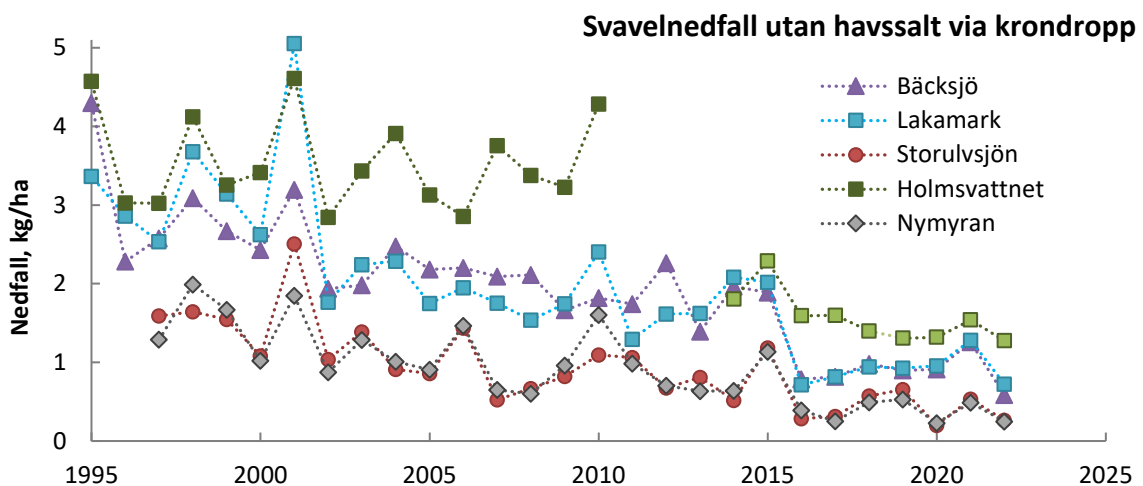
Figur 30. Karta över mätlokaler i norra Sverige inom Krondroppsnätet och som använts i denna jämförelse.

I Figur 31 jämförs svavelnedfallet utan havssalt via nederbörden sedan 1994/95 med närliggande mätplatser till Holmsvattnet, Storulvsjön och Högbränna med mätningar på öppet fält. I figuren syns att svavelnedfallet i nederbörden generellt varit högst vid Holmsvattnet följt av Storulvsjön och Högbränna.



Figur 31. Svavelnedfall utan havssalt via nederbörden på öppet fält vid Holmsvattnet 1994/95 – 2021/22 jämfört med motsvarande mätningar vid Storulvsjön och Högräna.

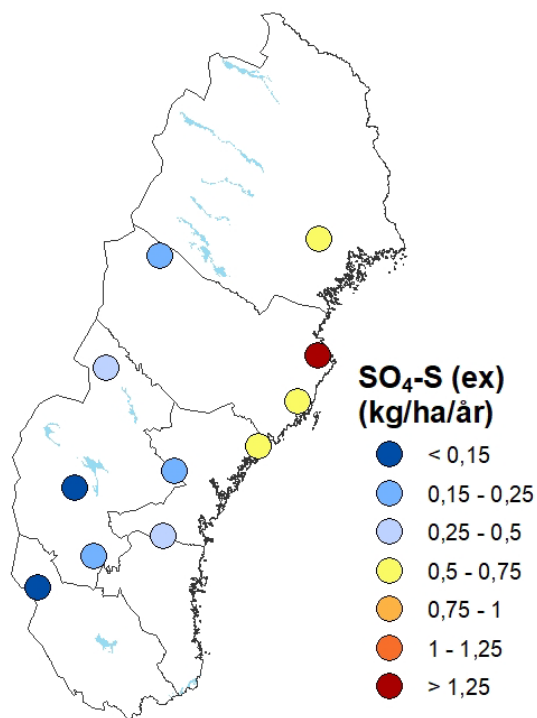
Svavelnedfallet via krondropp ger ett samlat mått på det totala svavelnedfallet till skog. I Figur 32 visas svavelnedfallet utan havssalt via krondropp sedan 1994/95 med närliggande mätplatser till Holmsvattnet, Bäcksjö, Lakamark, Nymyran och Storulvsjön. Svavelnedfallet (utan havssaltbidraget) till skogen i norra Sverige har minskat kraftigt sedan mätstarten och minskningen är statistiskt säkerställd för samtliga nu aktiva skogsytor i länen sedan 1997/98. I början av 1990-talet uppmättes ett svavelnedfall vid Bäcksjö, Holmsvattnet och Lakamark, som alla ligger i Västerbottens och Västernorrlands kustområde, på cirka 5–6 kg per hektar, Figur 32, medan svavelnedfallet vid Ammarnäs i Västerbottens fjällnära område under samma period endast var 0,9–1,4 kg per hektar, (data visas ej). Mellanårsvariationen kan vara stor i svavelnedfallet vid de olika mätplatserna. Svavelnedfallet har dock enstaka år varit relativt högt, i synnerhet under 2014/15 då svavelnedfallet påverkades av vulkanutbrott på Island.



Figur 32. Svavelnedfall utan havssalt via krondropp vid Holmsvattnet 1994/95 – 2021/22 jämfört med motsvarande mätningar vid Storulvsjön, Bäcksjö och Lakamark.

I norra Sverige fanns 11 aktiva platser med mätningar av nedfall av sulfatsvavel som krondropp under det hydrologiska året 2021/22: Grankölen i Norrbotten; Ammarnäs, Bäcksjö och Holmsvattnet i Västerbotten; Lakamark och Storulvsjön i Västernorrland; Nymyran, Sör-

Digertjärn, Fiskåfjället och Hundshögen i Jämtlands län samt Fulufjäll i Dalarna. Svavelnedfallet i norra Sverige har generellt varit som högst vid de kustnära mätplatserna vilket också var fallet under 2021/22, Figur 33. Generellt är svavelhalterna i norra Sverige låga. Under 2021/22 var svavelhalterna på en låg nivå och på flera platser det lägsta som hittills uppmätts vid de olika mätplatserna, bland annat vid Holmsvattnet. Högst svavelnedfall uppmättes vid Holmsvattnet på 1,3 kg per hektar följt av Lakamark, Grankölen och Bäcksjö med 0,7, 0,6 respektive 0,6 kg per hektar, Figur 33. Allra lägst svavelnedfall uppmättes vid Fulufjället och Hundshögen båda med strax över 0,1 kg per hektar.

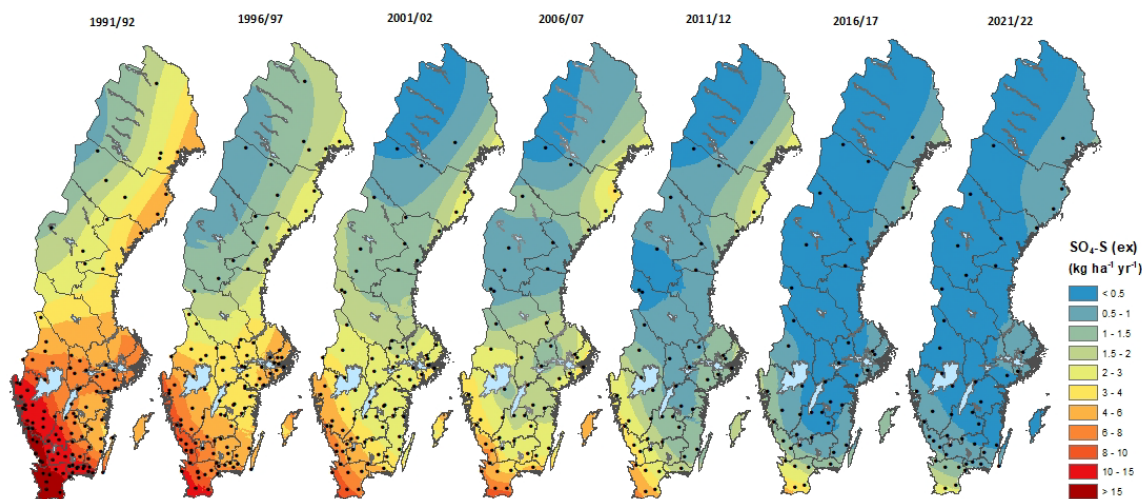


Figur 33. Svavelnedfall (exklusive bidraget från havssalt) under 2021/22 i krondropp vid mätstationerna inom Krondroppsnetet i norra Sverige.

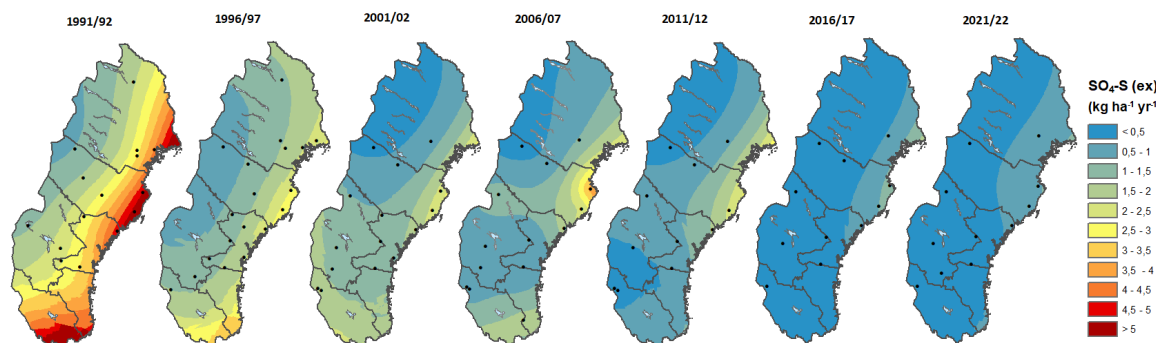
Nedfallet av svavel till granskog i Sverige visas i Figur 34A för vart femte år sedan 1991/92 (kartor från Pihl Karlsson m.fl., 2023). Det framgår att den högsta belastningen av svavelnedfallet hela tiden har varit i sydvästra Sverige. Skillnaderna över Sverige har dock minskat med åren. Figur 34B visar uppförstorade kartor för norra Sverige, sedan 2001/02 med en annan skala jämfört med Figur 34A.

Norra Sverige tillhör de delar av landet där svavelnedfallet varit lågt och liksom för övriga Sverige har det minskat genom åren. I norra Sverige finns främst en gradient vad gäller svavelnedfall från Norrlandskusten mot fjällområdena. Detta syns även tydligt under 2021/22, Figur 34B.

A. Svavelnedfall över Sverige sedan 1991/92



B. Svavelnedfall över norra Sverige sedan 1991/92 med annan skala



Figur 34. Svavelnedfall (exklusive bidraget från havssalt) med fem års mellanrum under perioden 1991/92–2021/22 i krondroppet vid mätstationerna (grandominerade) inom Krondropsnätet. A. visar hela Sverige och B. visar norra Sverige med en annan skala. Observera att det är olika skalor i kaartorna. Interpolering har gjorts med Kriging-metodik.

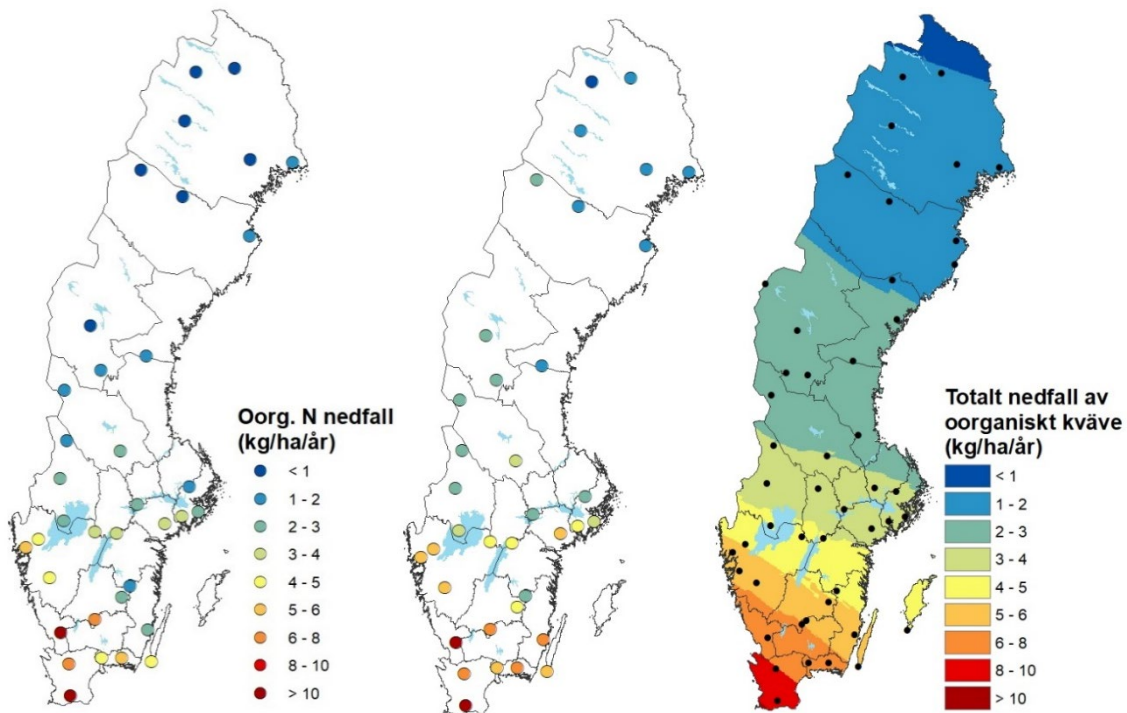
Kvävenedfallet med nederbörden för det hydrologiska året 2021/22 visas för alla mätplatser med öppet fältmätningar i Figur 35A, medan det beräknade totala oorganiska kvävenedfallet till barrskog för mätplatserna visas i Figur 35B (kartor från Pihl Karlsson m.fl., 2023). Jämfört med det totala nedfallet var kvävenedfallet på öppet fält tydligt lägre, från mindre än 1 kg per hektar i norr, till strax över 10 kg per hektar i söder, Figur 35A. Det beräknade totala nedfallet av oorganiskt kväve till barrskog i Sverige under det hydrologiska året 2021/22 varierade mellan 1 till 2,5 kg per hektar i norra Sverige medan det var över 12 kg per hektar på två platser i sydväst, Figur 35B.

I Figur 35C visas en geografiskt interpolerad karta över det totala kvävenedfallet till barrskog över Sverige för det hydrologiska året 2021/22, baserat på samtliga mätplatser som finns i Sverige. Den geografiska fördelningen av kvävenedfallet över landet har varit likartad under alla år inom mätperioden. Den kritiska belastningen för övergödande kväve till gran- och tallskog i Sverige, 5 kg per hektar och år (Moldan m.fl., 2011) överskreds inte i något av länen i norra Sverige under 2021/22.

A. Kvävenedfall med nederbörden

B. Totalt kvävenedfall

C. Totalt kvävenedfall (interpolerad karta)



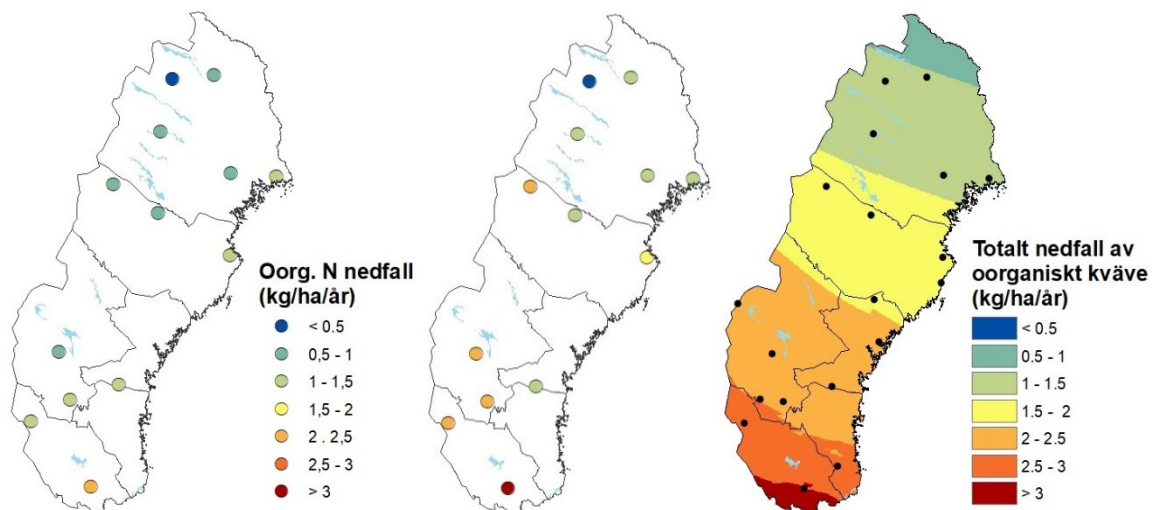
Figur 35. Nedfall av oorganiskt kväve ($\text{NO}_3 + \text{NH}_4$) över Sverige under det hydrologiska året 2021/22. A. Uppmätt nedfall till öppet fält. B. Motsvarande karta som A men med beräknat totalt nedfall (torr- och våtdeposition). C. geografiskt interpolerad karta. Metoden baserar sig på resultat från kombinerade mätningar av nedfall till öppet fält, nedfall som krongdropp och mätningar av torrdeposition med strängprovtagare enligt metodik i Karlsson m.fl. (2019; 2022).

I Figur 36 visas samma kartor som i Figur 35 men de är uppförstorade för att bara visa norra Sverige och de visas med en annan skala. I figuren syns tydligt att det utöver det generella mönstret med högre halter ju längre söderut man kommer så finns en stark gradient med högre halter i norra Sveriges kustlandskap och lägre i fjälltrakterna längre västerut. Observera att skalorna skiljer sig åt mellan Figureerna 35 och 36.

A. Kvävenedfall med nederbörden

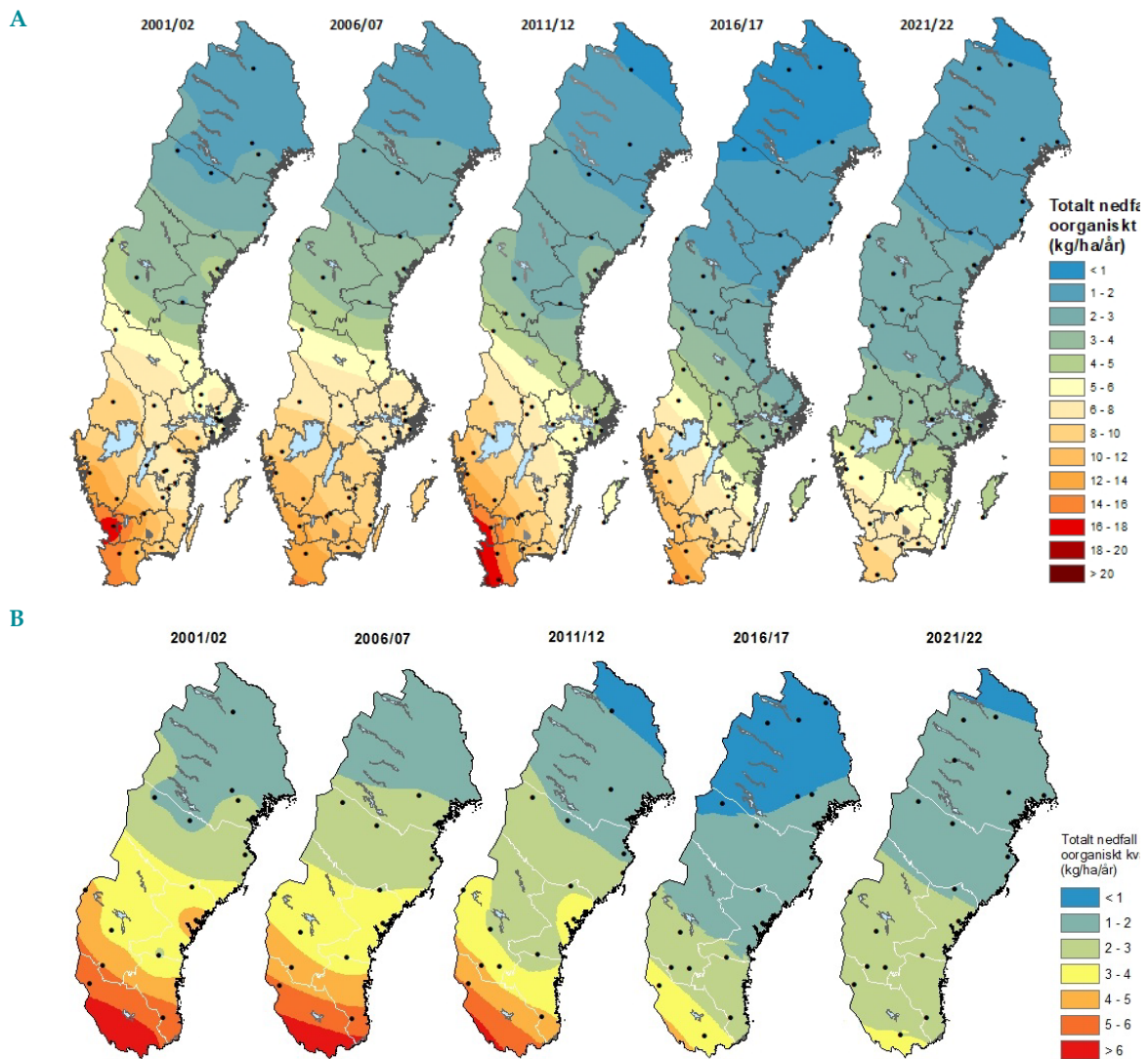
B. Totalt kvävenedfall

C. Totalt kvävenedfall (interpolerad karta)



Figur 36. Nedfall av oorganiskt kväve ($\text{NO}_3 + \text{NH}_4$) i norra Sverige under det hydrologiska året 2021/22. A. Uppmätt nedfall till öppet fält. B. Motsvarande karta som A men med beräknat totalt nedfall (torr- och våtdeposition). C. geografiskt interpolerad karta. Metoden baserar sig på resultat från kombinerade mätningar av nedfall till öppet fält, nedfall som krongdropp och mätningar av torrdeposition med strängprovtagare enligt metodik i Karlsson m.fl. (2019; 2022).

Totaldepositionen av kväve finns beräknad för de hydrologiska åren sedan 2001/02, och nationella kartor finns framtagna för varje år sedan dess. I Figur 37 visas kartor över kvävenedfallet för vart femte år sedan 2001/02 (kartor från Pihl Karlsson m.fl., 2023). I figuren syns att mellanårsvariationen är stor. Observera att skalorna skiljer sig åt mellan Figurerna 35-37. Figur 37A visar kartor över Sverige och Figur 37B visar uppförstorade kartor för norra Sverige, men med en annan skala.



Figur 37. Geografiskt interpolerade kartor över beräknat totalt nedfall (torr- och våtdeposition) av oorganiskt kväve (NO₃ + NH₄) över Sverige (A) uppförstorat med annan skala för norra Sverige (B) med fem års mellanrum under perioden 2001/02–2021/22. Den geografiska interpoleringen har gjorts med Kriging-metodik. Metoden baserar sig på resultat från kombinerade mätningar av nedfall till öppet fält, nedfall som krondropp och mätningar av torrdeposition med strängprovtagare enligt metodik i Karlsson m.fl. (2019, 2022). Under perioden 2008–2013 bedrevs inga mätningar med strängprovtagare, så torrdepositionen har för denna period interpolerats över tid.

2.4.2.1 Statistisk analys av nedfallet vid olika mätplatser i området runt Holmsvattnet

Statistisk trendanalys med Mann-Kendall har gjorts för tidsperioden 1996/97 till 2021/22 (25 år) för de olika mätplatserna i närheten av Holmsvattnet då det finns data under samma tidsperiod, Tabell 9 och 10. Signifikans anges i tabellerna i tre olika nivåer; $p < 0,05 = *$ signifikans; $p < 0,01 = **$ signifikans; $p < 0,001 = ***$ signifikans. I tabellerna presenteras total procentuell förändring över hela

perioden. Denna uträkning är baserad på en medelnormaliserad trendlinje, vilket är en trendlinje som är justerad så att mitten på linjen hamnar i nivå för medelvärdet för alla ingående y-värden. Mer information om den statistiska analysen presenteras i Kapitel 3.6.

Om man ser på hela den 25-åriga tidsperioden så ökade krondroppsmängden vid Lakamark. Ingen statistiskt signifikant förändring vad gäller krondroppsmängden fanns för någon annan mätplats.

Det totala nedfallet av svavel utan havssalt, via krondropp, minskade statistiskt signifikant vid samtliga fem jämförande mätplatser, Holmsvattnet, Lakamark, Bäcksjö, Nymyran och Storulvsjön, med mellan 64 och 79 % under de senaste 25 åren, se Tabell 9. Den minsta minskningen uppmättes vid Holmsvattnet och störst vid Nymyran och Storulvsjön. När det gäller nedfallet av klorid via krondropp så var den enda statistiskt signifikanta förändringen som fanns en ökning av kloridnedfallet vid Nymyran med 30 %, Tabell 9.

Tabell 9. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 1996/97–2021/22 (25 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.**

Grupp	Parameter	Första År	Sista År	Antal värden	p	*, **, ***	Total procentuell förändring över hela perioden (baserat på medelnormaliserad trendlinje)
Bäcksjö KD	nb_mm	1996/97	2021/22	26	0.1718		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	nb_mm	1996/97	2021/22	23	0.1867		Ej signifikant
Lakamark KD	nb_mm	1996/97	2021/22	26	0.0246	*	32
Nymyran KD	nb_mm	1996/97	2021/22	26	0.5085		Ej signifikant
Storulvsjön KD	nb_mm	1996/97	2021/22	26	0.3321		Ej signifikant
Bäcksjö KD	so4sex_kgha	1996/97	2021/22	26	0	***	-72
Holmsvattnet KD	so4sex_kgha	1996/97	2021/22	23	0.0001	***	-64
Lakamark KD	so4sex_kgha	1996/97	2021/22	26	0	***	-70
Nymyran KD	so4sex_kgha	1996/97	2021/22	26	0	***	-78
Storulvsjön KD	so4sex_kgha	1996/97	2021/22	26	0	***	-79
Bäcksjö KD	cl_kgha	1996/97	2021/22	26	0.8255		Ej signifikant
Holmsvattnet KD	cl_kgha	1996/97	2021/22	23	0.9579		Ej signifikant
Lakamark KD	cl_kgha	1996/97	2021/22	26	0.8948		Ej signifikant
Nymyran KD	cl_kgha	1996/97	2021/22	26	0.0219	*	30
Storulvsjön KD	cl_kgha	1996/97	2021/22	26	0.5371		Ej signifikant

Under den 25-åriga tidsperioden för de nederbördskemiska mätningarna på öppet fält så minskade nederbördsmängderna vid Högränna med cirka 20 %, Tabell 10. Ingen statistiskt signifikant förändring vad gäller nederbördsmängden på öppet fält fanns för någon annan mätplats.

Under de senaste 25 åren har det totala nedfallet av försurande ämnen med nederbörden, räknat som vätejoner minskat signifikant vid de tre mätplatserna, Holmsvattnet, Högränna och Storulvsjön, med mellan 56 till 70%, Tabell 10. Även svavelnedfallet med nederbörden minskade vid de tre mätplatserna med mellan 62 och 66 % sedan 1996/97.

När det gäller nedfallet av oorganiskt kväve med nederbörden har det, under de senaste 25 åren, minskat statistiskt signifikant vid Storulvsjön med 40 %, Tabell 10. Inga andra förändringar av det oorganiska kvävenedfallet med nederbörden fanns vid vare sig Holmsvattnet eller Högränna.

Ammoniumnedfallet minskade endast vid Storulvsjön, däremot minskade nitratnedfallet vid samtliga tre mätplatser med mellan 37 och 46 % under de senaste 25 åren, Tabell 10.

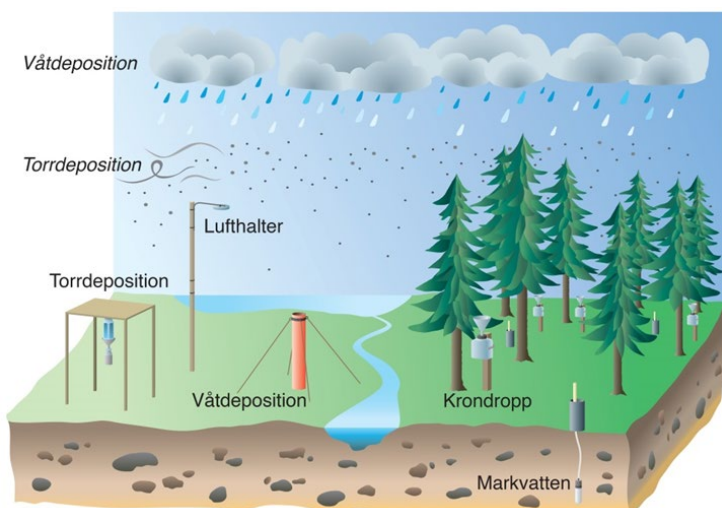
Tabell 10. Statistisk analys med Mann-Kendall för tidsperioden 1996/97–2021/22 (25 år) för mätningarna i nederbörden på öppet fält (ÖF). Signifikans anges i tabellen i tre olika nivåer; $p < 0,05$ = * signifikans; $p < 0,01$ = ** signifikans; $p < 0,001$ = *** signifikans.

Grupp	Parameter	Första År	Sista År	Antal värden	p	*,**,***	Total procentuell förändring över hela perioden (baserat på medelnormaliserad trendlinje)
Holmsvattnet ÖF	nb_mm	1996/97	2021/22	26	0.3106		Ej signifikant
Högbränna ÖF	nb_mm	1996/97	2021/22	26	0.0308	*	-19
Storulvsjön ÖF	nb_mm	1996/97	2021/22	26	0.2704		Ej signifikant
Holmsvattnet ÖF	hp_kgha	1996/97	2021/22	25	0.0001	***	-70
Högbränna ÖF	hp_kgha	1996/97	2021/22	26	0.0004	***	-56
Storulvsjön ÖF	hp_kgha	1996/97	2021/22	26	0	***	-60
Holmsvattnet ÖF	so4sex_kgha	1996/97	2021/22	25	0	***	-62
Högbränna ÖF	so4sex_kgha	1996/97	2021/22	26	0	***	-66
Storulvsjön ÖF	so4sex_kgha	1996/97	2021/22	26	0	***	-66
Holmsvattnet ÖF	no3n_kgha	1996/97	2021/22	25	0.0047	**	-37
Högbränna ÖF	no3n_kgha	1996/97	2021/22	26	0.0082	**	-38
Storulvsjön ÖF	no3n_kgha	1996/97	2021/22	26	0.0005	***	-46
Holmsvattnet ÖF	nh4n_kgha	1996/97	2021/22	25	1		Ej signifikant
Högbränna ÖF	nh4n_kgha	1996/97	2021/22	26	0.8255		Ej signifikant
Storulvsjön ÖF	nh4n_kgha	1996/97	2021/22	26	0.0426	*	-36
Holmsvattnet ÖF	OorgN, kgha	1996/97	2021/22	25	0.1176		Ej signifikant
Högbränna ÖF	OorgN, kgha	1996/97	2021/22	26	0.378		Ej signifikant
Storulvsjön ÖF	OorgN, kgha	1996/97	2021/22	26	0.0042	**	-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 trädkronorna (Figur 38). 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 trädkronorna och sköljs ner med nederbörden. För vissa ämnen, exempelvis kväve och baskatjoner, finns dock en betydande interncirkulation i trädkronorna. För att beräkna totaldeposition av dessa ämnen används mätningar med strängprovtagare. Årsdepositionen och volymvägda årsmedelkoncentrationer beräknas för hydrologiska år (oktober – september).



Figur 38. 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 trädkronorna, 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 skogsytta (30 x 30 m). Provytan domineras av gran med enstaka tallar och någon björk. Fältskiktet består huvudsakligen av blåbär, lingon, ekorrbär samt enstaka gräs och 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, mörklägda 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 uppätning 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 s.k. 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 undertryckslysimetrar 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 2022 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 analyzer (FIA), en spektrofotometrisk metod. pH och konduktivitet mäts med elektrod respektive konduktivitetmätare.

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 salpetersyrakonserverade 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 krondroppsprövtagning kunde avge betydande mängder zink. Detta gav upphov till att zinkhalterna i nederbörds- och krondroppspröv 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. I tabellhuvudet till

statistiktabellerna nämns medelnormaliserad trendlinje. Den räknas ut med hjälp av ekvationen för trendlinjen (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 höjddled så att mitten på linjen ligger i nivå med medelvärdet för alla ingående y-värden. Det går dock att få värden < -100% i de fall slutet på trendlinjen hamnar under X-axeln.

4 Referenser

Boliden Group, 2022. Produkter.

<https://www.boliden.com/sv/verksamhet/produkter/ovrigaprodukter> (2022-07-06).

CEIP. 2023. EMEP/CEIP 2021 Present state of emission data; <https://www.ceip.at/webdab-emission-database/reported-emissiondata>

Klemetz, V. m.fl. 2023. Sakrapport med data från övervakning inom Programområde Luft t.o.m 2021. Nationell luftövervakning. IVL Rapport C756.

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

Moldan, F., Munthe, J., Hansen, K., Kyrklund, T., Akselsson, C., Fölster, J., Sverdrup, H. & Belyazid, S. 2011. Swedish NFC Report. I *Modelling Critical Thresholds and Temporal changes of Geochemistry and Vegetation Diversity* (Posch et. Al. red.). CCE Status Report 2011. ISBN 978-90-6960-254-7.

Karlsson, P.E., Pihl Karlsson, G., Hellsten, S., Akselsson, C., Ferm, M., Hultberg H. 2019. Total deposition of inorganic nitrogen to Norway spruce forests – applying a surrogate surface method across a deposition gradient in Sweden. *Atmospheric Environment* 217, 116964. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116964.

Karlsson, P.E., C. Akselsson. S. Hellsten, G. Pihl Karlsson. 2022. Twenty years of nitrogen deposition to Norway spruce forests in Sweden. *Science of the Total Environment* 809, 152192.

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.

Pihl Karlsson, G., Nerentorp, M. (2021). Nedfall och avrinning av metaller, svavel och kväve i närheten av Rönnskärsverken från 1986/87 – 2019/20. Årsrapport 2021. IVL Rapport C656.

Pihl Karlsson, G., Karlsson, P.E., C. Akselsson, C. & Hellsten, S. 2023. Förurning och övergödning i norra Sverige. Resultat från Krondroppsnetet till och med 2021/22. IVL Rapport C761.

SMHI:s service Vattenwebb (<http://vattenwebb.smhi.se/station/>).

Teknikhandboken, 2022. Aluminium i miljön.

<https://www.teknikhandboken.se/handboken/byggnadsmaterial-i-kretsloppet/aluminium/aluminium-i-miljon/> (2022-07-06).

<http://www.krondroppsnetet.ivl.se/>

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 vätejoner, sulfatsvavel, klorid, nitratkväve, ammoniumkväve, mangan, kalcium, magnesium, natrium, kalium, arsenik, kadmium, koppar, bly och zink 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 metaller 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. Från hösten 1992 har även Fe, Al, Ba, Co, Cr och Ni analyserats.

Insamlarna var slumpvis utplacerade över ytan. 20 krondropsinsamlare (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 metaller på kärlväggarna frigjordes. Därefter hölls proven samman från de 10 metallinsamlarna och ett delprov togs ut. Mellan 1991 till och med 2003 utfördes analys av metaller 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- och mätningarna. Efter kompletteringen med markvatten var mätningarna fullt jämförbara med andra permanenta skogsytor i landet som ingår i den regionala miljöövervakningen inom Krondroppsnetet. 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 (Pihl Karlsson & Nerentorp, 2020). Avrinningsdata för mätperioden 1992 – 2018 har i samband med detta räknats om med hydrologisk statistik från Kågeälven för att tidserierna skall vara jämförbara. Det gör att avrinningsdata som rapporteras nu är baserade på hydrologisk statistik från Kågeälven.

Referens:

Pihl 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 C 504.

