



Målvattendragsundersökningen 2010–2016



Bedömning av surhet och försurning i kalkade vattendrag



Rapport 2020:29

**Havs
och Vatten
myndigheten**

Målvattendragsundersökningen 2010–2016

Bedömning av surhet och försurning i kalkade vattendrag

JENS FÖLSTER, KARIN WALLMAN OCH FILIP MOLDAN

Fölster, J. m.fl., 2018. Målvattendragsundersökningen 2010-2016

Bedömning av surhet och försurning i kalkade vattendrag. SLU, Vatten och miljö: Rapport 2020:29

© HAVS- OCH VATTENMYNDIGHETEN | Datum: 2020-10-09

ISBN 978-91-88727-93-0 | Omslagsfoto: Maja Kristin Nylander/ Havs- och vattenmyndigheten | Tryck: Endast elektroniskt | Tryckår 2020

Kontakt: Jens.Folster@slu.se <http://www.slu.se/vatten-miljo>

Havs- och vattenmyndigheten | Box 11 930 | 404 39 Göteborg | www.havochvatten.se

Förord

Kalkning av sjöar och vattendrag har pågått i över 40 år. Samtidigt har utsläppen av försurande svavel sjunkit till en nivå motsvarande slutet av 1800-talet. Kalkförbrukningen har halverats sedan millennieskiftet, men verksamheten är fortfarande omfattande och har hittills kostat ungefär 6 miljarder kronor. Mot bakgrund av den minskade försurningen är det angeläget att värdera om kalkningsverksamheten ska fortsätta i samma omfattning som idag.

Målvattendragsundersökningen initierades av Naturvårdsverket 2010 och innefattar provtagning av samtliga kalkade målvattendrag under 2010-2016. Syftet var att erhålla en övergripande bild av försurningsläget i kalkade vattendrag samt att identifiera osäkerheter och, om möjligt, utveckla och förbättra det bedömningssystem som presenterades 2007. Resultaten från målvattendragsundersökningen kommer att utgöra ett värdefullt underlag för Havs- och vattenmyndighetens fortsatta arbete med åtgärder mot försurning och den kommande nationella planen för kalkning.

Rapporten har tagits fram av Jens Fölster och Karin Wallman vid institutionen för vatten och miljö, SLU samt Filip Moldan vid IVL. Ett särskilt tack till alla som bidragit med insamling och analys av de drygt 8 000 vattenprov som ligger till grund för utvärderingen.

Denna rapport har tagits fram på uppdrag av Havs- och vattenmyndigheten. Rapportförfattarna ansvarar för innehållet och slutsatserna i rapporten. Rapportens innehåll innebär inte något ställningstagande från Havs- och vattenmyndighetens sida.

Havs- och vattenmyndigheten 2020-10-12

Johan Kling, Avdelningschef

1 Innehållsförteckning

2	Sammanfattning	3
3	Introduktion	6
4	Beskrivning av undersökningen	10
4.1	<i>Dataunderlag från IKEU för känslighetsanalys av provtagningen</i>	<i>12</i>
5	Metodbeskrivningar	13
5.1	<i>Vattenkemi och vattenföring</i>	<i>13</i>
5.2	<i>Flödesviktning</i>	<i>13</i>
5.3	<i>Beräkning av okalkad kemi</i>	<i>14</i>
5.4	<i>Referensvärden för Ca/Mg</i>	<i>14</i>
5.5	<i>Mg i kalkningsmedlet</i>	<i>17</i>
5.6	<i>Beräkningssystemet OKALK-DB</i>	<i>17</i>
5.7	<i>Försurningsbedömning</i>	<i>18</i>
5.8	<i>Osäkerhetsbedömning med simulering</i>	<i>20</i>
6	Resultat och diskussion	21
6.1	<i>Utvärdering av provtagningen</i>	<i>21</i>
6.2	<i>Flödesförhållandena vid undersökningen</i>	<i>22</i>
6.3	<i>Surhetstillstånd och försurningspåverkan i målvattendragen</i>	<i>22</i>
6.3.1	<i>Statusklassning</i>	<i>23</i>
6.4	<i>Referensvattendragen</i>	<i>24</i>
6.4.1	<i>Referensernas representativitet</i>	<i>25</i>
6.5	<i>Analys av osäkerheten i bedömningen</i>	<i>27</i>
6.5.1	<i>MAGIC-modellen</i>	<i>27</i>
6.5.2	<i>Jämförelse av MAGIC med paleolimnologi</i>	<i>27</i>
6.5.3	<i>Jämförelse av MAGIC med historisk fiskförekomst</i>	<i>28</i>
6.5.4	<i>Matchning av MAGIC-biblioteket</i>	<i>29</i>
6.5.5	<i>Beräkning av okalkad kemi</i>	<i>31</i>
6.5.6	<i>Korrigerig för Mg i kalkningsmedlet</i>	<i>32</i>
6.5.7	<i>Beräkning av pH</i>	<i>36</i>
6.5.8	<i>Kvantifiering av felet från kalkningskorrigerig och matchning med MAGIC-biblioteket för referenssjöar som modellerats med MAGIC.</i>	<i>36</i>
6.5.9	<i>Osäkerhetsbedömning med simulering</i>	<i>38</i>
6.5.10	<i>Betydelsen av mellanårsvariation och provtagningsfrekvens</i>	<i>39</i>
6.6	<i>Hur viktigt är det att mäta under de högsta flödena?</i>	<i>47</i>
7	Slutsatser och rekommendationer	49
8	Erkännanden	52
	Referenser	53

2 Sammanfattning

Kalkning av sjöar och vattendrag är en av de största naturvårdsinsatser som genomförts i Sverige och har bidragit till att minska försurningens skadliga effekt på vattenlevande organismer. Sedan den storskaliga statligt finansierade kalkningen startade och byggdes ut under 1980–1990-talen har svaveldepositionen minskat till nivåer nära de förindustriella. Samtidigt har det skett en viss återhämtning från försurningen, men inte i samma omfattning som depositionen och många sjöar och vattendrag är fortfarande försurade.

I takt med den minskade depositionen har även kalkningens omfattning minskat mätt i ton använt kalkmedel per år, men antalet kalkade sjöar och vattendrag har inte minskat i lika stor omfattning. Målsjöundersökningen 2007–2008 visade att ungefär hälften av de kalkade sjöarna inte var antropogent försurade. Detta ledde dock inte till motsvarande neddragningar i antalet kalkade målsjöar. Det berodde dels på att kalkningen i många fall delvis görs för att ge effekt i nedströms liggande vattendrag, men framför allt på grund av osäkerheter i klassningen av enskilda objekt. Målsjöundersökningen följdes därför upp av en motsvarande undersökning av kalkade vattendrag, så kallade målvattendrag. Syftet var att ge underlag till beslut om fortsatt kalkning eller avslutad kalkning för enskilda vattendrag baserat på en bättre bedömning av osäkerheten i försurningsklassning.

Undersökningen omfattade 1 469 målvattendrag som provtogs sex gånger under en ettårsperiod. Tre av dessa prover skulle tas under högflöden. Vattendragen delades upp i sex grupper som provtogs ett år i taget, varför undersökningen kom att sträcka sig över perioden 2010–2016. Undersökningen omfattade även 1 101 okalkade referensvattendrag. Syftet med referenserna var i första hand att ta fram referensvärden för kvoten av kalcium och magnesium (Ca/Mg) som används för beräkning av den okalkade kemin i de kalkade vattendragen. Dessutom gav referenserna möjligheten att beskriva tillstånd och påverkan i ett urval av små okalkade försurningskänsliga vattendrag.

Målvattendragsundersökningen och målsjöundersökningen har gett ett unikt dataunderlag för kalkningsverksamheten. För första gången sedan kalkningsverksamheten startade har man fått en heltäckande bild av försurningspåverkan i målvattendragen och kan skilja den antropogena försurningen från den naturliga som orsakas av organiska syror.

Man lyckades med att ta de sex föreskrivna proven i 71 % av vattendragen, medan fem prover togs i 21 % av dem. Att prover uteblev berodde främst på svårigheten att pricka in högflöden och ta prover då. Detta problem var särskilt uttalat under torra år. Medianvärdet för hur stor andel av årsflödet som hade högre flöde än högsta provtagna flöde var 18 %. Det får betraktas som lyckat med tanke på omständigheterna. För enskilda vattendrag kunde dock andelen missat flöde vara

betydligt större. Nittiopercentilen för hela Sverige var 45 %, dvs. för 10 % av de provtagna vattendragen täckte provtagningen bara 55 % av årsflödet.

För 79 % av målvattendragen gällde att åtminstone ett av de sex proverna skulle ha ett pH-värde under sex om de inte kalkades, men bara 49 % klassades som försurade. Andelen försurade vattendrag varierar stort inom landet. I Norrlandslänen var andelen försurade vattendrag mellan 0 % och 19 % medan över 90 % var försurade i Skåne och i Halland. För de okalkade referensvattendragen var andelen sura och försurade vattendrag i stort densamma som för målvattendragen. Försurningspåverkan i referensvattendragen avspeglade också i stort den i målsjöarna. Den regionala utbredningen av försurningen stämmer väl överens med vetenskaplig litteratur och miljömålsuppföljningen.

MAGIC-modellen som används för bedömning av försurningspåverkan har stark förankring i det internationella forskningssamhället. Jämförelser av modellresultat med paleolimnologiska rekonstruktioner av historiskt pH och förekomsten av mört i sjöar visar också att MAGIC-modellen ger trovärdiga rekonstruktioner av referensförhållanden i de flesta fall, men som i alla modellberäkningar förekommer osäkerheter. Följande faktorer identifierades kunna leda till en systematisk överskattning av försurningen:

- En jämförelse mellan MAGIC-modellen och paleolimnologiska rekonstruktioner av pH i sjöar visade på en tendens till att MAGIC överskattar försurningen.
- Matchningen i MAGIC-bibliotek visade en tendens till att överskatta försurningen något.
- Referensernas avrinningsområden var i genomsnitt mindre än målvattendragens. Ett visst samband mellan Ca/Mg-kvot och avrinningsområdesstorlek kan ha lett till en viss överskattning av försurningspåverkan.

Faktorer som kan ha lett till en underskattning av försurningen var:

- Ingen kompensation för Mg i kalkningsmedlet gjordes eftersom det visade sig ge en kraftig överkompensation. Detta kunde förklaras med att Mg i vanliga kalkningsmedel främst är bundet till svårslösliga dolomitkorn. En viss upplösning av Mg kan dock ha lett till en liten underskattning av försurningspåverkan.
- Effekten av missade höga flöden var inte entydig. Det fanns inget samband mellan andel missat flöde och försurningspåverkan. Däremot gav en provtagning med sex prover per år något mindre andel försurade vattendrag än en provtagning 20 gånger per år i ett urval av sju vattendrag med utpräglad surstötsproblematik. Detta tyder på att i den typen av vattendrag kan det ha skett en underskattning av försurningspåverkan med den provtagningsfrekvens som användes.

- Mellanårsvariationen kan ibland vara stor och påverka försurningsbedömningen med högre försurningspåverkan under blöta år och mindre försurningspåverkan torra år. Erfarenheter från tidsserievattendrag inom IKEU visar att bedömningen ibland kan växla mellan försurat och icke försurat. Om bedömningen baseras på data från ett torrt år kan det finnas en risk att försurningen underskattats.

Vi bedömer inte att något av dessa systematiska fel har en avgörande betydelse för beskrivningen av det allmänna försurningsläget och bara i enstaka fall för enskilda vattendrag.

Felet i $\text{Ca/Mg}_{\text{ref}}$ kunde kvantifieras vilket gjorde det möjligt att med en simuleringsberäkning uppskatta risken för felklassning med avseende på försurat/icke försurat. Feluppskattningen tar inte med alla felkällor, men ger ändå en indikation på vilka vattendrag som är känsliga för en variation i indata till försurningsbedömningen. Osäkerhetsklassningen kan därmed utgöra ett stöd för att bedöma i vilka vattendrag man först kan sluta kalka. Simuleringen resulterade i att ungefär en tredjedel av målvattendragen kunde klassas som "säkert" eller "troligen" försurade, en tredjedel som "säkert ej" eller "troligen ej" försurade. Slutligen var det ungefär en tredjedel där klassningen var för osäker för att dra några slutsatser. Vi rekommenderar att man inledningsvis avslutar kalkningen i de vattendrag som klassats som säkert ej försurade. Efter avslutad kalkning är det nödvändigt att följa upp med vattenkemiska och biologiska mätningar för att bekräfta att den ursprungliga bedömningen var riktig.

Efter en avslutad kalkning kommer troligen organismsamhället att förändras mot en artsammansättning motsvarande den för ett surare vatten. Om vattenförekomsten inte är försurad innebär det en återgång till ett surare referensförhållande. Detta är helt i enlighet med vattendirektivet även om de som nyttjar vattnet för rekreation kan uppleva det som negativt. I undantagsfall kan det vara motiverat att fortsätta kalkning i ett naturligt surt vatten, förutsatt att det påtagligt gynnar en hotad art som utsätts för andra typer av påverkan som är svårare att åtgärda och att det är tillåtligt enligt EU-direktiv och annan lagstiftning. Detta förutsätter också att syftet med kalkningsverksamheten ändras.

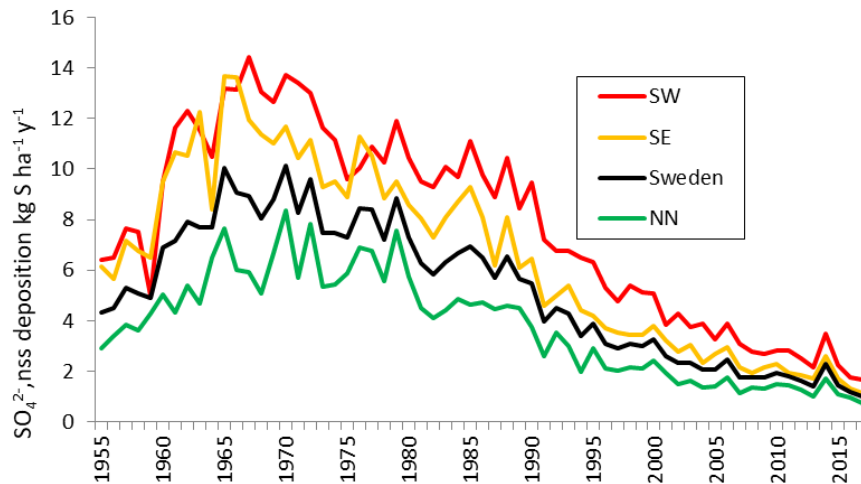
3 Introduktion

Kalkningen av försurade sjöar och vattendrag är en av de största naturvårdsinsatser som genomförts i Sverige. Sedan den statsstödda kalkningen startade på försök 1977, följd av en storskalig kalkningsverksamhet sedan 1982, har drygt 6 miljarder kronor förbrukats för ändamålet.

Försurningen orsakas av surt nedfall, framför allt svavel från förbränning av fossila bränslen, som sprids genom atmosfären över stora avstånd. Till att börja med buffrades den sura depositionen av processer i marken, men så småningom utarmades markens buffrande förmåga och försurningen nådde ytvattnet. Det intensifierade skogsbruket under 1900-talet bidrog till att påskynda försurningen. När ytvattnet försuras leder det till att pH i svagt buffrade vatten sänks och halten oorganiskt aluminium kan öka till toxiska nivåer och leda till att försurningskänsliga organismer som fisk och ryggradslösa djur påverkas och till och med slås ut (Naturvårdsverket 1991).

En del vatten i Sverige är naturligt sura på grund av en berggrund med svag vittring och höga halter av humussyror. Enligt miljömålet "Bara naturlig försurning" ska deposition och skogsbruk inte leda till att pH sjunker med mer än 0,4 enheter under den nivå som rådde under förindustriella förhållanden. Eftersom det saknas mätvärden från förindustriell tid är den enda möjligheten till att ta fram referensvärden att använda modeller av olika slag. Den modell som används inom miljömålsarbetet heter MAGIC (Model of Acidification of Groundwater In Catchments) (Cosby m.fl. 1985, Moldan m.fl. 2013). För att slippa sätta upp modellen för alla vattenförekomster har ett verktyg utvecklats, MAGIC-biblioteket, som bedömer ett vatten i enlighet med det mest lika vattnet i en databas med modellerade sjöar och vattendrag.

Sedan problemet med försurning först uppmärksammades år 1967 har åtgärder för att minska utsläppen successivt införts. Pålitliga mätningar av våtdeposition finns i Sverige sedan 1950-talet (Ferm m.fl. 2019). Våtdepositionen av svavel var som högst under slutet av 1960-talet för att successivt minska till nivåerna långt under depositionen vid mätningarnas början (Figur 1). Den totala depositionen (våt och torr) kulminerade kring 1980 för att sedan minska till att idag bara vara en sjundedel av vad den var som högst (Fölster m.fl. 2014). Depositionen är därmed nere på den nivå som gällde för 100 år sedan.



Figur 1. Uppmätt våtdeposition av svavel (havssalt borträknat) i kg S ha⁻¹ yr⁻¹ i Sverige, samt uppdelat på sydvästra (SW), sydöstra (SE) och norra (NN) Sverige. Källa:(Ferm m.fl. 2019). För metodik bakom figuren och för uppdelningen av regioner se originalartikel.

Det minskade försurningstrycket har lett till en förbättring av vattenkvaliteten i form av ökande buffertkapacitet och pH, men många vatten är fortfarande försurade. Med hjälp av MAGIC-modellen kan man visa att många av dessa sura vatten är försurade trots den stora minskningen av den sura depositionen. Modellen förklarar detta med att marken är så pass försurad att det kommer ta många decennier eller ännu längre tid innan en fullständig återhämtning kan ske. En viss återhämtning har ändå skett. En tillämpning av MAGIC-modellen på resultat från det nationella miljöövervakningsprogrammet "Omdrevssjöar" visade att andelen försurade sjöar i hela Sverige har minskat från 17 % 1990 till att 2010 vara nere i 10 % (Fölster m.fl. 2014). Återhämtningen har varit störst i norra, östra och mellersta Sverige där försurningstrycket varit mindre, jämfört med sydvästra Sverige där nästan hälften av sjöarna fortfarande är försurade.

Kalkningen syftar till att motverka försurningens negativa inverkan på de vattenlevande organismerna genom att höja pH och buffertkapaciteten i vattnet. All kalkning ska motiveras med naturvärden, som t.ex. förekomst av värdefulla arter, eller nyttjandevärden, som t.ex. fritidsfiske. I två nyligen publicerade rapporter visar man att kalkning av vattendrag efter cirka 15 år ledde till att organismsamhället av fisk och bottenlevande ryggradslösa djur liknade det i neutrala okalkade vatten (Degerman m.fl. 2015, Ahlström 2018). Kalkningen har därför bidragit till att nå miljömålet "Levande sjöar och vattendrag" och även gett stora samhällsekonomiska vinster genom ökade möjligheter till rekreation i form av fritidsfiske (Naturvårdsverket 2011). När kalkningen i Sverige var som mest omfattande, år 2000, spreds 200 000 ton kalk per år till en kostnad av 218 mnkr per år (Naturvårdsverket 2007). Av övriga länder är det bara Norge som har en storskalig kalkning mot försurning finansierad av allmänna medel (Miljødirektoratet 2019).

I takt med att depositionen minskat har det skett en anpassning av kalkningsverksamheten till det minskade behovet. De senaste åren (2016–2017) är verksamheten nere under 100 000 ton kalk till en kostnad på 130 mnkr per år (Ahlström 2018). Enligt länsstyrelsernas redovisning för 2017 omfattade kalkningsverksamheten 2 686 målsjöar och 1 434 målvattendrag. För varje målområde finns kemiska och biologiska mål (data från kalkningsverksamheten). Länsstyrelserna ansvarar för att målen följs upp via regionala uppföljningsprogram (KEU). Kalkning kan ske direkt i målobjektet eller uppströms i avrinningsområdet. I 236 målsjöar och 68 målvattendrag är kalkningen vilande, dvs. kalkningen har avslutats men uppföljningen fortgår och kalkningen kan återupptas om det vattenkemiska målet underskrids. Vilande kalkning tillämpas alltså där man bedömer att de vattenkemiska målen (oftast $\text{pH} > 6$) kan nås utan kalkning. Minskningen av kalkning i målsjöar och målvattendrag har därför främst skett genom minskade kalkdoser och i mindre omfattning genom att minska antalet objekt. Orsaken till det är att det saknats riktlinjer och underlag för att avgöra i varje enskilt fall om kalkningen kan avslutas eller inte. Det var först med kalkningshandboken från 2010 som det angavs riktlinjer för bedömning av försurning i kalkade vatten. I de allra flesta fall saknades vattenkemiska mätningar som kunde göra det möjligt att bedöma om vattnet är antropogent försurat. För detta krävs att analyserna omfattar baskatjoner (Ca, Mg, Na och K), mineralsyrornas anjoner (SO_4 , Cl och NO_3) och totalt organiskt kol (TOC) medan kalkeffektsuppföljningen främst syftar till att följa upp om kalkningen varit tillräcklig för att uppnå pH-målet. Anledningen är främst ekonomisk, men samtidigt länkad till att det, när kalkningsverksamheten och uppföljningen startade, saknades verktyg för att skilja den antropogena försurningen som orsakas av svaveldeposition från den naturliga som orsakas av organiska syror. Sedan dess har det utvecklats modeller för att beräkna halten organiska syror från TOC (Hruska m.fl. 2003) och dynamiska försurningsmodeller har tillämpats i sådan omfattning att de kan användas för att beräkna referenstillståndet för surhet i stor skala (Moldan m.fl. 2013).

I Norge har man trappat ner kalkningsverksamheten sedan 2005 (Hindar m.fl. 2015). I de fall det saknats data från de kalkade objekten har man använt data från närliggande liknande vatten och bedömt att man i många fall kunnat sluta kalka. Avslutad kalkning har sedan följts upp av mätprogram som visat att tidigare kalkning fortsätter att påverka vattenkemin under många år (Hindar m.fl. 2015). Det innebär att vattenkemin bör följas upp under en lång tid efter kalkavslut, men också att risken för plötsliga allvarliga skador efter kalkavslut är liten.

Behovet av ett vattenkemiskt underlag för försurningsbedömning av kalkade vatten ledde till att Naturvårdsverket initierade en undersökning av alla målsjöar. Den genomfördes hösten 2007/våren 2008 och omfattade samtliga målsjöar samt cirka 1 800 okalkade referenser. Referenserna användes för att beräkna okalkad kemi, dvs. det kemiska tillståndet om man inte kalkat, men även för att utöka MAGIC-biblioteket, som används för försurningsbedömning, med fler försurningskänsliga sjöar (Fölster m.fl. 2011). Undersökningen föranledde också en utveckling av metoder för att

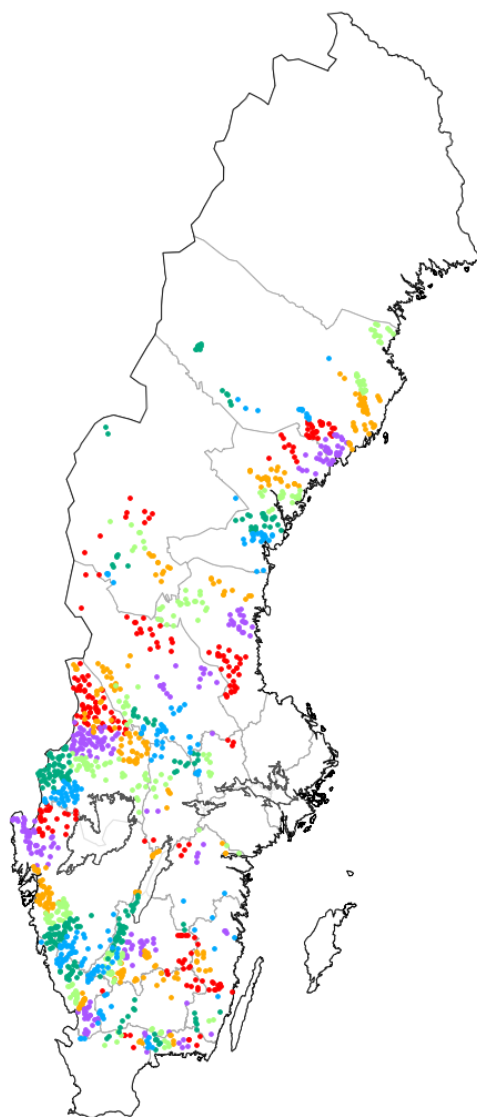
beräkna den okalkade kemin. Det förbättrade underlaget för beräkning av okalkad kemi och kompletteringen av MAGIC-biblioteket med ett stort antal försurade sjöar hade avgörande betydelse för försurningsbedömningen. Målsjöundersökningen visade att ungefär hälften av målsjöarna inte var antropogent försurade. Därefter har antalet målsjöar reducerats med cirka 15 %. Tar man även med den vilande kalkningen uppgår minskningen till 22 % av målsjöarna (data från kalkningsverksamheten). Totalt sett har minskningen inte varit lika omfattande som utfallet i målsjöundersökningen kunde göra troligt. Däremot har enskilda län genomfört betydande neddragningar: exempelvis har Stockholm och Gävleborg avslutat/lagt vilande samtliga målsjöar och Västernorrland har minskat antalet med 63 %. Utvärderingen av målsjöundersökningen visade att betydande osäkerhet kan förekomma vid bedömning av enskilda objekt, vilket innebär att en uppskattning av osäkerheten behöver genomföras innan beslut tas om huruvida kalkningen kan avslutas eller inte och att man bör följa upp tillståndet med lämpliga mätprogram efter ett kalkavslut.

Målsjöundersökningen följdes av en motsvarande undersökning av målvattendragen. Denna innebar en större logistisk utmaning jämfört med målsjöarna. Medan sjöarna provtogs med helikopter behövde vattendragen provtas från marken. Den större tidsvariationen i vattenkemi innebar också att fler prov erfordrades som underlag till de volymvägda årsmedelvärden som behövs vid försurningsbedömningen. Dessutom behövde en del av proverna tas vid höglöden och dessa kunde alltså inte tas på i förväg inplanerade tider. Målvattendragsundersökningen genomfördes 2010–2016 i sex provtagningsomgångar. Totalt omfattade undersökningen 1 469 provpunkter i kalkade vattendrag (målpunkter) samt 1 101 provpunkter i okalkade referenser. Varje provpunkt skulle provtas vid sex tillfällen under en ettårsperiod.

I denna rapport utvärderas målvattendragsundersökningen i syfte att beskriva försurningsläget i de kalkade vattendragen. En stor del av rapporten ägnas åt att utvärdera osäkerheterna i bedömningarna och en diskussion om huruvida dessa osäkerheter kan ge en systematisk över- eller underskattning av försurningspåverkan. Utvärderingen baseras på en beräkning av okalkad kemi samt en försurningsbedömning för varje enskilt målvattendrag med en uppskattning av osäkerheten i varje försurningsbedömning. Detta underlag finns tillgängligt på SLU:s hemsida: <https://www.slu.se/institutioner/vatten-miljo/miljoanalys/sjoar-och-vattendrag/kalkeffektuppfoljning-keu/>. Resultaten sammanfattas för hela Sverige och uppdelade efter län. Målsättningen med rapporten är att ge stöd för ökad kostnadseffektivitet i kalkningsverksamheten genom att ge underlag för att avsluta kalkningen i de vattendrag där antropogen försurning idag är osannolik.

4 Beskrivning av undersökningen

Undersökningen omfattade samtliga 1 469 målpunkter i kalkade vattendrag, här kallade målvattendrag (Figur 2). Länsstyrelserna delade upp målvattendragen i sex grupper där varje grupp provtogs under en 12-månadersperiod. Indelningen gjordes på ett sådant sätt att provtagningen underlättades genom att vattendragen låg i närheten av varandra. Varje grupp i ett län är därmed inte med nödvändighet representativ för hela länets alla målvattendrag. Skillnader i resultaten mellan år kan därmed bero både på skillnad i urvalet och på mellanårsvariation.



Figur 2. Målvattendrag provtagna under de olika omgångarna. ● = omgång 1, ● = omgång 2, ● = omgång 3, ● = omgång 4, ● = omgång 5, ● = omgång 6.

Varje länsstyrelse fick i uppdrag att välja ut lika många okalkade referensvattendrag som målvattendrag. Syftet med referenserna var i första hand att ta fram referensvärden för kvoten av kalcium och magnesium (Ca/Mg) för beräkning av den okalkade kemin i de kalkade vattendragen (se nedan). Dessutom ger referenserna även en möjlighet att beskriva tillstånd och påverkan i ett urval av små okalkade försurningskänsliga vattendrag.

Kriterierna för referensvattendragen var att de skulle:

- vara okalkade
- vara opåverkade av punktutsläpp, jordbruk och annan intensiv markanvändning
- ha avrinningsområden > 2 km².

Referensvattendragen valdes ut enligt följande prioritering:

1. Uppströms målobjekt och omfattande mer än 20 % av målobjektens avrinningsområden.
2. Uppströms målobjekt men med mindre än 20 % av avrinningsområdets yta.
3. Närliggande vattendrag med likartade egenskaper.

Eftersom det i många fall var svårt att hitta referensvattendrag som uppfyllde kriterierna och dessutom samma vattendrag kunde vara referens till flera målvattendrag, blev det totala antalet referensvattendrag 1 101. Provtagningen av referensvattendragen genomfördes integrerat med målvattendragen.

Provtagningen organiserades av länsstyrelserna och analyserna utfördes av geokemilaboratoriet vid Institutionen för vatten och miljö, SLU. Provtagningen av den första omgången vattendrag startade i november 2010 och omfattade sex prover under det följande året (Tabell 1). Av dessa sex prover togs tre prover vid fasta tidpunkter i mitten av månaderna mars, juni och november. Övriga insamlades vid högflöden, delvis i samband med den ordinarie provtagningen inom den regionala kalkeffektuppföljningen. Högflödesprovtagningen representerar olika tider på året enligt följande:

- Norra Sverige: ett prov på våren och två prover på hösten (augusti–december). Om det inte varit något hösthögflöde före 15 oktober tas ett prov ändå.
- Södra Sverige: ett prov på våren, ett prov på hösten och ett prov på vintern.

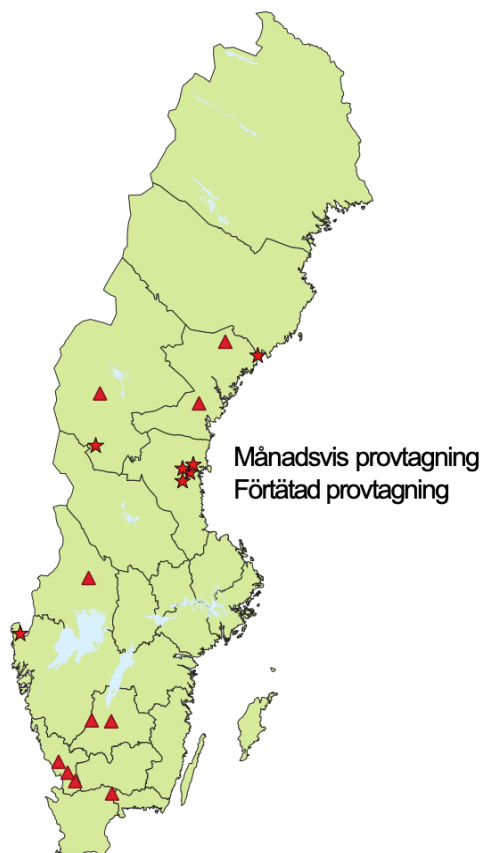
Om ett prov med fast tidpunkt hamnade mindre än två veckor efter ett högflödesprov, försköts provtagningen till två veckor efter högflödesprovet.

Tabell 1. Startår och sista prov för varje omgång i målvattendragsundersökningen.

Omgång	Start	Sista prov
1	2010-11-09	2012-09-27
2	2011-09-08	2012-11-05
3	2012-06-10	2013-11-20
4	2013-06-11	2014-11-02
5	2014-06-09	2015-07-27
6	2015-06-08	2016-10-27

4.1 Dataunderlag från IKEU för känslighetsanalys av provtagningen

Provtagningen begränsades av resursskäl till sex prover varav tre var högflöden. För att utvärdera betydelsen av den relativt glesa provtagningen och känsligheten för när respektive högflödesprov tagits, användes data från 17 kalkade vattendrag inom IKEU programmet som provtas månadsvis (Figur 3). Sju av dessa har även veckovis provtagning under tidpunkter på året då man förväntar sig höga flöden. Vattendragen med förtätad provtagning är utvalda därför att de har välbuffrade förhållanden under normalflöden och det samtidigt finns risk för sura episoder under högflöden.



Figur 3. Kalkade vattendrag inom IKEU-programmet som användes för känslighetsanalys av provtagningen.

5 Metodbeskrivningar

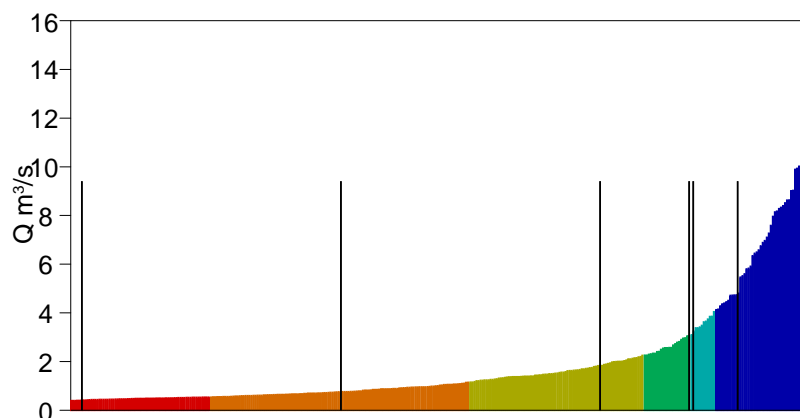
5.1 Vattenkemi och vattenföring

Provtagningen organiserades av länsstyrelserna och genomfördes av deras egen provtagningspersonal eller anlidade konsulter. Proverna skickades med posten till geokemiska laboratoriet på Institutionen för vatten och miljö på SLU i Uppsala som genomförde samtliga analyser. Samtliga kat- och anjoner analyserades på den lösta fraktionen. För metodbeskrivningar hänvisas till laboratoriets [hemsida](#).

Modellerad dygnsvattenföring laddades ner för varje vattendrag från SMHI:s [vattenweb](#). Om provplatsen låg i huvudflödet i ett delavrinningsområde med uppströms liggande delavrinningsområden användes den totala avrinningen och i övriga fall den lokala avrinningen.

5.2 Flödesviktning

Försurningsbedömning med MAGIC-bibliotek gjordes på flödesviktade medelvärden. Dessa beräknades enligt följande: Dygnsvattenföring mellan den första dagen i månaden då provtagningen startade och ett år framåt sorterades i storleksordning. De dagar då vattenkemiproven tagits markerades i tabellen över dygnsvattenföringar. Det dygn som låg mitt emellan två provtillfällen användes för att dela in året i sex perioder i enlighet med Figur 4. Halten av ett ämne för varje vattenkemiprov multiplicerades med summan av dygnsflödena för den tillhörande perioden. Summan av dessa produkter delades med det totala flödet för hela perioden vilket gav det flödesviktade medelvärdet. I några fall togs ett försenat höglödesprov efter ettårsperioden. Provet tilldelades då det dygn inom ettårsperioden då flödet var mest likt det som rådde den dag provet togs. För pH beräknades först de viktade medelvärdena för vätejonaktiviteten som sedan logaritmerades för viktade pH-värden.



Figur 4. Illustration av hur flödesviktningen av vattenkemin är gjord i målvattendragsundersökningen. Dygnsvattenföringen inom en ettårsperiod är sorterad i storleksordning. De svarta strecken visar vid vilka tillfällen vattenkemin är provtagen. De olika färgerna visar på indelningen som är gjord vid mittpunkten mellan vattenkemiproverna.

5.3 Beräkning av okalkad kemi

För att beräkna den okalkade kemin, dvs. den kemi som skulle ha uppmätts om man inte kalkat, antog vi att kalkningen tillförde kalcium (Ca) med en ekvivalent mängd alkalinitet. Den okalkade Ca-halten beräknades ur den uppmätta halten av magnesium (Mg) och ett referensvärde för kvoten mellan Ca och Mg enligt ekvation 1.

$$Ca_{okalk} = Mg \times \left(\frac{Ca}{Mg} \right)_{ref} \quad Ekv. 1$$

ANC_{okalk} beräknades sedan enligt ekvation 2.

$$ANC_{okalk} = (Ca_{okalk} + Mg + Na + K) - (SO_4 + Cl + NO_3) \quad Ekv. 2$$

med alla enheter i mekv/l.

pH_{okalk} beräknades ur ANC_{okalk} och halten TOC enligt en kemisk jämviktsformel med antagandet att de organiska syrorna kan beskrivas som triprotiska (Hruska m.fl. 2003) och att kolsyratrycket kan beräknas ur TOC (Ekv. 3) (Sobek m.fl. 2003). Sobeks formel är framtagen för sjöar men användes för målvattendragen eftersom någon motsvarande formel för vattendrag saknas. Mätningar av kolsyratrycket i 16 vattendrag i Krycklan visade på värden mellan 3,3 och 20,7 gånger jämvikt med atmosfären (Wallin m.fl. 2013). Vi antog att pCO₂ ökar med ökande TOC i vattendrag precis som i sjöar även om sådana samband inte presenteras i den refererade artikeln. Vi valde därför att använda Sobeks formel i vattendragen, i stället för det fasta värde på kolsyratrycket, motsvarande 4 gånger jämvikt med atmosfären, som används i MAGIC-biblioteket. Fel i kolsyratrycket påverkar främst beräknade pH-värden över 5,5 (Erlandsson m.fl. 2008).

$$pCO_2 = 166,6 TOC + 440,8 \quad Ekv. 3$$

De flesta kalkningsmedlen innehåller förutom Ca även varierande mängder Mg. Störst andel Mg, cirka 50 %, innehåller dolomitkalk, som användes i några län, framför allt i Västernorrland. Om dolomitkalk använts kan den okalkade kemin inte beräknas. För övriga kalkningsmedel finns möjlighet att korrigera för Mg-halten i kalkningsmedlet. Den Ca_{okalk} som beräknats med ekvation 1 betraktas då som preliminär. Halten tillsatt Ca kan då beräknas ur skillnaden mellan Ca och Ca_{okalk}. Med kännedom om Mg-halten i det specifika kalkningsmedlet kan sedan Mg_{okalk} beräknas varpå ett nytt Ca_{okalk} kan tas fram. För detaljer i dessa beräkningar hänvisas till (Fölster m.fl. 2011).

5.4 Referensvärden för Ca/Mg

Referensvärdet för Ca/Mg, baserat på halterna och uttryckt med enheten mekv/l, beräknades ur närliggande okalkade referenssjöar och vattendrag från målsjöundersökningen (Fölster m.fl. 2011) respektive den här redovisade

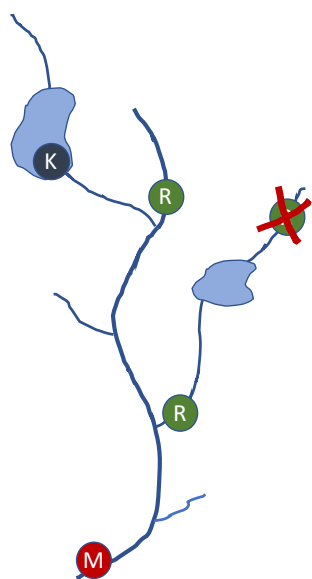
målvattendragsundersökningen. Referenser som bedömdes påverkade av kalkmineraler i avrinningsområdet togs bort enligt följande kriterier:

- skillnad mellan högsta och lägsta värde för $\text{Ca/Mg} > 1$
- $\text{Ca/Mg} > 3$ samtidigt som $\text{pH} > 6,2$

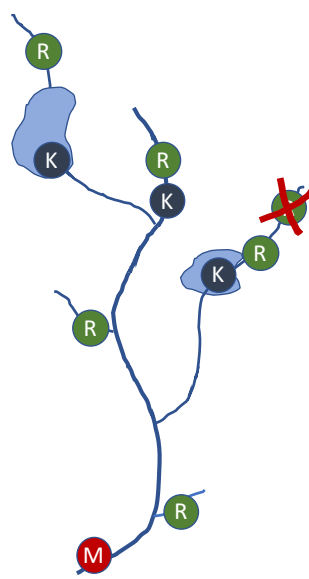
Godkända referenser och deras Ca/Mg -kvoter samlades i en tabell som användes för att beräkna $(\text{Ca/Mg})_{\text{ref}}$. Beräkningen av $(\text{Ca/Mg})_{\text{ref}}$ gjordes med olika metoder beroende på kvaliteten hos tillgängliga referenser (Tabell 2, Figur 5). Även standardavvikelsen för $(\text{Ca/Mg})_{\text{ref}}$ beräknades.

Tabell 2. Översikt över de fem metoderna för beräkning av $(\text{Ca/Mg})_{\text{ref}}$ och standardavvikelse (Stdv) för kvoten för beräkning av okalkad kemi. (Se även Figur 5).

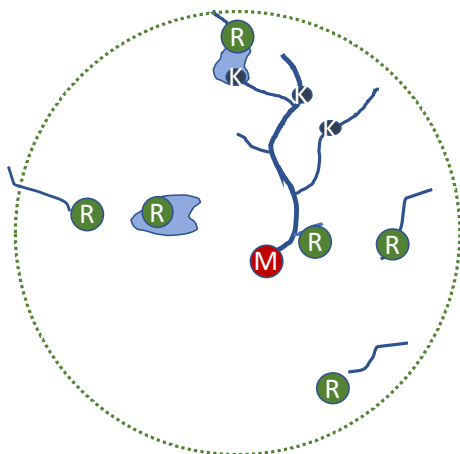
Kriterier	Förutsättning	$(\text{Ca/Mg})_{\text{ref}}$	Stdv $(\text{Ca/Mg})_{\text{ref}}$	Antal målvattendrag
1	Referenser uppströms kalkningen vars avrinningsområden tillsammans utgör mer än 20 % av avrinningsområdet. Referenser som ligger uppströms andra referenser tas inte med.	Arealviktat medelvärde av uppströms referenser	0,3 Litteraturvärde: (Fölster m.fl. 2011)	205
2	Minst fem referenser uppströms kalkningen vars avrinningsområden tillsammans utgör mindre än 20 % av avrinningsområdet. Referenser som ligger uppströms andra referenser tas inte med.	Medelvärde av uppströms referenser	Stdv. av referenserna inom avrinningsområdet	67
3	Kriterierna 1 och 2 uppfylls inte. Det finns fem eller fler referenser inom 20 km radie från provplatsen.	Medelvärde av referenser inom 20 km radie	Stdv. av referenserna inom 20 km radie	1 120
4	Kriterierna 1, 2 och 3 uppfylls inte. Det finns en till fyra referenser inom 20 km radie från provplatsen.	Medelvärde av referenser inom 20 km	Stdv. av alla referenser i referensbiblioteket	72
5	Inget av ovanstående kriterier uppfylls.	Stdv. av alla referenser i referensbiblioteket	Stdv. av alla referenser i referensbiblioteket	3



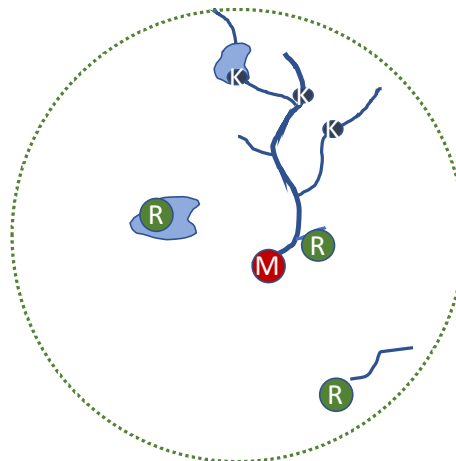
Metod 1. Referenser uppströms kalkning, vars avrinningsområden tillsammans utgör **mer** än 20 % av målvattendragets avrinningsområde.



Metod 2. Minst fem referenser uppströms kalkning, vars avrinningsområden tillsammans utgör **mindre** än 20 % av målvattendragets avrinningsområde.



Metod 3. Minst fem referenser inom 20 km radie från provpunkten i målvattendraget.



Metod 4. Mellan en och fyra referenser inom 20 km radie från provpunkten i målvattendraget.

Figur 5. Alternativa metoder för att beräkna förväntat värde och standardavvikelse för $(Ca/Mg)_{ref}$ för kalkade vattendrag. Röd symbol (M) avser målvattendrag. Blå symbol (K) avser kalkning. Grön symbol (R) avser referensvattendrag. Överkryssad referenspunkt avser en referens som ligger uppströms en annan referens och därför tas bort.

5.5 Mg i kalkningsmedlet

Tillämpning av korrigeringen för Mg i kalkningsmedlet tyder på att Mg i kalkningsmedlet inte går i lösning i samma utsträckning som Ca. För att testa hur stor andel av Mg i kalken som löses upp utfördes ett laboratorieförsök där vi löste upp 11 mg kalkningsmedel i 150 ml sjövattnen (pH 6,0 och TOC 20,1 mg/l) i e-kolvar med tre replikat. Kalkdosen motsvarar 99-percentilen av kalkdosen i omdrevssjöar beräknat från kalkningsmängder i avrinningsområdet. Detta gav en tillräckligt stor kalkningsmängd (11 mg) för att den skulle praktiskt kunna vägas upp och provvolymen inte skulle vara för stor, samtidigt som det är en realistisk, om än hög, kalkdos. Efter att kalken tillsatts, förvarades e-kolvarna i kylrum och rördes om dagligen i fem dagar för att efterlikna förhållandena vid en sjökalkning under höstomblandningen. Vi testade dels kalk med låg halt av Mg (Uddagården och Ignaberga) och dels kalk med högre halt (Gåsgruvekalk). Vi passade även på att studera upplösningen av den rena dolomitkalk från Sala som använts i några vatten, främst under 2012. Vi analyserade halterna av Ca och Mg på dekanterade prover före och efter kalktillsatserna och beräknade förhållandet mellan Mg och Ca i haltökningarna. Detta kunde sedan jämföras med motsvarande förhållanden i den fasta kalken.

5.6 Beräkningssystemet OKALK-DB

Beräkningarna av den okalkade kemin och flödesviktningen gjordes med verktyget OKALK-DB. Verktyget är skrivet i Microsoft Access och omfattar en databas med alla referenser som används för beräkning av $(Ca/Mg)_{ref}$. Vill man göra en korrigerig för Mg-halten i kalkningsmedlet finns även ett uttag av kalkningsverksamhetens kalkningsdatabas med kalkningsmängder och Mg-halten i kalkningsmedlen.

Som indata till verktyget behövs stationsdata, den uppmätta vattenkemin samt dygnsvattenföringen för provtagningsperioden. Dessutom behövs en fil med data om vilka referenser som ligger inom avrinningsområdet för varje målvattendrag. Vill man göra en korrigerig av Mg-halten behövs även en fil med data om vilka kalkningspunkter som ligger inom varje avrinningsområde. Dessa två filer tas fram med separata GIS-rutiner.

Verktyget beräknar okalkad kemi för varje vattenprov samt flödesvägda medelvärden och extremvärden för varje vattendrag, och förbereder en fil för försurningsbedömningen i MAGIC-biblioteket (se nedan).

5.7 Försurningsbedömning

Försurningspåverkan bedöms enligt bedömningsgrunderna i Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om klassificering och miljökvalitetsnormer avseende ytvatten, HVMFS 2013:19. Med försurningspåverkan avses en minskning av pH sedan 1860 som beror på sur deposition och skogsbrukets uttag av baskatjoner enligt beräkningar med MAGIC-modellen. Om pH har sjunkit mer än 0,4 enheter uppnås inte god status och vattenförekomsten betraktas som försurad (Tabell 3) (Fölster m.fl. 2007). I beräkningarna med MAGIC-modellen är halten TOC satt till dagens uppmätta halt i brist på data för hur halten organiskt kol varierat sedan 1860. Paleolimnologiska studier visar att halten TOC idag oftast ligger på samma nivå som under förindustriell tid (Valinia m.fl. 2015). Ett undantag utgör sydöstra Sverige, där det skett en omfattande förändring i markanvändning från intensivt bete till tät granskog (Kritzberg 2017). Försurningsbedömningen får då ses som en uppskattning av hur pH skulle förändrats av deposition och skogsbruk om marken varit skogsbevuxen i samma utsträckning som idag.

Organiska syror beräknas ur TOC med samma triprotiska modell som för pH_{okalk} (Hruska m.fl. 2003). Däremot är Sobeks formel (Ekv. 3) för att beräkna pCO_2 ur TOC inte implementerad. I stället används ett fast värde på 4 gånger bakgrundshalten.

För vattendrag gjordes bedömningen på flödesvägda medelvärden. Det är inte självklart att bedömningen görs på medelvärden för vattendragen. Vattenkemin kan vara mycket variabel och det är snarare de suraste förhållandena som avgör förekomsten av försurningskänsliga organismer. Det har dock visat sig att för miljöövervakningsdata med månadsvisa provtagningar eller tätare är det en obetydlig skillnad i förklaringsgrad mellan minimivärden och medelvärden av kemi för att förklara artförekomsten i bottenfaunan (Johnson 2004). Det beror troligen på att med normala provtagningsinsatser lyckas man sällan fånga de suraste förhållandena. Ett medelvärde blir då en indikation på risken för episoder med så sura förhållanden att organismsamhället påverkas. Ett medelvärde valdes eftersom det är lättare att skatta med ett begränsat antal mätningar än ett extremvärde och bedömningen blir mindre beroende av provtagningsfrekvensen. Att just det flödesvägda medelvärdet valdes motiveras av att MAGIC-modellen räknar med jonbalanser baserade på flödesvägda medelvärden.

Tabell 3. Klassning av ekologisk status med avseende på försurning enligt HVMFS 2013:19. Avvikelsen avser förändring i pH sedan år 1860 enligt beräkningar med MAGIC-modellen.

Klass	pH-förändring	Status
1	$\leq 0,2$	Höa
2	$\leq 0,2 \geq 0,4$	God
3	$\leq 0,4 \geq 0,6$	Måttlig
4	$\leq 0,6 \geq 0,8$	Otillfredsställande
5	$> 0,8$	Dålig

För kalkade vatten ska bedömningen göras på okalkad kemi (se ovan). Det innebär att bedömningen avser hur försurat vattnet skulle vara om man inte kalkat.

Försurningsbedömningar gjordes med MAGIC-biblioteket 2016

<https://www.ivl.se/magicbibliotek>. MAGIC-biblioteket är ett system för att uppskatta den vattenkemiska förändringen från ett historiskt (och även mot ett framtida) tillstånd. MAGIC-biblioteket innehåller 2 438 sjöar och 243 vattendrag för vilka försurningsutvecklingen modellerats med den dynamiska modellen MAGIC. Principen för bedömning via MAGIC-biblioteket är att sjöar och vattendrag med likartade förutsättningar också har en likartad försurningsutveckling. Grundförutsättningen för att kunna göra en bedömning med MAGIC-biblioteket är att det finns minst en sjö eller ett vattendrag i biblioteket som för alla väsentliga parametrar är lik den sjö eller det vattendrag som ska bedömas. För att hitta det mest lika objektet används ett mått på multidimensionellt avstånd, som i princip är summan av skillnaderna, eller avståndet (bedömningsobjekt-biblioteksobjekt) för alla parametrar. Det sker också en viktning av parametrarna utifrån hur betydelsefulla de är för att få en korrekt bedömning. Det objekt i biblioteket som har minst summa på avstånden av alla parametrar jämfört med den sjö eller det vattendrag man vill bedöma är den som är sammanlagt närmast. Det krävs både generella och objektspecifika data, som inte alltid är lätt tillgängliga, för att kalibrera MAGIC-modellen till en sjö eller ett vattendrag. En kalibrering av MAGIC-modellen till alla ytvatten där försurningspåverkan ska bedömas är inte en enkel, snabb eller kostnadseffektiv metod. Att göra en bedömning med MAGIC-biblioteket kräver betydligt mindre resurser i form av data och tid.

Viktiga parametrar vid en jämförelse med MAGIC-biblioteket (så kallad matchning) är sjöarnas storlek (används inte vid bedömning av vattendragen), geografiska läge, årsvattenföring och vattenkemi. Det finns även andra egenskaper i sjön och avrinningsområdet som har betydelse för försurningen. En del sådana beaktas indirekt, i förhållande till geografiskt läge och vattenkemi. Exempelvis kan det antas att sjöar och vattendrag från samma område har jämförbar historisk utveckling av försurande nedfall. Det kan också antas att vattenkemin återspeglar havssaltsnedfall, nedfall av svavel och vittringshastighet i marken. Urvalet av parametrar som används för matchningen är en kompromiss där mindre viktiga och/eller svårtillgängliga sjö- och avrinningsparametrar har valts bort och bara de viktigaste och vanligen tillgängliga parametrarna används.

MAGIC-biblioteket innehåller en mängd parametrar för varje objekt och dess avrinningsområde, uppdelat på olika år som representerar förindustriella förhållanden (1860), tiden medan nedfallet minskade kraftigt och fram till nutid (1990 och till idag) och i framtiden (till 2030). Beräkningarna baseras på flödesvägda medelvärden.

Det finns inga kalkpåverkade objekt i MAGIC-biblioteket. Det går att modellera effekten av kalkningen i MAGIC förutsatt att man på ett tillfredställande sätt kan beskriva hur mycket kalk som har nått en sjö eller ett vattendrag över tid.

Komplexiteten i matchningen samt krav på antal objekt med liknande kalkpåverkan skulle därmed öka avsevärt i MAGIC-biblioteket och det är tveksamt om det är praktiskt genomförbart utifrån de data som finns. För kalkpåverkade vatten görs därför matchningen utifrån beräknat okalkat tillstånd. Bedömningen avser därför hur försurat vattendraget skulle vara om det inte kalkas. På detta sätt kringgås problemet och MAGIC-biblioteket kan användas.

5.8 Osäkerhetsbedömning med simulering

Osäkerheten i försurningsbedömningen av kalkade vatten påverkas av ett antal felkällor, bl.a. beräkningen av okalkad kemi, matchningen i MAGIC-biblioteket och modelleringsfelet för den matchade sjön. Genom att lägga till ett slumpmässigt fel till $(Ca/Mg)_{ref}$ antar man en okalkad kemi som skiljer sig något från den ursprungliga. Matchningen i MAGIC-biblioteket kommer eventuellt att leda till att en annan vattenförekomst är mest lik och därmed eventuellt en något avvikande försurningsbedömning. Genom att upprepa detta ett stort antal gånger och låta det slumpmässiga felet ha en normalfördelning med den standardavvikelse som beräknades enligt Tabell 2, får man en fördelning av försurningsbedömningar som tar hänsyn till de slumpmässiga felen i $(Ca/Mg)_{ref}$, samt matchningen i MAGIC-biblioteket och i de enskilda MAGIC-modellerna för de matchade sjöarna. Vi upprepade beräkningarna 100 gånger och definierade säkerhetsklassningar för försurningsbedömningar enligt Tabell 4.

Tabell 4. Klassning av säkerheten i försurningsbedömningar

Andel simuleringar som bedömts som försurade (%)	Klass
0	Ej försurat
1–9	Troligen ej försurat
10–90	Osäker bedömning
91–99	Troligen försurat
100	Försurat

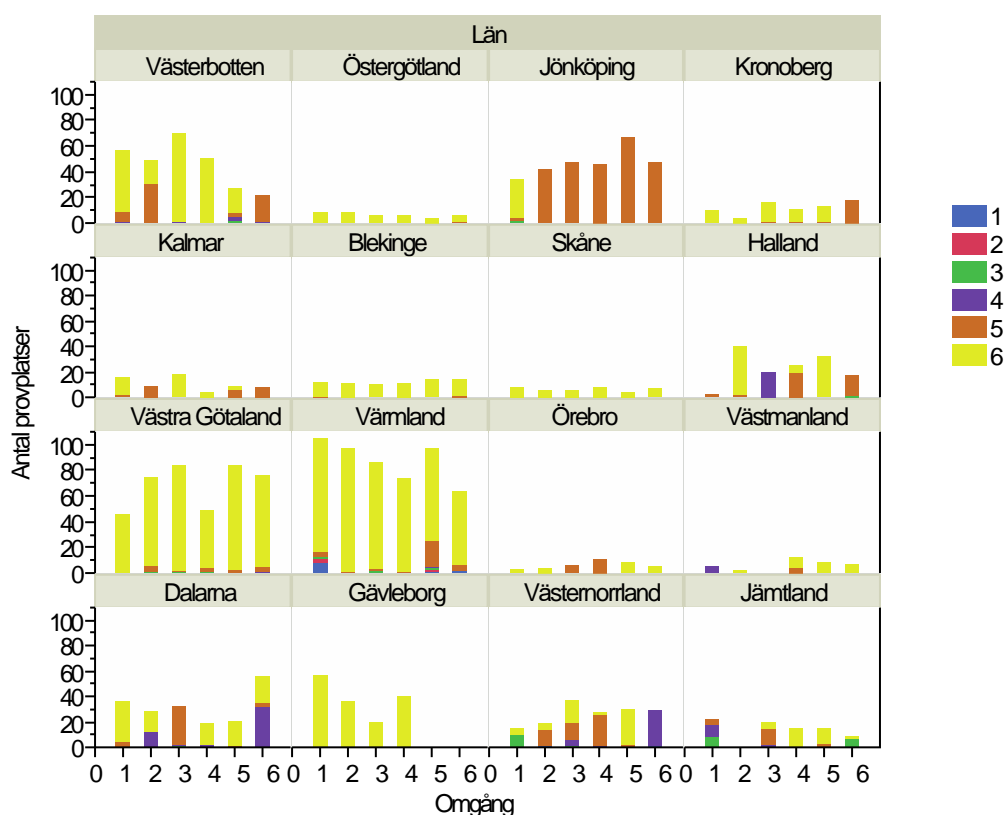
Osäkerhetsuppskattningen i simuleringen omfattar inte de fel som beror av provtagning, mellanårsvariation och grundantagandena i själva MAGIC-modellen. Den beräknade osäkerheten beror dels på hur stort felet i Ca/Mg_{ref} är, dels på var i pH-skalan man befinner sig och hur nära gränsen för god status man är. Vid pH 5,6 är buffertkapaciteten som minst och osäkerheten i beräkningen av pH_{okalk} störst. När försurningspåverkan är nära gränsvärdet 0,4 pH-enheter är risken för felklassning som störst. En klassning som *Osäker bedömning* kan ses som en indikation på att bedömningen är känslig för andra felkällor än de som ingår i beräkningen. Av samma skäl kan de övriga fyra klasserna ses som en indikation på en tillförlitlig klassning och ligga till grund för beslut om fortsatt respektive avslutad kalkning.

6 Resultat och diskussion

6.1 Utvärdering av provtagningen

Provtagningen innebar en stor utmaning för utförarna, framför allt provtagningen under höglöden. Vissa perioder var mycket torra och höglödessituationer uteblev. Höglödessprover kunde då tas under en halvårsperiod efter att omgången egentligen avslutats. Personalens möjligheter att samla in prover med kort varsel och t.ex. under helger varierade också med utförare. Trots det lyckades man i 71 % av vattendragen ta de planerade sex proverna och i 21 % fem prover (Figur 6). Svårast med provtagning av höglödena var det i Jönköpings län där man bara lyckades ta fem prover per vattendrag förutom den första omgången. Den sista omgången som genomfördes 2015–2016 var mycket torr och då hade flera länsstyrelser svårt att ta alla prover. Den första omgången uteblev en del prover på grund av att all information inte nådde fram till provtagarna.

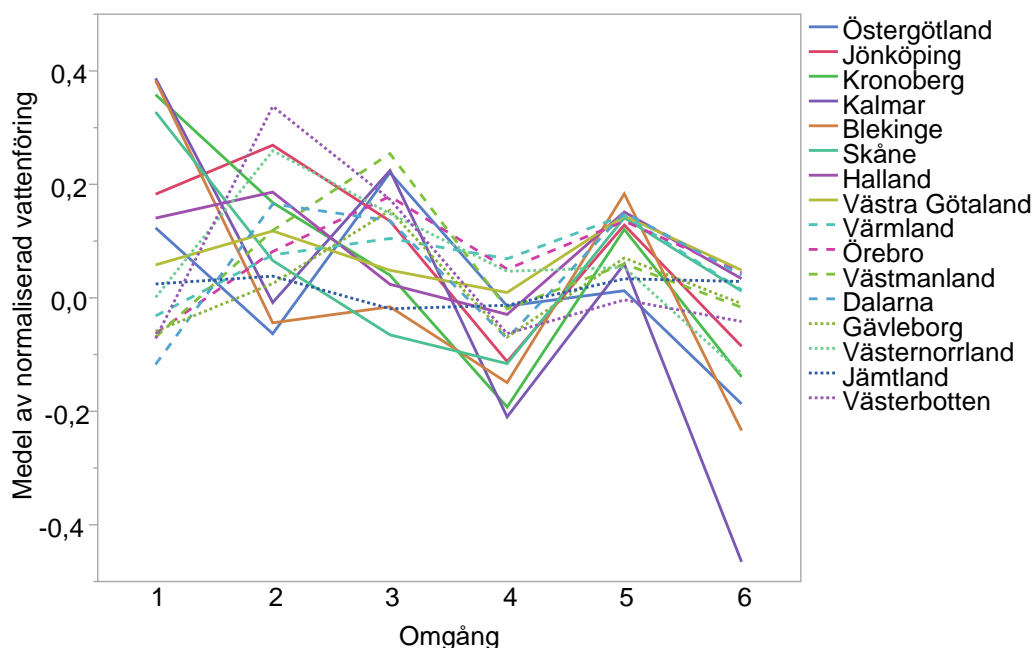
Gävleborgs län hade inga målvattendrag i omgång 5 och 6 och deltog därför inte de åren. Västmanlands län hade inga målvattendrag i omgång 3 och deltog därför inte det året. Jämtlands län deltog inte i omgång 2 på grund av personalbrist.



Figur 6. Antal provplatser i kalkade och okalkade vattendrag per län och omgång. De olika färgerna beskriver hur många prov som inkom per provplats.

6.2 Flödesförhållandena vid undersökningen

Den relativa skillnaden i vattenföring mellan åren beskrivs genom att normalisera alla dygnsflöden för hela perioden 2010–2016 för alla målvattendrag och därefter beräkna de länsvisa medelvärdena av de normaliserade flödena för varje provomgång (Figur 7). Omgångarna 4 och 6 var genomgående torra medan de tre första omgångarna över lag var blötare. Kronoberg, Kalmar och Blekinge uppvisade de största mellanårsvariationerna i flöde medan Halland, Västra Götaland och Jämtland hade minst variation i medelvattenföring mellan åren.



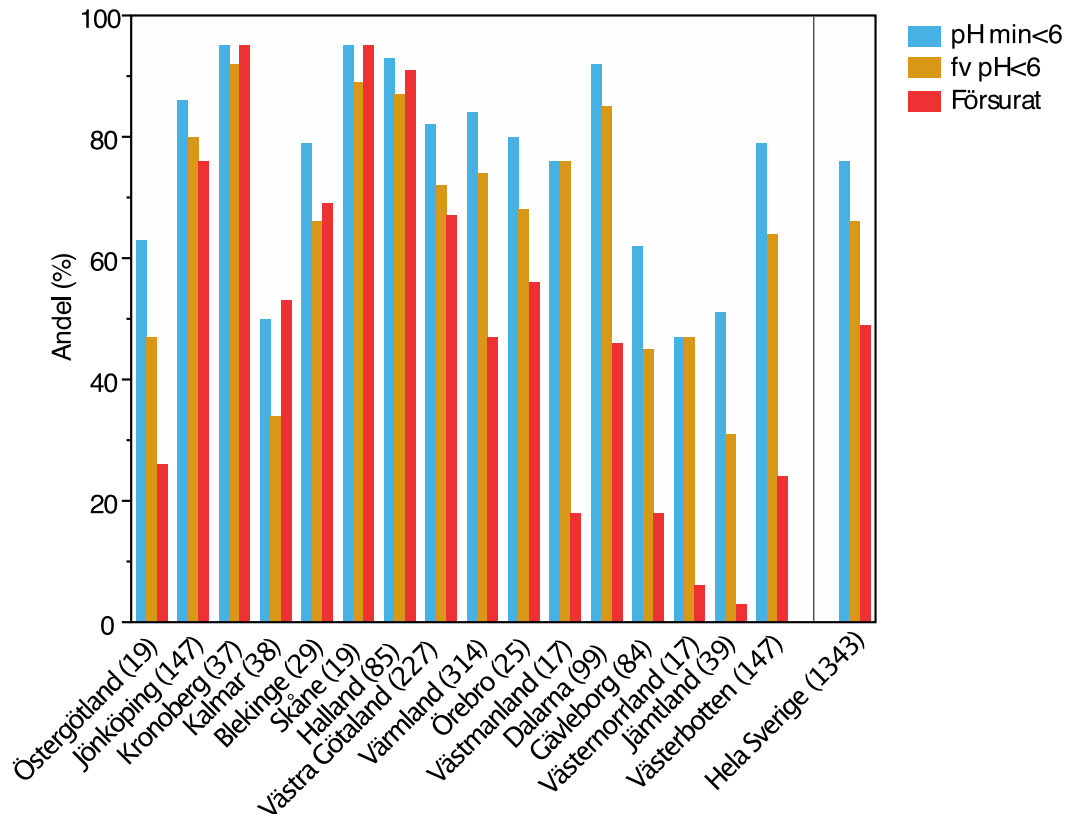
Figur 7. Medelvärdet av normaliserad vattenföring i målvattendrag fördelat på län. Götalands län är heldragna, Svealands län är streckade och Norrlands län är punktade.

6.3 Surhetstillstånd och försurningspåverkan i målvattendragen

De flesta målvattendragen skulle betraktas som sura om de inte kalkades (Figur 8). I 76 % av vattendragen skulle minst ett av proven ha ett pH under 6,0 och för 66 % skulle det flödesvägda medelvärdet vara under 6,0. Fördelningen på okalkat pH varierade betydligt mellan länen. I t.ex. Kalmar och Jämtlands län skulle hälften av vattendragen inte ha varit sura vid något provtillfälle i ett okalkat tillstånd.

Även om de flesta målvattendragen skulle vara sura om de inte kalkades var det bara 49 % av målvattendragen som klassades som försurade. Med försurat menas att förändringen i flödesviktat pH varit större än 0,4 enheter sedan 1860 enligt det

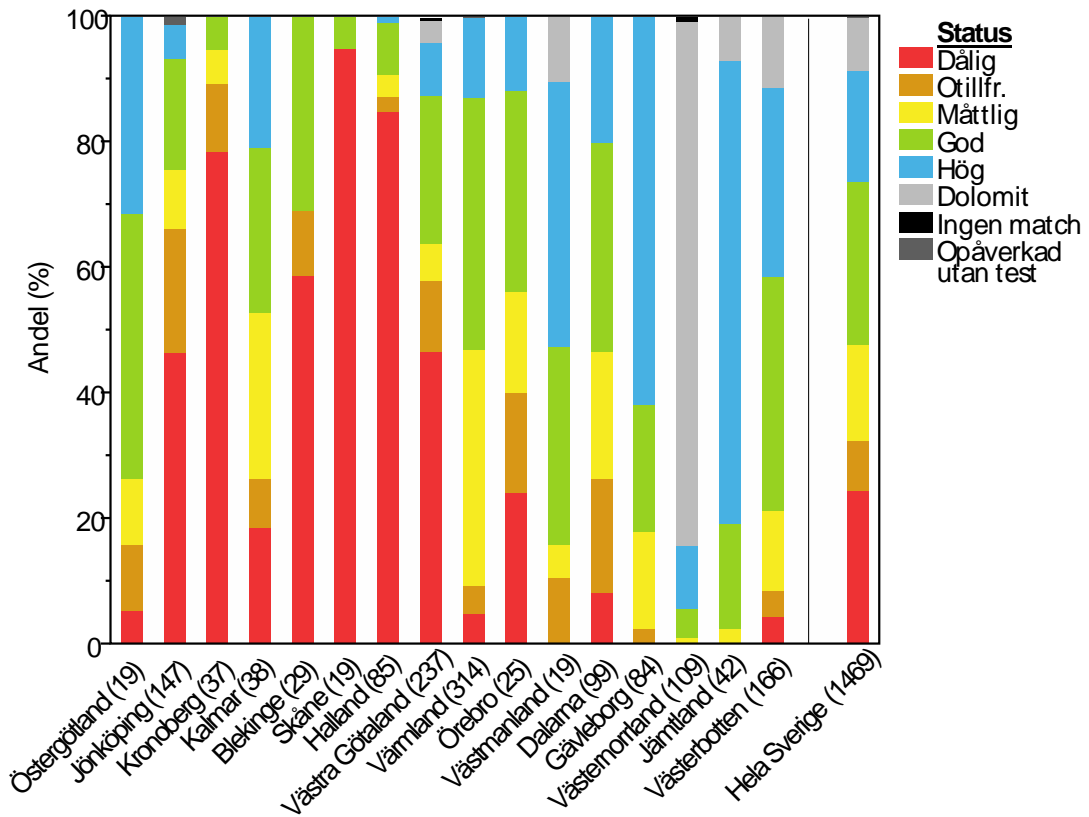
matchade objektet i MAGIC-biblioteket. Med avseende på försurning var variationen mellan länen större än variationen i surhet. I Norrlandslänen var andelen försurade vattendrag mellan 3 % och 24 % medan över 90 % var försurade i Skåne och i Halland. I Västernorrland kunde bara 17 av 109 vattendrag bedömas, eftersom de övriga hade kalkats med dolomitkalk (Figur 9).



Figur 8. Surhet och försurning i målvattendragen: okalkad kemi. Andel av vattendragen, per län, som uppfyller kriterierna $pH_{min}^{okalk} < 6$, flödesviktat $pH_{okalk} < 6$ respektive $\Delta pH_{magicbibli} > 0,4$. Den okalkade kemien har beräknats med hjälp av OKALK-DB-verktyget. Försurningsbedömningen ($\Delta pH > 0,4$) är gjord på flödesvägda okalkade medelvärden med användning av MAGIC-biblioteket, 2016. Siffran i parentes anger antal vattendrag per län. Vattendrag utan matching och de som kalkats med dolomitkalk ingår inte.

6.3.1 Statusklassning

Kriteriet för försurning på 0,4 pH-enheter motsvarar gränsen mellan god och måttlig status enligt bedömningsgrunderna inom vattenförvaltningen (HaV 2013). Ser man till uppdelningen i fler statusklasser blir kontrasten mellan regioner med olika försurningstryck ännu större (Figur 9). I Norrland hade nästan inget vattendrag dålig status ($\Delta pH > 0,8$ enheter), medan i Skåne och Halland cirka 90 % av målvattendragen hade dålig status.



Figur 9. Statusklassning enligt MAGIC i målvattendrag okalkad kemi. Den okalkade kemien har beräknats med hjälp av OKALK-DB verktyget. Försurningsbedömningen är gjord på flödesvägda okalkade medelvärden med MAGIC-biblioteket₂₀₁₆. Siffran inom parentes anger antal vattendrag per län.

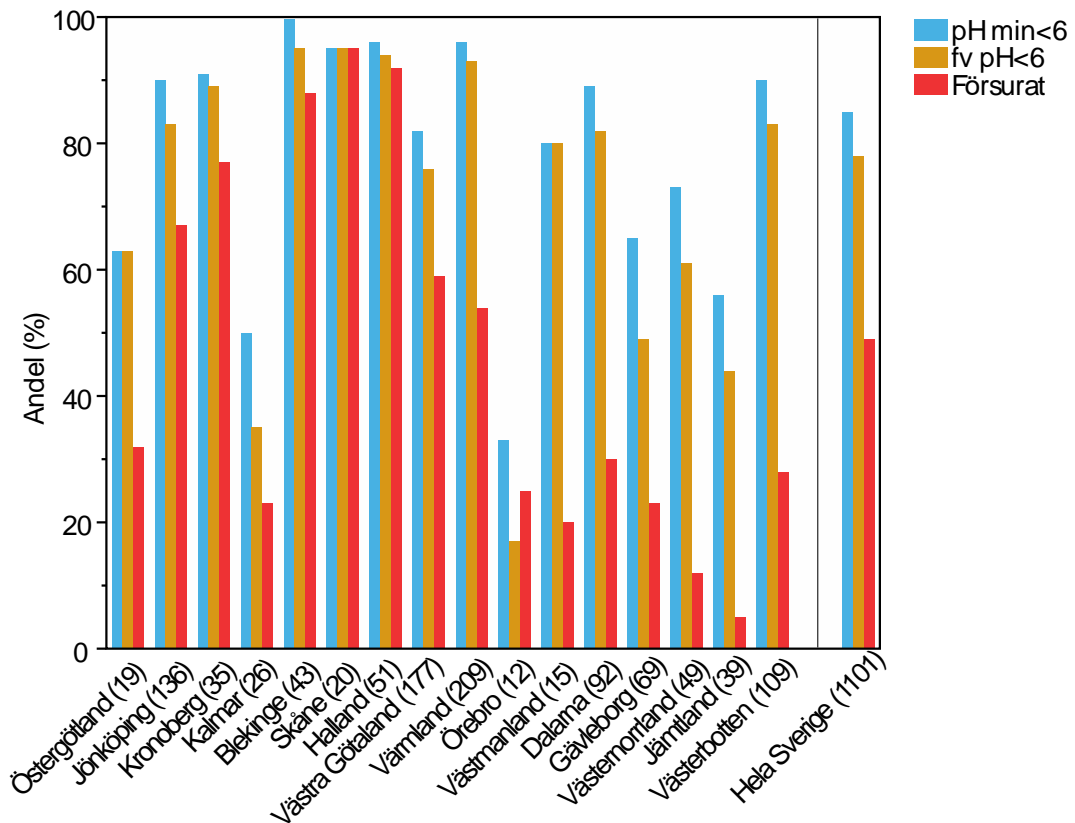
6.4 Referensvattendragen

Huvuddelen av referenserna kunde godkännas och användas för beräkning av okalkad kemi i målvattendragen. Det var bara 10 % av referenserna som fick strykas, antingen för att de hade för stor variation i Ca/Mg mellan proverna eller för att både pH och Ca/Mg var för höga enligt de uppsatta kriterierna. Störst andel referenser som fick strykas, 20 %, hade Västmanlands och Jämtlands län.

De flesta referensvattendragen (78 %) hade flödesvägda pH-värden under 6 (Figur 10). Andelen med pH-min < 6 skilde sig oftast inte från flödesvägt pH vilket visar att det flödesvägda medelvärdet till stor del styrs av prover tagna under höga flöden då pH oftast är lägst. I länen med kraftigast försurning avspeglar det också kronisk försurning med konstant låga pH-värden. Det var bara i Kalmar och Örebro län som mindre än hälften av referenserna hade pH värden under 6.

Försurningspåverkan i referensvattendragen avspeglade i stort den i målvattendragen. Andelen försurade referensvattendrag var störst i Blekinge, Skåne

och Hallands län, där cirka 90 % klassades som försurade. I Jönköpings, Kronobergs och Västra Götalands län klassades mer än hälften av referensvattendragen som försurade, medan bara två vattendrag klassades som försurade i Jämtlands län.



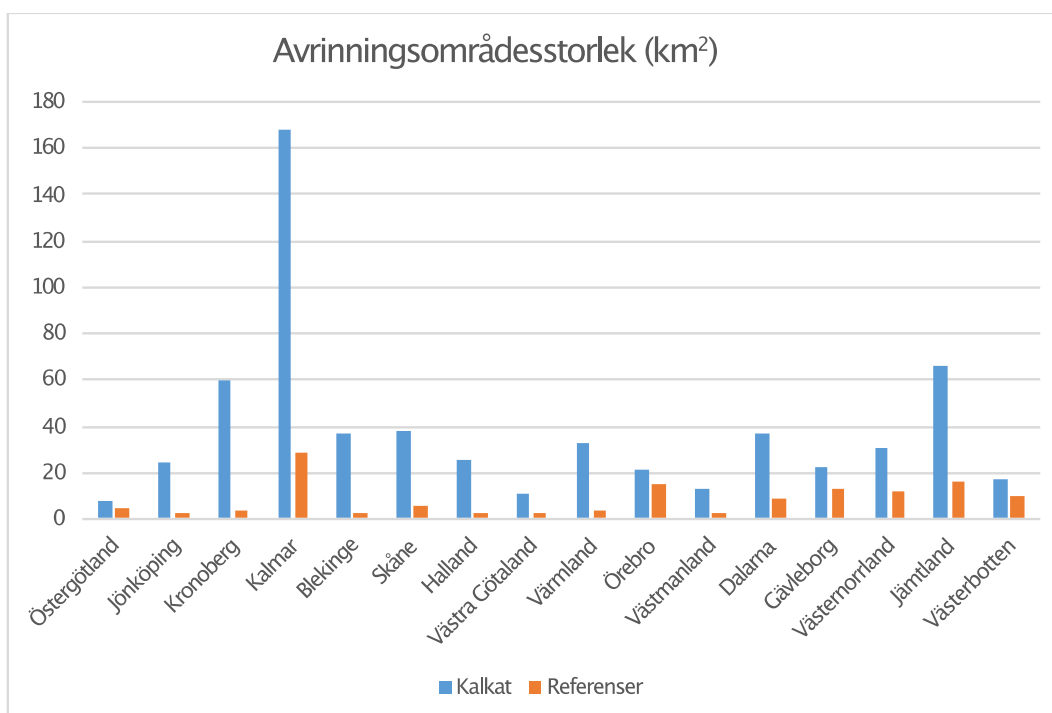
Figur 10. Surhet och försurning i referensvattendragen. Andelen av vattendragen per län som uppfyller kriterierna $\text{pH}_{\text{min}} < 6$, flödesviktat $\text{pH} < 6$ respektive $\Delta\text{pH}_{\text{MAGICBI}} > 0,4$. Försurningsbedömningen ($\text{dpH} < 0,4$) är gjord på flödesvägda medelvärden med MAGIC-biblioteket. Ett av vattendragen i Jönköpings län och ett i Blekinge fick ingen matchning i MAGIC-biblioteket. Siffran inom parentes anger antal vattendrag per län.

6.4.1 Referensernas representativitet

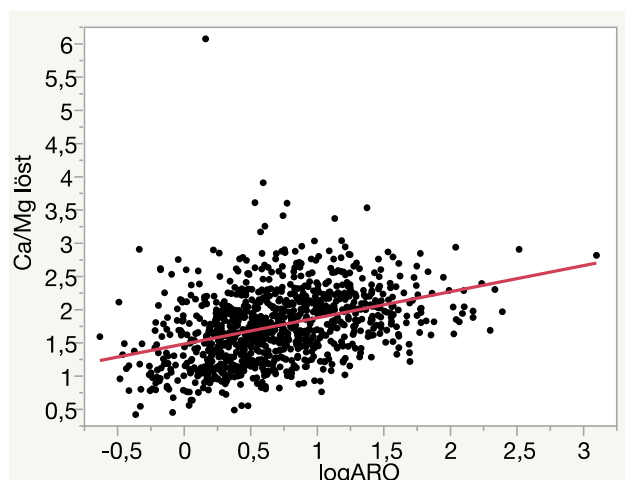
Huvudsyftet med referenserna var att använda Ca/Mg-kvoten från dessa för att beräkna okalkad kemi för målvattendragen. Det är då viktigt att referenserna har likartad geologi som de målvattendrag de ska användas för. Detta har delvis säkerställts genom att i första hand välja uppströms liggande referenser, och då sådan saknas bara använda referenser inom 20 km radie från målvattendragets provplats.

Av naturliga skäl har referenserna mindre avrinningsområden jämfört med målvattendragen (Figur 11a). Detta är dels därför att många referenser ligger

uppströms målvattendragens provplatser och dels därför att i regioner med omfattande kalkning alla större vattendrag är kalkpåverkade. Ca/Mg-kvoten har ett svagt ökande samband med det logaritmerade värdet av avrinningsområdets storlek ($r^2= 0,14$) (Figur 11b). Detta kan innebära en viss underskattning av Ca/Mg kvoten eftersom referenserna i genomsnitt är mindre, vilket i så fall ger en underskattning av de okalkade värdena på Ca och pH för de kalkade vattendragen. Detta kan i sin tur innebära en viss överskattning av dpH. Även referenssjöarna som används för utvärderingen av målvattendragen hade över lag små avrinningsområden med ett medianvärde på 1,6 km² för hela Sverige.



Figur 11. a) Länsvis medianer av avrinningsområdesstorlek för målvattendrag och referensvattendrag.



Figur 11. b) Samband mellan Ca/Mg i lösningen och logaritmen av avrinningsområdets storlek för godkända referenser. Linjen anger ett regressions samband med $r^2 = 0,14$

6.5 Analys av osäkerheten i bedömningen

6.5.1 MAGIC-modellen

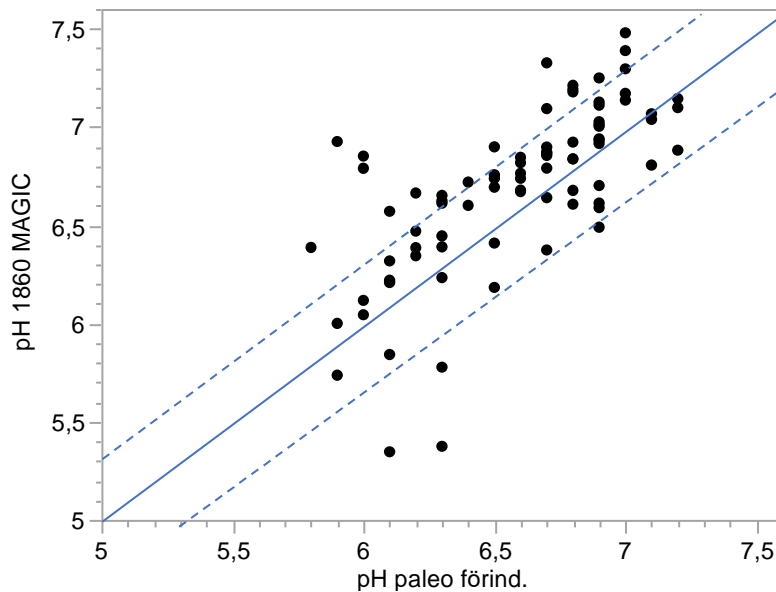
MAGIC modellen (Cosby m.fl. 1985) har använts och utvecklats i drygt 30 år. Den används flitigt i försurningssammanhang i flera länder där det finns många sjöar, såsom i Sverige, Norge, Finland, Storbritannien, Kanada och USA. Modellen har utvärderats mot övervakningsdata och mot data från olika experimentella behandlingar, samt med statistiska metoder. Den har även utvärderats retrospektivt då modellkörningar på sjöar i flera länder, bl.a. Sverige, Norge och Finland, återbesöktes 15 år efter att modelleringen publicerades och MAGIC-resultaten jämfördes med data beträffande den verkliga utvecklingen (Helliwell m.fl. 2014). Studien ger starka belägg för att MAGIC-modellen är ett robust verktyg som kan förutse förändringar i ytvattenkemi som uppstår på grund av geokemiska processer som svar på förändringar i försurande nedfall.

I försurningsbedömningen används det modellerade värdet för år 1860 som referensvärde. Några mätningar från den tiden, som kunde användas för att utvärdera modellen, finns inte, men i stället kan man jämföra med resultat från paleolimnologi och historiska fiskinventeringar.

6.5.2 Jämförelse av MAGIC med paleolimnologi

Paleolimnologi innebär att man analyserar innehållet i sjösediment för att rekonstruera historiska tillstånd i sjön eller kringliggande ekosystem. För rekonstruktion av pH har framför allt kiselagsskal använts (Renberg m.fl. 1993). En jämförelse mellan pH beräknat från MAGIC med en paleolimnologisk rekonstruktion för ett stort antal trendsjöar i miljöövervakningen visar på relativt god överensstämmelse (Figur 12), (Erlandsson m.fl. 2008). Jämförelsen visar att MAGIC ger en viss överskattning av pH jämfört med paleolimnologi. Detta ger i sin tur en

överskattning av försurningspåverkan. Spridningen är dock störst vid pH kring 6 och det saknas riktigt sura sjöar i jämförelsen. Sambandet är också beroende på antaganden om förhistorisk halt av TOC och kolsyratryck.



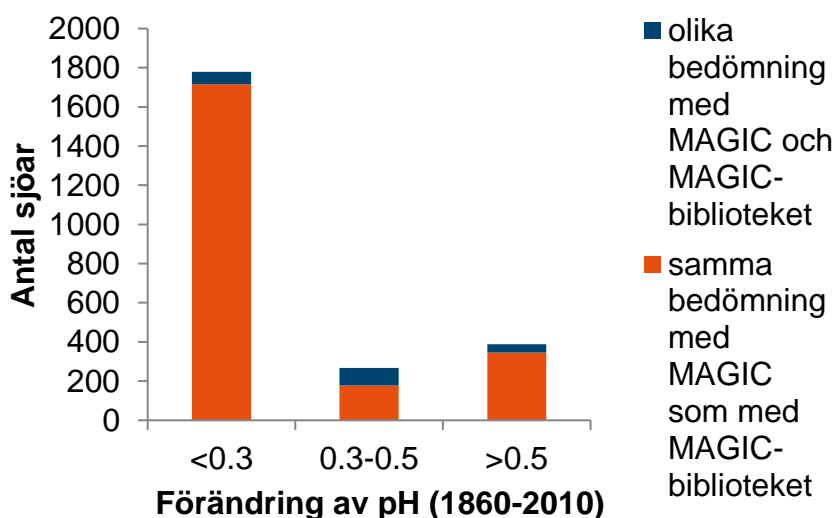
Figur 12. Jämförelse mellan pH-värde 1860 modellerat med MAGIC med paleolimnologisk rekonstruktion för 82 sjöar. Jämförelsen avser de MAGIC-modeller som ligger inne i den version av MAGIC-biblioteket som används för utvärderingen av målvattendrag. De streckade linjerna anger prediktionsfelet för den paleolimnologiska pH-modellen, vilket är $\pm 0,3$ pH-enheter.

6.5.3 Jämförelse av MAGIC med historisk fiskförekomst

Det finns en omfattande datamängd som beskriver fiskförekomst baserat på enkätundersökningar sedan förra sekelskiftet och framåt. Genom att jämföra dessa data från olika tidsperioder, inklusive senare tiders provfisken, kan man beskriva hur fiskfaunan påverkats av försurningen och återhämtningen. Mört lämpar sig för en sådan studie och är en vanlig indikatorart för försurningspåverkan. I en forskningsstudie jämfördes utvecklingen av mörtbestånden med den vattenkemiska utvecklingen modellerad med MAGIC. De två metoderna gav samstämmiga resultat med avseende på försurning i 78 av 85 sjöar (Valinia m.fl. 2014). I de sjöar som gav motstridiga resultat kunde detta förklaras genom en noggrannare analys. Exempelvis var det möjligt att, för några sjöar som MAGIC klassade som icke försurade men där fiskdatabasen visade på att mörtens försvunnit, vederlägga detta genom kontakt med lokal expertis som hade uppgifter på att mört funnits närvarande hela tiden. Förändringar i TOC-halt kunde också i något fall förklara dålig överensstämmelse mellan fiskförekomst och MAGIC-modellen.

6.5.4 Matchning av MAGIC-biblioteket

MAGIC-biblioteket har utvecklats under drygt 10 år. Antalet sjöar och vattendrag har successivt ökat och underlaget i form av data för MAGIC-kalibrering av enskilda objekt, såsom senaste vattenkemidata, nedfallsdata och markanvändningsdata, har också förbättrats. I den biblioteksversion som användes inom denna rapport (MAGIC-biblioteket₂₀₁₆) har även den senaste kunskapen om dagens och framtidens skogsbruk (SKA15) tagits med i beräkningen. Kravet på precisionen i matchningen har alltid varit att <10 % av biblioteksobjekten får olika bedömning med MAGIC-biblioteket, jämfört med bedömningen direkt med MAGIC-modellen. Detta gäller naturligtvis även MAGIC-biblioteket₂₀₁₆, men den osäkerhet som användning av MAGIC-biblioteket medför varierar i viss grad beroende på både hur sura och hur försurade bedömningsobjekten är. Ett vatten anses försurat då pH-förändringen är minst 0,4 pH-enheter från förindustriellt tillstånd. För sjöar och vattendrag som ligger nära 0,4-gränsen räcker det med små skillnader i t.ex. sjökemi, hydrologi, mätår eller själva matchningen för att bedömningen ska ändras. Om en sjö eller ett vattendrag får bedömningen att pH-förändringen från förindustriell tid till idag är mellan 0,3 och 0,5 pH-enheter är bedömningen därför inte lika säker som då pH-förändringen är större eller mindre (Figur 13).



Figur 13. Jämförelse mellan MAGIC och MAGIC-biblioteket med s.k. jack-knife test. De sjöar och vattendrag som finns i MAGIC-biblioteket får samma bedömning med MAGIC-modellering som med MAGIC-biblioteket (då sjön eller vattendraget inte har tillåtits välja sig själv som bästa match) i olika stor utsträckning beroende på hur mycket pH har förändrats sedan förindustriell tid. På x-axeln anges den förändring i pH som matchningssjön eller matchningsvattendraget har haft.

Andelen objekt, för vilka bedömningen med MAGIC-modellen skiljer sig från bedömningen med MAGIC-biblioteket, har testats genom ett s.k. jack-knife test,

varvid alla objekt i biblioteket bedömdes med användning av biblioteket. I en sådan test jämförs ett utfall av själva MAGIC-modellen med utfallet på mest liknande sjö som har matchats av MAGIC-biblioteket. I detta test tillåts inte objektet att matcha mot sig själv. Tabell 5 sammanfattar testresultaten. Av alla objekt med pH<5 blev 43 % klassade som opåverkade av försurning av både MAGIC och MAGIC-biblioteket samt 45 % klassade som påverkade av båda metoderna. För 5 % respektive 7 % blev det olika bedömningar, då antingen objekten var försurningspåverkade enligt MAGIC-modellen men inte enligt MAGIC-biblioteket eller tvärtom. För objekten med pH mellan 6.5 och 6 fick 80 % likadan bedömning med båda metoderna och 20 % blev olika klassade, och för objekt med pH>6 blev motsvarande siffror 95 % lika och 5 % olika (Tabell 5). Jämförelsen visar också en viss tendens för MAGIC-biblioteket att överskatta försurningen i alla pH klasser. Om man ser på hela materialet är det 8 % av objekten som har klassats olika av MAGIC-modellen jämfört med MAGIC-biblioteket.

Tabell 5. Jämförelse mellan MAGIC och MAGIC-biblioteket med s.k. jack-knife test fördelat på pH-klasser. Värdena avser % av alla sjöar i varje pH-klass, O= Ej försurningspåverkad, (dpH<0.4), P= försurningspåverkad (dpH>0.4); testet gjordes för år 2007.

pH-klass	MAGIC	MAGIC-biblioteket jack	
		O	P
<5 (411 sjöar)	O	43	7
	P	5	45
pH 5-6 (394 sjöar)	O	33	12
	P	8	47
>6 (1630 sjöar)	O	92	3
	P	2	3

Säkerheten i matchningen beror delvis på graden av likhet mellan vattnet som ska bedömas och matchningsvattnet. Med det stora antalet modellerade sjöar och vattendrag i biblioteket finns det ofta flera objekt som är liknande med avseende på de relevanta parametrarna. I sådana fall är det att föredra att ingen av matchningsparametrarna avviker kraftigt utan att det totala multidimensionella avståndet består av små avvikelser på samtliga parametrar. För att detta ska säkerställas har biblioteket ett inbyggt filter. Huvudfunktionen av filtret är att det ser till att ingen av matchningsparametrarna avviker på ett oacceptabelt sätt, dvs. att man undviker matchning mot sjöar eller vattendrag som stämmer väl överens med biblioteksobjekt på de flesta parametrarna men avviker mycket kraftigt på en eller flera andra. Genom att använda filter prioriteras matchning inte bara utifrån den minsta sammanlagda skillnaden mellan matchningsparametrarna utan även utifrån att skillnaderna inte överstiger en viss tolerans för någon av parametrarna. Filtret är byggt i tre steg, där filter 1 ställer hårdast krav, filter 3 är mest förlåtande och filter 2 ligger mellan dessa två. Användandet av filter ökar sannolikheten att bedömningen med MAGIC och MAGIC-biblioteket är likartad och ger därmed ett visst mått på

osäkerheten i bedömningen. Andelen bedömningar som var olika (summan av OP och PO, Tabell 5) låg på 8 % för alla bedömningar som baserades på matchningar med filter 1 och ökade till 10 % respektive 28 % med filter 2 respektive filter 3. Att genomsnittet för hela biblioteket låg på oförändrade 8 % beror på att det fanns 2 049 sjöar (eller 84 %) med bedömningar enligt filter 1, jämfört med 372 sjöar med filter 2 och 14 sjöar med filter 3. I några fall finns inget vatten som är tillräckligt likt så det blir ingen matchning. I de flesta fall beror det på att vattnet har ett mycket högt pH-värde. Av målvattendragen passerade 73 % filter 1.

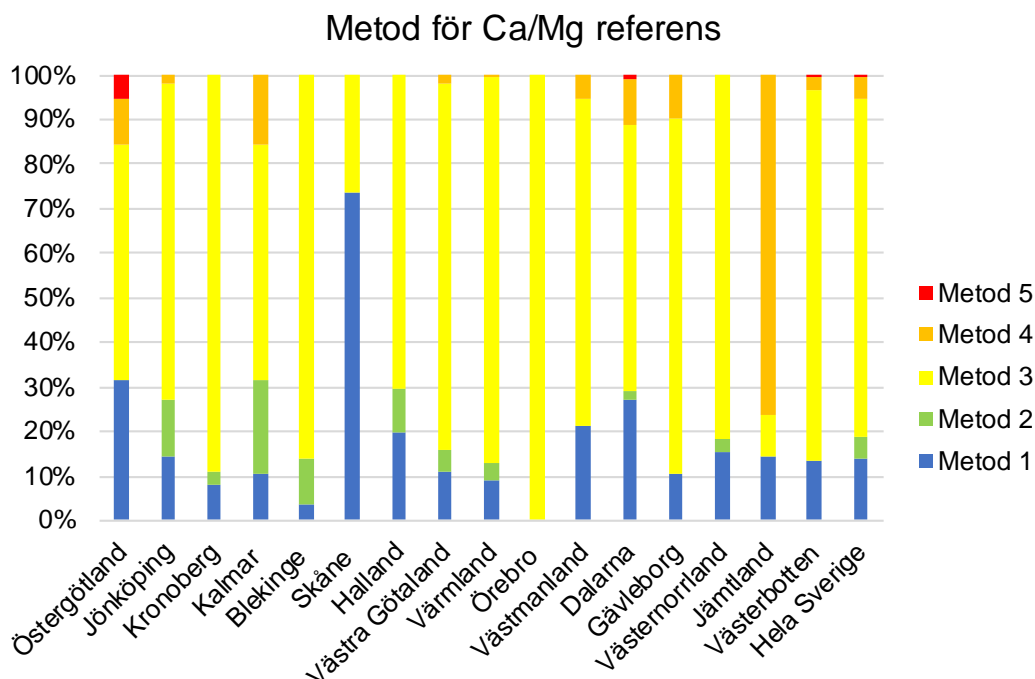
6.5.5 Beräkning av okalkad kemi

6.5.5.1 Kvaliteten på referenserna för beräkning av okalkad kemi

En förutsättning för en säker klassning av försumningsstatusen är att den okalkade kemien kan beräknas med stor noggrannhet, vilket i sin tur är beroende av att $(Ca/Mg)_{ref}$ kan skattas med stor noggrannhet. Den säkraste bedömningen fås om referenserna ligger uppströms kalkningen i samma vattensystem som målpunkten (Tabell 6). Tyvärr var det bara i 19 % av målvattendragen som referenserna uppströms kalkningen kunde användas, varav 14 % utgjorde mer än 20 % av avrinningsområdet (Metod 1) (Figur 14). I de allra flesta fallen fick $(Ca/Mg)_{ref}$ beräknas ur referenser utanför avrinningsområdet inom 20 km från provplatsen. I Skåne kunde däremot metod 1 användas för 74 % av målvattendragen. Även i Östergötlands län och Dalarna kunde metod 1 användas. I Jämtlands län var man hänvisad till metod 4 för 76 % av målvattendragen.

Tabell 6. Medianvärdet av den uppskattade standardavvikelsen för $(Ca/Mg)_{ref}$ för målvattendrag.

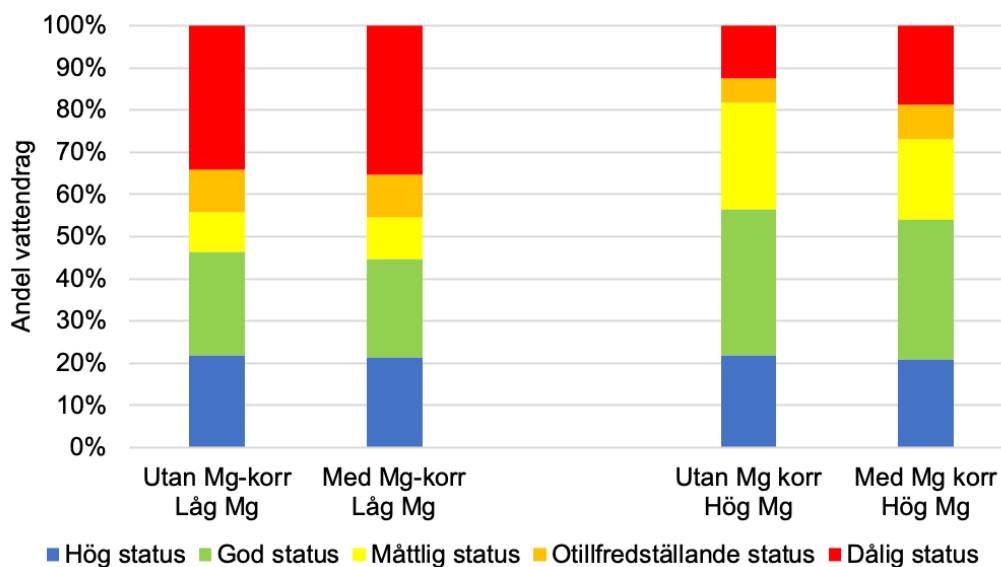
Metod för $(Ca/Mg)_{ref}$	Median Stdv.
1	0,3
2	0,4
3	0,4
4	0,6
5	0,6



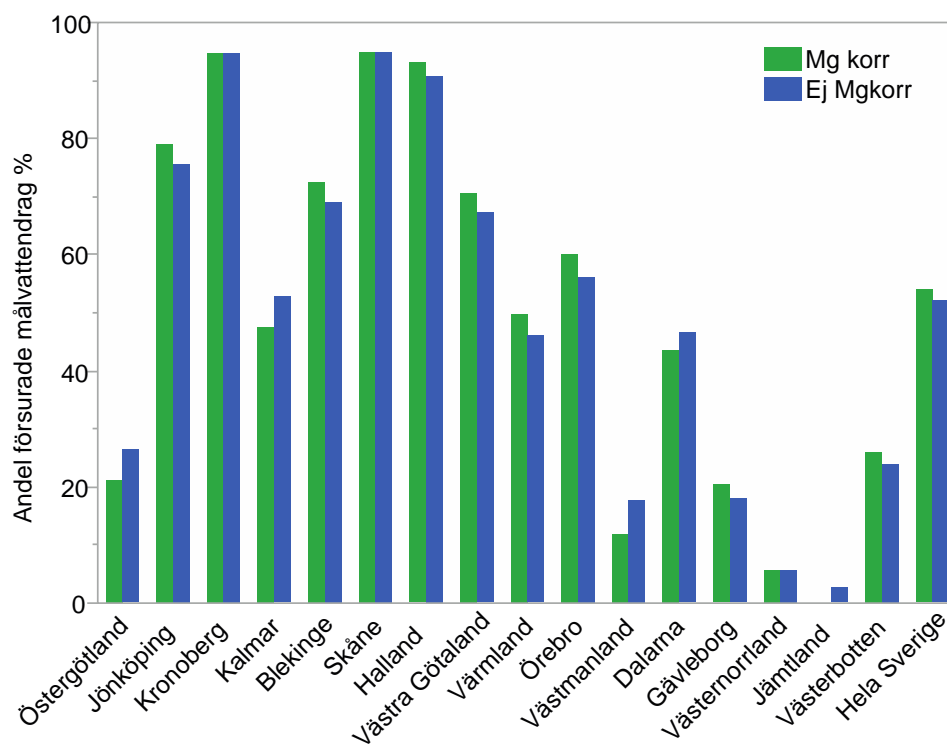
Figur 14. Länsvis fördelning av vilken metod som användes för att beräkna medelvärde och standardavvikelse för $(Ca/Mg)_{ref}$. Metod 1 = referenser uppströms kalkningen som upptar > 20 % av avrinningsområdet. Metod 2 = 5 eller flera små referenser uppströms kalkningen. Metod 3 = 5 eller flera referenser inom 20 km från provplatsen. Metod 4 = färre än 5 referenser inom 20 km från provplatsen. Metod 5 = inga referenser inom 20 km från provplatsen.

6.5.6 Korrigering för Mg i kalkningsmedlet

De flesta kalkningsmedel baseras på kalksten som till största delen utgörs av kalciumkarbonat (kalcit), med någon procent Mg i förhållande till Ca. Vissa kalkningsmedel, som t.ex. Gåsgruvekalk, innehåller så mycket som 12 % Mg i förhållande till Ca. Om Mg löses upp i lika hög grad som Ca innebär det en felkälla i beräkningen av okalkad kemi, eftersom man antar att Mg-halten är opåverkad när man beräknar den okalkade Ca-halten. I tidigare beräkningar har man tagit hänsyn till Mg i kalkningsmedlet genom att anta att Mg löses upp i lika hög grad som Ca och korrigerat för Mg-tillskottet (Fölster m.fl. 2011). För att illustrera hur stor betydelse Mg-korrigeringen har för statusklassningen jämförde vi fördelningen på statusklasserna med de två metoderna. Eftersom metodskillnaden har störst betydelse när kalkningsmedlet har en högre Mg-halt, delade vi in målvattendragen i två grupper utifrån Mg-halt i kalkningsmedlet, större eller mindre än 2,5 % Mg (viktat medelvärde) där de flesta vattendragen hade värden antingen kring 2 % eller kring 12 %. Mg-korrigeringen ger något större försurningspåverkan för de målvattendrag som har hög andel Mg i kalkningsmedlet (Figur 15). Det är ingen stor skillnad i utfallen för de två metoderna mellan länen (Figur 16).



Figur 15. Statusklassning av målvattendrag baserad på okalkad kemi. Den okalkade kemien är beräknad dels utan, dels med korrigering för magnesiumhalten. Målvattendragen är uppdelade efter om kalkningsmedlet hade låg (cirka 2 % av Ca) eller hög (cirka 12 % av Ca) Mg-halt. Vattendrag kalkade med dolomit är uteslutna.



Figur 16. Statusklassning av målvattendrag baserad på okalkad kemi. Den okalkade kemien är beräknad dels utan, dels med korrigering för magnesiumhalten. Målvattendragen är uppdelade efter län. Vattendrag kalkade med dolomit är uteslutna.

Det visade sig att de beräknade okalkade Mg-halterna blev mycket låga i förhållande till okalkade vatten. Det gällde framför allt regioner med från början låga Mg-halter som kalkades med Gåsgruvekalk. Detta ledde till misstanken att Mg inte löses upp i samma omfattning som Ca i kalkningsmedlet. Orsaken till detta kan vara att bara mindre mängder Mg kan förekomma i kalcit (CaCO_3), men om halterna är högre tyder det på förekomst av mer svårlöslig dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). För att testa detta genomfördes ett upplösningsförsök (se metodavsnittet).

Resultaten visade att Mg löstes ut i något lägre grad än Ca för kalkningsmedlen med låg Mg-halt (Tabell 7). För Ignaberga, som hade lägst Mg-halt, var förhållandet mellan Ca och Mg nästan detsamma i lösningen som i den fasta kalken. För Gåsgruvekalken med hög Mg-halt var andelen upplöst Mg som väntat betydligt lägre. Andelen upplöst Mg i förhållande till Ca var 2,9 % jämfört med 12,5 % i kalkmedlet. Det innebär att bara en fjärdedel så mycket Mg som Ca löstes upp av det som fanns i Gåsgruvekalken. För dolomitkalken från Sala löstes Ca och Mg upp i ungefär lika stora delar. Andelen av kalken som löstes upp under det fem dagar långa upplösningsförsöket sjönk med ökande Mg-halt.

Tabell 7. Resultat från upplösningsförsök på laboratorium av olika kalkningsmedel.

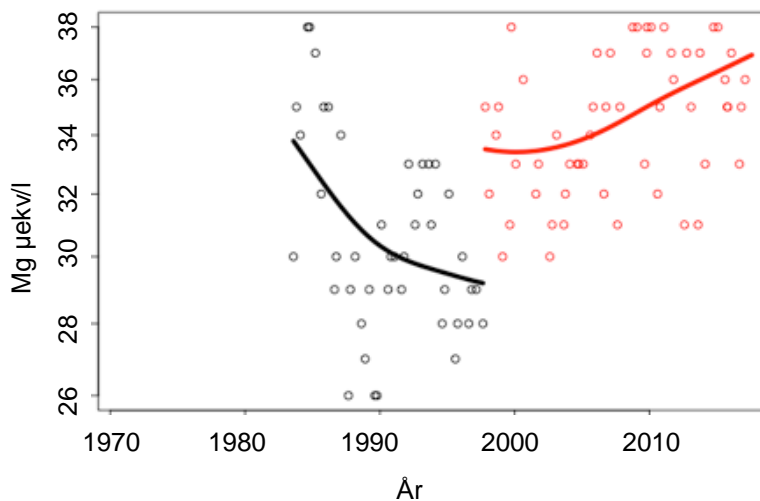
Kalkursprung	Mg/Ca (%) i kalkningsmedel	Mg/Ca (%) i lösningens Medel	Jonöverskott Min-Max	Andel upplöst kalk %
Uddagården	1,7	0,6	0,4 - 0,8	25
Ignaberga	1,1	0,9	0,6 - 1,0	26
Gåsgruvan	12,5	2,9	1,7 - 4,0	21
Sala C23	50	51	50 - 54	8
Sala C15	50	44	43 - 45	10

Resultaten stämmer överens med antagandet att Mg kan förekomma som förorening i den lösliga kalciten till en viss grad, men att högre halter Mg förekommer som mer svårlöslig dolomit.

Slutsatsen är att tillskottet av Mg, med undantag för ren dolomit, är så litet att man kan bortse från det vid beräkning av okalkad kemi utan alltför stora fel. Dolomitkalk ska man undvika att använda som kalkningsmedel, dels för att den är svårlöslig, dels för att beräkningen av okalkad kemi blir mycket osäker.

Ytterligare stöd för detta erhålls genom en studie av sjöarna Stor-En och Vågsjön i Värmland som kalkats sedan hösten 1997 respektive 1995. Från början av kalkningsperioden finns inga uppgifter om kalkningsmedel, men sedan 2006 är det angett att sjön kalkades med Gåsgruvekalk med cirka 12 % Mg. Vi antar att samma

kalkningsmedel användes för hela kalkningsperioden. Sjöarna har miljöövervakningsdata sedan 1983, vilket ger en nästan unik möjlighet att studera hur kalkningen påverkade vattenkemin, i det här fallet Mg-halten. Påverkan av kalkningen på Mg-halten testades med en statistisk så kallad GAMM-modell. Modellen anpassar en utjämnad kurva till data och omfattar i det här fallet även en stegvis förändring från oktober 1997 (Figur 17). Analysen påvisar en statistiskt signifikant ökning av Mg-halten av $4\mu\text{ekv/l}$ ($\pm 3,9$) i Stor-En. Samtidigt ökade Ca-halten med $150\mu\text{ekv/l}$, vilket innebär att Mg utgjorde 2,7 % av den lösta kalken, vilket ligger nära resultaten från upplösningsförsöket (Tabell 7). I Vågsjön var den stegvisa förändringen inte signifikant, men där var standardavvikelsen dubbelt så stor, vilket gör att den statistiska styrkan inte räcker till för att visa på en så liten skillnad som $4\mu\text{ekv/l}$.



Figur 17. Anpassning av en utjämnad kurva för Mg med en stegvis förändring när kalkningen började 1997 (röda punkter och linje) med en GAMM-modell för sjön Stor-En. Figuren visar att Mg-halten ökade men i mycket liten omfattning efter att man kalkat med en Mg-rik kalk.

Både upplösningsförsöken och tidsserieanalysen av sjöar som kalkats med Gåsgruvekalk tyder på att Mg i kalken löses upp i mindre grad än Ca och att ökningen av Mg-halten efter kalkning är $<3\%$ av Ca-ökningen trots att Mg-halten i Gåsgruvekalk är cirka 12% . Eftersom ett Mg-tillskott på ett par procent av Ca-tillskottet är försumbart för försurningsbedömningen anser vi att vi har gott stöd för att göra beräkningen av okalkad kemi utan korrigering för Mg.

Resultaten överensstämmer med norska studier som visade att Mg anrikas i högre grad än Ca i sediment. Detta antogs bero på att Mg är bundet till dolomitkorn i kalken som annars främst består av kalcit (Hindar m.fl. 2013).

6.5.7 Beräkning av pH

De största osäkerhetskällorna i pH-beräkningen är den triprotiska modellen för organiska syror och kolsyratrycket. Senare studier har visat att Hruskas modell för organiska syror underskattar låga pH-värden. Detta beror troligen på att modellen inte tar hänsyn till Al-buffringen utan antar en genomsnittlig Al-halt. Som alternativ till Hruskas modell, som beskrivs som en global modell, har en alternativ modell tagits fram, som ger mindre fel vid låga pH-värden för svenska data (Köhler 2014).

Kolsyratrycket i vattendrag är mycket variabelt och oftast högre än i sjöar och betydligt högre än de 4 gånger bakgrundshalten som används i försurningsbedömningen (Wallin m.fl. 2013).

Båda dessa svagheter leder till att pH underskattas vid låga pH-värden (modellen för organiska syror) och överskattas vid höga pH-värden (kolsyratrycket) vilket tillsammans leder till en viss överskattning av försurningspåverkan mätt som dpH. Beräkningen av dpH, liksom hela bedömningsgrunden för försurning, håller på att ses över i ett projekt på uppdrag av Havs- och vattenmyndigheten. En mer utförlig analys av betydelsen av pH-modellen redovisas i underlagsrapporten till revideringen av bedömningsgrunder (Fölster m.fl. 2018). Eftersom detta arbete inte är avslutat har vi valt att i denna utvärdering använda oss av samma modell för pH-beräkning i försurningsbedömningen som använts hittills trots att den ger en viss överskattning av försurningen. Däremot använde vi Sobeks modell för kolsyratrycket för att beräkna pH_{okalk} .

6.5.8 Kvantifiering av felet från kalkningskorrigerering och matchning med MAGIC-biblioteket för referenssjöar som modellerats med MAGIC.

När man beräknar den okalkade kemin med $(Ca/Mg)_{ref}$ blir det alltid en avvikelse som beror på att $(Ca/Mg)_{ref}$ inte är exakt detsamma som Ca/Mg skulle vara om det kalkade vattnet varit okalkat. Dessutom blir det en avvikelse vid matchningen av MAGIC-biblioteket eftersom den matchade sjön skiljer sig något från resultatet av en hypotetisk modellering av den kalkade sjön med MAGIC utan kalkpåverkan. För att kvantifiera den kombinerade storleken på dessa två fel behandlade vi ett urval av sjöar som modellerats med MAGIC och som ingår i MAGIC-biblioteket som om de vore kalkade, dvs. vi använde $(Ca/Mg)_{ref}$ för att beräkna Ca_{okalk} och pH_{okalk} i stället för att använda uppmätt Ca och pH. Urvalet utgjordes av 809 okalkade referenssjöar från målsjöundersökningen (Fölster m.fl. 2011), vilka hade ett pH-värde under 6,5. Begränsningen uppåt i pH gjordes för att urvalet skulle få ungefär lika stor andel försurade objekt (42 %) som målvattendragen. Okalkad kemi beräknades med $(Ca/Mg)_{ref}$ och försurningsbedömdes med MAGIC-biblioteket på samma sätt som målvattendragen. Vi utvärderade sedan hur den beräknade "okalkade" kemin avvek från den uppmätta och hur väl försurningsbedömningen stämde med den som gjorts med MAGIC.

Den genomsnittliga avvikelsen i vattenkemi vid beräkningen av okalkad kemi var försumbar, bara 0,002 mekv/l Ca och -0,02 pH-enheter (medianvärdet av avvikelserna, Tabell 8). Även det interkvartila intervallet visade på relativt små avvikelser, -0,009–0,014 mekv/l Ca och -0,23–0,15 pH-enheter. Däremot visar minimi- och maximivärden att avvikelserna kunde bli mycket stora i enstaka fall.

Tabell 8. Fördelning av avvikelsen i vattenkemi och försurningspåverkan (dpH) efter beräkning av okalkad kemi för 809 okalkade sjöar med pH < 6,5 som modellerats med MAGIC. Avvikelsen avspeglar det fel som beror av beräkningen av okalkad kemi och matchningen i MAGIC-biblioteket.

Percentil	Ca mekv/l	pH	dpH
Max	0,087	1,03	1,20
97,5	0,046	0,60	0,59
90	0,026	0,31	0,20
75	0,014	0,15	0,00
Median	0,002	-0,02	0,00
25	-0,009	-0,23	0,00
10	-0,024	-0,45	-0,11
2,5	-0,049	-0,92	-0,43
Min	-0,128	-1,65	-1,6

När sjöarna försurningsbedömdes i MAGIC-biblioteket med den beräknade okalkade kemin, matchades 471 sjöar (58 %) mot sig själva, vilket är en korrekt bedömning. Förutom dessa fick ytterligare 33 % av sjöarna samma bedömning med avseende på försurning (Tabell 9). Det innebär att 79 % av de sjöar som inte matchade mot sig själva fick samma bedömning och att 91 % av alla sjöar fick samma bedömning. 6 % av sjöarna felklassades som försurade trots att de inte var det, medan bara 3 % felklassades åt andra hållet. Metodiken med beräkning av okalkad kemi och matchning i MAGIC-biblioteket tycks alltså ge en viss överskattning av försurningspåverkan.

Tabell 9. Jämförelse av försurningsbedömning efter beräkning av okalkad kemi och matchning i MAGIC-biblioteket för 809 okalkade sjöar med pH < 6,5 som modellerats med MAGIC. O avser opåverkat och P avser påverkat med avseende på försurning (dpH > 0,4).

MAGIC	Okalkad kemi och MAGIC-biblioteket	
	O	P
O	52 %	6 %
P	3 %	39 %

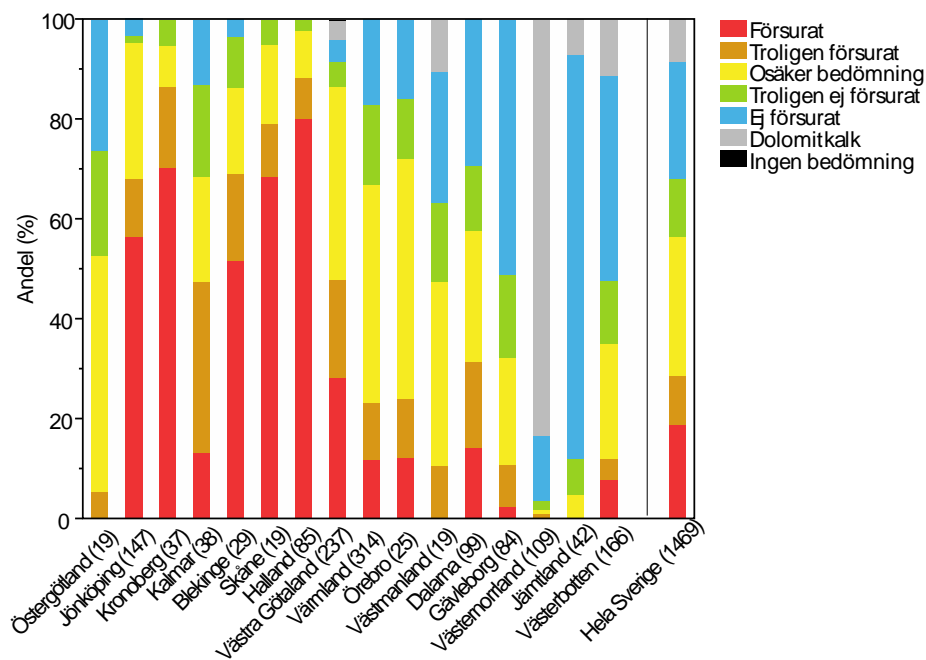
6.5.9 Osäkerhetsbedömning med simulering

I ovanstående avsnitt har det visats att de slumpmässiga felen i försurningsbedömningarna av målvattendragen oftast inte påverkar försurningsbedömningen men ibland kan bli mycket stora. I kalkningsverksamheten är det värdefullt att i varje enskilt fall kunna avgöra med en viss säkerhet om ett målvattendrag är försurat eller ej. Eftersom vi skattat felet i $(Ca/Mg)_{ref}$ för varje enskilt målvattendrag uttryckt som standardavvikelse kan vi uppskatta hur stort felet i vattenkemin blir och därmed även försurningspåverkan. Betydelsen av ett fel i $(Ca/Mg)_{ref}$ för försurningspåverkan är inte helt lätt att beräkna eftersom ett visst fel i $(Ca/Mg)_{ref}$ fortplantar sig olika beroende på var i pH-skalan man befinner sig, hur många liknande objekt det finns i MAGIC-biblioteket och hur nära gränsvärdet på 0,4 pH-enheter som försurningspåverkan är.

För att bedöma osäkerheten i försurningsklassningen av de enskilda målvattendragen gjordes simuleringar där den okalkade kemin beräknades 100 gånger per vattendrag. Varje gång lades ett normalfördelat slumpmässigt fel till på $(Ca/Mg)_{ref}$, baserat på den beräknade standardavvikelsen vilken i sin tur beror av den metod som använts för att ta fram $(Ca/Mg)_{ref}$ (Tabell 2 och 6). Resultaten från simuleringen användes därefter för att göra en försurningsbedömning med MAGIC-biblioteket. Försurningsklassningen bedömdes som säker om alla klassningarna blev lika. Intervallet 1–9 avvikande klassningar bedömdes som "troligen försurat/ej försurat" och när fördelningen mellan försurat och icke försurat var jämnare bedömdes försurningsklassningen som osäker.

Denna osäkerhetsklassning ska inte ses som en fullständig bedömning av osäkerheten. Andra osäkerhetskällor som t.ex. mellanårsvariation och brister i provtagningen är inte inkluderade eftersom de inte kunnat kvantifieras. Då osäkerheten delvis beror av pH-intervall, bibliotekets sammansättning och närheten till klassgränsen för försurning, kan man ändå se osäkerhetsklassningen som en indikation på hur säker klassningen är rent generellt. Många av de osäkert klassade vattendragen skulle troligen falla ut som osäkra om man kvantitativt kunde testa effekten av andra osäkerhetskällor.

Utgången av simuleringen var att målvattendragen kan delas upp i tre ungefär lika stora delar: en del som bedöms vara försurad, en del som bedöms inte vara försurad och en del där osäkerheten är för stor för att bedöma försurningsstatusen och göra en klassning (Figur 18). Mer än hälften av målvattendragen i Jönköpings, Kronobergs, Blekinge, Skåne och Hallands län kunde med stor säkerhet klassas som försurade (Figur 18). I Gävleborgs och Jämtlands län bedöms mer än hälften av målvattendragen med stor säkerhet inte vara försurade utan kalkning. I Västernorrland kan de flesta målvattendragen inte bedömas eftersom man kalkat med dolomitkalk. Störst andel målvattendrag där bedömningen är osäker erhöles i Östergötlands, Västra Götalands, Värmlands, Örebro och Västmanlands län där mer än 30 % av vattendragen har en osäker bedömning av försurningsstatus.



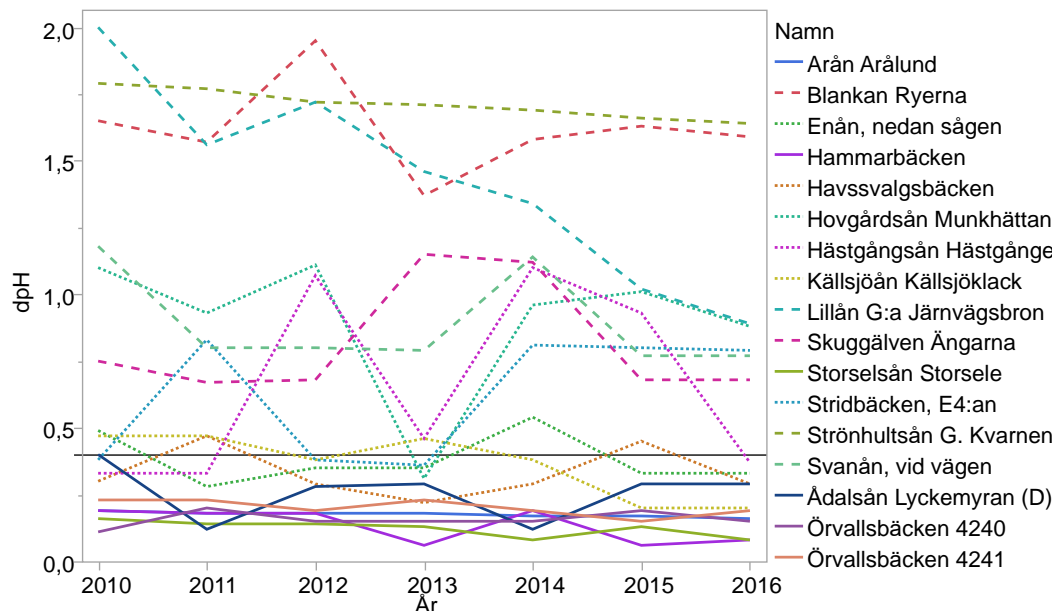
Figur 18. Osäkerhetsbedömning av statusklassning enligt MAGIC i målvattendrag med okalkad kemi. Den okalkade kemien i ett vattendrag beräknades 100 gånger och bedömning i MAGIC-biblioteket utfördes på de enskilda flödesviktade okalkade medelvärdena. Om samtliga beräkningar i ett vattendrag gav $\text{dpH} > 0,4$ klassades vattendraget som försurad. Om 90–99 % av beräkningarna gav $\text{dpH} > 0,4$ klassades vattendraget som troligen försurad, om 11–89 % som osäker bedömning, om 1–10 % troligen ej försurad. Om inga av beräkningarna i ett vattendrag gav $\text{dpH} > 0,4$ klassades det som ej försurad. Siffran inom parentes anger antal vattendrag per län.

6.5.10 Betydelsen av mellanårsvariation och provtagningsfrekvens

Provtagning av vattenkemi i små vattendrag är alltid en stor utmaning på grund av den stora variationen över tid. I målvattendragsundersökningen fanns bara utrymme för sex prover i varje vattendrag under ett år. Begränsningen i dataunderlaget för beskrivning av försurningspåverkan beror dels på mellanårsvariation, dels på variationen mellan proverna. För att utvärdera tillförlitligheten hos en bedömning utifrån dessa prover använde vi oss av data från IKEU-programmet som har provtagning av kalkade vattendrag i tidsserier och med högre frekvens, mellan 12 och 26 prover per år.

Mellanårsvariation av försurningsbedömning

För att belysa hur stor del av variationen som beror på mellanårsvariation bedömde vi 17 kalkade IKEU-vattendrag med provtagning 12–24 gånger per år för varje år under perioden 2010–2016. Bedömningen gjordes på grundval av samtliga prover. Elva av de sjutton vattendragen fick samma bedömning med avseende på om det var försurat eller ej försurat för alla sju åren, varav fem var konsekvent försurade och sex var icke försurade (Figur 19). För de sex vattendrag som omväxlande bedömdes som försurade eller icke försurade låg de bedömningar som avvek från de vanligaste mindre än 0,2 enheter från gränsvärdet på 0,4 pH-enheter dvs. nära klassgränsen där en liten förändring i vattenkemi kan leda till en ändrad bedömning av försurningsstatusen.



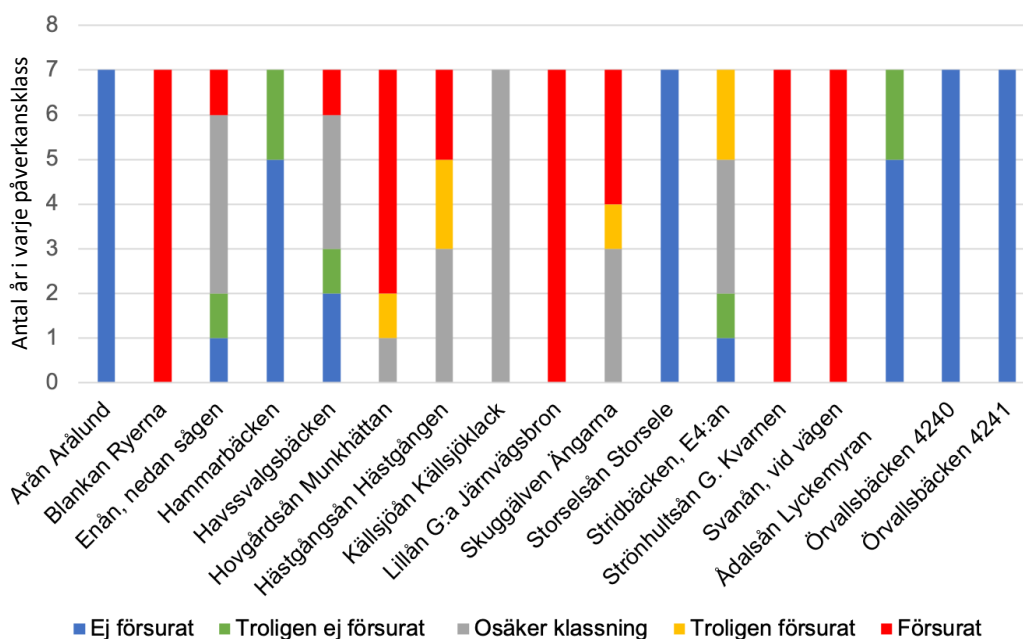
Figur 19. Årsvis försurningsbedömning av 16 kalkade IKEU-vattendrag. Vattendrag som växlar mellan försurat och icke försurat har prickade linjer.

Mellanårsvariation av försurningsklassning med osäkerhet

Ett annat sätt att titta på stabiliteten i försurningspåverkan mellan åren i IKEU-vattendragen är att använda osäkerhetsklassningarna för försurningsbedömningarna med simulering av felet för beräkning av okalkad kemi. För varje vattendrag och år klassade vi sannolikheten för försurning. Man kan acceptera att ett vattendrag växlar mellan olika grad av säkerhet så länge det inte växlar mellan försurat och icke försurat. Av de 17 kalkade IKEU-vattendragen var det tre vattendrag som ett år vardera fick en annan klassning med avseende på försurning (Figur 20). Samtliga tre hade en stor andel år med osäker klassning.

Osäkerhetsbedömningen bygger på att det finns ett flertal liknande sjöar och vattendrag så att den variation i indata till MAGIC-biblioteket som det slumpmässiga

felet ger upphov till leder till olika matchningar. Av de 17 vattendragen matchades mot 5 olika vattenförekomster i MAGIC-biblioteket för simuleringarna under de 7 åren, men för de flesta vattendragen förekommer enstaka år då matchning bara görs mot 2 eller ibland 1 vattenförekomst (Tabell 10). Det kan delvis bero på att felet i Ca/Mg är litet eller att det har liten betydelse för försurningsbedömningen, men det kan också tyda på att det finns få alternativa vattenförekomster i MAGIC-biblioteket att matcha mot.



Figur 20. Försurningsbedömning med osäkerhetsklassning av 17 kalkade IKEU-vattendrag under 2010–2016. Staplarna visar hur många år som varje vattendrag bedömdes i varje klass. Osäkerhetsklassningen baseras på simulering av felet i $(Ca/Mg)_{ref}$ som används i beräkningen av okalkad kemi.

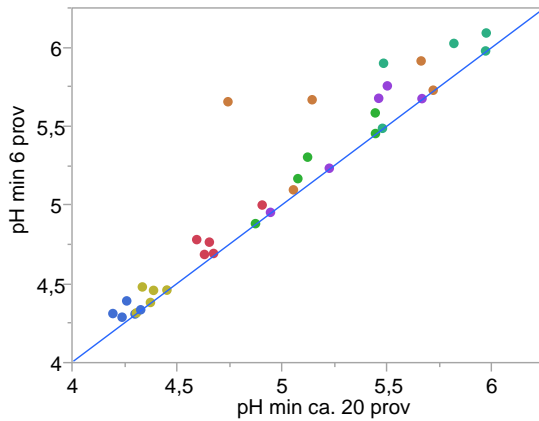
Tabell 10. Antal olika sjöar i MAGIC-biblioteket som matchats vid simulering av felet i beräkningen av okalkad kemi för 17 IKEU-vattendrag 2010–2016.

Namn	Antal olika sjöar som matchats i MAGIC-biblioteket för 100 simuleringar							
	Totalt	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Arån Arålund	3	1	2	1	3	1	1	1
Blankan Ryerna	14	5	2	3	2	4	4	6
Enån, nedan sågen	7	4	1	3	4	4	3	3
Hammarbäcken	17	4	4	2	10	4	7	10
Havssvalgsbäcken	8	2	1	3	3	2	5	2
Hovgårdsån Munkhättan	18	6	5	4	5	6	4	5
Hästgångsån Hästgången	30	6	6	4	7	5	11	9
Källsjöån Källsjöklack	6	2	3	3	3	5	4	4
Lillån G:a Järnvägsbron	12	3	5	5	4	3	6	10
Skuggälven Ängarna	5	2	2	2	2	2	2	2
Storselsån Storsele	16	5	4	5	6	4	4	6
Stridbäcken, E4:an	4	2	2	2	2	2	2	2
Strönhultsån G. Kvarnen	5	2	2	1	3	3	3	3
Svanån, vid vägen	10	2	3	3	4	2	4	6
Ådalsån Lyckemyran	11	7	2	3	7	6	6	7
Örvallsbäcken 4240	12	5	7	2	5	3	3	3

Sex lyckade prover jämfört med tjugo

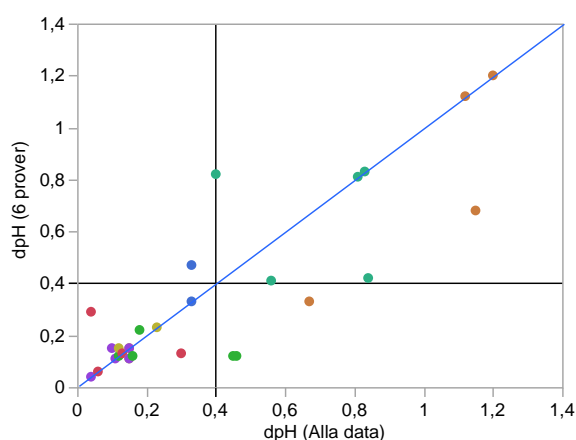
I sju av de kalkade IKEU-vattendrag som valts ut för att studera surstötter kompletteras den månadsvisa provtagningen med veckovis provtagning under höglödesperioder så att det totalt tas cirka 20 prover per år. Ur dessa data valdes ett dataset ut som motsvarade ett års provtagning juni–maj för fem perioder under 2010–2015. Dessa bedömdes på samma sätt som målvattendragen med beräkning av okalkad kemi och bedömning i MAGIC-biblioteket. Sedan gjordes ett urval ur dessa 35 dataset enligt samma princip som för målvattendragen med tre fasta prover i mitten av juni, oktober och mars och med tre höglödesprover. Höglödesproverna valdes ut som det prov som uppvisade högsta flöde under varje höglödesperiod, vår, höst och vinter, för södra Sverige, och i norra Sverige provet med högsta flöde under våren och de två proverna med högsta flöde under hösten. Även dessa 35 nya dataset försurningsbedömdes.

I de flesta fall blev lägsta pH (pH_{min}) för okalkad kemi högre med 6 prov jämfört med om alla de cirka 20 proven användes, men avvikelserna var oftast mindre än 0,2 enheter (Figur 21).



Figur 21. pH_{min} för okalkad kemi i sju IKEU-vattendrag under fem år med intensiv provtagning under höglödesperioder. På x-axeln redovisas resultat från alla mätningar (cirka 20 prover per år) och på y-axeln resultat från ett urval av sex prover per år utvalda enligt samma principer som i målvattendragsundersökningen. Punkter med samma färg anger samma station men olika år.

I 21 av de 35 jämförelserna gav de två dataurvalen samma bedömning med avseende på dpH (Figur 22). I 28 av jämförelserna var skillnaden mellan dpH (alla) och dpH (sex prover) mindre än 0,2 pH-enheter. I fem fall felbedömdes försurat som ej försurat om man antar bedömningen med alla prover som korrekt, och i ett fall gjordes en motsatt felbedömning (Tabell 11). Även om urvalet av stationer i denna analys är litet och dessutom representerar stationer med förmodad surstötsproblematik, kan man dra slutsatsen att den glesa provtagningen i målvattendragsundersökningen leder till en viss underskattning av försurningspåverkan.



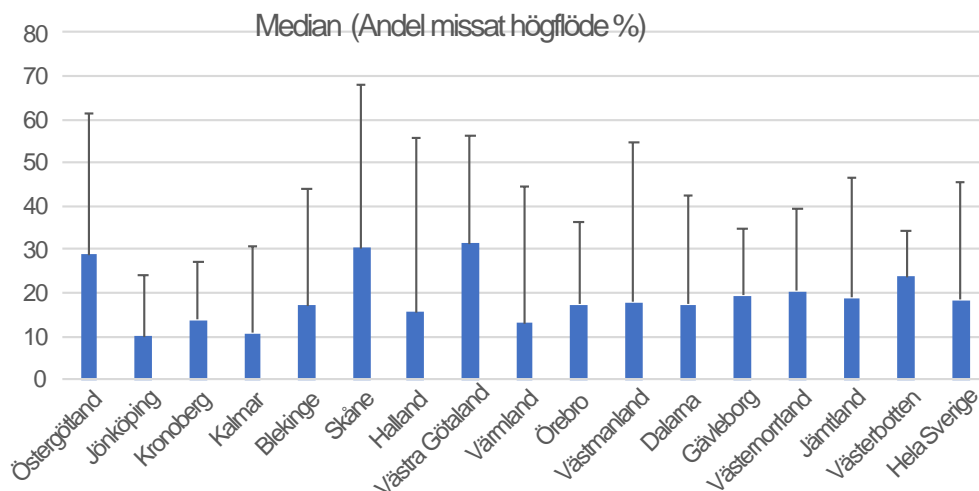
Figur 22. Försurningspåverkan i sju IKEU-vattendrag under fem år med intensiv provtagning under höglödesperioder. På x-axeln redovisas resultat från alla mätningar (cirka 20 prover per år) och på y-axeln resultat från ett urval av sex prover per år utvalda enligt samma principer som i målvattendragsundersökningen. Försurningsbedömningen är gjord med MAGIC-biblioteket baserat på okalkad kemi. Punkter med samma färg anger samma station men olika år.

Tabell 11. Jämförelse av försurningsbedömning med cirka 20 prover per år, samt med sex prover per år, för fem ettårsperioder i sju kalkade IKEU-vattendrag. O avser opåverkat och P avser påverkat med avseende på försurning.

Alla prov	6 prov	
	O	P
O	20	1
P	5	9

Missade höglöden

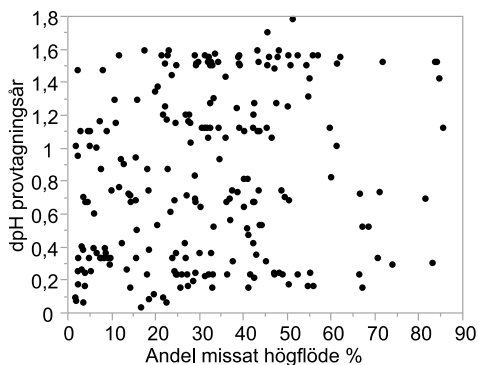
MAGIC-modellen baseras på flödesvägda medelvärden av vattenkemin. Eftersom den största volymen av vatten transporteras vid höglöden är det viktigt att provta vid dessa tillfällen. Tre av de sex proverna för varje vattendrag skulle därför tas vid så höga flöden som möjligt. Helst skulle höglödesproverna tas vid de högsta flödena för varje säsong, men i praktiken är det svårt att förutsäga om t.ex. ett höglöde i början av hösten kommer att överträffas av ett ännu högre flöde längre fram. Andelen av årsvolymen med flöden högre än vid tillfället då provet med högst flöde togs för varje vattendrag var som median 18 % (Figur 22). Det innebär att man med provtagningen täckte mer än 82 % av flödet i hälften av vattendragen. Bäst lyckades provtagningen i Jönköpings län där bara 10 % av flödet missades som median. För många vattendrag gick provtagningen sämre. Nittiopercentilen för hela Sverige var 45 %.



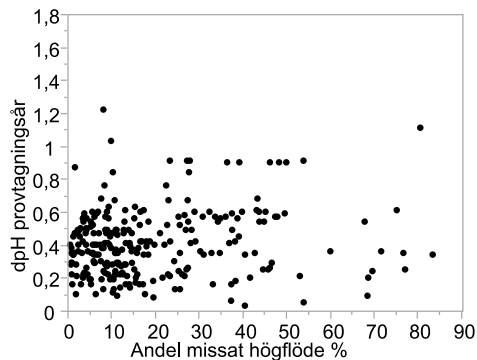
Figur 23. Andelen av årsvolymen med flöden högre än vid tillfället då provet med högst flöde togs för varje vattendrag i målvattendragsundersökningen uppdelat efter län. Medianvärden och 90-percentiler.

Andelen missat flöde verkar dock inte ha haft någon systematisk inverkan på försurningsbedömningen. Om man plottar dpH för varje vattendrag mot andelen missat flöde för varje län ser man inga samband. Som exempel visas dessa undersökningar av samband för Västra Götaland och Värmland (Figur 23).

Västra Götaland



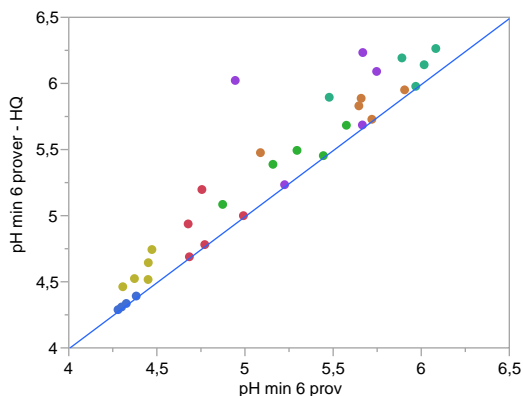
Värmland



Figur 24. Försurningspåverkan (dpH) mot andel missat flöde i Västra Götaland och Värmland.

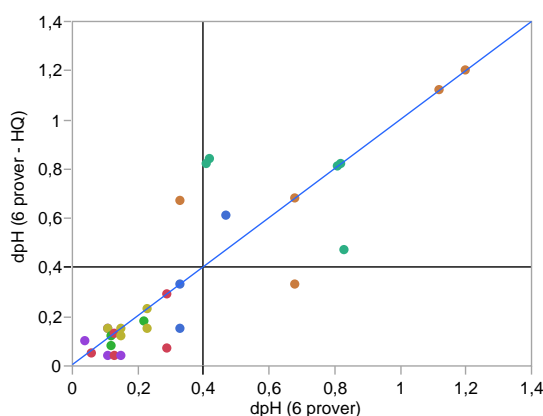
En detaljstudie av betydelsen av högflöden gjordes med data från de sju IKEU-vattendragen med förtätad provtagning i kapitlet ovan. Först urvaldes sex prover för varje ettårsperiod under en femårsperiod enligt samma principer som i målvattendragsundersökningen. Därefter upprepades urvalet efter att man först tagit bort provet med det högsta flödet för varje vattendrag och ettårsperiod. Totalt blev det alltså 35 jämförelser.

Uteslöt man provet med det högsta flödet blev avvikelsen i pH_{\min} , jämfört med de sex prover där högsta flödet var med, mindre än 0,3 enheter i 29 av de 35 fallen (Figur 23).



Figur 25. Årsvis pH_{\min} för okalkad kemi i sju IKEU-vattendrag under fem år med intensiv provtagning under höglödesperioder. På x-axeln redovisas resultat från sex prover per år utvalda enligt samma principer som i målvattendragsundersökningen och på y-axeln resultat från ett likadant urval, men där provet med det högsta flödet uteslutits innan urvalet. Punkter med samma färg anger samma station men olika år.

De två alternativen gav samma värde på dpH i 14 fall och skillnaden var mindre än 0,2 enheter i 28 fall av 35 (Figur 24). I åtta fall ändrades bedömningen av försurningspåverkan (Tabell 12). Fem fall, som klassades som icke försurade när högsta flödet provtogs, klassades som försurade när i stället det näst högsta flödet provtogs och i tre fall förändrades bedömningen åt andra hållet. Att något fler fall klassas som försurade när man tar det näst högsta flödet i stället för det högsta är motsatsen till vad man förväntar sig. Resultaten får ses som en tillfällighet och visar att sambandet mellan flöde och vattenkemi inte är entydigt. Även om det ibland kan ha betydelse vilket höglöde som provtas verkar det inte ge någon systematisk underskattning av försurningen om man provtar en något mindre flödestopp än den största i den här typen av vattendrag.



Figur 26. Försurningspåverkan i sju IKEU-vattendrag under fem år med intensiv provtagning under högflödesperioder. På x-axeln redovisas resultat från sex prover per år utvalda enligt samma principer som i målvattendragsundersökningen och på y-axeln resultat från ett likadant urval, men där provet med det högsta flödet uteslutits innan urvalet. Försurningsbedömningen är gjord med MAGIC-biblioteket baserad på okalkad kemi. Punkter med samma färg anger samma station men olika år.

Tabell 12. Försurningsbedömning med sex prover per år jämfört med bedömning med sex prover där man missat högsta flödet (HQ). Årsvisa bedömningar för fem ettårsperioder i sju kalkade IKEU-vattendrag. O avser opåverkat och P avser påverkat i fråga om försurning.

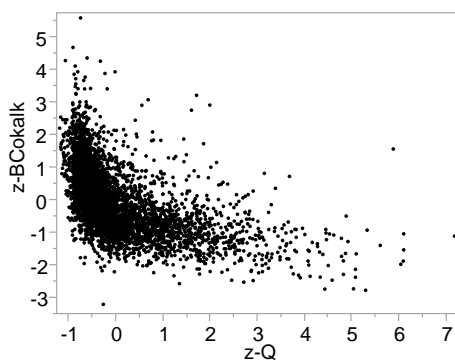
6 prov	6 prov - HQ	
	O	P
O	20	5
P	3	7

6.6 Hur viktigt är det att mäta under de högsta flödena?

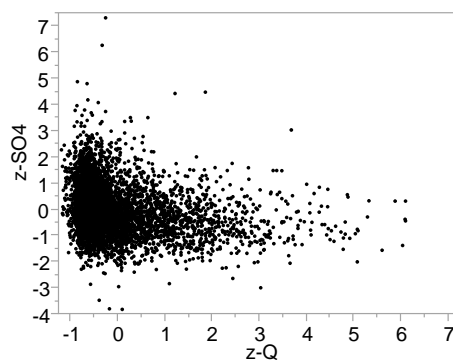
En stor utmaning vid övervakning av vattenkemi i vattendrag är den stora variationen över tid. Korta episoder, framför allt i samband med flödestoppar, kan ha avvikande vattenkemi jämfört med basflödesförhållandena. Försurningsbedömningen av vattendrag ska göras på flödesviktade kemiska halter. Det innebär att det är viktigt att man verkligen fångar högflöden i provtagningen. Samtidigt visade jämförelsen mellan de sex proverna i målvattendragsundersökningen och de 22 proverna per år i IKEU-vattendragen att det ofta inte blir någon skillnad i försurningsklassningen. Det var inte heller avgörande att man lyckades pricka in de högsta flödena. Det räcker alltså med att få med några högflödesprover i provtagningen. Orsaken är att den största variationen i kemi ligger i skillnaden mellan basflöden och högflöden och inte så mycket mellan olika högflöden. Detta kan illustreras genom att plotta normaliserade halter mot normaliserade flöden för enskilda vattendragsprover. Normalisering innebär att man för varje enskilt mätvärde subtraherar medelvärdet och delar med standardavvikelsen för varje vattendrag. Vi gjorde detta för okalkad kemi i samtliga kalkade IKEU-vattendrag 2006–2007. Man ser då att variationen i mätvärden

minskar med ökande flöde (Figur 25). Det är alltså stor skillnad i kemin mellan lågflöde och högflöde, men det spelar mindre roll om man missar att provta de extremaste situationerna, så länge man lyckas få prover under någorlunda höga flöden.

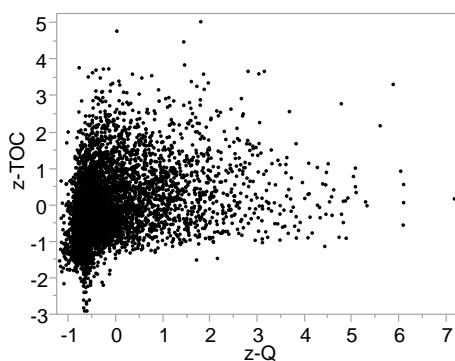
BC



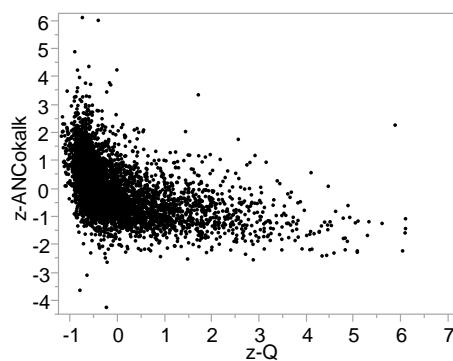
SO4



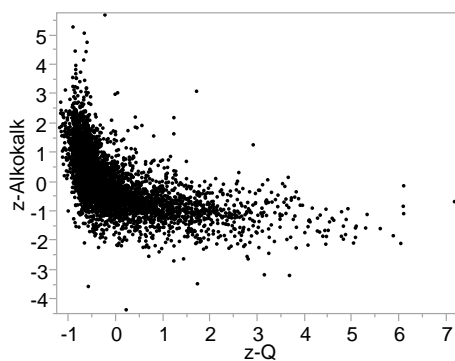
TOC



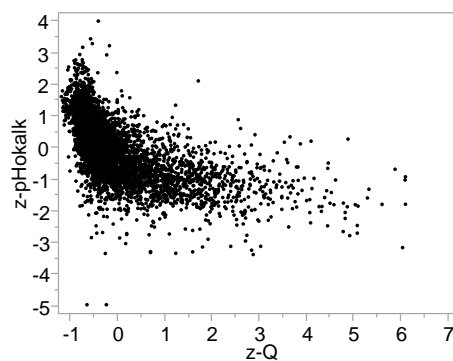
ANC



Alk



pH



Figur 27. Normerade halter av vattenkemiska parametrar (okalkad kemi) plottat mot normerad vattenföring i 49 IKEU-vattendrag 2006–2016.

7 Slutsatser och rekommendationer

Målvattendragsundersökningen har, tillsammans med målsjöundersökningen, gett ett unikt dataunderlag för kalkningsverksamheten. Genom att analysen innefattade full jonbalans, inklusive sulfat, kan man för första gången sedan kalkningsverksamheten startade få en heltäckande bild av försurningspåverkan i målvattendragen och skilja den antropogena försurningen från den naturliga som orsakas av organiska syror. I kombination med målsjöundersökningen (Fölster m.fl. 2011) ger målvattendragsundersökningen stöd för fortsatt kalkningsverksamhet i en stor del av målobjekten trots den minskade depositionen. Samtidigt ger den underlag för att avsluta kalkningen i många fall och därmed göra kalkningsverksamheten mer kostnadseffektiv.

Undersökningen visade att 49 % av målvattendragen är försurade enligt bedömningsgrunderna (HaV 2013). De försurade vattendragen förekommer främst i sydvästra Sverige. Där kommer kalkningen, enligt prognoserna från MAGIC-modellen, att vara nödvändig under en lång tid framöver för att upprätthålla god ekologisk status. För övriga Sverige ger undersökningen stöd för en minskning av antalet kalkade vattendrag. I Norrlandslänen klassades endast en liten andel av målvattendragen som försurade, mellan 3 % och 24 % per län, vilket avspeglar den allmänna bilden av försurningspåverkan i Sverige (Fölster m.fl. 2014). I Norrland var den tidigare försurningspåverkan främst kopplad till episoder i samband med snösmältningen. När depositionen minskade kraftigt under 1990-talet följdes det tämligen direkt av en motsvarande återhämtning (Laudon m.fl. 2002). Möjligheten att minska antalet kalkade vattendrag i denna region är därmed stor. I Jämtland var bara enstaka målvattendrag och referenser försurade, vilket avspeglar den låga depositionen.

Följande faktorer identifierades kunna leda till en systematisk överskattning av försurningen:

- En jämförelse mellan MAGIC-modellen och paleolimnologiska rekonstruktioner av pH i sjöar visade på en tendens till att MAGIC överskattar försurningen.

- Matchningen i MAGIC-biblioteket visade en tendens till att överskatta försurningen något.
- Referensernas avrinningsområden var i genomsnitt mindre än målvattendragens. Ett visst samband mellan Ca/Mg-kvot och avrinningsområdesstorlek kan ha lett till en viss överskattning av försurningspåverkan.

Faktorer som kan ha lett till en underskattning av försurningen var:

- Ingen kompensation för Mg i kalkningsmedlet gjordes eftersom det visade sig ge en kraftig överkompensation. Detta kunde förklaras med att Mg i vanliga kalkningsmedel främst är bundet till svårösliga dolomitkorn. En viss upplösning av Mg kan dock ha lett till en liten underskattning av försurningspåverkan.
- Effekten av missade höga flöden var inte entydig. Det fanns inget samband mellan andel missat flöde och försurningspåverkan. Däremot gav en provtagning med sex prover per år en något mindre andel försurade vattendrag än en provtagning 20 gånger per år i ett urval av sju vattendrag med utpräglad surstötsproblematik. Detta tyder på att i den typen av vattendrag kan det ha skett en underskattning av försurningspåverkan med den provtagningsfrekvens som användes.
- Mellanårsvariationen kan ibland vara stor och påverka försurningsbedömningen, med högre försurningspåverkan under blöta år och mindre försurningspåverkan under torra år. Erfarenheter från tidsserievattendrag inom IKEU visar att bedömningen ibland kan växla mellan försurat och icke försurat. Om bedömningen baseras på data från ett torrt år kan det finnas en risk att försurningen underskattats.

Vi bedömer inte att något av dessa systematiska fel har en avgörande betydelse för beskrivningen av det allmänna försurningsläget och bara i enstaka fall för enskilda vattendrag.

Felet i Ca/Mg_{ref} kunde kvantifieras, vilket gjorde det möjligt att med en simuleringsberäkning uppskatta risken för felklassning med avseende på försurat/icke försurat. Feluppskattningen tar inte med alla felkällor, men ger ändå en indikation på vilka vattendrag som är känsliga för en variation i indata till försurningsbedömningen. Osäkerhetsklassningen kan därmed utgöra ett stöd för att bedöma i vilka vattendrag man först kan sluta kalka.

Vi kunde dela in målvattendragen i tre ungefär lika stora delar: en grupp som klassas som "försurade eller troligen försurade"; en grupp "icke-försurade eller troligen icke-försurade"; och slutligen en grupp där bedömningen är så osäker att det inte går att avgöra om vattendraget är försurat eller inte.

Vi rekommenderar att man inledningsvis avslutar kalkningen i de vattendrag som klassats som icke-försurade eller troligen icke-försurade. Efter avslutad kalkning är det nödvändigt att följa upp med vattenkemiska och biologiska mätningar för att

bekräfta att den ursprungliga bedömningen var riktig. Erfarenheterna från kalkavslutsprogrammet inom IKEU och norska studier visar inte på några irreversibla skador på biota efter kalkavslut. Delvis beror detta på att det tar mellan fem och tio år innan effekten av tidigare kalkning planat ut (Hindar m.fl. 2015, Drakare m.fl. under utarbetande). Det finns därför gott om tid att återuppta kalkningen om ett kalkavslut skett på felaktiga grunder, förutsatt att det sker en uppföljning efteråt. Norska studier av kalkanrikning i sediment visar att kalkeffekten kan bli särskilt utdragen nedströms sjöar som kraftigt överkalkats för nedströms effekt (Hindar m.fl. 2013). På längre sikt bör även kalkningen av vattendrag med osäker försurning avslutas, men då är det särskilt viktigt att följa upp effekterna. Man kan då förvänta sig att kalkningen måste återupptas i hälften av vattendragen i den gruppen.

I denna undersökning har vi inte kunnat bedöma målvattendrag som kalkats med dolomit eftersom metoden att beräkna okalkad kemi med Ca/Mg_{ref} inte fungerar när Mg-halten påverkats kraftigt. I norska vatten har man i sådana fall i stället använt kvoten Ca/K (Hindar m.fl. 2005). Ofta är dock K-halten mycket lägre än Mg-halten, vilket gör att felet i beräkningen av okalkad kemi blir större med Ca/K än med Ca/Mg . K är också biogen i större utsträckning än Mg, vilket ytterligare ökar osäkerheten. Som alternativ skulle kvoten Ca/Na kunna användas, åtminstone i regioner med liten påverkan av marina salter. Valet mellan Ca/K och Ca/Na för att beräkna okalkad kemi i dolomitkalkade vatten beror alltså av halterna av K respektive Na samt graden av marin påverkan.

Efter avslutad kalkning kommer troligen organismsamhället att förändras mot en artsammansättning som motsvarar den för ett surare vatten. Om vattenförekomsten inte är försurad innebär det en återgång till ett surare referensförhållande. Detta är helt i enlighet med vattendirektivet även om de som nyttjar vattnet för rekreation kan uppleva det som negativt. Finns det historiska uppgifter om förekomst av arter som tyder på mindre sura förhållanden kan det vara motiverat med förnyade mätningar för att undersöka om dessa ger en annan bedömning. Man bör också undersöka om det kan finnas andra orsaker till förändringarna i artförekomsten jämfört med de historiska uppgifterna. I några fall kan det vara motiverat med fortsatt kalkning trots att mätdata tyder på att vattnet inte är försurat. Det kan t.ex. gälla östersjölox och flodpärlmussla. Kalkning kan då ses som ett sätt att främja en hotad art som kompensation för annan påverkan än försurning, som är okänd eller svårare att åtgärda. Detta förutsätter dock att syftet med kalkningsverksamheten ändras och att åtgärden är tillåtlig enligt EU-direktiv och annan lagstiftning.

8 Erkännanden

Under arbetets gång har avstämningar gjorts med Havs- och vattenmyndigheten samt med dess expertstöd inom kalkningsverksamheten: Johan Ahlström vid Länsstyrelsen i Västerbottens län, Björn Lundmark vid Länsstyrelsen i Gävleborgs län, och Tobias Haag vid Länsstyrelsen i Jönköpings län. Under avstämningarna har synpunkter och förslag på kompletteringar framförts, vilka lett till avsevärda förbättringar av rapporten. Dessutom har Stefan Löfgren (SLU), koordinator för SLU:s miljöanalysprogram för försurning, samt Tobias Vrede (SLU), koordinator för det integrerade kalkeffektuppföljningsprogrammet (IKEU), läst igenom rapporten och gett värdefulla synpunkter. Slutligen har rapporten genomgått en vetenskaplig granskning av Atle Hindar, Kari Austnes och Øyvind Garmo vid Norsk institutt for vannforskning (NIVA), vilket ytterligare bidragit till rapportens kvalitet.

Vår kontaktperson på Havs- och vattenmyndigheten har det senaste året varit Jenny Landin.

Författarna tackar samtliga som bidragit med synpunkter och förslag till förbättringar under arbetets gång

Referenser

- Ahlström, J. (2018). *Effekter av kalkning på bottenfaunan i rinnande vatten. Resultat av 25 års kalkning av vattendrag*. Havs- och vattenmyndighetens rapport 2018:4.
- Cosby, B. J., R. F. Wright, G. M. Hornberger och J. N. Galloway (1985). "Modeling the Effects of Acid Deposition: Estimation of Long-Term Water Quality Responses in a Small Forested Catchment." *Water Resources Research* **21**(11): 1591–1601.
- Degerman, E., E. Petersson och B. Bergquist (2015). *Effekter av kalkning på fisk i rinnande vatten. Resultat från 30 år av elfisken i kalkade vattendrag*. Havs- och vattenmyndighetens rapport 2015:23.
- Drakare, S., K. Eklöf, K. Holmgren, L. Sandin, D. Serena, C. Andrén och M. Sundbom (under utarbetande). *Hur påverkas ekosystemen när man slutar kalka sjöar och rinnande vatten?* IKEU - fokusprojekt 2017.
- Erlandsson, M., K. Bishop, J. Fölster, M. Guhren, T. Korsman, V. Kronnas och F. Moldan (2008). "A comparison of MAGIC and paleolimnological predictions of preindustrial pH for 55 Swedish lakes." *Environmental Science & Technology* **42**(1): 43–8.
- Ferm, M., L. Granat, M. Engardt, G. Pihl Karlsson, H. Danielsson, P. E. Karlsson och K. Hansen (2019). "Wet deposition of ammonium, nitrate and non-sea-salt sulphate in Sweden 1955 through 2017." *Atmospheric Environment: X*: 100015.
- Fölster, J., C. Andrén, K. Bishop, I. Buffam, N. Cory, W. Goedkoop, K. Holmgren, R. Johnson, H. Laudon och A. Wilander (2007). "A Novel Environmental Quality Criterion for Acidification in Swedish Lakes – An Application of Studies on the Relationship Between Biota and Water Chemistry." *Water, Air, & Soil Pollution: Focus* **7**(1): 331–8.
- Fölster, J., F. Djodjic, B. Huser, F. Moldan och L. Sonesten (2018). *Bedömningsgrunder för fysikalisk-kemiska kvalitetsfaktorer i sjöar och vattendrag. Förslag till revidering av föreskrift HVMFS 2015:4*. Rapport 2018:10.
- Fölster, J., S. Köhler, C. von Brömssen, C. Akselsson och P. Rönnback (2011). *Korrigerig av vattenkemi för kalkningspåverkan – val av referenser och beräkning av osäkerheter*. Institutionen för vatten och miljö, SLU. Rapport 2011:1.
- Fölster, J., F. Moldan och J. Stadmark (2011). *Målsjöundersökningen 2007–2008*. Naturvårdsverket. Rapport 6412.
- Fölster, J., S. Valinia, L. Sandin och M. N. Futter (2014). *"För var dag blir det bättre men bra lär det aldrig bli"*. *Försurning i sjöar och vattendrag 2014*. SLU, Vatten och miljö: Rapport 2014:20

- HaV (2013). *Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten*. HVMFS 2013:19.
- Helliwell, R. C., R. F. Wright, L. A. Jackson-Blake, R. C. Ferrier, J. Aherne, B. J. osby, C. D. Evans, M. Forsius, J. Hruska, A. Jenkins, P. Kram, J. Kopáček, V. Majer, . Moldan, M. Posch, J. M. Potts, M. Rogora och W. Schöpp (2014). "Assessing Recovery from Acidification of European Surface Waters in the Year 2010: Evaluation of Projections Made with the MAGIC Model in 1995." *Environmental Science & Technology* **48**(22): 13280–8.
- Hindar, A. och T. Larssen (2005). Metodikk for å avgjøre om og når kalking av innsjøer kan avsluttes i områder med redusert sur nedbør. NIVA RAPPORT LNR 5029-2005. ISBN 82-577-4729-7.
- Hindar, A., S. Rognerud och T. E. Eriksen (2013). *Kvantifisering av kalkrester og metaller i sedimentet etter flere års kalking av 17 innsjøer*. NIVA RAPPORT L.NR. 6526-2013. ISBN 978-82-577-6261-2.
- Hindar, A. och L. B. Skancke (2015). *Vannkjemisk utvikling i innsjøer i Buskerud, Telemark og Aust-Agder de 9–12 første årene etter avsluttet kalking*. NIVA RAPPORT L.NR. 6874-2015. ISBN 978-82-577-6609-2."
- Hruska, J., S. Kohler, H. Laudon och K. Bishop (2003). "Is a Universal Model of Organic Acidity Possible: Comparison of the Acid/Base Properties of Dissolved Organic Carbon in the Boreal and Temperate Zones." *Environmental Science & Technology* **37**(9): 1726–30.
- Johnson, R. K. (2004). *Classification of boreal stream riffle macroinvertebrate assemblages and acid-stress*. Institutionen för vatten och miljö, SLU. Rapport 2004:17. ISSN 1403-977X.
- Kritzberg, E. S. (2017). "Centennial-long trends of lake browning show major effect of afforestation." *Limnology and Oceanography Letters* **2**(4): 105–12.
- Köhler, S. (2014). *pH beräkningar för ytvatten – slumpvisa och systematiska fel av olika pH modeller*. Inst. för vatten och miljö, SLU. Rapport 2014:14.
- Laudon, H. och K. Bishop (2002). "The rapid and extensive recovery from episodic acidification in northern Sweden due to declines in SO₄²⁻-deposition." *Geophysical Research Letters* **29**(12).
- Miljødirektoratet (2019). *Kalking i laksevassdrag skadet av sur nedbør. Tiltaksovervåking i 2018*. Rapport M-1566 | 2019.
- Moldan, F., B. J. Cosby och R. F. Wright (2013). "Modeling past and future acidification of Swedish lakes." *Ambio* **42**(5): 577–86.
- Naturvårdsverket (1991). *Förurning och kalkning av svenska vatten*. Monitor 12.
- Naturvårdsverket (2007). *Bara naturlig förurning. Underlagsrapport till fördjupad utvärdering av miljömålsarbetet*. Rapport 5766.

- Naturvårdsverket (2011). *Nationell plan för kalkning 2011–2015*. Rapport 6449.
- Renberg, I., T. Korsman och H. J. B. Birks (1993). "Prehistoric increases in the pH of acid sensitive Swedish lakes caused by land-use changes." *Nature* **362**: 824–6.
- Sobek, S., G. Algesten, A.-K. Bergström, M. Jansson och L. J. Tranvik (2003). "The catchment and climate regulation of pCO₂ in boreal lakes." *Global Change Biology* **9**(4): 630–41.
- Valinia, S., G. Englund, F. Moldan, M. N. Futter, S. J. Köhler, K. Bishop och J. Fölster (2014). "Assessing anthropogenic impact on boreal lakes with historical fish species distribution data and hydrogeochemical modeling." *Global Change Biology*: n/a-n/a.
- Valinia, S., M. N. Futter, B. J. Cosby, P. Rosen och J. Folster (2015). "Simple Models to Estimate Historical and Recent Changes of Total Organic Carbon Concentrations in Lakes." *Environmental Science & Technology* **49**(1): 386–94.
- Wallin, M. B., T. Grabs, I. Buffam, H. Laudon, A. Ågren, M. G. Öquist och K. Bishop (2013). "Evasion of CO₂ from streams – The dominant component of the carbon export through the aquatic conduit in a boreal landscape." *Global Change Biology* **19**(3): 785–97.

Målvattendragundersökningen 2010–2016

Bedömning av surhet och försurning i kalkade vattendrag

Vi arbetar för levande hav och vatten

Havs- och vattenmyndigheten, HaV, är en statlig miljömyndighet. Vi arbetar för att lösa viktiga miljöproblem och skapa en hållbar förvaltning av hav, sjöar och vattendrag.

Vi tar ansvar för att hav och sötvatten nyttjas men inte överutnyttjas. Vi utgår från ekosystemens och människans behov nu och i framtiden. Detta gör vi genom att samla kunskap, planera och fatta beslut om insatser för en bättre miljö. För att nå framgång samverkar och förankrar vi vårt arbete med alla berörda, nationellt såväl som internationellt.

**Havs
och Vatten
myndigheten**