



Beräkning av referensvärden för surhetstillståndet i sjöar

av

Jens Fölster, Lars Rapp, Martin Erlandsson, Anders Wilander, Kevin Bishop

Beräkning av referensvärden för surhetstillståndet i sjöar

av

Jens Fölster, Lars Rapp, Martin Erlandsson, Anders Wilander, Kevin Bishop

ISSN: 1403-977X

Förord

Denna rapport utgör redovisningen av de två projekten ”Förbättring av F-faktormodellen för ytvatten” och ”Utveckling av F-faktorn för beräkning av försurningspåverkan”, båda finansierade av Naturvårdsverket (Kontraksnummer Ö-220-02 och överenskommelse nummer 501 0306).

Den minskade depositionen under de senaste decennierna har medfört att många ytvatten börjat återhämta sig från försurningen. När försurningen minskar ökar kravet på precisionen i försurningsbedömningen för att man ska kunna avgöra om ytvattnen återhämtat sig eller om det behövs ytterligare åtgärder. Samtidigt har senare forskningsinsatser visat på att F-faktor modellen som hittills använts för försurningsbedömning och beräkning av kritisk belastning, i sin nuvarande form inte ger en riktig bedömning. Lars Rapp visade i sin avhandling från 2001 att sambandet mellan nutida och förindustriellt surhetstillstånd förändras med tiden, och att den nuvarande F-faktormodellen underskattar försurningspåverkan idag. Dessa resultat gjorde att Naturvårdsverket beviljade medel för att revidera modellen för beräkning av försurningspåverkan.

Från början var syftet att revidera formeln för att beräkna F-faktorn. Efter hand visade det sig emellertid att F-faktorn inte var lämplig att använda för beräkning av referenstillståndet under den nuvarande fasen av återhämtning. Istället tog vi fram en enkel linjär regressionsmodell som beskriver sambandet mellan nutida och förindustriell kemi. I arbete har vi använt vattenkemiska data från databasen på Institutionen för Miljöanalys, SLU. Vi har även tagit nya prover i ett antal sjöar där det finns mätningar från tiden innan försurningspåverkan blev omfattande. Ett annat viktigt datamaterial i vårt arbete var modellerade värden på referenstillståndet i referenssjöar. Vi använde både paleolimnologiska rekonstruktioner av pH utförda vid Institutionen för ekologi och geovetenskap vid Umeå Universitet, och förindustriella halter av baskatjoner framtagna med MAGIC-modelleringar, utförda av IVL. Vi vill tacka Tom Korsman vid Umeå Universitet och Filip Moldan vid IVL för hjälp att tolka dessa data.

Sammanfattning

I föreliggande arbete presenteras en modell för att beräkna referensvärden för surhetstillståndet i sjöar utifrån den nutida sjökemin. Grunden för den modell vi tagit fram är att vi fann ett linjärt samband mellan dagens sjökemi och det förindustriella tillståndet beräknat med både en biogeokemisk (MAGIC) och en paleolimnologisk (diatomé) modell. Den modell vi presenterar är framtagen genom linjär regression mellan 5-årsmedelvärdet av nutida kemi och det förindustriella tillståndet i referenssjöar beräknat med den dynamiska MAGIC. Modellen är därför att betrakta som en metamodell och benämns $META_{MAGIC}$. I en validering gav $META_{MAGIC}$ samma gruppering i klasserna försurat/ickeförsurat i >90% av fallen som de MAGIC-modellerade referensvärdena. $META_{MAGIC}$ kan användas för klassning av enskilda prover som t ex Riksinventeringar. Referensvärdet beräknas utifrån de uppmätta halterna och kommer därigenom att variera med klimatets växlingar inom och mellan år. Skillnaden mellan nutida tillstånd och referensvärde kommer med ett sådant beräkningssätt till största delen bero av försurningspåverkan och bara till mindre del påverkas av de hydrologiska förhållandena vid provtillfället. Detta visade sig i en förhållandevis stabil bedömning i tiden av enskilda vattenprov i ett och samma objekt. Modellen ger därför ungefär samma bedömning av försurningspåverkan ett blött som ett torrt år.

Bakgrunden till arbetet är att senare forskning visat att den statiska F-faktormodellen som hittills använts för försurningsberäkningar förlorat sin giltighet när den minskade depositionen av syra lett till att vi gått från försurning till återhämtning. Sambandet mellan nutida och förindustriellt tillstånd har förändrats under de senaste decennierna. En statisk modell för försurningspåverkan kan därför inte se likadan ut medan förloppet med försurning och återhämtning fortskrider. Parametrarna i en sådan modell måste kalibreras om för varje år för att ge en pålitlig bedömning av försurningspåverkan. Vi har därför gjort en årsvis kalibrering baserad på den föregående 5-årsperioden.

Den föreslagna metamodellen är resultatet av ett brett sökande efter ett enkelt samband mellan nutida och förindustriell kemi. Inledningsvis sökte vi data från sjöar provtagna under en period innan försurningspåverkan blev alltför omfattande. Det visade sig då att det materialet var för litet för att utgöra ett tillförlitligt underlag för beräkning av referensvärden. Vi gick då över till att arbeta med de 100 nationella och 89 regionala referenssjöarna med pågående mätningar. För 133 av dessa sjöar fanns referensvärden för surhetstillståndet från MAGIC-modelleringar och för de 100 nationella sjöarna fanns förindustriellt pH från en paleolimnologisk rekonstruktion ($pH_{0, PALEO}$). I en jämförelse gav de två modellerna i genomsnitt liknande uppskattning av den förindustriella halten baskatjoner (BC^*_0). Jämförelsen var emellertid kraftigt beroende av vilket kolsyratryck som antogs och mer måste därför göras för att undersöka detta samband.

Vi prövade med att modellera både BC^*_0 från MAGIC och pH_0 från $pH_{0, PALEO}$ med ett stort antal vattenkemiska variabler och omgivningsfaktorer, inklusive den kumulativa svaveldepositionen. Den modell som gav högst förklaringsgrad var BC^*_0 från MAGIC som en funktion av nutida halter BC^* och SO_4^* , baserat på sjöar med en förindustriell alkalinitet $< 200 \mu\text{ekv/l}$. En uppdelning i regioner gav inte någon bättre modell. När modellen kalibrerades på 5-årsmedelvärdet för 1998-2002 såg modellen, kallad " $META_{MAGIC}$ " ut enligt följande (samtliga halter avser icke marina andelar):

$$BC^*_0 = 5,2 + 1,01 BC^* - 0,39 SO_4^* \quad (r^2 = 0,88 \quad N=81)$$

Innehåll

1. BAKGRUND.....	7
1.1. HUR KAN MAN BERÄKNA FÖRINDUSTRIELL SJÖKEMI UR DEN NUTIDA?	7
2. DATA.....	10
2.1. DATA FRÅN SJÖAR MED FÖRINDUSTRIELLA MÄTNINGAR	10
2.1.1. Lohammars sjöar.	10
2.1.2. Lyséns sjöar.....	10
2.1.3. Malmers sjöar.....	10
2.1.4. Almestands sjöar.....	11
2.1.5. Hur pålitliga är mätningarna?	11
2.2. REFERENSSJÖAR MED MODELLERADE REFERENSVÄRDEN.....	12
2.2.1. Paleolimnologiska data	12
2.2.2. Data från dynamisk modellering med MAGIC	12
3. BERÄKNINGAR OCH STATISTISKA METODER	13
3.1. KOMPLETTERING AV VARIABLER MED SAKNADE DATA.	13
3.2. BERÄKNING AV BC^*_0 UTIFRÅN PALEOLIMNOLOGISK REKONSTRUKTION AV PH.....	13
3.3. STATISTISKA METODER	13
4. RESULTAT OCH DISKUSSION.....	14
4.1. SJÖAR MED HISTORISKA MÄTNINGAR UTFÖRDA AV LOHAMMAR OCH LYSÉN.....	14
4.1.1. Bestämning av BC^*_0	14
4.1.2. F-faktorns variation med tiden	16
4.1.3. Kan datamaterialet med gamla sjöprovtagningar användas för att ta fram modeller för F-faktorn? 17	
4.2. REFERENSSJÖAR MED MODELLERADE VÄRDEN FÖR DET FÖRINDUSTRIELLA TILLSTÅNDET.....	20
4.2.1. Ger de två modellerna samma resultat?	20
4.2.2. F-faktorns variation med tiden.....	20
4.2.3. Kan vi uppskatta F-faktorn idag?.....	21
4.2.4. Regressionsmodeller för beräkning av det förindustriella tillståndet ur nutida kemi.....	22
4.2.5. Val av oberoende variabler	22
4.2.6. Val av målvariabel	23
4.2.7. Regionalisering	24
4.2.8. Kemsik avgränsning av materialet	24
4.2.9. Validering av modellerna	26
4.2.10. Val av modell.....	27
4.2.11. Förändringen av regressionsmodellen med tiden.....	27
4.2.12. Stabiliteten i tiden av bedömningen	28
4.2.13. Prognos.....	29
5. SLUTSATSER.....	31
6. REFERENSER	34

1. Bakgrund

Försurning är en dynamisk process som går från ett surhetstillstånd, definierat som t.ex. pH, till ett annat tillstånd med lägre pH. För att kvantifiera försurning behöver man därför värden för två tillstånd, ett vid den aktuella tidpunkten t.ex. nutid och ett referenstillstånd som gäller för en tidsperiod med obetydlig försurningspåverkan. Det senare benämns ofta det förindustriella tillståndet. Eftersom det i de flesta fall saknas mätningar från tiden före försurningen, är man hänvisad till att beräkna det förindustriella surhetstillståndet med någon modell.

Den hittills mest använda modellen kallas SSWC (Steady State Water Chemistry) och bygger på att man utifrån det rådande förhållandet mellan olika joner i sjövattnet, beräknar det förindustriella tillståndet (Henriksen m. fl., 1992). I modellen ingår den så kallade F-faktorn. Det finns olika varianter att beräkna F-faktorn, men de har alla gemensamt att de bygger på ett statistiskt samband mellan den nutida sjökemin och den förindustriella. Dessa beräkningssätt togs fram under en period med tilltagande försurning. Redan när F-faktorn infördes insåg man att sambandet mellan rådande och förindustriell kemi skulle förändras med tiden allteftersom försurningen fortskred och eventuellt avtog (Brakke m.fl., 1990). Detta har bekräftats av senare forskning (Rapp, 2001). Särskilt nu när vi är inne i en period med kraftigt minskande försurande nedfall är de rådande modellerna för beräkning av det förindustriella surhetstillståndet inte längre tillämpliga.

I arbetet med att ta fram värden för kritisk belastning av försurande ämnen har på senare tid börjat pröva möjligheten att använda dynamiska modeller. Förutom en korrektare bedömning än SSWC ger dessa modeller även en bedömning av möjligheten till återhämtning från försurning. Nackdelen med dynamiska modeller är att de kräver stora mängder indata, bl. a. markdata från avrinningsområdet. Syftet med denna rapport är att finna en ny metod för att beräkna det förindustriella tillståndet ur den rådande sjökemin. Hypotesen är att det går att finna ett enkelt statistiskt samband mellan surhetstillståndet vid en viss tidpunkt och det förindustriella tillståndet i sjöar. För att en sådan statisk modell ska kunna fungera för de dynamiska förlopp som försurning och återhämtning är, måste man låta värdena på konstanterna variera med tiden. Modellen kalibreras alltså för den tidpunkt som ska bedömas.

Det datamaterial vi arbetat med utgjordes av tidsserier över sjökemi, bestämningar av förindustriellt pH med paleolimnologisk modell (diatomé) samt tidsserier från dynamiska modeller över mark- och sjökemi. I första delen av rapporten testas möjligheterna att revidera F-faktorn utifrån de data från sjöar med mätvärden från nästan förindustriella förhållanden som ändå finns. I den andra delen undersöks bl. a. möjligheterna att utifrån nutida kemi beräkna referensvärdet för baskatjoner direkt utan att gå vägen över en F-faktor. Det senare görs på material från referenssjöar med tidsserier i modern tid, och med den förindustriella kemin beräknad med både en paleolimnologisk modell och en dynamisk modell (MAGIC). Arbetet har resulterat i en modell för bestämning av referenstillstånd för ytvatten som i sin tur är kopplat till i) miljö kvalitetsmålet "Bara naturlig försurning", ii) revideringen av bedömningsgrunder för försurning av sjöar och vattendrag och iii) underlaget för implementering av Ramdirektiv för Vatten.

1.1. Hur kan man beräkna förindustriell sjökemi ur den nutida?

För att beräkna det förindustriella tillståndet ur nutida kemi måste man först beräkna hur stort försurningstrycket är på vattnet idag. Detta utgörs av svavelsyra och salpetersyra och kan

därför mäts som halterna SO_4 och NO_3 . I det opåverkade tillståndet antas halten NO_3 vara försumbar, så all NO_3 kan betraktas som antropogen påverkan. För SO_4 finns däremot en bakgrundshalt som kommer från havssalter, annan naturlig deposition och vittring från marken. Den marina depositionen kan man korrigera för genom sambandet mellan SO_4 och Cl i havssalt enligt formel:

$$\text{SO}_4^* = \text{SO}_4 - 0,101 \text{ Cl} \quad (1)$$

Där SO_4^* är den icke-marina andelen av SO_4 . Den förindustriella halten av icke-marint sulfat, $\text{SO}_4^*_0$, anses bestå av ett atmosfäriskt bidrag och ett geologiskt bidrag som är relaterat till koncentrationen av baskatjoner i sjön enligt (Wilander, 1994):

$$\text{SO}_4^*_0 = 5 + 0,05 \text{ BC}^*_0 \quad (2)$$

där BC^*_0 är förindustriella halten av icke marina baskatjoner i $\mu\text{ekv/l}$. För att underlätta beräkningen i BG ersätts ofta BC^*_0 i formel (2) med den nutida halten ickemarina BC, BC^* som beräknas enligt:

$$\text{BC}^* = \text{BC} - 1,111 \text{ Cl}. \quad (3)$$

Förändringen i halterna SO_4 och NO_3 , utgör alltså försurningstrycket och skulle vara ett mått på försurningspåverkan om det inte vore för att en del av det sura nedfallet neutraliseras av markens jonbyte av vätejoner mot BC, vilket leder till en motsvarande ökning av halten BC i vattnet. Vi måste alltså kunna beräkna förändringen i BC för att veta hur stor försurningspåverkan är. Ett sätt att göra detta är att använda den så kallade F-faktorn. F-faktorn anger hur stor del av det antropogena försurningstillskottet från både svavel och kväve som marken tagit hand om genom jonbytesprocesser och definieras som kvoten mellan förändringen i koncentration av SO_4^* , BC^* och NO_3 vid provtagningstillfället relativt förindustriell tid:

$$F = \frac{\text{BC}^* - \text{BC}^*_0}{\text{SO}_4^* + \text{NO}_3 - \text{SO}_4^*_0} \quad (4)$$

Eventuella ändringar i baskatjonflödet orsakade av markanvändning i avrinningsområdet innefattas också. Om F-faktorn är 1.0 buffras allt surt nedfall av markens jonbyte och sjön försuras inte. På sikt sjunker emellertid F-faktorn i takt med att markens förmåga att buffra mot surt nedfall avtar.

Idén med en F-faktor är enkel och intressant eftersom den erbjuder ett samband mellan vatten- och markförsurning (Rapp, 2001):

$$F = \frac{\text{markförsurning}}{\text{vattenförsurning} + \text{markförsurning}} \quad (5)$$

Problemet är att uppskatta värdet på F så att BC^*_0 kan beräknas, givet att $\text{SO}_4^*_0$ kan uppskattas tillräckligt bra. Om F helt godtyckligt sätts till 0.4 betyder detta att markförsurning står för 40% av den totala försurningen. I verkligheten antas F-faktorn variera så att ju större markens basmättnadsgrad är, desto större andel av det sura nedfallet buffras av marken. Eftersom en hög basmättnadsgrad i marken motsvaras av en hög halt av BC och alkalinitet i sjövattnet kan man anta att F-faktorn är beroende av dessa. I litteraturen återfinns tre empiriska samband där alla beror av nutida sjökemi på något vis:

1) (Brakke m fl., 1990):

$$F(t) = \sin\left(\frac{\pi \cdot BC^*}{2 \cdot 400}\right) \quad (6)$$

(om $BC^* > 400 \mu\text{eq/l}$ sätts F till 1)

2) (Bernes, 1991)

$$F(t) = 0.8 \cdot \arctan(0.0043 \cdot (\text{alkalinitet}_t + 200)) \quad (7)$$

(alkalinitet i $\mu\text{ekv/l}$)

3) (Posch m fl., 1997): (8)

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\frac{BC^*_0}{131}\right) \quad (BC^*_0 \text{ i } \mu\text{ekv/l})$$

Ekvation (8) måste lösas iterativt med (4) vilket innebär att F är en funktion av både BC^* och BC^*_0 . Ekvation (6) och (8) innebär att F enbart antar värden mellan 0 och 1 medan (7) möjliggör värden utanför detta intervall.

Angreppssättet med en F-faktor har använts och används fortfarande för att bestämma det förindustriella tillståndet som i sin tur används för att kvantifiera försurning. Generellt sätt är detta den enda gångbara metoden för göra landsomfattande försurningsberäkningar för sjöar och vattendrag (Wilander m.fl., 1998, Wilander m.fl. 2003). Det andra stora användningsområdet för F-faktorn är beräkning av kritisk belastning för sjöar och vattendrag (Bertills och Lövblad, 2002). I detta fall är det vittringshastigheten, som en komponent i BC^*_0 , som är det intressanta. F-faktorn används även för att bestämma det antropogena bidraget vid höglödesperioder där s.k. surstötar kan uppkomma (Bishop m fl. 2000)

Idén med en F-faktor introducerades av Arne Henriksen för ungefär 20 år sedan (Henriksen, 1982 och 1984). Dessförinnan hade man funderat på hur mark- och vattenförsurning var kopplade (Henriksen, 1979 och Dickson 1980). I den sistnämnda studien ställde William Dickson den intressanta frågan om markens buffrande processer kunde spåras i försurade vatten. Denna frågeställning är starkt förknippad med idén med en F-faktorn.

F-faktorn utvecklades då försurningen var ett stort problem och det är därför inte konstigt att den fungerar bäst under försurningsfasen, dvs. då marken delvis buffrar mot försurande utsläpp. Under återhämtningsfasen fungerar dock de empiriska sambanden sämre. Detta beror på att den ideala F-faktorn är negativ under dessa förhållanden eftersom markprocesserna ”kastats om”, i den meningen att baskatjoner dras från vattenlösningen för att återställa markens utarmade baskatjonförråd, i stället för tvärtom som under försurningsfasen. När detta händer kan BC^* bli lägre än BC^*_0 vilket betyder att värdet på F måste vara negativt förutsatt att SO_4^* inte blir lägre än $SO_4^*_0$.

I denna rapport har vi undersökt om F-faktorn går att använda för att beräkna referensvärden idag. Som ett alternativ till F-faktorn har vi ställt möjligheten att beräkna referensvärden med ett enkelt regressions samband mellan nutida och förindustriell kemi.

2. Data

2.1. Data från sjöar med förindustriella mätningar

En möjlighet att ta fram ett underlag för att beräkna värdet på F-faktorn är att utnyttja data från sjöprovtagningar från tiden före en påtaglig försurning. Vi har sökt efter sådana uppgifter, men var medvetna om att resultat från före 1920-30-talet knappast finns. Men värden från senare tid kan ändå vara användbara. Bristen på resultat har dock varit större än vad vi hoppades på vid projektets start. Trots detta är gamla mätvärden värdefulla för att kunna skatta variationen hos F-faktorn med tiden. Underlaget, med undersökta men uteslutna undersökningars resultat, redovisas nedan.

2.1.1. Lohammars sjöar.

De äldsta, kompletta mätningarna av vattenkemi i sjöar gjordes under perioden 1929–37 av Gunnar Lohammar (1938). Undersökningarna var egentligen fokuserade på sjöarnas vattenvegetation men värdet av de för den tiden mycket noggranna vattenkemiska bestämningarna dominerar. Valda sjöar i tre områden ingick hans undersökning; Uppland, Dalarna och Norrbotten. Vi har här använt uppgifterna för sjöarna i Dalarna och Norrbotten. Norrbottens sjöar är i och för sig föga påverkade av försurning, men kan därför utgöra referenser till de övriga sjöarna. De uppländska sjöarna har oftast en hög alkalinitet och således föga representativa för de försurade sjöarna i landet. Även om dessa mätningar inte kan anses som helt representera förindustriellt tillstånd så synes de som de bästa som finns.

Lohammar bestämde alla större konstituenten, utom alkalinitet, med god noggrannhet. I många av sjöarna finns data från flera provtagningar, men fullständig kemi inkluderande sulfat, finns bara från ett tillfälle. Lohammars undersökningar följdes upp av Gunnar Andersson (1980), och därtill för uppländska sjöar av Maud Wallsten (1981) och av Löfgren (2001) för sjöar i Dalarna. I 5 av sjöarna i Dalarna som identifierats som opåverkade av annat än försurning (Löfgren, 2001) togs ett vattenprov för analys i januari 2003 inom ramen för projektet (Tabell 1 och Bilaga 1).

2.1.2. Lyséns sjöar

G.A. Lysén undersökte 32 sjöar och dammar i Bohuslän 1947–51. Han bestämde då pH-värde, alkalinitet, hårdhet, klorid, färgtal och permanganatförbrukning. Bestämningarna ger inte en komplett bild av de större konstituenterna, främst saknas sulfat. Vidare redovisas resultaten som medelvärden (med min.- och maxvärden). Flera av objekten är små och har inte med säkerhet kunnat identifieras, andra är kalkade. På 70-talet provtogs dessa sjöar igen av Dickson (1980). Data för dessa sjöar användes av Bernes (1991) för en beräkning av F-faktorn. Många av sjöarna är i dag kalkade, eller svåra att identifiera. Inom ramen för projektet provtogs 5 sjöar i januari 2003 (Tabell 1 och Bilaga 1).

2.1.3. Malmers sjöar

Malmer (1961) undersökte 33 sjöar i Halland/Småland vid ett tillfälle 1960. Sjöarna har identifierats och resultat jämförts med riksinventeringarna 1995 och 2000. Endast 5 av sjöarna provtogs vid dessa och man fann då indikationer på att de var påverkade av kalkning. På grund av kalkningspåverkan kunde inte dessa data användas i det fortsatta arbetet.

2.1.4. Almestrand's sjöar

Artur Almestrand (1951) undersökte 31 sjöar i Skåne, flera av dem provtogs många gånger (max 22) mellan 1946 och 1948. Bestämningar gjordes av bl.a. pH-värde, konduktivitet, kalcium, magnesium, alkalinitet, klorid, sulfat, vattenfärg och permanganattal. Värden redovisas som medelvärden, samt som max.- och min.-värden. Tyvärr är sjöarna påverkade av jordbruk och samhällen och de kan alltså inte användas i detta sammanhang.

2.1.5. Hur pålitliga är mätningarna?

Kvaliteten på bestämningarna varierar mellan de olika undersökningarna. Lohammar's data kan anses goda. De kvalitetsbedömdes av Andersson (1980) och omfattar konduktivitet och alla större konstituent utom alkalinitet. Därmed kan noggrannheten på bestämningarna av kationer värderas och värdet på alkalinitet (egentligen ANC/CBalk) beräknas. Lysén gjorde inte kompletta analyser av vattnen och därmed blir det svårt att värdera kvaliteten på bestämningarna.

Tabell 1. Sjöar med förindustriella mätningar som ingick i studien.

Sjönamn	Region	X-SMHI	Y-SMHI	Provtaget decennium					
				30	50	70	80	90	00
Fatijärvi	Norrland	759514	176118	x		x		x	x
Nankijärvi	Norrland	755900	182201	x		x			x
Saittajärvi	Norrland	748782	177809	x		x			x
Kuitasjärvi	Norrland	741874	185464	x		x		x	x
Pirtijärvi	Norrland	741156	182274	x		x		x	x
Soukolojärvi	Norrland	739674	184785	x		x		x	x
Raitajärvi	Norrland	739132	182549	x		x		x	x
Allsjärv	Norrland	738362	181784	x		x		x	x
Miekojärvi	Norrland	737363	183086	x		x		x	
Penikkajärvi	Norrland	735457	184617	x		x		x	
Haukijärvi	Norrland	734916	184815	x		x		x	
Kamlungeträsket	Norrland	734044	181939	x		x		x	x
Norsjön	Norrland	720887	166877	x		x		x	
Simonsbosjön	Dalarna	669641	152756	x		x		x	x
Dormen	Dalarna	669365	152155	x		x		x	x
Vatbosjön	Dalarna	668332	153847	x		x		x	x
Ångermansbotjärn	Dalarna	666925	153510	x		x		x	x
Ångermansbosjön	Dalarna	666758	153588	x		x		x	x
Rotviks vatten	Västskusten	647721	125960		x	x			x
Grind	Västskusten	647525	128127		x	x		x	x
Bergsvatten	Västskusten	647402	125700		x	x			x
Öresjö	Västskusten	647072	128452		x	x	x	x	x
Utby Lång	Västskusten	646136	128426		x	x	x	x	x
Stora Hällungen	Västskusten	645239	127241		x	x		x	

2.2. Referenssjöar med modellerade referensvärden

Det nationella programmet för övervakning av referenssjöar startade 1983 och de ingående sjöarna valdes då i första hand för att ge information om föroreningen. Efter hand kompletterades programmet med mer välbuffrade sjöar och omfattar nu mer än 100 sjöar (Wilander, 1997). Flertalet domineras av skog i tillrinningsområdet. Prover tas 3–4 gånger per år och bestämningarna täcker områdena förorening, eutrofiering och tungmetaller. I ca 26 intensivt undersökta sjöar är frekvensen högre och dessutom bestäms fytoplankton, zooplankton, bottenfauna och fisk i dessa (Persson, 1996). Vid sidan av de nationella referenssjöarna finns även regionala övervakningsprogram i referenssjöar, som för närvarande omfattar 148 sjöar.

2.2.1. Paleolimnologiska data

Under 1999–2000 togs sedimentprover i de nationella referenssjöarna för i första hand kemisk analys. I efterhand gjordes även en paleolimnologisk rekonstruktion av pH på det djupaste skiktet, 30 cm, som motsvarar en ålder på 100 – 400 år (Gührén m.fl. 2003). Resultaten från denna undersökning användes i den här presenterade studien.

Den paleolimnologiska modellen bygger på att man analyserar sammansättningen av kiselalgsarter i sedimentprov. Sammansättningen av kiselalger i en sjö är starkt beroende av sjöns pH-värde. Genom att kalibrera den nuvarande kiselalgssammansättningen mot pH-värdet för sjöar i en viss region får man en modell som kan tillämpas på sedimentprov från denna och andra liknande sjöar, och på så sätt kan det förindustriella pH-värdet beräknas. Två modellkalibreringar finns tillgängliga, en för norrländska humösa sjöar (modell nord), och en för sjöar i Norge, Skottland och sydvästra Sverige (modell syd), båda med en osäkerhet på ca. 0,3 pH-enheter. Båda modellerna tillämpades på hela datasetet, och sedan valdes det pH värde ut för varje sjö från den modell där artsammansättningen bäst stämde överens mellan sjön och kalibreringssettet. Tillförlitliga resultat erhöles i 84 sjöar. I 22 av dessa sjöar var pH lägre idag jämfört med det förindustriella.

2.2.2. Data från dynamisk modellering med MAGIC

Dynamisk modellering med MAGIC gjordes på 133 nationella och regionala referenssjöar (Moldan m.fl. i tryck). Av dessa använde vi 105 sjöar, där vi hade tillräckligt långa tidsserier för våra beräkningar. MAGIC bygger på kända kemiska jämviktsreaktioner (Cosby m.fl., 1985). Den utgår från den nutida vattenkemin för ett hydrologiskt ”normalt” år. Därefter räknar sig modellen bakåt till förindustriell tid (här 1857) med uppskattningar av markkemiska data och deposition som ingångsvariabler. Vi har använt det modellerade värdet för 1857 som referensvärde. MAGIC bygger i första hand på ämnesbalanser och ger därmed de mest tillförlitliga uppskattningarna av joner och ANC. Modellen ger även en uppskattning av pH med användning av ett valt kolsyratryck. För våra beräkningar har vi istället gjort en mer noggrann beräkning av pH bl. a. med antagandet att kolsyratrycket är samma under förindustriell tid som idag. MAGIC räknar med att de hydrologiska förhållanden är konstanta i tiden vilket innebär att referensvärdet för surhetstillståndet utgör ett medelvärde för en längre period.

3. Beräkningar och statistiska metoder

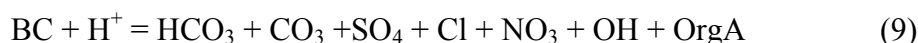
3.1. Komplettering av variabler med saknade data.

I resultat för de äldre sjöarna förekommer ofta saknade data för enskilda variabler. Eftersom dataunderlaget redan är så magert har vi uppskattat värdet på de saknade data som behövs för att kunna beräkna BC^* . De variabler som behövs är Cl, Ca, Mg, Na och K.

Om Cl saknade beräknades det ur sjöns medelvärde för kvoten Na/Cl för alla tillgängliga data från sjön. Beräkningen gjordes bara då $Cl < 100 \mu\text{ekv/l}$. För sjöar med högre Cl-halter bedömdes en eventuell feluppskattning introducera ett alltför stort fel. Om Mg saknades med Ca fanns analysera, uppskattades Mg utifrån decenniemedelvärdet av Ca/Mg. Om Na saknades beräknades Na^* ur medelvärdet för kvoten Ca^*+Mg^*/Na^* för alla tillgängliga data för sjön. Om K saknades beräknades K^* ur medelvärdet för kvoten Ca^*+Mg^*/K^* för alla tillgängliga data för sjön. Om både Cl och någon baskatjon saknades, gjordes ingen uppskattning av BC^* eftersom osäkerheten då bedömdes för stor. Totalt fick BC^* uppskattas enligt ovan i 8 fall.

3.2. Beräkning av BC^*_0 utifrån paleolimnologisk rekonstruktion av pH.

Vid beräkning av referensvärden ur modellerade data för det förindustriella tillståndet, fanns två modeller tillgängliga. Dels en paleolimnologisk rekonstruktion av pH_0 och dels en dynamisk modell, MAGIC, som i första hand modellerar jonsammansättningen. För att kunna jämföra resultaten från dessa två modeller beräknades BC^*_0 ur pH_0 ($BC^*_{0, \text{PALEO}}$) genom att använda jonbalansen:



H^+ beräknades enligt $H^+ = 10^{-pH}$.

HCO_3 och CO_3 beräknades ur pH och dissociationskonstanterna för kolsyrasystemet under antagandet att temperaturen var 25°C och kolsyratrycket var samma som idag (medelvärde 1994 - 2002). Kolsyratrycket beräknades ur pH, alkalinitet och DOC enligt Köhler (1999).

Organiska anjoner, OrgA, beräknades ur DOC enligt Oliver m fl. (1983). I jonbalansen uteslöts eventuella aluminiumjoner eftersom deras koncentration kan antas ha varit försumbara i förindustriell tid.

3.3. Statistiska metoder

I arbetet med att beräkna referensvärden för surhetstillståndet utifrån nutida kemi och modellerat tillstånd i referenssjöar användes enkel eller stegvis multipel linjär regression. Villkoren för att en variabel skulle tas med i en modell var ett p-värde $< 0,05$ och att r^2 -värdet ökade $> 0,01$. r^2 -värdet är ett mått på hur stor andel av variationen som förklaras av modellen. För en jämförelse mellan olika modeller användes r^2 -adj, som är ett r^2 -värde korregerat för antalet variabler. I inledningsskedet testades ett stort antal möjliga oberoende variabler som ofta var interkorrelerade. Därför användes PLS i en första rensning av variabellistan innan det slutliga modelleringsarbetet vidtog. PLS är en multivariat metod som kan hantera ett stort antal interkorrelerade variabler.

I regressionsmodellerna användes 5-årsmedelvärden av uppmätta halter. I de intensivt övervakade sjöarna tas fler prover under sommaren jämfört med andra delar av året. Ett rakt aritmetiskt medelvärde skulle därför avspegla förhållandena under sommaren i högre grad för dessa sjöar jämfört med de övriga sjöarna. För att undvika detta beräknades därför ett säsongsviktat medelvärde enligt följande: Först beräknades för varje år 4 medelvärden, ett för varje årstid (Jan-Mar, Apr-Jun, jul-Sep, Okt-Dec). Därefter beräknades årsmedelvärdet utifrån dessa säsongsmedelvärden. Slutligen beräknades 5-årsmedelvärdet ur dessa årsmedelvärden.

4. Resultat och diskussion

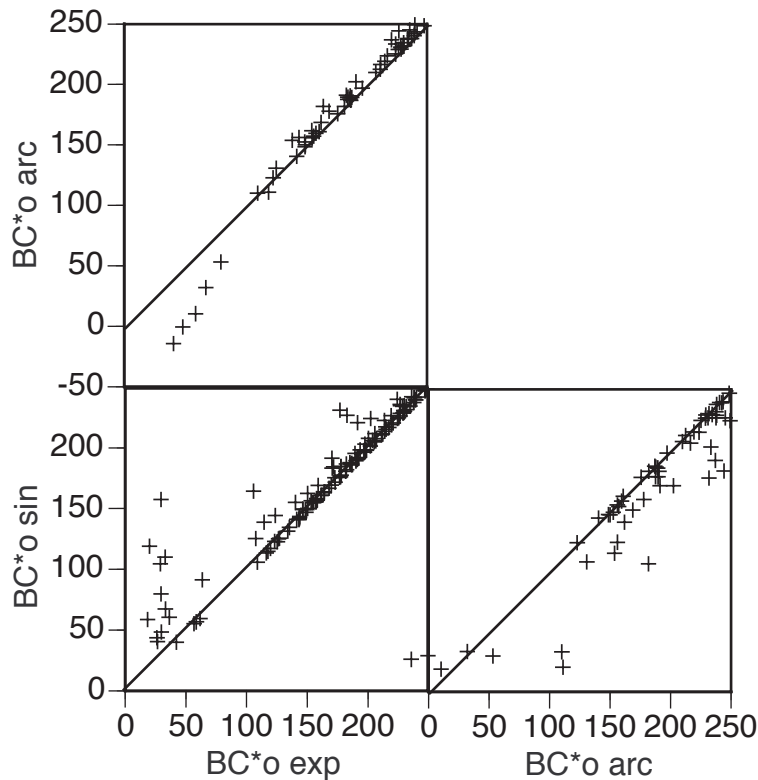
4.1. Sjöar med historiska mätningar utförda av Lohammar och Lysén.

4.1.1. Bestämning av BC^*_0

Den första delen i detta arbete bestod i att utreda om mätningarna från tiden före den omfattande förurning kunde ligga till grund för en ny modell för att beräkna referensvärden för förurning. Till att börja med undersökte vi om F-faktorn i nuläget är användbar för att beräkna referensvärdet. Vi undersökte därför om F-faktorn, enligt ekvation 5, varierade i tiden som det förväntas enligt Rapp (2001) dvs. att den minskade med tiden. För detta arbete behövde vi en enhetlig uppskattning av BC^*_0 . Vi tror inte att vi kunde göra en säker uppskattning av det förindustriella värdet på baskatjonhalten utifrån de enskilda proverna som vi hade tillgång till. Den viktigaste egenskapen hos ett sådant värde är istället att det bygger på ungefär samma data för alla sjöar för att kunna göra rättvisa jämförelser. Vi valde därför att först beräkna BC^*_0 för varje prov med den empiriska F-faktorn (ekvationer 6-8). Därefter sattes BC^*_0 för varje sjö till medelvärdet av decenniemedelvärdena för 70, 90-och 2000-talen, då det finns mätningar i nästan alla sjöar. Med denna iterativa metod undvek vi att de hydrologiska förhållandena vid tillfället för det enskilda förindustriella provet dominerade resultaten.

*4.1.1.1. Val av metod för empirisk uppskattning av F-faktorn för att beräkna BC^*_0*

Först valde vi en av de tre empiriska modellerna för F-faktorn för uppskattning av BC^*_0 . De tre olika uppskattningarna av BC^*_0 gav förhållandevis lika resultat (Figur 1). För högre halter av BC^*_0 var skillnaden mellan metoderna obetydlig. En antydning till en systematisk avvikelser finns för BC^*_0 arc, som ger lägre värden jämfört med BC^*_0 exp vid låga halter. I några fall blir halterna till och med negativa, vilket visar på en felaktighet i modellen, och en förmodad underskattning av BC^*_0 vid låga halter. I det fortsatta arbetet har vi använt oss av BC^*_0 exp för uppskattningen av BC^*_0 . BC^*_0 arc valdes bort för att den som nämnts gav negativa värden på BC^*_0 för låga halter. Av de två återstående modellerna valde vi BC^*_0 exp, eftersom teorin bakom den, bäst överensstämmer med vad vi förväntar oss i verkligheten, med ett asymptotiskt närmande av F-faktorn till 1.



Figur 1. Jämförelse av BC^*_0 uppskattad med F-faktorn beräknad på tre olika sätt: BC^*_0 arc (Bernes, 1991), BC^*_0 sin (Brakke m.fl. 1990) respektive BC^*_0 exp (Posch m.fl. 1997). Endast sjöar med $BC^* < 200 \mu\text{ekv/l}$ visas.

4.1.1.2. Variationen av BC^*_0 med tiden

BC^*_0 betraktas ofta som en konstant, ett värde på baskatjonhalten i förindustriell tid. Detta är riktigt så länge man studerar medelvärden över längre tid, men för enskilda prover förväntas BC^*_0 variera med tiden. BC^*_0 för det enskilda provet är då en uppskattning av vad BC^* hade varit vid de rådande flödesförhållandena om depositionsnivån varit som i förindustriell tid. Även under förindustriell tid kan BC^* antas ha varierat med tiden beroende på klimatet med en dynamik som till stora delar beror på flödet, med låga halter vid höga flöden och det motsatta vid låga flöden.

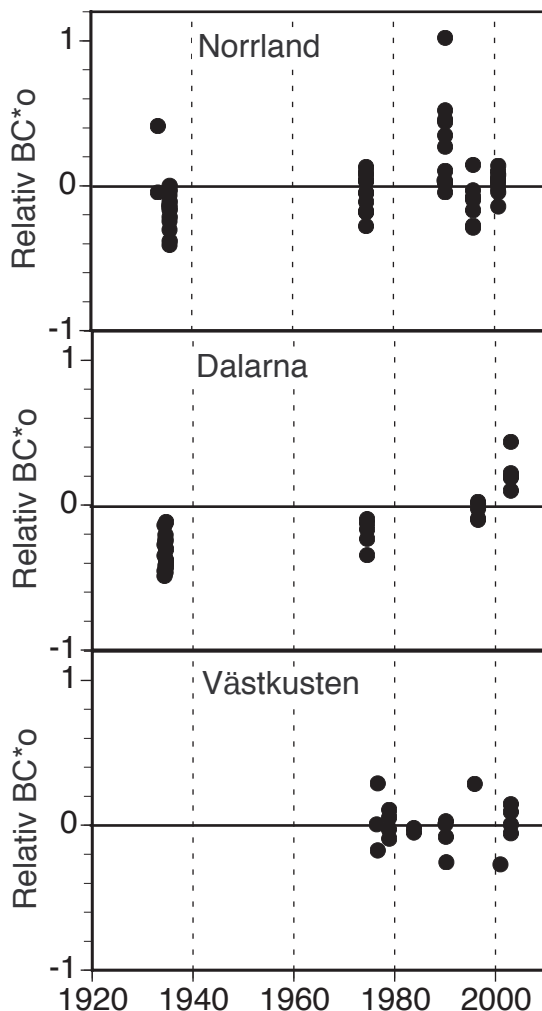
För att få en samlad bild av hur BC^*_0 varierat under tiden för Lohammars och Lyséns sjöar som ingick i studien, beräknade vi den relativa avvikelsen av BC^*_0 för varje prov, jämfört med medelvärdet av BC^*_0 för varje sjö. Först beräknade vi medelvärdet för varje decennium och sedan medelvärdet av decenniemedelvärdena. Detta för att undvika att medelvärdet för en sjö skulle påverkas av om det fanns många prover för en viss period. Den relativa BC^*_0 beräknades sedan enligt formeln:

$$BC_{0, \text{Rel}} = \frac{BC^*_{0} - \overline{BC^*_{0}}}{\overline{BC^*_{0}}} \quad (10)$$

där $\overline{BC^*_{0}}$ är den genomsnittliga BC^*_0 . Ett värde på 1 anger t ex att BC^*_0 var dubbelt så stort som genomsnittet.

För Norrlandssjöarna låg $BC^*_{0, \text{Rel}}$ nära 0 vid de flesta provtillfällena med undantag för proven 1990, då $BC^*_{0, \text{Rel}}$ i samtliga sjöar låg betydligt över 0 vilket tyder på låga flöden och därmed höga koncentrationer av BC (Figur 2). Under 30-talet var $BC^*_{0, \text{Rel}}$ något under genomsnittet.

Det innebär att om dessa värden skulle användas som referensvärde för BC, skulle det innebära en underskattning av den genomsnittliga förindustriella buffertkapaciteten. I Dalasjöarna gav provtagningen 2003 högre BC^*_0 än genomsnittet, medan för Västkustsjöarna var det ingen systematisk skillnad mellan provtagningarna från olika tidpunkter.



Figur 2. BC^*_0 i sjöar med historiska provtagningar. Sjöar i Norrländ och Dalarna provtagna på 30-talet första gången av Lohammar och sjöar på Västkusten provtagna första gången på 50-talet av Lysén. Halterna är normaliserade mot medelvärdet för varje sjö, så att 0 anger medelhalten för sjön och 1 innebär en halt dubbelt så stor som medelhalten.

4.1.2. F-faktorns variation med tiden

Nästa steg är att använda de uppskattade värdena på BC^*_0 till att beräkna F-faktorn enligt ekvation (4) och studera hur den varierar med tiden. Det är viktigt att påpeka att BC^*_0 här är en uppskattning av den genomsnittliga BC^* halten över tiden under förindustriella förhållanden och därmed en konstant. BC^*_t däremot varierar både på grund av förändringen av det sura nedfallet och variationen i klimatet. Den F-faktor som vi beräknar med mätvärdena från Lohammars och Lyséns sjöar kommer därför att variera både med de hydrologiska förhållandena och med försurningspåverkan.

Enligt teorin för F-faktorn och resultat från dynamisk modellering förväntar vi oss att F-faktorn ska variera mellan 0 och 1 under försurningsfasen, därefter minska för att eventuellt bli negativ under återhämtningsfasen. En antydning till en sådan utveckling kan vi möjligen se i Västkustsjöarna från 70-talet fram till 1990 (Figur 3). I Dalasjöarna däremot är F-faktorn något högre 1996 jämfört med 1974. Vi får då återigen betona att F-faktorn, som den här är beräknad, delvis styrs av de hydrologiska förhållandena. I Dalarna där försurningstrycket är betydligt lägre än på Västkusten dominerar förmodligen den naturliga variationen relaterad till förändringar av vattenföringen. Vattenföringen 1996 var ca 20 % lägre än 1974 (Löfgren, 2001). Normalt är sambandet mellan vattenföring och halt positivt för BC och möjligtvis något negativt för SO_4 (Fölster, 2002). Dessa förändringar samverkar till en ökning av F-faktorns värde när vattenföringen minskar vilket alltså stämmer med de förändringar i F-faktorn 1974 till 1996 i Dalasjöarna som vi kan observera. Under det sista decenniet tycks F-faktorn öka i både Dalarna och på Västkusten och framför allt blir spridningen mycket stor. Detta kan förklaras med att BC^* närmar sig BC^*_{0} och i Dalarna närmar sig även SO_4^* värdet för $\text{SO}_4^*_{\text{0}}$. Detta leder till att F-faktorn blir kvoten av två tal som beräknats som en liten skillnad mellan två stora tal vilket gör att små avvikelser förstärks. Felet vi gjort i skattningen av referensvärdena BC^*_{0} och $\text{SO}_4^*_{\text{0}}$ blir därmed också avgörande för värdet på F-faktorn. I Norrlandssjöarna är både BC^* och SO_4^* nära referensvärdena under hela perioden vilket ger genomgående stor variation i F-värdet som inte har med försurningssituationen att göra.

4.1.3. Kan datamaterialet med gamla sjöprovtagningar användas för att ta fram modeller för F-faktorn?

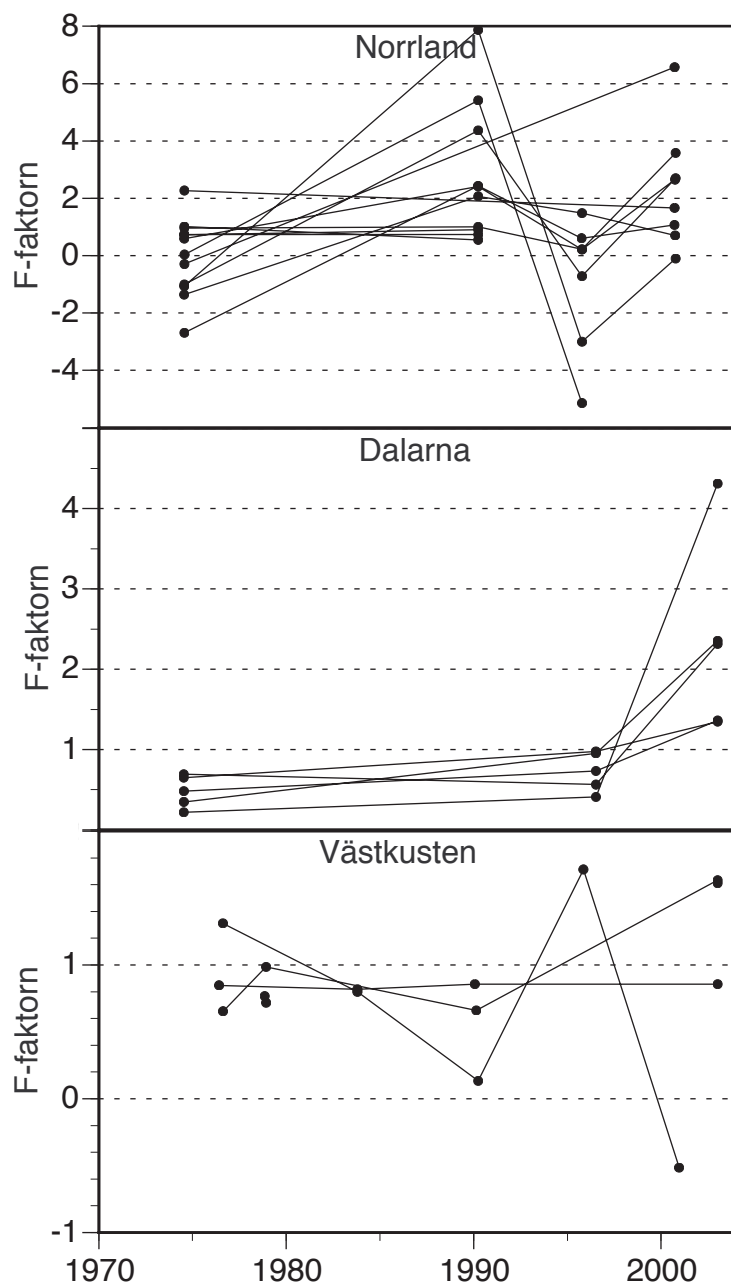
Datamaterialet från de sjöar som Lohammar provtog under 30-talet och som Lysén provtog under 50-talet utgör ett unikt material som har ett stort värde för att förstå hur sjöar i Sverige har förändrats under 1900-talet. Tyvärr är användbarheten av dessa data som referensvärde för försurning idag inte stor. Syftet med dessa provtagningar var allt annat än att studera försurning. Både urvalet och valet av parametrar är därför inte helt relevant.

Bland Lohammars sjöar är det bara en handfull sjöar, de som i Gunnar Andersson studie från 1980 benämndes skogssjöar i Dalarna (Andersson, 1980) som kan betraktas som försurningskänsliga och opåverkade av annan mänsklig påverkan än försurning, och som utsatts för så pass högt försurningstryck att det har påverkat halterna av SO_4 och BC nämnvärt. De vattenkemiska proverna i dessa sjöar togs under ett flertal år innan försurningen blivit omfattande, men det var bara 1934 som SO_4 analyserades. Detta år var dramatiskt ur hydrologisk synvinkel, med en vattenföring över det normala efter att under två år varit extremt låg (Lindström, 2002). Sjöarnas omsättningstid, som är okänd, är därför helt avgörande för om sjökemin 1934 avspeglar en vattenkemi med låg eller hög vattenföring.

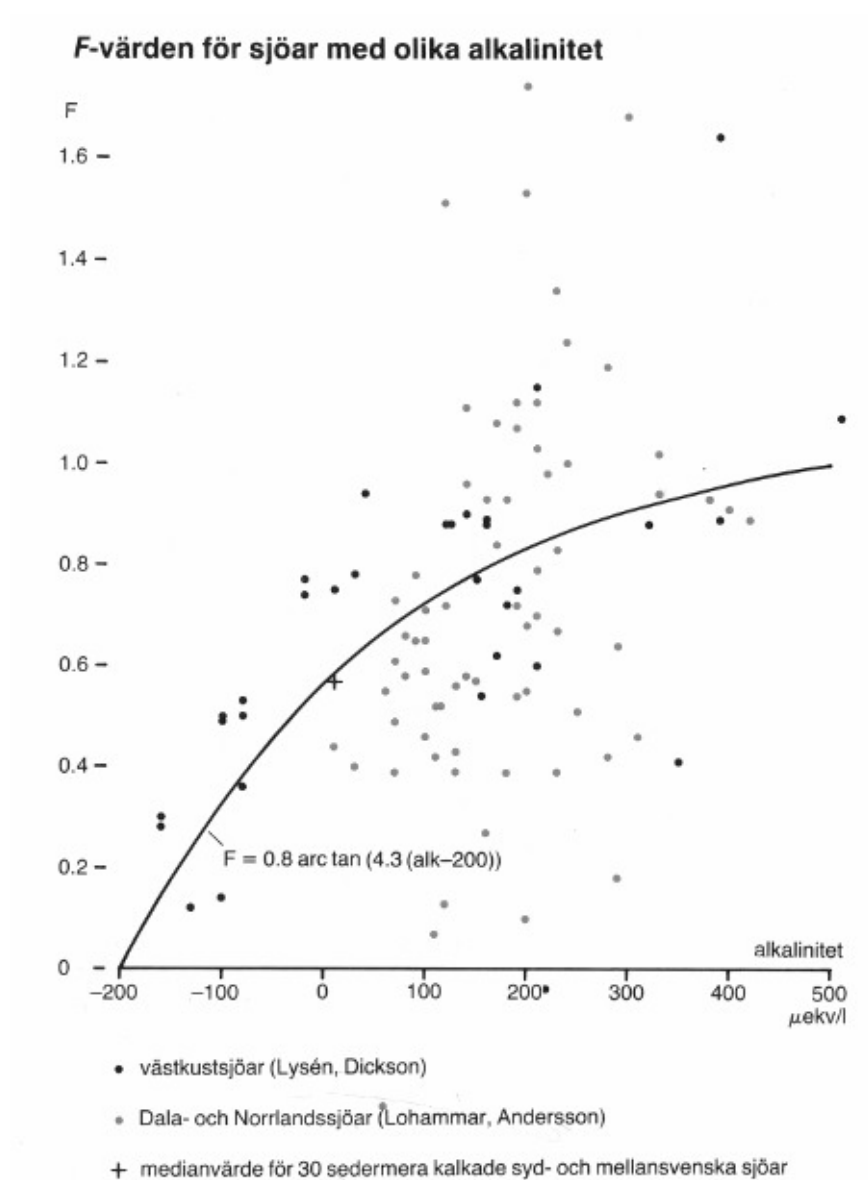
Västkustsjöarna i Lyséns undersökning från 50-talet saknar analysresultat för både BC och SO_4 . Trots det användes resultat för den modell för F-faktorn som används i de nuvarande bedömningsgrunderna. Man utgick då istället från förändringen i alkalinitet, vilket ingick i Lyséns variabellista. Ingen hänsyn togs då till eventuella förändringar i DOC-halt. Till detta kan man tillägga att försurningen på Västkusten förmodligen redan påbörjats på 50-talet. Trots bristerna i materialet och det svaga sambandet mellan F-faktor och alkaliniteten (Naturvårdsverket, 1990) (Figur 4), var modellen användbar när depositionen var högre än idag och felen i F-faktorn hade liten betydelse för försurningsbedömningen.

Sammanfattningsvis kan man säga att det är problematiskt att använda resultat från enskilda prover med många års mellanrum för att modellera F-faktorn. Som redan nämnts beror

skillnaden i kemi mellan olika år både på skillnader i hydrologiska förhållanden och på försurningspåverkan. Detta, i kombination med att det bara finns data över ett större tidsspann från ett fåtal sjöar som är påverkade av försurning, gör att vi kan dra slutsatsen att det inte går att ta fram någon modell för att beräkna referensvärden för försurning utifrån materialet med gamla sjödata.



Figur 3 F-faktorns variation med tiden i jonsvaga sjöar i tre regioner. F-faktorn är beräknad enligt $\Delta BC / \Delta SO_4$ med referensvärdena baserade på historiska mätvärden.



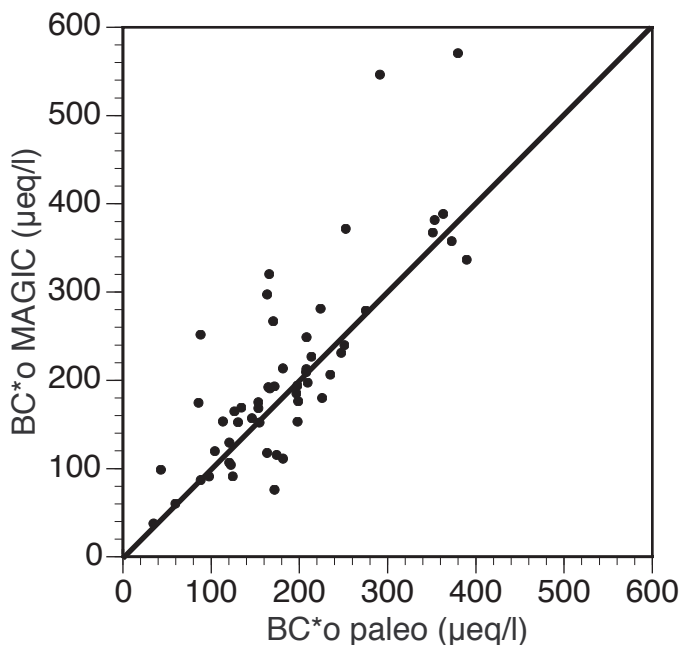
Figur 4. Underlagsmaterial för F-faktorn enligt den modell som används i Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag. (Från Monitor 12, Försurning och kalkning av svenska vatten, sid 76. Naturvårdsverket 1991.)

4.2. Referenssjöar med modellerade värden för det förindustriella tillståndet.

4.2.1. Ger de två modellerna samma resultat?

Det förindustriella surhetstillståndet i referenssjöarna uppskattades med två oberoende modeller. Dels en dynamisk modellering med MAGIC och dels en paleolimnologisk rekonstruktion av pH. För att kunna jämföra de två metoderna beräknade vi ett BC^*_0 ur det paleolimnologiska pH-värdet med hjälp av nutida halt DOC och ett antaget värde på pCO_2 (se metodavsnittet).

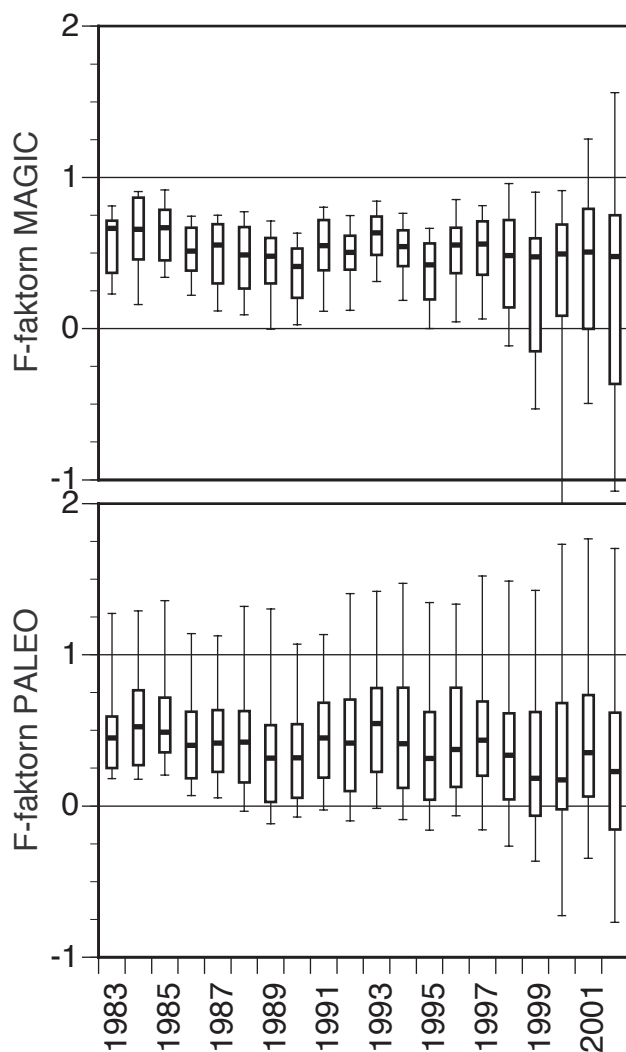
De två uppskattningarna av BC^*_0 visade sig vara starkt korrelerade med varandra även om spridningen var stor (Figur 5). Helt avgörande för omräkningen från det paleolimnologiska pH-värdet till $BC^*_{0, PALEO}$ var vilket CO_2 tryck vi antog. Vi valde att använda oss av samma kolsyratryck för det förindustriella tillståndet som i nutid. Naturligtvis kan CO_2 trycket ha förändrats med tiden, vilket då påverkar uppskattningen av BC^*_0 . En annan felkälla är att DOC sattes till konstant över tiden.



Figur 5 Jämförelse av BC^*_0 beräknat med MAGIC respektive Paleolimnologisk pH-rekonstruktion. Beräkningen av BC^*_0 utifrån pH utgår från kemiska jämviktsberäkningar och bygger på antagandet av konstant DOC och CO_2 . Diagrammet omfattar 38 nationella referenssjöar i Södra Sverige.

4.2.2. F-faktorns variation med tiden

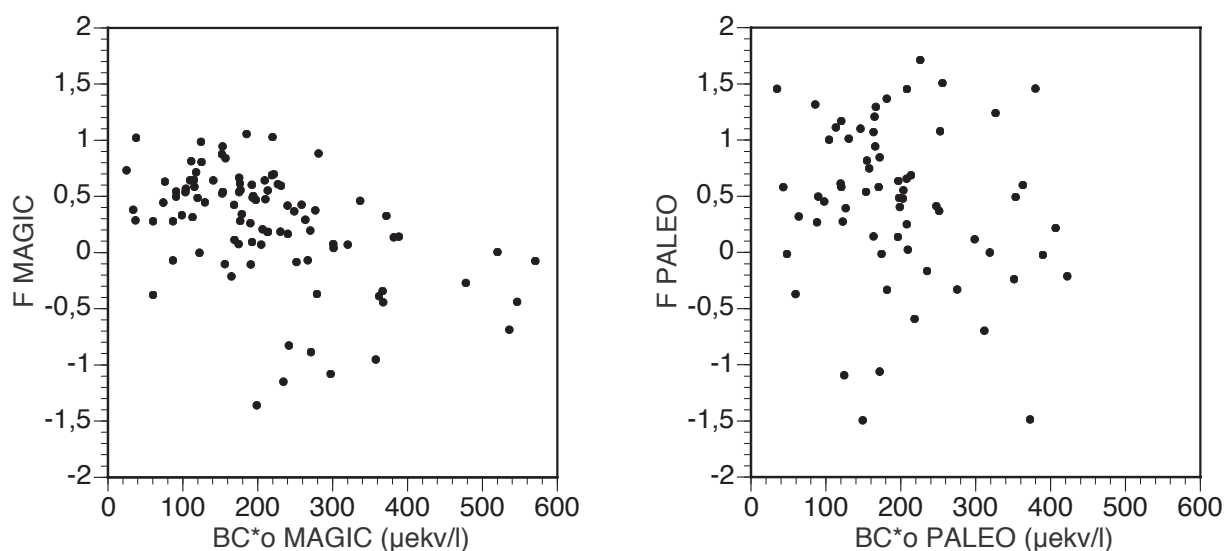
Med uppskattningar av BC^*_0 för referenssjöarna kan vi nu beräkna F-faktorn utifrån de nutida vattenkemiska mätningarna enligt ekvation (4). För att minska spridningen har vi beräknat årsmedelvärdet av F-faktorn för varje år och sjö. Oavsett om vi använder MAGIC eller Paleolimnologi för att uppskatta BC^*_0 ser vi hur F-faktorn tenderar att minska med tiden och att variationen ökar, vilket är vad vi förväntar oss (Figur 6). Variationen är betydligt större om man använder den Paleolimnologiska uppskattningen. En orsak till det kan vara osäkerheterna i omräkningen från $pH_{0, PALEO}$ till $BC^*_{0, PALEO}$.



Figur 6. F-faktorns variation i tiden i 38 nationella referenssjöar i södra Sverige enligt två olika uppskattningar av BC^*_0 . F-faktorn är beräknad enligt $F = (BC^* - BC^*_0) / (SO_4^* - SO_4^*_0)$. BC^* och SO_4^* är uppmätta årsmedelvärden. BC^*_0 uppskattat med MAGIC respektive paleolimnologisk pH-rekonstruktion och $SO_4^*_0$ är beräknat ur BC^*_0 .

4.2.3. Kan vi uppskatta F-faktorn idag?

Som tidigare nämnts förväntar vi oss ett positivt samband mellan F-faktorn och BC^* -halten. Vi undersökte om detta gäller i dagsläget genom att beräkna F-faktorn enligt ekvation (4) utifrån medelvärden av BC^* och SO_4^* för perioden 1998-2002 och de två uppskattningarna av BC^*_0 och $SO_4^*_0$. Resultaten visade att något sådant enkelt samband inte existerar (Figur 7). Enligt beräkningarna baserade på MAGIC är det snarare ett negativt samband. Vi ser därför inget värde i att fortsätta använda F-faktorn för att beräkna referensvärden för surhetstillstånd. Vi försökte istället hitta ett direkt samband mellan nutida förhållanden och modellerade förindustriella värden på surhetstillståndet.



Figur 7. Sambandet mellan F-faktorn och BC^*_0 i nationella referenssjöar i Sydsverige uppskattat med dynamisk modell (MAGIC) respektive paleolimnologi. F-faktorn är beräknad som $\Delta BC / \Delta SO_4$, där ΔBC och ΔSO_4 är beräknat ur medelvärden 1998-2002 och modellerade värden.

4.2.4. Regressionsmodeller för beräkning av det förindustriella tillståndet ur nutida kemi.

Det fortsatta arbetet gick ut på att ta fram modeller för det förindustriella surhetstillståndet genom linjär regression av modellerade förindustriella data mot uppmätta halter av det nutida tillståndet. Vi hade tillgång till data från två modeller: MAGIC och en Paleolimnologisk rekonstruktion av pH. I bägge fallen utgjorde det modellerade värdet ett genomsnitt för en längre period under förindustriella förhållanden. Referensvärdena modellerade med MAGIC eller Paleolimnologi måste därför jämföras med ett medelvärde över flera år av den nutida kemin. Vi valde att arbeta med 5-årsmedelvärden 1998-2002. De modeller vi tog fram kan sedan användas för att beräkna det förindustriella tillståndet för ett enskilt prov inom den perioden, och uppskattar då vad tillståndet hade varit vid de rådande hydrologiska förhållandena men utan försurningspåverkan. Som vi påpekat tidigare är försurning och återhämtning en dynamisk process som inte låter sig beskrivas med enkla linjära samband över tiden. Regressionssambanden gäller alltså bara för den aktuella tidsperioden och modellen måste kalibreras för varje tidpunkt som ska bedömas. Längre fram redovisar vi kalibreringar av modellen för varje år 1987-2002. För framtida bedömningar behöver modellen kalibreras på nytt.

4.2.5. Val av oberoende variabler

Initialt testades ett stort antal kemiska parametrar och omgivningsfaktorer med PLS (Tabell 2). Här ingick även den kumulativa deponerade aciditeten beräknad med MATCH-modellen (Alveteg och Sverdrup, 2002). De flesta av de använda omgivningsfaktorerna uppvisade inte något samband med BC^*_0 eller pH_0 efter att enskilda extremvärden utesluts.

Tabell 2. Variabler som ingick i undersökningen.

Kemiska parametrar	Mark- och sjökaraktäristiska parametrar	Övriga parametrar
pH	myr %	medelhöjd
NO ₃	skog %	Medelavr mm
SO ₄ *	vatten %	X-ko
BC*	jordbruk %	Y-ko
DOC	sjövolym	Kumulativ syradep.
Alk./Acid	Omsättningstid	
ANC	aroarea	

4.2.6. Val av målvariabel

Den surhetsvariabel som MAGIC modellerar med störst säkerhet är ANC^o som är beräknat som BC*₀ - SO₄*₀. Dessa termer är i sin tur modellerade var och en för sig. Vi började då med att se om vi kunde modellera SO₄*₀ enligt MAGIC. Det visade sig då att SO₄*_{0, MAGIC} var starkt korrelerat till SO₄*, dvs den nuvarande sulfathalten ($r^2_{\text{adj}} = 0,92$). Vi finner det osannolikt att den förindustriella SO₄*-halten skulle vara korrelerad till den nutida sulfathalten och därmed den nutida depositionen, eftersom bakgrundshalten av sulfat är liten i förhållande till den nutida halten, åtminstone i södra Sverige. Jämför man med modellen i BG finns inget sådant samband ($r^2_{\text{adj}} = 0,17$). Vi antar att sambandet beror på att i indata till MAGIC-simuleringarna användes modellerade data för svaveldepositionen som visade på en antropogen deposition av SO₄ redan vid mitten av 1800-talet (Mylona, 1996). Eftersom referensvärdet ska motsvara helt opåverkade förhållanden valde vi att först modellera BC*₀ och därefter beräkna SO₄*₀ enligt ekvation (2), men med BC*₀ istället för BC* (Wilander, 1994). Slutligen kunde ANC^o beräknas. Samtidigt lämnar vi öppet för en förbättrad modell för SO₄*^o i framtiden.

Förutom att modellera BC*₀ ur MAGIC-data (BC*_{0, MAGIC}) modellerade vi pH₀ med hjälp av data från den paleolimnologiska rekonstruktionen (pH_{0, PALEO}). Den stegvisa multipla regression resulterade i följande två modeller:

$$\text{BC}^*_{0, \text{MAGIC}} = a_1 + b_1 \text{BC}^* + c_1 \text{SO}_4^* \quad (r^2_{\text{adj}} = 0,92, n=97) \quad (12)$$

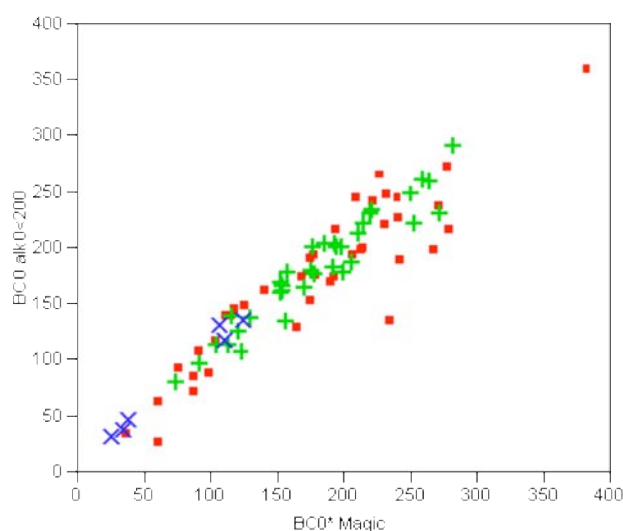
$$\text{pH}_{0, \text{PALEO}} = a_2 + b_2 \text{pH} + c_2 \text{SO}_4^* \quad (r^2_{\text{adj}} = 0,58, n=76) \quad (13)$$

De båda modellerna innebär att för både BC och pH är det ett starkt samband mellan nutida och förindustriellt värde och skillnaden mellan dem kan förklaras av halten SO₄*. Som r^2_{adj} indikerar förklarar modellen för BC*_{0, MAGIC} en större del av variationen än modellen för pH_{0, PALEO}. Anledningen till det lägre r^2_{adj} för pH_{0, PALEO} är förmodligen att pH kan ha påverkats av förändringar i DOC och andra variabler som vi saknar uppgifter om. Med det nuvarande underlaget kan vi inte säga hur stor del av pH-förändringen som beror av sur deposition, och hur stor del som beror av tex förändringar i markanvändningen. Med en mer utförlig paleolimnologisk analys som även inkluderar DOC, skulle man kunna bedöma även den aspekten av förändring i surhet. BC*_{0, MAGIC} å andra sidan har modellerats med den nutida kemin som ingångsvariabler och DOC har satts till konstant med tiden. Det är troligt att pH^o_{pal} bättre avspeglar verkligheten, samtidigt kan man hävda att BC*_{0, MAGIC} visar vad surhetstillståndet skulle varit med nuvarande markanvändning och klimat men utan påverkan från surt nedfall. Detta, tillsammans med det högre r^2_{adj} gör att vi väljer att modellera BC*_{0, MAGIC} i det fortsatta arbetet. Den regressionsmodell vi tagit fram kan betraktas som en

metamodell, eftersom den beräknar det förväntade värden på BC^*_0 beräknade med MAGIC, för sådana sjöar där en MAGIC-modellering inte finns tillgänglig. Vi kallar därför modellen för ”META_{MAGIC}”.

4.2.7. Regionalisering

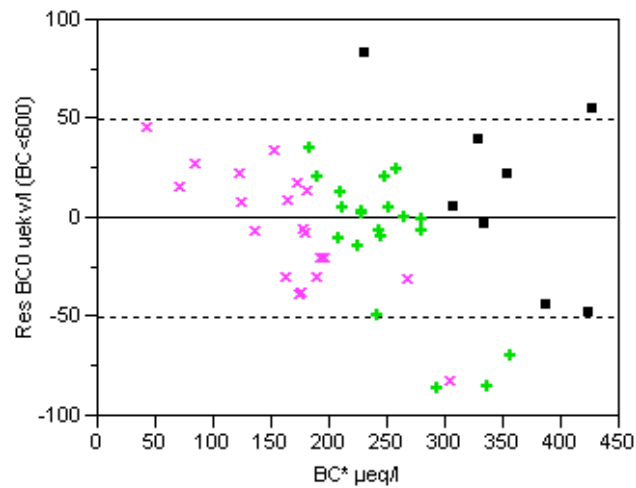
Regressionsmodellerna gjordes inledningsvis på sjöar från hela landet. En möjlighet var att en uppdelning i regioner skulle ge bättre modeller. I en plot av modellerade mot ”verkliga” värden (dvs MAGIC modelleringar) fördelar sig sjöarna från olika regioner emellertid ungefär lika (Figur 8). Regionaliserade modeller gav inte heller något högre r^2 -värde. Vi valde därför att även i fortsättningen använda data från hela Sverige i META_{MAGIC}.



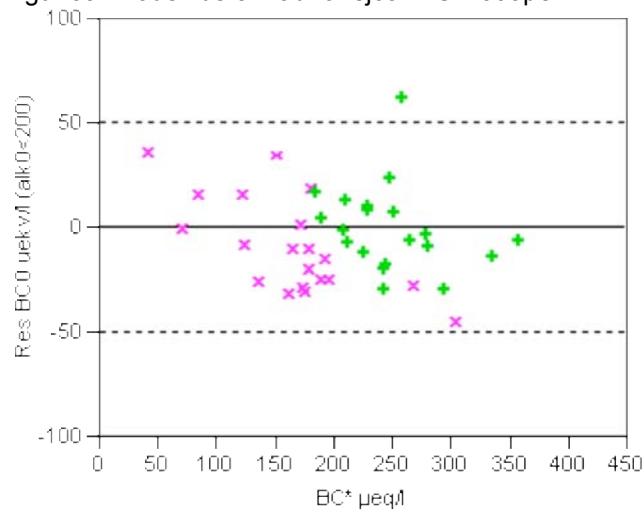
Figur 8: BC^*_0 beräknat med META_{MAGIC} avsatt mot BC^*_0 modellerat med MAGIC för sjöar med $Alk_0 < 200 \mu\text{eq/l}$. Sjöar inom olika regioner är markerade med "x" för fjällen, "+" för övriga Norrland och fyrkanter för södra Sverige.

4.2.8. Kemsik avgränsning av materialet

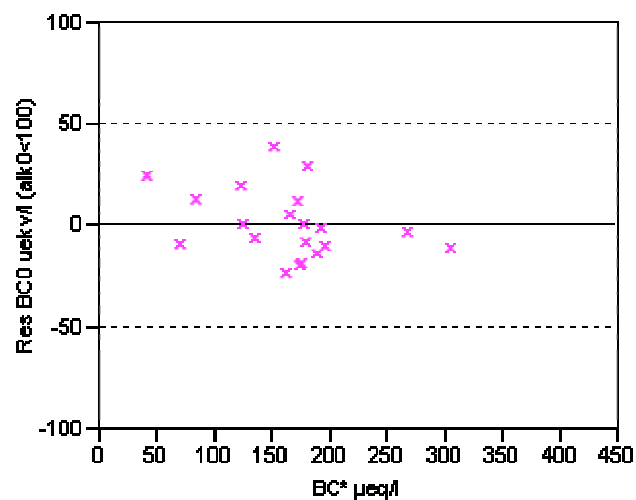
Försurning är ett problem framför allt i jonsvaga vatten. Från början gjordes därför avgränsningen att bara ta med sjöar med en genomsnittlig halt av BC på $< 600 \mu\text{ekv/l}$. I försurningssammanhang är det en hög gräns. I arbetet med interkalibrering inom EU's ramdirektiv för vatten sattes t ex gränsen alkalinitet $< 200 \mu\text{ekv/l}$ för lågalkalina vatten där risken för försurning är stor. Eftersom den modell vi tar fram i första hand bör göra riktiga bedömningar av försurningskänsliga vatten prövade vi om en modell kalibrerad på bara sjöar med $Alk_0 < 200 \mu\text{ekv/l}$ bättre kunde modellera BC^*_0 för dessa lågbuffrade sjöar. Det visade sig då att r^2_{adj} bara minskade marginellt (från 0,94 – 0,89), trots att variationen i BC^*_0 minskade avsevärt. Modellen beräknad på sjöar med $Alk_0 < 200 \mu\text{ekv/l}$ kunde alltså förklara en större del av skillnaden mellan BC^* och BC^*_0 . Detta visade sig när vi istället modellerade avvikelsern ($BC^*_0 - BC^*$). Då fördubblades nästan r^2_{adj} (från 0,23 till 0,39) när modellen kalibrerades på sjöar med $Alk_0 < 200 \mu\text{ekv/l}$ istället för alla sjöar med $BC^*_0 < 600 \mu\text{ekv/l}$. Vi kan även illustrera detta med residualplottar från valideringen som beskrivs i nästa avsnitt (Figur 9 a-b). När underlaget för modelleringen begränsas minskar residualerna. Dessutom försvinner ett antal extremt avvikande värden. Vi gick även ännu längre och begränsade sjöarna till $alk < 100 \mu\text{ekv/l}$. Det visade sig då att sjöns höjd över havet kunde läggas till som ytterligare en



Figur 9a. Modell beräknad för sjöar $BC^* < 600 \mu\text{ekv/l}$



Figur 9b. Modell beräknad på sjöar $Alk_0 < 200 \mu\text{ekv/l}$



Figur 9c. Modell beräknad på sjöar $Alk_0 < 100 \mu\text{ekv/l}$

Figur 9 a-c. Residualer för $META_{MAGIC}$ beräknad på sjöar med $BC^* < 600 \mu\text{ekv/l}$ (a), $Alk_0 < 200 \mu\text{ekv/l}$ (b) och $Alk_0 < 100 \mu\text{ekv/l}$. Sjöarnas buffertkapacitet har markerats så att "x" anger sjöar med $Alk_0 < 100 \mu\text{ekv/l}$, "+" anger sjöar med Alk_0 100-200 $\mu\text{ekv/l}$ och "fyrkant" anger övriga sjöar med $BC^* < 600 \mu\text{ekv/l}$.

oberoende variabel, varpå r^2_{adj} steg till 0,95. Spridningen på residualerna för dessa svagt buffrade sjöar minskade som väntat ytterligare (figur 9 c). Trots bättre prestanda i modellen $Alk_0 < 100 \mu\text{ekv/l}$, väljer vi modellen med $Alk_0 < 200 \mu\text{ekv/l}$, eftersom påverkan av starka syror i vissa fall kan vara så hög som $200 \mu\text{ekv/l}$.

4.2.9. Validering av modellerna

En riktig validering av modellen skulle naturligtvis kräva att vi hade tillgång till analysresultat från förindustriell tid i referenssjöarna. Nu vi fick nöja oss med att validera $META_{MAGIC}$'s förmåga att förutsäga referensvärdet modellerat med MAGIC. Vidare borde valideringen göras med den surhetsvariabel som ska ingå i bedömningsgrunderna. Eftersom det ännu är oklart hur detta ska göras, gjorde vi en validering utifrån de nuvarande Bedömningsgrunderna. Det innebär att vi bestämde hur många sjöar som blev korrekt klassade som försurade eller icke försurade med kriteriet $Alk/Alk_0 < \text{respektive} > 0,75$, med referensvärdena beräknade med MAGIC respektive $META_{MAGIC}$. Med "korrekt" klassad påverkan menar vi att $META_{MAGIC}$ respektive F-faktorn gav samma klassning som MAGIC. För valideringen delades datasetet upp i två lika stora delar, ett modelleringsset och ett valideringsset. Uppdelningen gjordes genom att sjöarna sorterades från norr till söder och varannansjö användes för modellering och de övriga för validering. Den $META_{MAGIC}$ -modell som beräknats på modelleringssetet tillämpades på valideringssetet. Valideringen gjordes både för alla sjöar med $BC^*_0 < 600 \mu\text{g/l}$ och med begränsningen $Alk_0 < 200 \mu\text{g/l}$. Vi jämförde också $META_{MAGIC}$ med F-faktormodellen i Bedömningsgrunder. Av alla sjöar med $BC^*_0 < 600 \mu\text{g/l}$ klassades 43 av 49 sjöar rätt, vilket är betydligt bättre än F-faktorn som bara klassade 37 sjöar rätt (Tabell 3). För sjöarna med $Alk_0 < 200 \mu\text{ekv/l}$ klassades 37 av 40 sjöar rätt. $META_{MAGIC}$ byggd på alla sjöar med $BC^*_0 < 600 \mu\text{g/l}$ klassade bara 35 sjöar rätt av de 40 med $Alk_0 < 200 \mu\text{ekv/l}$ och F-faktorn klassade bara 34 sjöar rätt. Medan F-faktorn tenderade underskatta försurningen (typ-2 fel) tenderade $META_{MAGIC}$ att överskatta försurningen (typ-1 fel). Av de 3 sjöar som $META_{MAGIC}$ för $Alk_0 < 200 \mu\text{ekv/l}$ felbedömde, berodde ett fel på att 5-årsmedelvärdet för BC^*_0 som användes i beräkningen var högt pga. två prover med kraftigt förhöjda halter Ca och alkalinitet. Vi misstänkte därför kalkningspåverkan. För ytterligare en felklassad sjö var kvoten mycket nära gränsvärdet 0,75.

Tabell 3. Validering av $META_{MAGIC}$ för beräkning av referensvärde för försurning. Modellering och validering är gjorda dels med 97 sjöar med $BC^* < 600 \mu\text{eq/l}$ och dels med en 81 av dessa sjöar med $Alk_0 < 200 \mu\text{eq/l}$. En jämförelse är även gjord med F-faktorn (Bernes, 1990). Feltyp 1 avser icke försurad sjö som felaktigt klassats som försurad, medan feltyp 2 avser försurad sjö som felaktigt klassats som icke försurad.

Urval av sjöar						
Validering	Modellering	Korrekt icke-försurad	Korrekt försurad	Fel typ 1	Fel typ 2	Antal sjöar
$BC < 600 \mu\text{ekv/l}$	Reg.mod., $BC < 600$	10	33	5	1	49
	F-faktorn	14	23	1	11	49
$Alk_0 < 200 \mu\text{ekv/l}$	Reg.mod., $alk_0 < 200^1$	11	26	3	0	40
	Reg.mod., $BC < 600$	9	26	5	0	40
	F-faktorn	13	21	1	5	40

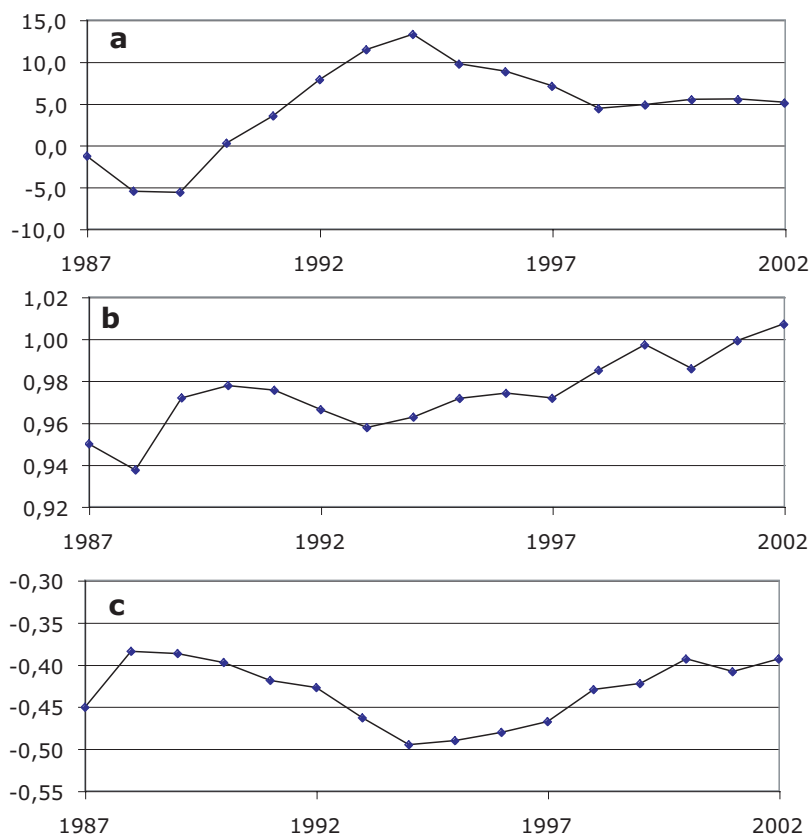
4.2.10. Val av modell

Baserat på ovan nämnda resultat valde vi att rekommendera $META_{MAGIC}$ baserad på sjöar med $Alk_0 < 200 \mu g/l$. Kalibrerad med 5-årsmedelvärdet för 1998-2002 ser den ut enligt följande:

$$BC^*_0 = 5,2 + 1,01 BC^* - 0,39 SO_4^* \quad (14)$$

4.2.11. Förändringen av regressionsmodellen med tiden

De enkla regressionsmodeller som konstruerats är inte konstanta i tiden. Detta beror dels på variationer i de hydrologiska förhållandena (effekten minskar dock i och med användandet av femårsmedelvärden) och dels på att det finns långsiktiga trender hos de kemiska parametrarna. Medelvärdet av baskatjonhalten nådde lokala maxima 1992 (egentligen perioden 1990-1994). Därefter har de sjunkit stadigt varje år för att alltmer närma sig de förindustriella halterna. Detta visar på att modellens parametrar måste kalibreras med data från en tidsperiod nära de mätningar som modellen ska användas på. Eftersom $MAGIC$ beräknar det genomsnittliga referensvärdet bör $META_{MAGIC}$ kalibreras mot den genomsnittliga kemin för en längre tidsperiod. Vi har valt att här använda 5-årsmedelvärdet för 1998-2002. Vi kalibrerade också modellen för årsvis mellan 1987 och 2002 med medelvärdet för 5-årsperioden innan. Resultaten visas i Figur 10 och Tabell 4.



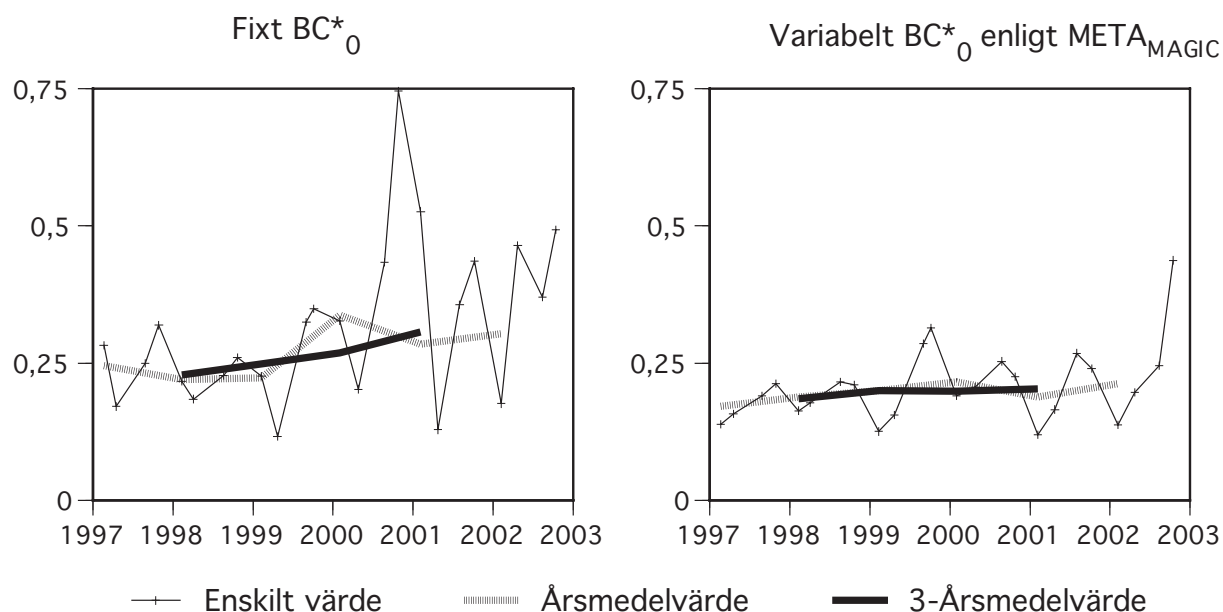
Figur 10. Förändringen av parametrarna i $META_{MAGIC}$ med tiden enligt modellen $BC^*_0 = a + b BC^* + c SO_4^*$. För varje år är modellen kalibrerad mot 5-årsmedelvärde för perioden närmast före det angivna året. Förändringarna i parametrarna avspeglar hur sambandet mellan nutida kemi och referensvärden förändrats med tiden.

Tabell 4. Värderna på parametrarna i $META_{MAGIC}$: $BC^*_0 = a + b BC^* + c SO_4^*$. En parameteruppsättning är beräknad för varje år utifrån medelvärdet för den föregående 5-årsperioden.

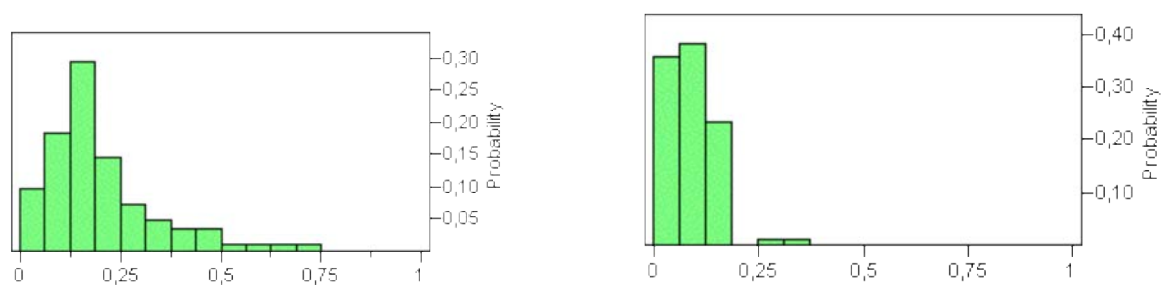
År	a	b	c
1987	-1,3	0,95	-0,45
1988	-5,5	0,94	-0,38
1989	-5,6	0,97	-0,39
1990	0,3	0,98	-0,40
1991	3,5	0,98	-0,42
1992	7,9	0,97	-0,43
1993	11,5	0,96	-0,46
1994	13,3	0,96	-0,50
1995	9,8	0,97	-0,49
1996	8,9	0,97	-0,48
1997	7,1	0,97	-0,47
1998	4,4	0,99	-0,43
1999	4,9	1,00	-0,42
2000	5,5	0,99	-0,39
2001	5,6	1,00	-0,41
2002	5,2	1,01	-0,39

4.2.12. Stabiliteten i tiden av bedömningen

En viktig egenskap hos ett bedömningssystem för påverkan är stabiliteten i tiden. Bedömningen ska bara påverkas i mindre grad av den naturliga variationen i klimatet så att man får liknande svar på i vilken grad en sjö är försurad, oberoende om man provtar sjön ett torrt eller ett blött år. Enligt EU:s ramdirektiv för vatten ska den ekologiska statusen bedömas utifrån ett definierat typspecifikt referensvärde. Ett sådant fast referensvärde kommer nödvändigtvis att avspeglar den genomsnittliga situationen över flera år, och avvikelser från detta referensvärde för en sjö kommer att variera kraftigt beroende på klimatet. Under ett vått år kommer BC-halten och alkaliniteten att sjunka genom utspädning, samtidigt som halten organiskt material ofta är högre jämfört med torrare förhållanden. Situationen är analog med surstötsproblematiken i Norrland, om än inte lika dramatisk (Bishop m fl., 2000). Det är därför att föredra ett referensvärde som beräknas utifrån den uppmätta kemin, vilket görs med $META_{MAGIC}$ och för övrigt även med F-faktormodellen. I båda fallen varierar referensvärdet Alk_0 respektive BC^*_0 , med tiden, och den beräknade avvikelser kommer till största delen visa på den uppskattade påverkan av starka syror. I figur 11 a och b visar vi ett exempel på hur avvikelseknoten för alkalinitet varierar för enskilda värden, årsmedelvärden och 3-årsmedelvärden i en sjö med dels ett fixt värde på BC^*_0 (här värdet beräknat med MAGIC) och dels med BC^*_0 beräknat för vare enskild observation med $META_{MAGIC}$. Som synes ger ett fixt värde på BC^*_0 större variation av kvoten Alk/Alk_0 jämfört med $META_{MAGIC}$ för den här exempelsjön. Vi beräknade även kvoten Alk/Alk_0 för samtliga värden i tidsserier 1998-2002 för alla 81 referenssjöar med $Alk_0 < 200 \mu\text{ekv/l}$. Standardavvikelsen av Alk/Alk_0 för varje sjö är då ett mått på hur variabel försumningsbedömningen är i tiden. Generellt sett blir variationen större om man använder ett fixt värde på BC^*_0 , jämfört med ett variabelt BC^*_0 som i $META_{MAGIC}$ (figur 12 a och b).



Figur 11 a och b. Variationen med tiden av försurningspåverkan definierad som Alk/Alk_0 . Beräkningen är gjord på två sätt: Med ett konstant BC^*_0 (a) och med BC^*_0 modellerat utifrån den nutida kemin med $META_{MAGIC}$ (b). Exemplet är från sjön Lill-Jangen.



Figur 12 a och b. Fördelning av standardavvikelsen för tidsserier av försurningspåverkan mätt som Alk/Alk_0 i 81 referenssjöar med Alk_0 beräknat med konstant BC^*_0 (a) och med BC^*_0 modellerat utifrån den uppmätta kemin med $META_{MAGIC}$ (b). Figurerna avspeglar skillnaden i stabilitet i tiden mellan de två sätten att beräkna försurningspåverkan.

4.2.13. Prognos

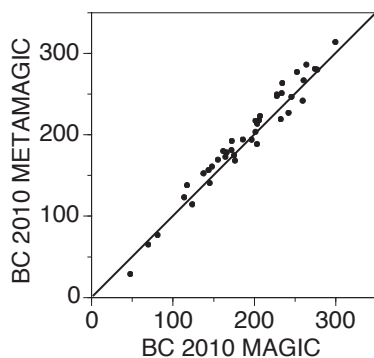
Ett minst lika viktigt användningsområde för MAGIC som att beräkna referensvärden, är att göra prognoser för försurningsutvecklingen. På samma sätt som vi fann ett samband mellan nutida kemi och de referensvärden som beräknades av MAGIC, kunde vi också få ett statistiskt samband mellan nutida kemi och prognosen för tillståndet år för t.ex. 2010. Det året valdes för att depositionsutvecklingen är någorlunda säker fram till dess, förutsatt att Göteborgsprotokollet följs. För prognosen av ANC år 2010 måste BC^* , SO_4^* och NO_3 beräknas utifrån uppskattningar av MAGIC. För BC^*_{2010} och $SO_4^*_{2010}$, gjordes detta på samma sätt som ovan med stegvis multipel regression. För NO_3 utgick vi från samma antaganden som i MAGIC simuleringarna, nämligen att NO_3 -halten beräknas sjunka med 4,1% per år som ett resultat av den minskade depositionen. Beräkningarna resulterade i följande tre modeller för baserade på medelvärden från 1998-2002:

$$BC_{2010} = 2,9 + 1,04 \cdot BC^* - 0,31 \cdot SO_4^* \quad (r^2=0,95) \quad (15)$$

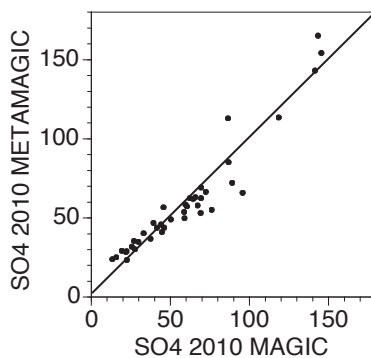
$$SO_{4,2010} = -42,7 + 12,1 \cdot (SO_4^*)^{1/2} \quad (r^2=0,92) \quad (16)$$

$$NO_{3,2010} = 0,59 \cdot NO_3 \quad (\text{NO}_3 \text{ antas sjunka linjärt med } 4,1\%/år) \quad (17)$$

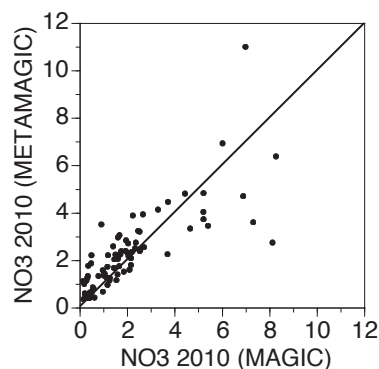
Modellerna är liksom tidigare beräknade på 81 sjöar med $Alk_0 < 200 \mu\text{eq/l}$. När modellen validerades på samma sätt som ovan gav modellen höga förklaringsgrader för BC^* och SO_4^* (r^2 -värden på 0,96 respektive 0,94) och värdena modellerade med $META_{MAGIC}$ anslöt sig väl till 1:1-linjerna (Figureerna 13 och 14). För NO_3 gick valideringen sämre (Figur 15) vilket kunde förklaras av avvikelser medan input data till MAGIC som var medianen för 1997, och inputdata för $META_{MAGIC}$ som utgjordes av medelvärden 1998-2002. De stora avvikelserna är inte oväntade, eftersom NO_3 normalt varierar mycket i tiden. Den sämre precisionen för NO_3 har emellertid liten betydelse, eftersom NO_3 -halten oftast har liten betydelse för ANC.



Figur 13.



Figur 14



Figur 15

Figur 13. Regressionsmodell av prognos för BC^* år 2010, BC_{2010} , enligt MAGIC utifrån nutida halter av BC^* och SO_4^* . Figuren visar modellerat värde enligt $META_{MAGIC}$ (ekvation 15) mot den verkliga prognosen enligt MAGIC. Linjen utgör förhållandet 1:1. Modellen är beräknad på ett modelleringsset med 41 sjöar med $Alk_0 < 200 \mu\text{eq/l}$ och figuren visar valideringen av modellen med 40 andra sjöar.

Figur 14. Regressionsmodell av prognos för SO_4^* år 2010, BC_{2010} , enligt MAGIC utifrån nutida halt av SO_4^* . Figuren visar modellerat värde enligt $META_{MAGIC}$ (ekvation 16) mot den verkliga prognosen enligt MAGIC. Linjen utgör förhållandet 1:1. Modellen är beräknad på ett modelleringsset med 41 sjöar med $Alk_0 < 200 \mu\text{eq/l}$ och figuren visar valideringen av modellen med 40 andra sjöar.

Figur 15. Regressionsmodell av prognos för NO_3 år 2010, enligt antagande av ett linjärt avtagande av halten NO_3 med 4,1% per år. Figuren visar modellerat värde enligt modellen beräknat på medelvärdet 1998-2002 (ekvation 17), mot den prognosen enligt MAGIC som är beräknad utifrån medianen för 1997. Linjen utgör förhållandet 1:1. Figuren visar valideringen av modellen med 81 sjöar. Avvikelsen från 1:1-linjen

5. Slutsatser

Gamla mätningar räcker inte till.

I vår första ansats att ta fram ett nytt sätt att beräkna referensvärden försökte vi använda data från sjöar med mätningar från tiden före försurningen. I de fall nutida mätningar saknades gjorde vi nya provtagningar och analyser. Det visade sig att det fanns allt för få sjöar som kunde utgöra underlag för försurningsberäkningar. Dels fanns data från en handfull sjöar i Dalarna med mätningar gjorda av Lohammar på 30-talet. Försurningspåverkan idag är emellertid så liten att de inte kan användas. Den andra delen av datamaterialet var några små sjöar på Västkusten som i och för sig var försurade, men de äldsta mätningarna är från 50-talet då försurningen i denna del av landet förmodligen påbörjats. Detta, tillsammans med att flera viktiga parametrar, som t ex SO_4 saknas i de gamla mätningarna i Västkustsjöarna gjorde att de inte utgör något säkert underlag för beräkning av referensvärden för försurning.

Modeller på modellerade data

Det andra alternativet var att använda data från referenssjöar. Dessa är i de flesta fallen utvalda för att representera försurningskänsliga okalkade sjöar. För många av sjöarna fanns referensvärden för försurningstillståndet beräknade med MAGIC-modellering av BC^*_0 eller paleolimnologisk rekonstruktion av pH. Syftet var att bygga modeller med linjär regression mellan nutida och förindustriellt surhetstillstånd, som ska kunna användas på andra sjöar där modellerade data saknas. Vi valde att beräkna referensvärdet direkt ur nutida kemi, utan att använda F-faktorn, eftersom F-faktorn är svårförutsägbar under återhämtningen från försurning. Det är naturligtvis inte helt tillfredställande att göra bedömningen av försurningspåverkan med modeller gjorda på modellerade data, men som vi ser det var det den enda möjligheten.

$\text{META}_{\text{MAGIC}}$ eller $\text{META}_{\text{PALEO}}$

I valet mellan att basera modellerna på MAGIC ($\text{META}_{\text{MAGIC}}$) och den paleolimnologiska rekonstruktionen ($\text{META}_{\text{PALEO}}$), valde vi den förra på grund av följande orsaker: Förklaringsgraden (r^2_{adj}) var betydligt högre för $\text{META}_{\text{MAGIC}}$ jämfört med $\text{META}_{\text{PALEO}}$. Dessutom var det paleolimnologiska materialet begränsat. Sedimenten var tagna på ett fast djup och representerade därför olika åldrar, beroende på sjöarnas olika sedimentationshastighet. Vidare rekonstruerar den paleolimnologiska metoden vad pH verkligen var. En skillnad mot dagens pH kan bero både på surt nedfall och på förändringar i DOC och kolsyratryck. MAGIC däremot räknar sig däremot tillbaka till förindustriella halter av joner, medan halten organiskt material och kolsyratryck antas vara konstant. Det är osäkert hur halterna av DOC och kolsyra förändrats med tiden med det kan antas ha påverkats av förändringar av markanvändning och klimat. Vi antar därför att MAGIC, bättre än paleolimnologi, beräknar vad surhetstillståndet hade kunnat vara med den nuvarande markanvändningen, men utan surt nedfall. Samtidigt vill vi betona vikten av att utveckla de möjligheter som finns med den paleolimnologiska metoden så att man även kan bestämma den förindustriella halten DOC, och därmed skilja ut om en eventuell pH förändring beror på surt nedfall eller förändring i DOC. Trovärdigheten för $\text{META}_{\text{MAGIC}}$ bygger på trovärdigheten för MAGIC och den ökar betydligt med en ännu starkare validering mot den paleolimnologiska modellen än den vi gjort här.

BC*₀ - en variabel

Det BC*₀ som MAGIC beräknade utgör ett medelvärde för en längre tid. När det relaterades till den nutida kemin i META_{MAGIC} använde vi därför ett 5-årsmedelvärde för att en avvikelse i kemin inte skulle bero på de hydrologiska förhållandena vid ett enskilt tillfälle. När regressionsmodellen sedan tillämpas på ett enskilt prov, beräknas vad BC-halten skulle varit i förindustriell tid vid de nu rådande hydrologiska förhållandena. BC*₀ är därmed en variabel, och den avvikelse som beräknas beror idealt enbart på försurningspåverkan och inte på om provet togs ett blött eller ett torrt år.

En föränderlig statisk modell

Försurning och återhämtning är en dynamisk process och det statiska samband vi tagit fram mellan nutida kemi och förindustriell BC*₀, gäller bara för den tidpunkt för vilken den kalibrerats. Våra resultat bekräftar tidigare forskning som visar att sambandet mellan försurningstryck samt nutida och förindustriellt surhetstillstånd varierar med tiden. Den modell vi tagit fram innehåller därför parametrar som kalibreras för den tidpunkt som ska bedömas. Vi antar att vidare den förindustriella sulfathalten, SO₄*₀, kan beräknas ur BC*₀. Eventuellt kan den modellen kan behöva förbättras.

META_{MAGIC}, en modell för beräkning av referensvärde för ANC.

Den modell vi tog fram beräknar en förväntad uppskattning av BC*₀ med MAGIC och ser ut enligt följande:

$$BC^*_0 = a \cdot BC^* + b \cdot SO_4^* + c$$

$$SO_4^*_0 = 5 + 0,05 \cdot BC^*_0 \quad (\mu\text{ekv/l})$$

$$ANC^{\circ} = BC^*_0 - SO_4^*_0$$

Parametrarna a, b och c i modellen kalibrerades för varje år med medelvärdet på BC* och SO₄* från den närmast föregående 5-årsperioden och presenteras i Tabell4.

META_{MAGIC} för prognos

Det gick även att beräkna prognoser för försurningsläget år 2010 enligt MAGIC med samma angreppssätt som för referenstillståndet och med god precision. För att få fram ANC₂₀₁₀ måste man då modellera BC*₂₀₁₀, SO₄*₂₀₁₀ och NO_{3,2010} och sedan beräkna ANC₂₀₁₀ enligt

$$ANC_{2010} = BC^*_{2010} - SO_4^*_{2010} - NO_{3,2010}.$$

där

$$BC^*_{2010} = d + e \cdot BC^* - f \cdot SO_4^*$$

$$SO^*_{4,2010} = g + h \cdot SO_4^*$$

$$NO_{3,2010} = i \cdot NO_3 \quad i = -4,1\% \text{ per år.}$$

Parametrarna $d - h$ i modellen varierar med tiden och kalibreras för varje år med medelvärdet på BC^* och SO_4^* från den närmast föregående 5-årsperioden. Parametern i modellen för NO_3 beräknas som en minskning med 4,1% per år fram till 2010.

Vad är referensvärden och försurning egentligen?

Vi har tagit fram en modell för beräkning av referensvärden för försurning motsvarande surhetstillståndet vid mitten av 1800-talet förutsatt att DOC och kolsyratrycket inte i genomsnitt förändrats med tiden. Vad vi egentligen är ute efter är emellertid vad surhetstillståndet skulle varit idag skulle varit om vi inte haft någon sur deposition eller intensivt skogsbruk, men i övrigt med samma markanvändning som idag och inte som den var på 1800-talet. Det är inte helt självklart att det är samma sak. Här behövs mer forskning för att utreda vad övergången från öppna marker till barrskog betytt, framför allt i södra Sverige.

Förutom referensvärdet är försurningsbedömningen helt beroende av hur avvikelserna beräknas och var klassgränserna sätts. Här är det viktigt att kopplingen till effekten på biota är större än vad den var i de nuvarande Bedömningsgrunderna.

6. Referenser

- Almestrand, A. 1951. Studies on the vegetation and hydrochemistry of Scandinavian lakes I–II. II Ion determinations in lake waters. Bot. Not. Supplement 2:3 p. 145–174.
- Andersson, G. 1980. Långtidsmässiga vattenkemiska förändringar i några svenska sjöregioner. Limnologiska inst., Lunds universitet.
- Alveteg, M. och Sverdrup, H. 2002. Regional assessment of the past and future acidification status in Swedish forest soils. Lund University, Reports in ecology and environmental engineering 2002:1.
- Bertills U. och Lövblad, G. 2002. Kritisk belastning för svavel och kväve. Naturvårdsverket. Rapport 5174.
- Bishop, K.H., Laudon, H. and Köhler, S.: 2000, 'Separating the natural and anthropogenic components of spring flood pH decline: A method for areas that are not chronically acidified', Water Resources Research 36, 1873–1884.
- Brakke, D.F., Henriksen, A. and Norton, S.A. 1990. A variable F-factor to explain changes in base cation concentrations as a function of strong acid deposition. Verh. Internat. Verein. Limnol. 24; 146–149.
- Cosby, H.J., Hornberger, G.M., Galloway, J.N. and Wright, R.F.: 1985, 'Modelling the effects of acid deposition: Assessment of a lumped parameter model of soil water and stream water chemistry', Water Resources Research 21, 51–63.
- Dickson, W. 1980. Properties of acidified waters. I Drablös, D. och Tollan A. (eds) Ecological impact of acid precipitation. Sandefjord. P. 75–83.
- Fölster, J. and Wilander, A.: 2002, Förändringar i vattenkemin i svenska vattendrag under 30 år, Uppsala, Institutionen för Miljöanalys, SLU.
- Guhren, M., Rosén, P., Korsman, T. och Renberg, I. 2003. Tidigare pH i referenssjöar i Sverige. Miljöförändringsanalys, Inst. f. ekologi och geovetenskap, Umeå universitet.
- Henriksen, A. 1979. A simple approach for identifying and measuring acidification of freshwaters. Nature 278, 542–544.
- Henriksen, A. 1982. Changes in base cation concentrations due to freshwater acidification. Norwegian Institute for Water Research, Oslo:50.
- Henriksen, A. 1984. Changes in base cation concentrations due to freshwater acidification. Verh. Internat. Verein. Limnol. 22, 692–698.
- Henriksen, A., Kämäri, J., Posch, M. and Wilander, A. (1992). Critical loads of acidity: Nordic surface water. Ambio 21(5): 356–363.
- Lindström, G. 2002. Vattentillgång och höga flöden i Sverige under 1900-talet. Reports Hydrology Nr. 18, 2002. Norrköping, SMHI: 40.

- Lohammar, G. 1938. Wasserchemie und höhere Vegetation schwedischer Seen. Symb. Bot. Upsal. III:1.
- Lysén, G. A. 1960. Sjöarnas ålder och näringstandard i södra Bohuslän. Lunds universitets årsskrift NF Avd 2 Band 56 Nr 9.
- Löfgren, S. 2001. Vattenkemiska förändringar i ett 40-tal sjöar i Dalarna mellan 1934, 1974 och 1996.
- Malmer, N. 1961. Ecological studies on the water chemistry of lakes in south Sweden. Bot. Notiser. 114:2 121–144.
- Moldan, F., Kronnäs, V., Wilander, A., Karlton, E. and Cosby, B.J. Modelling acidification and recovery of Swedish lakes. Water Air Soil Poll. (*I tryck*)
- Mylona, S. (1996). Sulphur dioxide emissions in Europe 1880-1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions. Tellus 48(5): 662-689.
- Naturvårdsverket 1990. Monitor 12. Försurning och kalkning av svenska vatten. Solna.
- Oliver, B.G., Thurman, E.M. and Malcolm, R.L. 1983, 'The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters', Geochimica et Cosmochimica Acta 47, 2031-2035.
- Persson, G. 1996. 26 svenska referenssjöar 1989–1993. Naturvårdsverket Rapport 4552.
- Posch, M., Kämeri, J., Forsius, M., Henriksen, A. and Wilander, A. 1997. Exceedance for lakes in Finland, Norway and Sweden: Reduction requirements for acidifying nitrogen and sulphur deposition. Environ. Manag. 21(2): 291–304.
- Rapp, L.: 2001, Critical Loads of Acid Deposition for Surface Water. Doctoral Thesis. Swedish University of Agricultural Sciences. Silvestria 207. Uppsala.
- Renberg, I., Korsman, T. och Andersson, N.J. 1993. A temporal perspective of acidification in Sweden. Ambio 22 p. 264–271.
- Wallsten, M. 1981. Changes of lakes in Uppland, central Sweden during 40 years. Symb. Botan. Upsalienses 23:3.
- Wilander, A. 1994. Estimation of background sulphate concentrations in natural surface waters in Sweden. Water, Air Soil Poll. 75:371–387.
- Wilander, A., Johnson, R.K., Goedkoop, W. and Lundin, L.: 1998, Riksinventering 1995. Rapport 4813. Stockholm, Swedish Environmental Protection Agency.
- Wilander, A., Johnson, R.K. and Goedkoop, W.: 2003, Riksinventering 2000, Institutionen för Miljöanalys, SLU. Rapport 2003:1.
- Wilander, A. 1997. Referenssjöarnas vattenkemi under 12 år; tillstånd och trender. Naturvårdsverket Rapport 4652.

